HAL
open science

Transestérification des acrylates par catalyse basique hétérogène

Adriana Maldonado Barrios

To cite this version:

Adriana Maldonado Barrios. Transestérification des acrylates par catalyse basique hétérogène. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10106 . tel-01177039

HAL Id: tel-01177039

https://theses.hal.science/tel-01177039v1

Submitted on 16 Jul 2015

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

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

N° d'ordre : 106 - 2013 Année 2013

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON 1

Pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

Ecole Doctorale de Chimie de Lyon
(Arrêté du 7 août 2006)

Présentée et soutenue publiquement le 5 Juillet 2013

par

Adriana MALDONADO BARRIOS

TRANSESTERIFICATION DES ACRYLATES PAR CATALYSE BASIQUE HETEROGENE

JURY

Mme. Nadine ESSAYEM Directeur de Recherches CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1	Président du jury
M. Francisco MEDINA Pr. Universitat Rovira i Virgili, Tarragone, Espagne	Rapporteur
M. Didier TICHIT Directeur de Recherche CNRS, Université de Montpellier	Rapporteur
Mme. Lorraine CHRIST Maître de Conférences HDR, Université Claude Bernard Lyon 1	Directeur de thèse
M. François FIGUERAS Directeur de Recherches CNRS, Emérite	Membre invité

Thèse préparée à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'environnement de Lyon,
Université Claude Bernard Lyon1

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. François-Noël GILLY**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Directeur Général des Services	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. PARROT
Département GEP	Directeur : M. N. SIAUVE
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : Mme S. FLECK
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. COLLIGNON
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. P. FOURNIER
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. C. VITON
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Administrateur provisoire : M. N. LEBOISNE

"Il faut faire de la vie un rêve et faire d'un rêve une réalité"

Pierre Curie

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), dirigé pour M. Michel Lacroix. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je veux faire une reconnaissance très spéciale à M. François Figueras, un homme généreux et surtout brillant, avec une passion par la recherche réellement exceptionnelle.

Mme Lorraine Christ qui a encadré mon travail. Je lui exprime ma gratitude.

Mme Nadine Essayem reçoit tous mes remerciements pour son orientation, sa disponibilité et ses qualités humaines.

Un remerciement très spécial pour M. Pascal Fongarland, qui a toujours été disponible pour répondre à mes questions, aussi un chercheur brillant et plein d'enthousiasme.

M. Didier Tichit et M. Francisco Medina. Je suis très reconnaissante d'avoir accepté de juger ce travail et d'en avoir été rapporteurs.

A mes amis de Biovert et Raffinage :

David Saturnino, Demian Fabiano, Leonardo Alvarez, Guillaume Aubert, Stéphane Mangematin, Quynh, Mary, Benoît, Reynald, Tim, Salim, Rodrigo, Mariam, Lucine, Hicham, Berna, Zere, Nhung, Rosely, Claudia, Christian, Matteo, Nabil, etc…

Me remerciements à Anne-Marie Grezaud, Christine Babolat, Géraldine Chapuis et Marie-Laure Venditti, vous avez rendu mes jours heureux avec vos sourires et votre bonne humeur.

A deux amies très spéciales, Elodie Blanco et Aude-Claire Doiseau, lesquelles m'ont vraiment soutenu pendant ce chemin complexe.

Ma gratitude énorme à mon amie, compatriote, et presque sœur, Lis Ramirez, qui m'a soutenu et aidé pendant toutes ces années. Tu m'as accompagné pendant les moments les plus durs et on a toujours gardé le sourire. Je peux dire que nous pourrons garder de très précieux souvenirs.

Finalement, à ma famille, mes parents, mon frère, ma soeur, neveu et surtout mes enfants, Daniel et Maria Mercedes, qui ont démontrés tellement courageux…tout mon amour.

	INTRODUCTION	4
1.	**CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**	7
1.1	**Les Acrylates**	7
	1.1.1. Consommation Mondiale	9
	1.1.2. Procédés d'obtention des acrylates	11
	1.1.2.1. La production des acrylates par estérification de l'acide acrylique	11
	1.1.2.2. La production d'acrylates de masses molaires élevées	11
	1.1.3. Réaction de transestérification	12
	1.1.3.1. Historique	12
	1.1.3.2. Mécanisme de la réaction	13
	1.1.3.3. Les catalyseurs	14
1.2.	**Les Catalyseurs Basiques**	20
	1.2.1. Des généralités	20
	1.2.2. Différents types de catalyseurs basiques	24
	1.2.2.1. Oxydes métalliques simples, Oxydes Alcalino-terreux et Oxydes de métaux alcalins	24
	1.2.2.2. Oxydes métalliques mixtes	27
	1.2.2.3. Catalyseurs non oxydes supportes sur alumine	28
1.3.	**Objectifs**	30
1.4.	**Bibliographie Chapitre I**	32
2.	**CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE**	35
2.1.	**Préparation des catalyseurs**	35
	2.1.1. Catalyseurs CsF /α-Al_2O_3 , KF /α-Al_2O_3	35
	2.1.2. Oxyde MgLaO	35
	2.1.3. Catalyseurs $Ca(NO_3)_2$, $NaNO_3$, $LiNO_3$ supporté sur γ-Al_2O_3	36
2.2.	**Caractérisation des catalyseurs**	37
	2.2.1. Diffraction de rayons X (D.R.X.)	37
	2.2.2. Analyse Elémentaire	37

2.2.3. Surface spécifique BET 38

2.2.4. Microcalorimétrie d'adsorption 38

2.2.5. Désorption à température programmée de NH_3 (TPD-NH_3) 41

2.3. **Test catalytique de transestérification** 42

2.3.1. Réacteur 42

2.3.2. Prétraitement des solides 42

2.3.3. Protocole expérimental 42

2.3.4. Analyse par Chromatographie Gazeuse (GC) 43

2.3.5. Analyse par GC-MS 44

2.4. **Bibliographie Chapitre II** 50

3. **CHAPITRE III : ETUDE EXPLORATOIRE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DES ACRYLATES PAR CATALYSE BASIQUE HETEROGENE.** 51

3.1. **Introduction** 51

3.2. **Catalyseurs CsF /α-Al_2O_3 , KF /α-Al_2O_3** 52

3.2.1. Caractérisation physico-chimique du catalyseur CsF/α-Al_2O_3 52

3.2.2. Comportement catalytique du catalyseur CsF/α-Al_2O_3 54

3.2.2.1. Influence du solvant 56

3.2.2.2. Influence de la Température 58

3.2.2.3. Influence du rapport molaire Alcool/acrylate 61

3.2.3. Caractérisation physico-chimique du catalyseur KF/αAl_2O_3 62

3.2.4. Comportement catalytique du catalyseur KF/αAl_2O_3 64

3.3. **Catalyseur Oxyde MgLaO** 66

3.3.1. Caractérisation physico-chimique du catalyseur MgLaO 66

3.3.2. Comportement catalytique du catalyseur MgLaO 68

3.4. **Catalyseurs $LiNO_3$, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ supportés sur γ-Al_2O_3** 70

3.4.1. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs $LiNO_3$, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ supportés sur γ-Al_2O_3 70

3.4.2. Comportement catalytique des catalyseurs, $LiNO_3$/γ-Al_2O_3, $NaNO_3$/γ-Al_2O_3 et $Ca(NO_3)_2$/γ-Al_2O_3 74

3.5. **Influence de la nature de l'alcool** 78

3.6. **Conclusions Chapitre III** 80

3.7. **Bibliographie Chapitre III** 82

4. **CHAPITRE IV : ETUDE DE LA DESACTIVATION ET DU RECYCLAGE DU CATALYSEUR $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$** 84

4.1. **Introduction** 84

4.2. **Influence de la température** 85

4.3. **Influence du rapport molaire** 86

4.4. **Influence de l'hydratation du catalyseur** 87

4.5. **Etude du recyclage du catalyseur** 89

4.5.1. Perte de catalyseur 90

4.5.2. L'effet des inhibiteurs de polymérisation 91

4.5.3. Modification de l'atmosphère de réaction 95

4.5.4. Utilisation de différentes alumines comme supports. 96

4.5.4.1. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs avec différentes alumines comme supports. 97

4.5.4.2. Comportement catalytique des catalyseurs. 101

4.5.5. Autres causes 104

4.5.5.1. Variation de la teneur en Calcium. 104

4.5.5.2. Lixiviation de Ca. 106

4.5.5.3. Comparaison des propriétés acido-basiques de Ca/SCP-12 et Ca/BAI-12 107

4.5.5.4. Rôle des sites acides : inhibition de sites acides, par adsorption de pyridine 108

4.6. **Conclusion Chapitre IV** 110

4.7. **Bibliographie Chapitre IV** 112

CONCLUSION GENERALE 113

Les esters de l'acide acrylique sont des intermédiaires chimiques et monomères de tout premier plan. Ils sont à la base d'une grande variété d'applications industrielles, que ce soit en synthèse organique, pour la production de polymères, de résines acryliques, dans le domaine des cosmétiques, des textiles, de la construction, etc.

La réaction de transestérification des acrylates est une réaction classique en chimie organique, souvent réalisée dans des conditions douces, ce qui présente un grand intérêt d'un point de vue industriel. C'est également par cette réaction qu'il est possible d'obtenir plus facilement des esters de l'acide acrylique que par la réaction directe d'estérification. Ces réactions de transestérification catalysées par des acides ou des bases ont été amplement étudiées dans les années 1950 et 1960 (1).

Actuellement, la production d'acrylates par transestérification, au niveau industriel, est réalisée en utilisant des catalyseurs homogènes, qui sont très efficaces (actifs et sélectifs). Cependant, ils présentent des inconvénients liés à leur séparation et leurs prix élevés.

Le développement de procédés industriels ayant un faible impact environnemental est devenu l'un des principaux objectifs dans un contexte de chimie durable. La substitution des catalyseurs acides et basiques liquides par des catalyseurs solides dans les réactions organiques, permet une catalyse plus respectueuse de l'environnement, principalement grâce à sa séparation facile du mélange réactionnel et au recyclage plus aisé du catalyseur. Cependant, cette substitution catalyseurs liquides/solides est encore un défi dans de nombreux procédés.

Il est indéniable que le temps et les efforts investis dans l'étude des catalyseurs solides acides ont été importants, mais récemment l'étude et le développement des catalyseurs solides basiques a pris un réel essor.

D'un point de vue économique et afin de pouvoir concurrencer les catalyseurs basiques homogènes existants tel que NaOH, les catalyseurs basiques solides devront offrir des sélectivités exceptionnelles et un recyclage efficace (2).

Les solides basiques ont de nombreuses applications utiles dans la chimie industrielle et environnementale. Ils sont utilisés comme catalyseurs hétérogènes dans plusieurs transformations telles que : isomérisation des oléfines, condensation aldolique, estérification et transestérification d'acides gras, déshydratation et alkylation des alcools, condensation Guebert, ouverture du cycle époxyde, adsorption et réaction de NOx (3).

Le choix d'un catalyseur pour la transestérification d'acrylates dépend de différents critères : la nature de l'acrylate, la nature de l'alcool à utiliser, des critères d'efficacité et de sélectivité et d'autres facteurs pouvant intervenir tels que la disponibilité commerciale, le recyclage, le prix ou la toxicité du catalyseur (1).

Les catalyseurs basique solides se sont montrés être efficaces pour les réactions de transestérification des huiles végétales avec des alcools comme le méthanol ou l'éthanol (4-6), et dans la transestérification des carbonates (7,8). Cependant, dans la littérature, à notre connaissance, on ne trouve pas de références sur l'utilisation des catalyseurs basiques solides dans la réaction de transestérification des acrylates.

L'objectif de ce travail est d'évaluer le comportement des catalyseurs solides basiques dans la réaction de transestérification d'acrylates.

Pour cela nous avons choisi la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec *n*-hexanol comme réaction modèle. En premier lieu, nous avons réalisé une étude préliminaire visant à évaluer le potentiel d'une série de catalyseurs basiques, tout en évaluant l'influence des principaux paramètres de réaction. Par la suite, nous avons mené une étude plus approfondie via le recyclage du catalyseur.

BIBLIOGRAPHIE

1 V. Salinier, G. P. Niccolai, V. Dufaud, J-M. Basset*, Adv. Synth. Catal*., 351 (2009) 2168-2177

2 A.Corma et S. Iborra, *Adv. Catal*., 49 (2006) 239-302

3 G. Busca, Chem. Rev., 110 (2010) 2217-2249.

4 D. P. Fabiano, B. Hamad, D. Cardoso, N. Essayem*, J. Catal*., 276 (2010) 190-196.

5 M. Verziu, M. Florea, S. Simon, Vi. Simon, P. Filip, V. I. Parvulescu , C. Hardacre, *J. Catal.*, 263 (2009) 56–66.

6 M. Kouzu, S-Y. Yamanaka, J-S. Hidaka, M. Tsunomori, *App. Cat. A: Gen*., 355(1-2) (2009) 94-99.

7 J-M. Clacens, D. Genuit, B. Veldurthy, G. Bergeret, L. Delmotte, A. Garcia-Ruiz, F. Figueras, *App. Cat. B: Env.,* 53 (2004) 95-100.

8 B. Veldurthy, J–M Clacens, F. Figueras, *J. Catal.,* 229 (2005) 237-242.

1. CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Les Acrylates

L'acide acrylique et ses esters sont des produits chimiques de très forte demande, principalement parce qu'ils sont utilisés dans tous les domaines de nos activités quotidiennes.

Les acrylates sont les sels ou esters de l'acide acrylique ou acide 2-propionique, et sont aussi nommés propionates. Les acrylates sont les principaux produits dérivés de l'acide acrylique, et leur obtention utilise 55 % de la production d'acide acrylique au niveau mondial. Ils possèdent dans leur structure un groupe vinylique, directement liés au carbon de groupe carbonyle de la fonction ester (Figure 1). La présence de ces deux groupes fonctionnels permet la polymérisation de ce type cette famille de composés pour donner des homopolymères ou des co-polymères avec une grande variété de propriétés et d'applications.

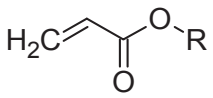


Figure 1.- Structure des acrylates

Ils constituent probablement les monomères les plus polyvalents permettant de fournir des performances variées issues d'une large variété de formulations. Différents pourcentages d'incorporation de monomères acrylates permettent de générer des milliers de formulations de latex et de solutions de copolymères, de copolymères plastiques et des systèmes polymères réticulaires. Selon les formulations, il est possible de modifier le pouvoir collant, la durabilité, la dureté et la température de transition vitreuse.

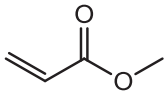
Nous présentons ci-après un historique des études de l'acide acrylique et de ses esters, ainsi que des polymères des esters acryliques (1).

Tableau 1.- Historique des premières études portant sur l'acide acrylique et ses esters (1)

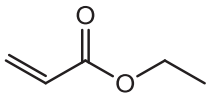
1843 Redtenbacher	Signale l'obtention d'un nouvel acide par oxydation de l'acroléine avec l'air, l'acide acrylique.
1872 Linnemann	Les polymères d'acide acrylique sont identifiés comme son gonflement progressif dans l'eau ou alcool.
1873 Caspary and Tollens	Préparation des esters méthyliques, éthyliques. Il est noté qu'à température ambiante et à la lumière du soleil, ils forment une masse dure et transparente.
1880 Kahlbaum	Etude du polymère de l'acrylate de méthyle, description de sa transparence et de ses propriétés physiques.
1883Weger	Obtention des esters méthyliques, éthyliques et propyliques directement à partir de l'acide acrylique.
1893 Moureu	Description de la préparation du chlorure d'acide acrylique, de l'anhydride, des amides et du nitrile.
1912 Röhm	Premier brevet sur des polyacrylates et leur vulcanisation avec des sulfures pour être utilisés comme substituts du caoutchouc.
1915 Röhm	Second brevet sur l'utilisation des polyacrylates comme substituants des huiles siccatives dans les peintures et les laques.

Les quatre esters acryliques les plus importants sont :

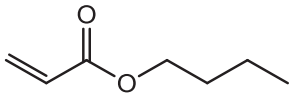
- L'acrylate de méthyle (AM)
  $C_4H_6O_3$



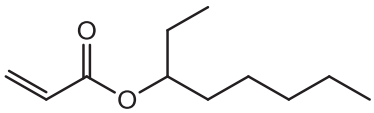
- L'acrylate d'éthyle (AE)
  $C_5H_8O_2$



- L'acrylate de n-butyle (ABu)
  $C_7H_{12}O_2$



- L'acrylate d'éthyle-2-hexyle (AE2H)
  $C_{11}H_{20}O_2$



Les acrylates ont plusieurs domaines d'applications, les principaux sont montrés dans le tableau suivant (2):

Tableau 2.- Principales utilisations des esters acryliques (2)

PRINCIPALES UTILISATIONS				
Domaines d'application	**AE**	**AM**	**ABu**	**AE2H**
Peintures	utilisé	-	très utilisé	peu utilisé
Textiles	utilisé	-	utilisé	-
Fibres et co-monomères pour matières plastiques	-	peu utilisé	-	-
Adhésifs	-	-	peu utilisé	utilisé
Papiers	utilisé	-	utilisé	-

Des copolymères à base d'esters acryliques sont des matières premières importantes dans une grande variété d'applications, telles que peintures et revêtements, adhésifs et produits d'étanchéité, collage de béton et de fibres. Intégrés dans les produits finis, ils apportent certaines propriétés par exemple ils rendent des peintures résistantes aux taches, améliorent l'efficience des adhésifs, ou réduisent le développement de crevasses du béton avec le vieillissement. Les polyacrylates sont normalement formulés pour des applications spécifiques (3).

1.1.1. Consommation Mondiale

La demande mondiale de l'acide acrylique (AA) et d'esters acryliques (AE) augmente considérablement chaque année, révélant la sensibilité du prix à la demande non satisfaite et le manque de prévoyance de l'industrie mondiale à cette nouvelle demande élevée.

Entre 2007 à 2011 la production mondiale de l'acide acrylique et les esters acryliques a augmenté de 2,03 % et 3,39 % respectivement, en atteignant une production de 5,32 millions de tons/a. et 4,78 millions de tons/a., distribués principalement aux États-Unis, en Europe, au Japon et en Chine (4).

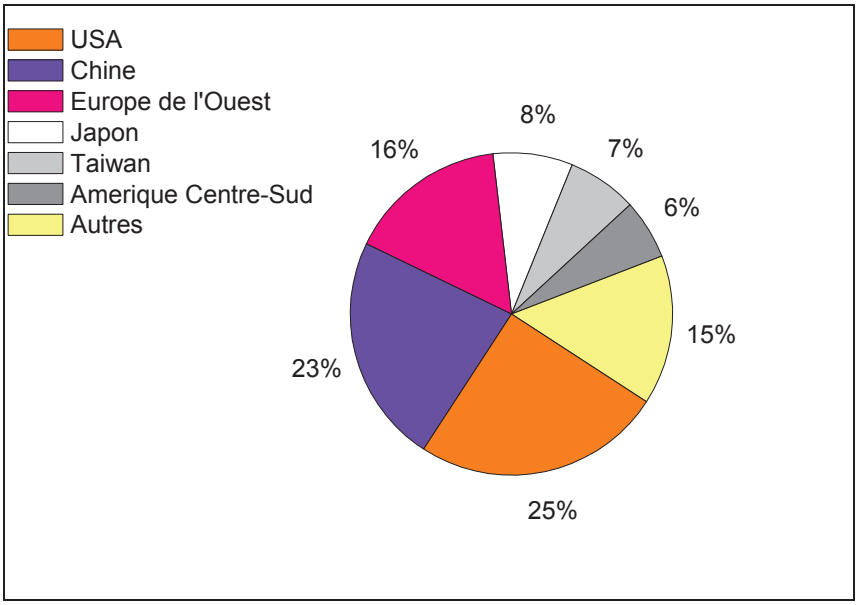


Figure 2.- Répartition de la consommation mondiale d'esters acryliques

Cette croissance de la demande a entraîné une forte concurrence entre les fabricants de sorte qu'ils ont continuellement augmenté sa capacité de production, les principaux producteurs mondiaux sont :

- BASF (Allemagne)
- Dow Chemical (U.S.A.)
- Arkema (France)

Donnons un exemple du comportement du marché des acrylates : la Chine est l'un des pays qui a montré une grande croissance de la production d'acide acrylique et d'esters acryliques, en essayant d'atteindre l'autosuffisance de sa demande; la production d'AE est passé de 2007 à 2011 de 732 000 tonnes à 1 163 000 tonnes (4).

BASF a investi 500 millions d'euros in 2011, pour la construction de la première usine de production d'acide acrylique et d'acrylates en l'Amérique Latine à Guaratinguetá, Sao Paulo, Brésil, qui commencera à fonctionner en 2014, devenant ainsi le plus important investissement de BASF dans la région, avec un bénéfice attendu de 300 millions de dollars par an (6).

1.1.2. Procédés d'obtention des acrylates.

Le procédé de production d'esters d'acide acrylique dépend de sa masse molaire. Les acrylates de faibles masses molaires sont obtenus par synthèse directe (2). Les esters supérieurs sont produits par transestérification notamment à partir de l'acrylate de méthyle (7).

1.1.2.1. La production des acrylates par estérification de l'acide acrylique

Cette réaction endothermique a lieu industriellement en phase liquide, à température modérée (50 à 80 °C), sous faible pression (20 à 100 kPa), en présence d'un catalyseur acide (acide sulfurique en général, mais éventuellement d'une résine échangeuse d'ions). Le rendement molaire de l'estérification atteint 90 à 95 % par rapport à l'acide acrylique (7).

$$CH_2{=}CH\text{-}COOH + CH_3\text{-}CH_2OH \rightleftharpoons CH_2{=}CH\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$$

$$\Delta H^0 \cong +35\,kJ/mol$$

1.1.2.2. La production d'acrylates de masses molaires élevées

Ces acrylates sont le plus souvent preparés en discontinu étant donnés les faibles tonnages requis. Par ailleurs, les alcools correspondants sont en général solubles dans l'eau et ainsi difficilement récupérables par extraction (*t*-butanol, éthyle-2-hexanol par exemple). On les obtient soit par estérification directe à partir de l'acide acrylique, soit par transestérification sur les acrylates de faibles masses molaires (acrylate de méthyle et d'éthyle).

L'estérification directe a lieu en présence d'acide sulfurique ou toluène sulfonique ou encore sur résines sulfoniques, à pression atmosphérique et à des températures de 20 à 120 °C selon l'ester. Pour retirer l'eau produite au cours de la réaction, on fait appel à des solvants ; l'acide acrylique résiduel et le catalyseur sont neutralisés et l'acrylate purifié par distillation. Le rendement global de l'opération atteint 80-90 % molaire (7).

La transestérification, utilisée notamment pour la production d'esters plus lourds, est représentée par la réaction suivante :

Elle se déroule à pression atmosphérique, en présence de catalyseurs à base d'acides forts (acide sulfurique) ou de titanates d'alkyles (titanate de tétra isopropyle) pour l'obtention des acrylates supérieurs. Le niveau de température est réglé de façon à permettre, dès sa formation, l'évacuation de l'alcool sous-produit par distillation azéotropique avec l'ester dont il est issu (azéotrope éthanol-acrylate d'éthyle). Après séparation du système catalytique, l'effluent liquide du réacteur est fractionné et purifié sous vide en présence d'un inhibiteur de polymérisation (phénothiazine par exemple) (7).

1.1.3. Réaction de transestérification

1.1.3.1. Historique

La transestérification d'esters d'alkyles joue un rôle important au niveau industriel avec de nombreuses applications avec des petits et grands volumes de production. À grande échelle, ces applications sont, par exemple la production de biodiesel ou de PET dans l'industrie des polymères. En chimie fine, la production à petite échelle englobe la synthèse d'intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique, la production d'additifs alimentaires ou des agents tensioactifs ainsi que des résines dans l'industrie des peintures (8).

La transestérification peut être catalysée par des acides ou par des bases ; grâce à sa versatilité, la réaction a fait l'objet de recherches approfondies. En 1937 et 1974, apparaissent 2 revues qui résument la littérature existante à l'époque. Cependant, la réaction dans les conditions acides ou basiques ne répond pas toujours aux exigences de la chimie actuelle qui a besoin d'être très efficace et sélective (9). C'est une réaction équilibrée, qui peut être déplacée vers l'ester désiré en utilisant un grand excès d'alcool ou bien en éliminant du milieu de réaction l'alcool formé. La réaction de transestérification est en général plus facile que l'estérification

parce que les acides carboxyliques sont peu solubles, et il est donc difficile de réaliser une estérification homogène. De plus, les acides carboxyliques sont instables et difficiles à séparer.

1.1.3.2. Mécanisme de la réaction

La transestérification catalysée par les bases (Figure 3) est un exemple classique de substitution nucléophile au moyen d'un mécanisme d'addition-élimination. L'ion alcoolate est suffisamment nucléophile pour attaquer le carbone du groupe carbonyle de l'ester. L'expulsion de l'ion alcoolate qui formait l'ester, fournit le produit de transestérification.

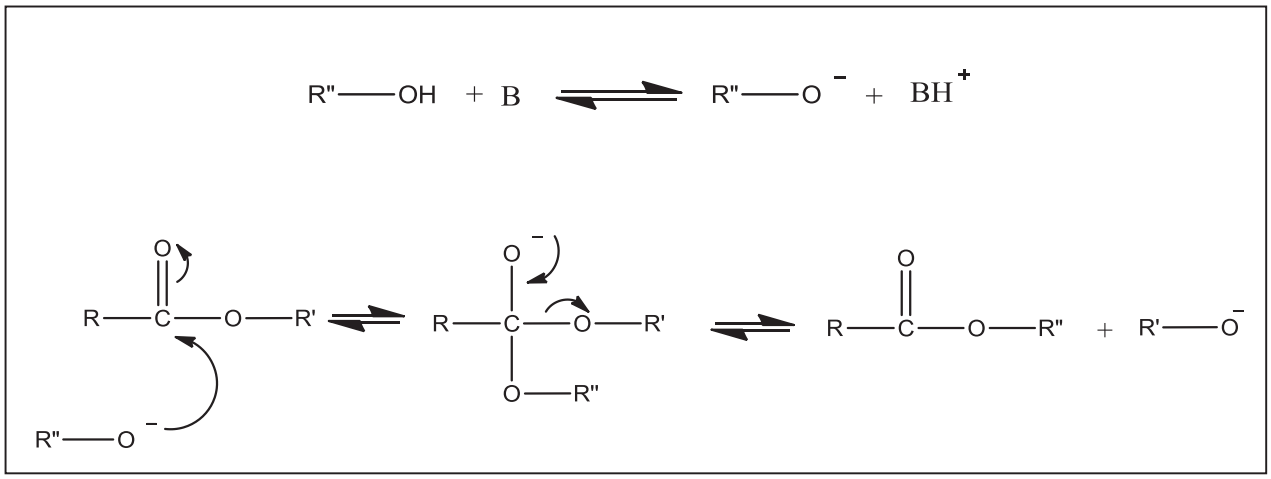


Figure 3.- Mécanisme de transestérification des acrylates et un alcool par une base.

La réaction catalysée par un acide (Figure 4) suit un mécanisme similaire, mais un peu plus compliqué, du fait du transfert de proton supplémentaire. L'alcool est moins nucléophile, de sorte que la première étape est la protonation de l'oxygène du groupe carbonyle, qui, avec ses doublets libres se comporte comme une base de Lewis. Ainsi, la protonation de l'oxygène rend le carbone beaucoup plus électrophile pour l'attaque de l'alcool. Cela permettra de former un intermédiaire tétraédrique qui est déprotoné par une autre molécule d'alcool. A la suite, une protonation de l'oxygène, fait de ce groupe un meilleur groupe partant que celui non protoné. Lorsque le doublet sur l'oxygène revient dans la liaison O-C et libère déplacent une molécule d'alcool donnant le produit final et en restituant un proton.

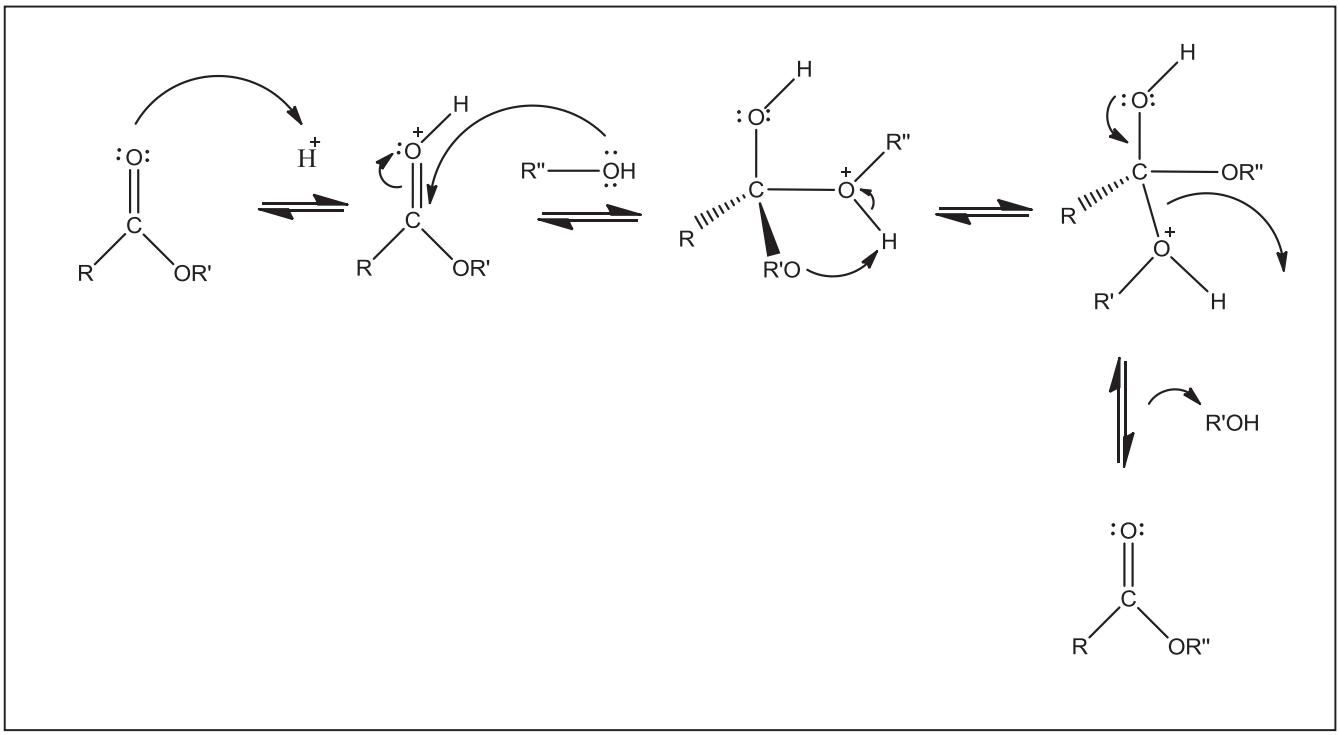


Figure 4.- Mécanisme de transestérification des acrylates par catalyse acide.

1.1.3.3. Les catalyseurs

Les esters de méthyle et d'éthyle ont été initialement produits par le traitement d'éthylène cyanohydrine avec l'alcool approprié en présence d'acide sulfurique, une méthode non appropriée pour la production des acrylates d'alkyle plus lourds. La première publication se référant à la synthèse de *n*-alkyle acrylates par transestérification à été faite par Rehberg et Fischer (1944) (10), en employant l'acrylate de méthyle et l'alcool ciblé en utilisant comme catalyseur l'acide sulfurique ou l'acide p-toluène sulfonique et hydroquinone ou p-phénylènediamine comme inhibiteurs de polymérisation. Le mélange réactionnel composé de l'acrylate de méthyle, d'alcool (rapport molaire acrylate/alcool = 3), d'acide sulfurique et l'hydroquinone a été chauffé dans un ballon en verre fixé à une colonne de fractionnement à travers laquelle l'azéotrope acrylate de méthyle-méthanol est recueilli quand il se produit. Les auteurs rapportent des rendements élevés en esters acryliques ayant deux à seize atomes de carbone dans le groupe alkyle. L'acide sulfurique a été préféré comme catalyseur et a été utilisé à la concentration de 0.5 mL d'acide par mole d'alcool avec 3-5 % en poids d'hydroquinone par rapport a l'acrylate. (10)

Rehberg *et al.* (11) ont étudié l'influence de la structure de l'alcool dans la réaction d'alcoolyse de l'acrylate de méthyle, en utilisant la méthode décrite dans les travaux antérieurs. Ils rapportent avoir de bons rendements et des taux de réaction plus élevés pour l'obtention d'acrylates d'alkyle avec des alcools secondaires linéaires par rapport aux alcools à chaînes ramifiée.

Seebach *et al*. (12) en 1982, rapporte qu'à cette date, l'utilisation de titanates comme catalyseurs pour la transestérification, avait été décrite presque exclusivement dans la littérature brevets et que cette méthode était pratiquement inconnue dans les laboratoires de synthèse.

Blandy *et al*. (13) ont utilisé des titanates pour l'estérification de l'acide stéarique, ils mentionnent que les titanates favorisent des sélectivités élevées. Il ne se produit pas de coloration de l'ester, il est possible de récupérer et de recycler l'acide et l'alcool non transformés. La corrosion est évitée, des vitesses élevées de réaction et l'obtention des esters de masse moléculaire élevée sont observées. Les auteurs indiquent que le seul inconvénient est de travailler à haute température (180-220°C) (13). Ils mentionnent la chimie des dérivés de Ti en présence des acides ou des alcools, chimie complexe qui inclut des étapes comme celles indiquées ci-dessous :

$$Ti(OR)_4 + R'OH \rightleftharpoons Ti(OR')_4 + ROH$$

$$Ti(OR)_4 + 4R'COOH \rightleftharpoons Ti(OR)_{4-n}(OCOR')_n + nROH$$

avec n =1 ou 2. La valeur de n donne soit un monomère ou un dimère

Le performance des titanates comme catalyseurs homogènes dans l'estérification et la transestérification dépend de deux facteurs : l'environnement de Ti et les rapports de concentration à l'équilibre des composés de Ti (monomères et dimères). Les monomères sont la forme active et les dimères sont la forme prédominante inactive (14). Cependant, les inconvénients principaux sont la tendance à former un équilibre entre les monomères et les

dimères des alkyl titanates qui génère la désactivation in fine du catalyseur, mais aussi leur séparation difficile par hydrolyse et filtration à la fin de la réaction.

Dans une première tentative d'utilisation de Titanates fixés sur des supports comme l'alumine ou la silice, pour l'estérification de l'acide stéarique, Blandy *et al.* (13), comparent l'efficacité de ces catalyseurs par rapport à celle de catalyseurs homogènes et concluent qu'effectivement, les titanates supportés offrent une plus grande efficacité et la possibilité de recyclage et une bonne stabilité. Dans un deuxième travail, ils emploient des titanates supportés sur silice, et font une étude cinétique de la réaction de transestérification du 1-dodecanol avec le propionate d'éthyle. Le catalyseur a été synthétisé selon la réaction (14) :

$$CH_3Ti(Oi\,\mathrm{Pr})_3 + HO-[Si] \rightarrow CH_4 + [Si]-O-Ti(Oi\,\mathrm{Pr})_3$$

Ils observent que les titanates supportés sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse comme leurs homologues homogènes, occasionnant l'inhibition du catalyseur. Cet effet est contrôlé par l'usage d'un tamis moléculaire dans le milieu de réaction. Ils mettent en relief en plus, un avantage du catalyseur hétérogène sur l'homogène : il peut totalement être régénéré et donner une activité comparable à celle du catalyseur initial. Ils ont également évalué l'influence de l'environnement de Ti, compte tenu de l'augmentation de l'effet inductif qui réduit le caractère électrophile du métal ainsi que l'effet stérique qui diminue l'accès aux sites vacants de Ti. Ils ont observé que les $Ti(OMe)_4$ possèdent une grande réactivité, alors que ce catalyseur n'est normalement pas utilisé en catalyse homogène suite de son haut degré d'association (14).

L'oxyde de dibutylétain (DBTO) a été aussi employé comme catalyseur dans la réaction de transestérification (15), cependant, la toxicité de ces espèces est devenue un inconvénient majeur pour son utilisation soulignant la nécessité de développer de nouveaux catalyseurs organométalliques pour la transestérification.

Deleuze *et al.* (16) en 1998, proposent l'immobilisation des titanates sur un support insoluble pour les rendre facilement récupérable par filtration simple, évitant ainsi l'étape

d'hydrolyse. Ils indiquent qu'on s'attend à ce que « l'isolement des sites » provoqué par le réseau relativement rigide du support empêche l'oligomérisation des titanates liés au support. Ils ont employé comme catalyseurs des titanates du type trialcoxychlorotitane $ClTi(OCH(CH_2Cl)CH_3)_3$ supportés sur des résines polymériques pour des réactions de transestérification de méthyleméthacrylate (MMA) avec le 2-ethylhexanol et éthyle butyrate avec le 1-dodecanol.

Dans la réaction du MMA ils trouvent que la vitesse de réaction est similaire à celle obtenue en employant des titanates supportés sur silice, mais inférieure à celle de $Ti(OiPr)_4$ en solution. Les tests de recyclage montrent que le catalyseur est recyclable jusqu'à 8 cycles, ils concluent que ce catalyseur est remarquablement stable, cependant, la perte en poids de Ti est de l'ordre de 50 %, ce qu'ils expliquent en proposant une copolymérisation du MMA sur les liens vinyliques de la résine qui sont restés libres, provoquant une augmentation de poids du support et de une apparente perte en métal par dilution.

Les résultats de la réaction de transestérification du butyrate d'éthyle montrent une plus grande stabilité du catalyseur, mais de faibles conversions. Ils suggèrent que les résultats de la réaction sont plus lies aux propriétés acides de Lewis des centres du Ti qu'à l'échange de ligands. (16).

Deux études sur des complexes de Ti supportés sur des résines polymériques, visant à améliorer la stabilité et le recyclage des catalyseurs hétérogènes de Ti pour la réaction de transestérification d'acrylates ont été publiées par Deleuze *et al*. en 2000 (17, 18), en employant un $Ti(OiPr)_4$ immobilisé sur des résines polymériques avec différents degrés de réticulation.

Des argiles échangées ont été également testées. Saha et Streat (19) emploient trois types de catalyseurs différents : des argiles ayant subit un traitement acide, des résines échangeuses d'ions et du titanate de tert-butyle pour la réaction de transestérification de l'acrylate de cyclohexyle avec le *n*-butanol et le 2-éthylhexanol. Les argiles possèdent des sites acides de BrØnsted et de Lewis dans leur structure, et cette acidité augmente jusqu'à 8 fois avec le traitement acide. Dans ce travail ils étudient une argile ayant subit un traitement acide

(Engelhard F-24), et font la comparaison avec des résines échangeuses d'ions et du titanate de tert-butyle ; ils trouvent que les argiles sont actives et sélectives dans la transestérification de l'acrylate de cyclohexyle avec le *n*-butanol et le 2-éthylhexanol, par contre ils ont obtenu peu de succès en utilisant des résines macroporeuses. L'effet de la variation du rapport molaire acrylate/alcool à aussi été évalué : l'excédent d'alcool augmente la conversion (22 à 69 %), mais la hausse du rapport molaire diminue la sélectivité vers le produit de transestérification (19).

Il existe de nombreux brevets procédés sur la réaction de transestérification d'acrylates, décrivant principalement l'utilisation de catalyseurs homogènes de type alcoolates de Ti (20-22), Zr (23,24), ou Sn (20, 24). Un brevet d'Atofina France (20), mentionne l'utilisation d'une variété de ces catalyseurs, comme par exemple, les alcoolates de Ti, Sn, Zr, Mg, Ca, Li, K et Na, ainsi que les chélates de Zr, Ca, Mg, Li composés de type 1,3 dicarboxyles, dialkyldialcoxydes de Sn et dialkylester de Sn. Comme exemples d'alcoolates de Ti, sont mentionnés les titanates tétra alkyle $Ti(OR)_4$ dans lesquels R peut un groupe méthyle, éthyle, butyle, isopropyle, 2-éthylhexyle et dans le cas du Zr, les groupes chelatants cités sont en particulier des acétylacétonates. Dans les résultats présentés à titre d'exemples, sont obtenues des conversions > 97% et des sélectivités > 98%.

Dufaud, Basset *et al.* (25,26), ont publié deux études sur la synthèse de catalyseurs à base de complexes de zirconium supportés sur silice et l'étude de leur activité, de leur recyclage et de leur régénération dans la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle par le butanol. Les composés de Zirconium (IV) acétylacétonate, soient homogènes, soient hétérogènes se sont révélés être très actifs et sélectifs pour la transestérification d'acrylates et ils sont plus stables que leurs homologues titanates (26).

En particulier, les auteurs ont évalué les catalyseurs hétérogènes suivants : un complexe monopodal tris acétylacétonate $(\equiv SiO)Zr(acac)_3$, un tripodal mono acétylacétonate $(\equiv SiO)_3Zr(acac)$ et un tripodal monobutoxyde $(\equiv SiO)_3Zr(O\text{-}n\text{-}Bu)$, et les comparent avec leurs analogues solubles polyoligosilsesquioxy $(c\text{-}C_5H_9)_7Si_8O_{12}(CH_3)_2Zr(acac)_3$, $(c\text{-}C_5H_9)_7Si_8O_{12}Zr(acac)$, $(c\text{-}C_5H_9)_7Si_8O_{12}Zr(O\text{-}n\text{-}Bu)$.

Ils concluent que les acétylacétonates sont supérieurs aux alcoolates, et trouvent seulement de petites différences dans les activités initiales entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes, les deux catalyseurs monopodaux étant les plus actifs.

En ce qui concerne la désactivation ou la dégradation, l'alcoolate tripodal est le plus stable. Les auteurs indiquent, comme cause possible de cette désactivation, la lixiviation du Zr par rupture du lien avec la silice, puisqu'elle a été plus prononcée dans le catalyseur monopodal ; une deuxième cause évoquée serait un échange de ligands avec des alcools présents dans le mélange réactionnel et le catalyseur. Ils observent que, contrairement aux alcoolates de Ti très actifs pour la transestérification, les alcoolates de Zr sont moins actifs à la fois en catalyse homogène et hétérogène. (26)

Jusqu'ici, tous les catalyseurs hétérogènes préparés par ancrage des alcoolates de Ti ou de Zr sur différents supports, ont montré une perte d'activité par lixiviation du métal dans la phase homogène. Sur la base de connaissance de la sensibilité des liaisons Ti-O à l'alcoolyse, et dans le but d'améliorer la stabilité des liaisons Si-O-Ti, Gaudino *et al*. 2005 (27) proposent d'introduire des groupes triméthylsilyle dans le voisinage des sites de Ti pour éviter la solvolyse des liaisons Si-O-Ti. Soit par protection stérique, soit par changement de la polarité, on pourrait ainsi éviter l'approche de l'alcool aux sites. Ils ont choisi comme réaction la transestérification de méthyle méthacrylate (MMA) avec le 1-butanol. Les catalyseurs étaient préparés à partir de e-bis-acétylacétonatedisopropylate de titane $Ti(acac)_2(OiPr)_2$, et de tetrabutoxyde de titane $Ti(OBu)_4$. Ils ont trouvé tous les catalyseurs actifs dans la réaction ; cependant, la lixiviation des espèces Ti atteint dans tous les cas de 18-35 %. L'activité des catalyseurs Ti sur silice est attribuée principalement à des quantités minimes de Ti passant en phase homogène.

Une autre tentative de renforcer l'efficacité des catalyseurs à base de Ti supportés, en réduisant la lixiviation de Ti, est présentée par Deleuze *et al.* (28) : ils ont synthétisé un catalyseur à base d'alcoolate de Ti supporté sur un polymère et ils l'ont utilisé dans un réacteur à flux continu à l'échelle du laboratoire dans des conditions d'équilibre, pendant un mois, pour la transestérification de MMA avec le butanol, donnant le méthacrylate de butyle (BMA) et du

méthanol, en absence de solvant à 115 °C, avec un rapport molaire des réactifs MMA:BuOH de 2:1 (28).

Ils obtiennent un rendement à BMA de 50 % le deuxième jour de la réaction, qui diminue progressivement jusqu'au 25 % 29 jours de réaction. L'étude de la lixiviation de Ti montre qu'elle se produit pendant les deux premiers jours. La plus grande perte de Ti est attribuée à du Ti non greffe qui aurait résisté aux lavages. La quantité totale de Ti perdu est proche de 30 % de la quantité totale de Ti greffé sur le support.

1.2 Catalyseurs Basiques

1.2.1 Des généralités

En 1887, Arrhenius défini un acide comme une espèce contenant de l'hydrogène capable de libérer des protons, et une base une espèce capable de libérer des ions hydroxyde. Cette définition implique que les hydroxydes métalliques sont des composés basiques au sens d'Arrhenius. En 1923, Lowry et BrØnsted, définissent un acide : composé capable de céder un proton une base de la façon suivante: une base est une espèce capable d'accepter un proton. Cette même année, apparaît une définition plus large des acides et des bases: Lewis définit une base (base de Lewis) comme le composé qui peut donner une paire d'électrons, et un acide (acide de Lewis) comme un composé qui peut la recevoir.

La basicité de surface des catalyseurs basiques solides, peut être définie de manière analogue à une base conventionnelle, c'est à dire un site basique de Lewis superficiel peut donner une paire d'électrons à la molécule adsorbée.

Denmark et Beunert (30) proposent une plus ample définition, ils définissent la catalyse basique de Lewis ainsi: la catalyse basique de Lewis est le processus par lequel un donneur d'une paire d'électrons augmente la vitesse d'une réaction chimique donnée par interaction avec un atome accepteur soit de l'un des réactifs ou des substrats et cette interaction augmente le caractère électrophile ou nucléophile des espèces liées. De plus, les bases de Lewis ne doivent

pas être consommées ou être altérées durant le cours de la réaction, ce qui est vrai par définition de n'importe quel processus catalytique.

Les premières études des catalyseurs basiques ont été faites par Pines *et al*. (31). Ils ont montré que le sodium métallique agit comme un catalyseur efficaces pour la migration de doubles liaisons dans les alcènes. Après 1970, les études concernant les solides catalytiques basiques se sont diversifiées.

Hattori en 1995 (32), puis en 2001 (33), a écrit les premières revues sur la catalyse basique hétérogène, décrivant les principales caractéristiques permettant d'identifier certains matériaux comme des catalyseurs hétérogènes basiques.

Ces propriétés sont :

1.- La caractérisation de la surface par différentes méthodes, telles que l'adsorption d'indicateurs colorés, ou de molécules acides, étudiée par spectroscopie (UV, IR, XPS, ESR, etc.) qui indiquent la présence de sites basiques sur la surface.

2.- L'activité catalytique en rapport avec la quantité de sites basiques ou avec la force de ces sites basiques, ainsi que l'empoisonnement des sites actifs par des molécules acides/amphotères comme HCl, H_2O et CO_2.

3.-Ces matériaux basiques développent une activité égale aux catalyseurs basiques homogènes dans les réactions catalysées par des bases. Les mécanismes de réaction sur la surface sont similaires à ceux observés dans les solutions basiques homogènes.

4.-Les études de mécanismes de réaction, la distribution de produits et les observations spectroscopiques des espèces sur la surface, indiquent que les intermédiaires anioniques sont impliqués dans ces réactions.

La basicité étant liée à la présence de centres riches en électrons, ces sites sont donc une caractéristique typique des structures solides ioniques, telles que les oxydes et hydroxydes métalliques ; cependant, d'autres solides, comme les fluorures, peuvent également posséder des surfaces basiques. Quelques hydroxydes métalliques, cependant, sont instables et se décomposent en oxydes dans des conditions douces et ne sont pas utilisés comme bases à l'état solide. (34)

La génération des sites basiques de Lewis, n'est pas encore suffisamment comprise pour établir des règles générales et des modèles, sauf pour les oxydes des métaux alcalins, alcalino-terreux ou les zéolithes (30). Dans les catalyseurs de type non oxyde, les sites basiques sont liés aux atomes d'oxygène de la surface et certains atomes d'oxygène pourraient être capables d'interagir avec un proton. (32).

Les surfaces de matériaux basiques solides, sont normalement couvertes de CO_2, d'eau, et dans quelques cas, d'oxygène atmosphérique. Pour obtenir des sites basiques exposés sur la surface, des températures de prétraitement généralement élevées sont requises. Par exemple, pour l'hydroxyde de magnésium, l'élimination de l'eau et du dioxyde de carbone commence à 700 K comme le montre la Figure 5. (33)

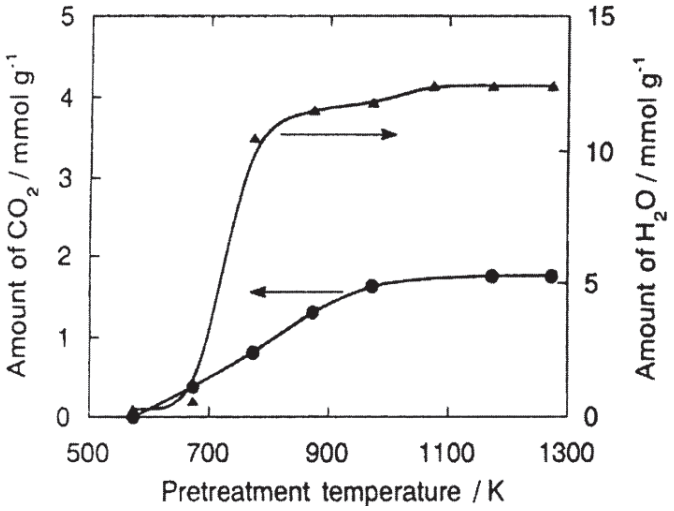


Figure 5.- Evolution de H_2O et CO_2 a partir de $Mg(OH)_2$

Coluccia et Tench (35) ont proposé un modèle de la surface de MgO qui montre les paires ioniques Mg-O avec différents nombres de coordination (Fig. 6). Le MgO a une surface comportant de nombreux défauts comme des marches, des bords, des coins, des torsions, etc., ce qui pourvoit des sites O^{2-} de basse coordination. Cette basse coordination des sites O^{2-}($O^{2-}_{(5c)}$ sur les faces planes, $O^{2-}_{(4c)}$ sur les bords, et $O^{2-}_{(3c)}$ sur les coins) est considérée comme responsable de la présence de forces basiques différentes. La force basique des O^{2-} de la surface augmente quand le nombre de coordination diminue. Donc, les sites $Mg^{2+}_{(3c)}$ $O^{2-}_{(3c)}$ sont les plus réactifs, adsorbent plus fortement le CO_2, et peuvent être capables de déprotoner des molécules avec des valeurs de pKa de 30, comme l'ammonium, l'éthylène , le benzène (29). L'apparition de site $Mg^{2+}_{(3c)}$ $O^{2-}_{(3c)}$ nécessite une température de prétraitement plus élevée. Cependant, cette paire d'ions est très instable, en effet, les ions $Mg^{2+}_{(3c)}$ et $O^{2-}_{(3c)}$ ont tendance à se réarranger à haute température. L'apparition de tels sites fortement insaturés, formés lors de l'élimination du dioxyde du carbone et leur disparition, par réarrangement atomique, de la surface sont en compétition. Une telle compétition implique que le maximum d'activité est fonction de la température de prétraitement.

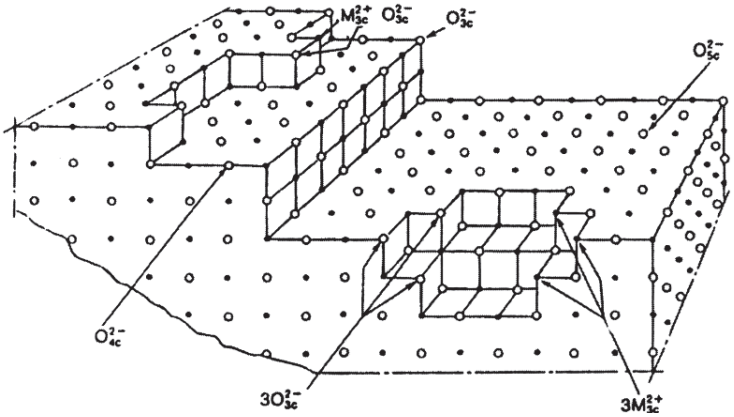


Figure. 6.- Modèle de surface proposé pour le MgO (35)

On peut supposer que le modèle de MgO sert à expliquer le comportement des autres solides basiques. Si on considère que les sites basiques sont liés aux centres riches en électrons, dans les composés tels que les oxydes, ce seront les ions O^{2-}. Cependant, pour une meilleure

compréhension de la formation et du comportement des sites basiques, nous devons prendre en compte la nature de l'atome métallique joint à cet oxygène, et son électronégativité.

Le nombre et la force des sites basiques qui se trouvent sur la surface sont déterminants dans la capacité d'absorption ainsi que l'activité catalytique du basique solide. La densité des sites actifs (le nombre des sites par gramme ou par unité d'aire) et la force sont des paramètres indépendants et par conséquent doivent être analysés d'une manière indépendante pour une caractérisation complète de la surface (34).

Nous pouvons aussi trouver des sites basiques et acides dans différentes positions (en général proches l'un de l'autre) sur la même surface et ils peuvent travailler en synergie ce qu'il met en évidence la complexité de ces surfaces (34).

1.2.2. Différents types de catalyseurs basiques

1.2.2.1 Oxydes métalliques simples, Oxydes Alcalino-terreux et Oxydes de métaux alcalins

Les oxydes métalliques représentent l'une des plus importantes catégories de catalyseurs solides et la plus amplement employée, aussi bien en tant que phases actives ou supports. Les oxydes métalliques sont utilisés soit pour leurs propriétés acido-basiques, soit leurs propriétés redox et constituent la plus grande famille de catalyseurs hétérogènes en catalyse (36).

La réactivité des oxydes de métaux alcalins basiques est si élevée qu'ils sont essentiellement instables dans des conditions normales, c'est-à-dire que la présence de vapeur d'eau est suffisante pour les convertir en hydroxydes correspondants, et en carbonates en présence de CO_2. Ainsi, les oxydes de métaux alcalins massiques ne peuvent normalement pas être utilisés comme matériaux basiques. Cependant, ils peuvent être supportés ou être déposés sur des substances, telles que les oxydes de grande surface spécifique (silice, alumine, oxyde de titane, zircone, magnésie, zéolithes ou charbons actifs), par imprégnation/calcination ou vaporisation-déposition.

Ils sont aussi fréquemment utilisés comme dopants des surfaces sur les oxydes de métaux de transition et des catalyseurs métalliques pour introduire une basicité ou réduire l'acidité. Le potassium est souvent préféré au sodium, pour son rayon ionique plus important empêchant la réaction avec les supports et la formation de solutions solides dans le volume. La basicité tend à augmenter avec la taille du cation, et l'utilisation du cation Cs conduit à une augmentation de la basicité. (34).

Les oxydes de métaux alcalino-terreux sont généralement préparés comme catalyseurs basiques, par décomposition thermique de composés alcalino-terreux tels que les hydroxydes, les chlorures, les sulfates et les carbonates sous air ou sous vide. La décomposition des hydroxydes est souvent utilisée pour préparer MgO et CaO, BaO et SrO qui sont obtenus à partir des carbonates comme sels précurseurs. (31)

En raison de leur forte basicité, les oxydes des alcalino-terreux ne peuvent pas être couverts par "monocouche" d'autres oxydes plus covalents, contrairement à ce qui se produit avec des oxydes moins basiques tels que la zircone, l'oxyde de titane et l'alumine (33).

Les oxydes de métaux alcalino-terreaux (MgO, CaO, SrO et BaO) présentent des sites basiques forts identifiés dans les défauts de réseau. MgO et CaO purs sont les oxydes les plus amplement utilisés, et sont considérés comme des superbases conformément aux mesures de titration dans des solutions aqueuses. Ces matériaux présentent des sites basique de force supérieure à H- = 26 (34,37), où H- c'est une fonction qui mesure la capacité d'une solution pour déplacer un proton d'un acide, par exemple une solution NaOH 30 % dans l'eau a des valeurs H - = 16-18, las superbases sont définies alors comme les espèces avec des valeurs de fonction H - plus grand à 26 (34). Le calcul de la stabilisation électrostatique des anions O^{2-} dans des solides ioniques, par le potentiel de Madelung, suggère que CaO est une base plus forte que MgO (38).

L'activité catalytique de MgO et CaO dépend de la température de prétraitement sous vide, leur surface doit être prétraitée pour activer les sites basiques puisque dans des conditions

normales elles sont carbonatées ou hydratées. Les sites actifs peuvent s'empoisonnement par la présence de traces d'eau (H_2O) et de dioxyde de carbone (CO_2) atmosphérique.

L'usage des oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux comme catalyseurs basiques dans la réaction de transestérification des huiles végétales pour l'obtention de biodiesel, a été l'un des sujets d d'intérêt ces dernières années. Parmi tous les oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, CaO a été le plus communément utilisé dans la réaction de transestérification pour son activité élevée (39-45).

López- Granados *et al.* (42) ont utilisé le CaO activé comme catalyseur pour des réactions d'obtention de biodiesel à partir d'huile de tournesol par transestérification des triglycérides avec le méthanol ; dans ce travail, une étude du rôle de l'eau et de CO_2 a été conduite sur la performance du catalyseur ainsi que sur leur stabilité lors d'utilisations successives. Ils concluent que le CaO est extrêmement sensible au contact avec H_2O et CO_2, indiquant que le comportement catalytique peut s'améliorer si tout contact avec l'air, avant la réaction, est évité après avoir éliminé de la surface toutes les espèces poison (décarbonatation). Ils indiquent que CaO peut être réutilisé au moins 8 fois en réaction, sans perte significative de l'activité, bien qu'ils fassent référence à la dissolution d'une part du solide dans le méthanol. Ils concluent que la dissolution du CaO dans le milieu de réaction n'est pas assez importante pour être la cause de la perte d'activité au cours des recyclages.

Kouzu et Hidaka 2012 (45) publient une revue sur la transestérification d'huiles végétales en biodiesel catalysée par CaO, en décrivant en détails les processus de préparation, de désactivation et de modification de CaO. En résumé, ils concluent que CaO est une option excellente pour l'obtention de biodiesel, dès que quelques points seront résolus comme la prévention de l'empoisonnement des sites basiques par CO_2 et H_2O.

1.2.2.2. Oxydes métalliques mixtes

Les oxydes qui contiennent deux (ou plus) cations métalliques sont connus en tant qu'oxydes métalliques mixtes, lesquels peuvent être binaires, tertiaires ou quaternaires selon le nombre de cations métalliques présents. La réactivité de ces oxydes dépend de l'environnement du cation et des oxygènes qui constituent le centre actif, bien que la nature du site actif dans ces oxydes mixtes ne soit pas souvent claire.

Dans les oxydes mixtes la dispersion, les méthodes de déposition et les traitements thermiques jouent aussi un rôle très important sur l'activité catalytique, ce qui démontre la sensibilité de ces structures.

Figueras et Veldurthy (46) ont étudié les oxydes mixtes MgLaO pour la synthèse de carbonates organiques par réaction d'alcools avec le diéthylcarbonate, ils ont obtenu le meilleur rendement avec un rapport atomique Mg/La=3. Ils concluent que ce solide se comporte comme une base forte qui montre une très bonne sélectivité pour les carbonates asymétriques avec des vitesses de réaction excellentes. Ils ont évalué le recyclage du catalyseur, constatant qu'il est recyclable jusqu'à 5 cycles avec des temps de réaction un peu plus longs cependant, indiquant qu'il se produit une désactivation ou une faible perte du catalyseur.

Figueras *et al.* (47) 2005 décrivent aussi le comportement de l'oxyde mixte MgLaO comme une base forte solide pour des réactions d'addition de Michael. MgLaO a été obtenu par co-précipitation de nitrates de Mg et La. MgLaO a été activé à 923 K dans un flux d'air, puis activé à 773 K avant la réaction. Leurs résultats de diffraction des rayons DRX des échantillons non calcinés montrent la présence des raies de diffraction des carbonates de La hydratés ainsi que des hydroxydes hydratés de La et Mg. Ils suggèrent que ce solide triphasé consiste probablement en un dépôt d'oxyde de lanthane sur la magnésie.

Les résultats de calorimétrie d'adsorption de CO_2 sur MgLaO décarbonaté à 673 K, puis à 923 K montrent qu'il s'agit d'une base forte avec une enthalpie d'adsorption >140kJ/mol. Cette valeur est plus grande que les enthalpies d'adsorption mesurées pour KF supporté sur α ou γ alumine (>120 kJ/mol) ; ils concluent que MgLaO c'est une base forte avec un faible nombre de

sites. La comparaison de MgLaO ayant des rapports atomiques de Mg/La = 4,3, et 2, montre que MgLaO, de rapport Mg/La de 3, présente une plus grande force basique (48). Ceci pourrait être dû à une variation de la taille des particules, donc de la dispersion du lanthane avec la teneur.

1.2.2.3.- Catalyseur non oxydes supportes sur alumine

La plupart de catalyseurs hétérogènes basiques sont sous forme d'oxydes, cependant en 1980 apparaît le travail de Clark (49) rapportant que l'ion fluorure peut agir comme une base. Cependant la force basique de l'ion fluorure dépend du solvant dans lequel il est dissout, de la quantité d'eau présente et de la concentration. Il indique que ces facteurs permettent d'expliquer l'incohérence dans le comportement basique des fluorures. Cela devient plus clair quand on emploie des fluorures de métaux alcalins dissous dans des solvants protiques comme des alcools ou diols, car ceux-ci se comportent alors comme des bases faibles alors que dans des solvants aprotiques on observe un comportement basique beaucoup plus efficace (activités~10^3 fois plus élevées).

La formation de liaison entre le proton d'un composé organique et l'anion fluorure se traduit par une amélioration de la nucléophilicité du composé ; en même temps la nucléophilicité du fluorure est réduite; ils se comportent aussi comme des promoteurs excellents. Cette caractéristique est aussi utilisée d'une manière indirecte, par exemple, quand le fluorure a la possibilité d'attaquer deux centres du composé organique, il attaquera le centre réactif près du groupe hydroxyle.

Duke *et al*. (50) ont décrit la structure des composés type MF-alumine (NaF, KF, RbF, CsF), et trouvent que le fluorure métallique interagit avec la surface de l'alumine pour former AlF_6^{3-} avec lequel il peut aussi former des carbonates par réaction avec le CO_2 atmosphérique. La formation de AlF_6^{3-} dans les MF-alumine traités au-dessus de 373 K explique la réactivité élevée de KF et de CsF/alumine séchés à 363 K par rapport à ceux séchés à 573 K. À basses températures, il y a une meilleure dispersion du F^- sur la surface, puisque on ne forme pas de complexes. L'activité des composés MF-alumine séchés à de hautes températures, dans des réactions comme Michael, peut être attribuée à la présence de groupes basiques forts en

surface, tels que F^- ou O^{2-} , avec des vacances de coordinations qui ne réagissent pas avec le CO_2 de l'atmosphère.

Hattori *et al*. (51), concluent que, au moins, deux types différents de sites basiques sont générés dans KF/Al_2O_3. Leur génération dépend fortement de la température et des conditions de prétraitement, dont ils ont évalué l'influence dans les réactions d'isomérisation du 1-pentène et des réactions d'addition de Michael de nitrométhane sur la butene-2-one.

Ono et Baba 1997 (37), font référence à KF supporté sur alumine et son excellent comportement dans des réactions organiques de catalyse basique. Cependant, ils soulèvent une controverse sur les sites actifs : Le processus de préparation du catalyseur provoque la réaction suivante :

$$12\,KF + Al_2O_3 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,K_3AlF_6 + 6\,KOH$$

Ils avaient trois hypothèses pour expliquer l'origine des sites actifs : 1) l'hydroxyde de potassium et l'aluminate supporté sur alumine, 2) des ions fluorures restés à la surface.

Des études suivantes ont démontré que les espèces actives seraient l'ion l'hydroxyde (OH^-), fourni par l'hydroxyde de potassium formé et les aluminates formés sur la surface (52). On peut considérer d'une manière générale, qu'existent trois espèces responsables de la basicité de ce catalyseur:

- Les ions fluorure dispersés dans la structure.
- Les espèces Al-O générateurs d'ions OH^- en présence de l'eau.
- La coordination de F^- avec Al-OH qui peut agir comme un centre basique généré in situ dans la réaction (51).

Figueras *et al*. (53) ont évalué l'effet du support sur les propriétés basiques du KF, en utilisant les alumines α et γ. Ils concluent que, à basses températures de déshydratation, une partie du fluorure est détecté comme KF par spectroscopie RMN du ^{19}F en utilisant α-alumine comme support. Par contre avec le support γ-alumine seul K_3FAl_6 est détecté. Sur α-alumine, KF est observé par DRX uniquement lorsque le catalyseur est calciné à 723 K. Ceci démontre que KF est bien dispersé sur α-alumine et se comporte comme une base plus forte que lorsque

l'alumine-γ-est utilisée comme support (où KF n'existe pas). Ces catalyseurs sont très actifs pour des réactions d'addition de Michael tout en évitant une procédure d'activation à température élevée, puisqu'un simple séchage à 353 K est suffisant.

Dans une étude similaire sur l'influence du support sur les propriétés de CsF dispersé sur α et γ-alumine, Figueras *et al.* (54) concluent que le CsF/α-alumine se comporte comme une base solide capable de catalyser, à des températures modérées avec des vitesses élevées, la réaction d'addition de Michael en mélanges équimolaires de réactifs ainsi que la transestérification du carbonate avec de nombreux alcools et diols.

CsF/α-Al_2O_3 montre une activité élevée dans la réaction entre le 1-phenylethanol et DEC pour l'obtention de carbonates non symétriques. Dans ce travail (55) ont été comparées les propriétés catalytiques de divers solides basiques comme des hydrotalcites fluorées, les oxydes mixtes MgLaO, CsF et KF purs ou supportés. En calorimétrie d'adsorption de CO_2, CsF/α-Al_2O_3, a montré une enthalpie d'adsorption élevée mais peu de sites basiques, comme KF/α-Al_2O_3 qui présente une enthalpie plus faible. Par ailleurs le KF/γ-Al_2O_3 et CsF/γ-Al_2O_3 montrent que l'interaction avec le support provoque la perte de KF ou de CsF, par formation du fluoroaluminate. On n'observe cependant pas de corrélation entre l'activité catalytique et le nombre total de sites basiques. Cependant, une corrélation entre l'activité et le nombre de sites apparaît si on ne considère que les sites pour lesquels ΔH ›120 kJ mol^{-1} ; les auteurs concluent que cette chaleur différentielle d'adsorption correspond à force minimale nécessaire pour l'abstraction du proton du 1-phenylethanol.

1.3.- Objectifs

Dans un premier temps, le développement de catalyseurs pour des procédés industriels a été seulement évalué en fonction de son efficacité pour l'obtention de produits de plus forte valeur ajoutée, sa contribution à la réduction des temps et coûts de production. C'est-à-dire en général, les facteurs économiques ont été le moteur de la recherche de nouveaux catalyseurs. Actuellement, ces facteurs économiques continuent à être la force motrice du développement de nouveaux catalyseurs, mais cela doit se faire en intégrant des facteurs environnementaux.

La synthèse des acrylates a été effectuée jusqu'à présent, en employant des catalyseurs homogènes, lesquels sont efficaces, mais génèrent des coûts de production élevés et des problèmes de séparation qui pourraient être limités s'il était possible de les substituer par des catalyseurs hétérogènes efficaces et faciles à séparer.

Dans cet objectif, après avoir analysé le comportement de certains catalyseurs solides basiques dans les réactions de transestérification des huiles végétales pour l'obtention de biodiesel, ainsi que dans les réactions de transestérification des carbonates, nous avons choisi de les étudier dans la réaction de transestérification d'acrylates. En effet, cette réaction peut être catalysée par des catalyseurs acides ou basiques et présente un fort intérêt industriel car elle permet l'obtention de produits pour des applications diverses, actuellement obtenus par des processus homogènes complexes.

Nous avons choisi la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol comme réaction modèle et nous avons sélectionné une série de catalyseurs basiques déjà connus, leur activité catalytique sera comparée dans la réaction de transestérification des acrylates afin de tenter de déterminer les propriétés basiques requises. L'objectif est aussi d'évaluer l'influence des principaux paramètres de réaction qui permettront d'obtenir la meilleure performance du catalyseur, en termes de conversion et de sélectivité, et tout particulièrement, le recyclage des catalyseurs sera étudié.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'utilisation des catalyseurs solides basiques dans la réaction de transestérification des acrylates.

1.4.- BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE I

1 H. Neher, *Ind. Eng. Chem*. *Res.,* 28 (1936) 267-271.

2 N. Burricand, *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés,* 6J6105 (1993) 1-3.

3 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, 6th edition, Electronic Release, John Wiley & Sons Inc.

4 Report Linker 2013 [Ressource électronique]. "Acrylic Acid & Its Derivatives Market - By Derivative Types (Esters/Acrylates - Methyl, Ethyl, Butyl, 2-EH; Polymers - Elastomers, SAP, Water Treatment Polymers; Other Derivatives), Applications & Geography - Global Trends & Forecast to 2018" [réf. du 18 avril 2013]
Disponible sur: http://www.reportlinker.com

5 IHS Chemical 2011 [Ressource électronique]. « Acrylic Acid, Acrylate Esters and Superabsorbent Polymers. » [réf. du 18 avril 2013]
Disponible sur: http://www.ihs.com

6 BASF [Ressource électronique]. « Acrylate Esters production » [réf. Du 18 avril 2013] Disponible sur: http://www.basf.com

7 A. Chauvel, G. Lefebvre, L. Castex, Procédés de pétrochimie, caractéristiques techniques et économiques ; Editions Technip, Paris, 1971, Tome 2 219-227.

8 T.F. Dossin, M-F. Reyniers, R. J. Berger, G.B. Marin, *App. Catal. B: Env.*, 67 (2006) 136–148.

9 J. Otera, *Chem. Rev.,* 93 (1993) 1449-1470.

10 C.E. Rehberg, C.H. Fisher, *J. Am. Chem. Soc*. 66 (1944) 1203.

11 C.E. Rehberg, W.A. Faucette, C.H. Fisher, *J. Am. Chem. Soc*., 66 (1944) 1723.

12 D. Seebach, E. Hungerbürhler, R. Naef, P. Schnurrenberger, B. Weidmann, M. Züeger, *Synthesis*, 2 (1982) 138-141.

13 C. Blandy, D. Gervais, J.L. Pellegatta, B. Gilot, R. Guiraud, *J. Mol. Catal*., 64 (1991) L1-L6.

14 C. Blandy, D. Pellegatta, B. Gilot B., J. Catal., 150 (1994) 150-154.

15 I. Pesneau, M. F. Llauro, M.Grégoire, A. Michel, *J Appl Polym Sci*., 65 (1997) 2457–2469.

16 H. Deleuze, X. Schultze, D.C. Sherrington, *Polymer*. 39 (1998) 6109-6114.

17 H. Deleuze, X. Schultze, D.C. Sherrington, *J. Mol. Catal. A.: Chemical*.,159 (2000) 257-267

18 H. Deleuze, X. Schultze, D.C. Sherrington, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 38 (2000) 28779-2886.

19 B. Saha, M. Streat, *Reactive & Functional Polymers.,* 40 (1999) 13-27.

20 J.M. Paul, *Fr2815631-A1*, 2000.

21 J.P. Gendarme, G. Herbst, A. Riondel, *Fr2839070-A1*, (2003).

22 J. Ackerman, Gropp U., Hiltner H., Rausch H-R., Lunt-Rieg I., Siegert H., Carloff R., *US00677310-B2*, (2005).

23 N. Ferret, V. Dufaud, V. Salinier, J. Basset, *Fr2747675-A1*, (1996).

24 J.M. Paul, G. Herbst, *Fr 2924114-A1*, 2007.

25 V. Salinier, J.M. Corker, F. Lefebvre, F. Bayard, V. Dufaud, J.-M. Basset, *Adv. Synth. Catal.,* 351 (2009) 2155-2167.

26 V. Salinier, G. P. Niccolai, V. Dufaud, J.-M. Basset, *Adv. Synth. Catal*., 351 (2009) 2168-2177.

27 M. C. Gaudino, R. Valentin, D. Brunel, F. Fajula, F. Quignard, A. Riondel, *App. Catal. A: General.,* 280 (2005) 157-164.

28 G. Baquey, M-H. Alvès, M. Graullier, A. Riondel, J-M. Paul, M. Birot, H. Deleuze, *Green Chem*. 11 (2009) 868-872.

29 A. Corma, S. Iborra, *Adv. Catal*., 49 (2006) 239-302.

30 S.E. Denmark and G.L. Beutner, *Angew. Chem. Int. Ed*., 47 (2008) 1560-1638.

31 H. Pines, J.A. Veseley, V.N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc*., 77 (1955) 6314.

32 H. Hattori, *Chem. Rev.,* 95 (1995) 537-558.

33 H. Hattori, *Applied Catalysis A : General*., 222 (2001) 247-259.

34 G. Busca, *Chem. Rev*., 110 (2010) 2217-2249.

35 S. Coluccia, A.J. Tench, *Proceedings of 7th International Congress for Catalysis, Tokyo*. (1980) 1157.

36 M. Gawande, R. Pandey, R. Jayaram, *Catal. Sci. Technol.,* 2 (2012) 1113-1125.

37 Y. Ono, T. Baba, *Catalysis Today*. 38 (1997) 321-337.

38 F. Figueras, L. K. Mannepalli, B.M. Choudary, *Current Organic Chem*. 11 (2006)1627-16.

39 H. Wang, M. Wang, L. Shuigang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *J. Mol. Catal. A: Chemical*., 258 (2006) 308-312.

40 X. Liu, H. Huayang, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao, *Fuel*, 87 (2008) 216-221.

41 L-S. Hsieh, U. Kumar, J. C.S Wu, *Chem. Eng. J*., 158 (2010) 250-256.

42 M. López-Granados, M.D. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, *App. Catal. B: Env*., 73 (2007) 317–326.

43 M. Kouzu, S-Y. Yamanaka, J-S. Hidaka, M. Tsunomori, *App. Catal. A: General*., 355(1-2) (2009) 94-99.

44 M. Kousu et J-S. Hidaka, *Fuel*, 105 (2013) 318-324.

45 M. Kouzu et J-S. Hidaka, *Fuel*, 93 (2012) 1-12.

46 B. Veldurthy, F. Figueras, *Chem. Commun*., (2004) 734-735.

47 C. Veldurthy, J-M. Clacens, F. Figueras, *Adv. Synth. Catal.*, 347 (2005) 767-771.

48 A. Desmartin-Chomel, B. Hamad, J. Palomeque, N. Essayem, G. Bergeret, F. Figueras, *Catal. Today*. 152 (2005) 110-114.

49 J. Clark, *Chem. Rev*., 80 (1980) 439-452.

50 D. Duke, J. Miller, J. Clark, A. Kybert, *J. Mol. Catal*., 62 (1990) 233-242.

51 H. Tsuji, H. Kabashima, H. Kita, H. Hattori, *React. & Kinet.Catal.Lett*., 56(2) (1995) 363-369.

52 J.H. Zu, Y. Chun, Y. Qim, Q. Xu, , *Microp. and Mesop. Mat*, 24 (1998) 19-28.

53 J.M. Clacens, D. Genuit, L. Delmotte, A. Garcia-Ruiz, G. Bergeret, R. Montiel, J. Lopez, F. Figueras, *J. Catal.,* 221 (2004) 483-490.

54 J-M. Clacens, D. Genuit, B. Veldurthy, G. Bergeret, L. Delmotte, A. Garcia-Ruiz, F. Figueras, *App. Catal. B: Env.,* 53 (2004) 95-100.

55 B. Veldurthy, J–M Clacens, F. Figueras, *J. Catal.,* 229 (2005) 237-242.

2.- CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

2.1.- Préparation des catalyseurs

2.1.1.- Catalyseurs CsF /α-Al_2O_3 , KF /α-Al_2O_3

Synthèse:

Nous avons dissout 0,6 g de CsF (Fluka) dans 40 mL d'eau permutée. Puis, 4 g de α-Al_2O_3 (SPH 512, 10,5 m^2 / g, Rhône-Poulenc) sont mis en suspension dans cette solution ce qui correspond au rapport de 1 mmol de F^- /g d'alumine. La suspension est agitée pendant 10 min, puis l'excès d'eau est évaporé sur la plaque chauffante pendant 1 heure sous agitation à 323 K, puis à l'évaporateur rotatif à 323 K pendant 3 heures. L'activation du catalyseur a été réalisée à 373 K pendant 12 heures sous courant d'air. Cette procédure est similaire pour la synthèse du catalyseur KF/α-Al_2O_3 (1).

2.1.2.- Oxyde MgLaO

Synthèse

Ces solides ont été obtenus par la méthode de co-précipitation à pH contrôlé à l'aide de l'appareillage suivant (Schéma 1).

500 mL d'eau permutée sont placés dans un ballon, puis l'addition des solutions de sels précurseurs se fait au débit constant de 230 $m.h^{-1}$, à pH 10 constant, la régulation du pH étant compensée automatiquement par l'addition de la solution des bases.

La précipitation se fait à température ambiante, puis le vieillissement est effectué à 328K pendant 16 heures.

Solution des sels métalliques précurseurs:
- $Mg(NO_3)_2.6H_2O$: 0,386 mol
- $La(NO_3)_3.xH_2O$: 0,129 mol
- 520 mL d'eau permutée

Solution de bases:
- KOH: 1,05 mol
- K_2CO_3: 0,262 mol
- 520 mL d'eau permutée

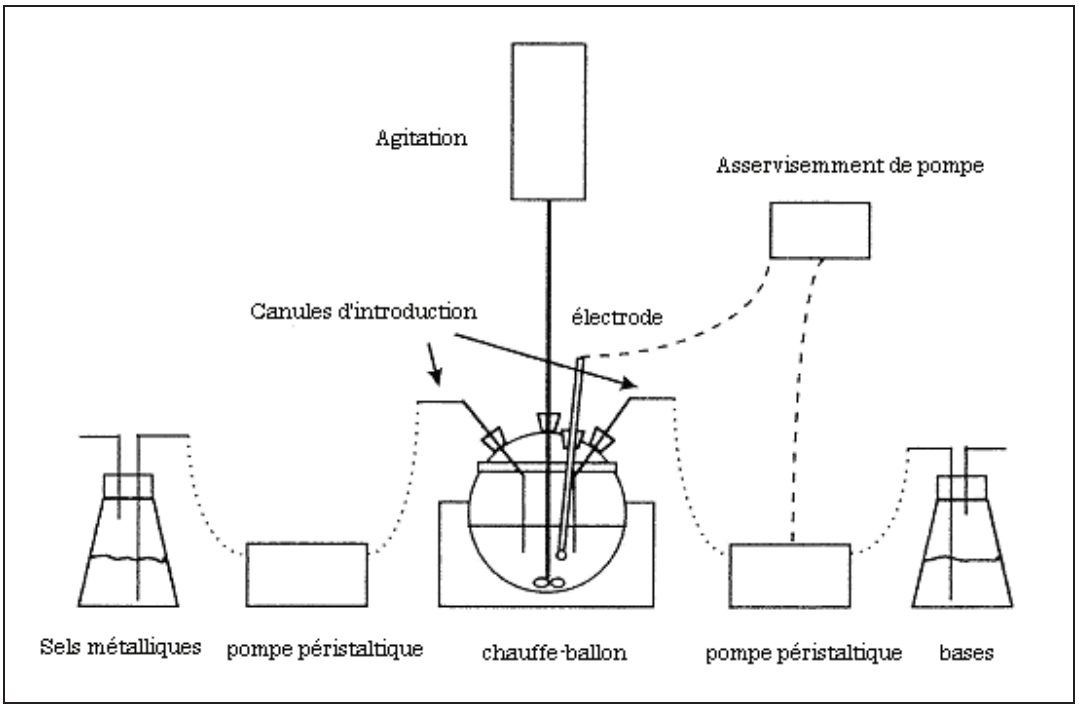


Figure 1.- Appareillage pour la synthèse du catalyseur par co-précipitation.

L'addition des sels se fait à température ambiante à un débit constant de 230 mL. h^{-1}. Le pH est maintenu à la valeur de 10 par l'ajout contrôlé de la solution basique. Le mélange réactionnel est agité à 500 rpm. En fin de précipitation, on procède au vieillissement de la solution finale à 328 K pendant 16 h afin d'augmenter la taille des particules (loi d'Ostwald) et d'éviter la perte des petites particules. Le solide est ensuite centrifugé et lavé 5 fois à l'eau distillée afin d'éliminer les cations alcalins qui pourraient influencer d'une façon non contrôlée la basicité du solide puis séché à l'étuve à 393 K pendant une nuit. Le solide est calciné sous air à 923 K pendant 2 h (montée à la vitesse de 1K.min^{-1}), sous débit d'air de 4 L.h^{-1} (3).

2.1.3.- Catalyseurs $Ca(NO_3)_2$, $NaNO_3$, $LiNO_3$ supporté sur γ-Al_2O_3 :

Synthèse:

Les catalyseurs à base de nitrates de Na, Ca, Li supportés sur alumines, ont été préparés en suivant la méthode décrite par Figueras *et al*. (2). Le sel et l'alumine ont été broyés dans un mortier jusqu'à obtenir un mélange uniforme, puis de l'eau permutée est ajoutée au solide

broyé dans la proportion de 0,5 $mL.g^{-1}$. La pâte est mélangée pendant 10 minutes manuellement et finalement séchée à 383 K pendant 12 heures à l'étuve. Cette procédure est employée pour tous les catalyseurs. Le catalyseur est prétraité à 723 K pendant 2 heures sous air.

2.2.- Caractérisation des catalyseurs

2.2.1.- Diffraction de rayons X (D.R.X.)

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse qui consiste à mesurer les angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon analysé. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident, permettant l'identification des phases formées. Les analyses ont été faites dans un diffractomètre **Bruker D5005** équipé d'une anode de cuivre Cu $K\alpha1+\alpha2$ (λ= 1,54184 Å) et d'un monochromateur arrière. La puissance de travail est de 50 kV-34 mA. Les échantillons ont été analysés de 4 à 80 ° (2θ) avec un pas de mesure de 0,02° et un temps d'acquisition de 1 s par pas. Les diffractogrammes ont été réalisés à pression et température ambiante.

2.2.2.- Analyse Elémentaire

Pour vérifier la composition des catalyseurs préparés, nous avons effectué une analyse chimique. Pour la détermination du Ca, les échantillons ont été attaqués en bécher au moyen des acides $HClO_4$ + HNO_3 + HF, suivi d'une évaporation, puis remis en solution par HNO_3.

Pour la détermination du Fe, les échantillons ont été mis en solution de la même façon. Les analyses ont été ensuite été effectuées par le service d'analyse chimique du laboratoire par émission optique à plasma (ICP-OES) qui permet de mesurer l'intensité de l'émission d'une radiation caractéristique de l'élément à doser. L'appareil utilisé est un ICP-OES « **Activa** » de marque Jobin Yvon.

2.2.3.- Surface spécifique BET

La détermination des surfaces spécifiques des catalyseurs a été effectuée en utilisant l'équation de Brunauer-Emmet-Teller (BET).
L'équation BET est de la la forme :

$$P/V(P_0 - P) = 1/VmC + (C-1)/VmC * P/P_0$$

La représentation graphique de $P/V(P_0-P)$ en fonction de la pression relative P/P_0 conduit à une droite pour des valeurs de pression relative comprises entre 0,05 et 0,30. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer le volume de la monocouche Vm et la constante C. On peut aussi obtenir la surface spécifique S_{BET} en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la valeur σ de la surface occupée par une molécule de l'adsorbat. Le cas le plus courant est celui de l'azote, adsorbé à 77 K, pour lequel σ est égal à 0,162 nm^2. Si Vm est exprimé en $cm^3.g^{-1}$ et S_{BET} en $m^2.g^{-1}$, on peut écrire alors :

$$S_{BET} = 4{,}35V_m$$

L'appareil utilisé est un **ASAP 2020** de Micromeritics disponible au laboratoire. Les catalyseurs ont été prétraités à 623 K sous vide pendant 3 heures avant la mesure de physisorption d'azote.

2.2.4. Microcalorimétrie d'adsorption

La calorimétrie est une technique d'analyse qui réalise la mesure directe de la chaleur dégagée ou absorbée dans un phénomène physique ou chimique.

Au cours de l'adsorption et la désorption d'une molécule gazeuse sur une surface solide, il y a un échange de chaleur implicite, les chaleurs d'adsorption ou de désorption, grandeurs qui peuvent être mesurées expérimentalement et qui fournissent une information précieuse sur

les propriétés de la surface du solide. Ce type d'interaction se produit entre des molécules de la phase gazeuse et les sites d'adsorption présents sur la surface du solide, la chaleur d'adsorption est alors un moyen de mesurer expérimentalement la force des liaisons entre la molécule sonde gazeuse et un site de surface, selon la relation suivante :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$$

L'adsorption est généralement exothermique ($\Delta H_{ads} < 0$) et se produit spontanément ($\Delta G_{ads} < 0$) et diminue les degrés de liberté ($\Delta S_{ads} < 0$) (3).

La technique consiste à sélectionner une molécule sonde, qui sera adsorbée sur les sites actifs du solide, progressivement jusqu'à la saturation de la surface. On pourra ainsi décrire l'homogénéité ou l'hétérogénéité de la surface du solide.

Un calorimètre est essentiellement constitué par un récipient dans lequel se produisent les phénomènes thermiques à mesurer. En général, ce récipient est placé dans une cavité dont la paroi est à température constante ou réglable. La paroi du récipient calorimétrique constitue l'enceinte interne et la paroi de la cavité, dans laquelle il est logé, l'enceinte externe.

Suivant l'intensité de la chaleur échangée entre l'enceinte interne et l'externe, on peut distinguer trois types principaux de calorimètres.

Les calorimètres à flux du type **Tian-Calvet**, où les deux enceintes sont reliées par un conducteur de chaleur jusqu'à l'équilibre entre les deux systèmes. La capacité calorifique de l'enceinte externe est supposée être infiniment grande et sa température n'est pas modifiée par le flux de chaleur en entrée ou en sortie. La quantité de chaleur traversant le conducteur est mesurée, en fonction du temps, par l'intensité d'une modification physique produite dans le conducteur par le flux de chaleur. Normalement, on mesure la différence de température entre les extrémités du conducteur. L'introduction dans le système de doses très petites de gaz qui recouvrent progressivement les sites actifs d'énergie décroissante du catalyseur, permet la détermination de l'hétérogénéité de surface.

Dans notre cas, il s'agit de l'adsorption de l'ammoniac pour les catalyseurs acides ou de gaz carbonique (CO_2) pour les catalyseurs basiques. L'adsorption de n molécules de gaz, à température constante, donne lieu au dégagement d'une quantité de chaleur Q. la chaleur différentielle d'adsorption Q_{diff} est défini par : $Q_{diff} = (\Delta Q/\Delta n)$. La variation de la chaleur différentielle est représentée en fonction du taux de recouvrement de la surface du solide. La détermination du volume adsorbé et de la chaleur dégagée pour chaque dose permet de caractériser l'acidité des solides analysés, tant qualitativement que quantitativement. Cette technique permet d'accéder au nombre de sites, à la force et à la répartition en forces des sites du catalyseur.

Dans notre étude la détermination des chaleurs différentielles d'adsorption ainsi que des quantités de molécules sondes adsorbées (CO_2 ou NH_3) a été réalisée au moyen d'un microcalorimètre Tian-Calvet couplé à un appareillage volumétrique qui permet par mesure de pression de déterminer les faibles quantités de gaz fixées par le catalyseur après introduction de chaque dose de molécules sondes. Cet appareillage est représenté dans la Figure ci-dessous :

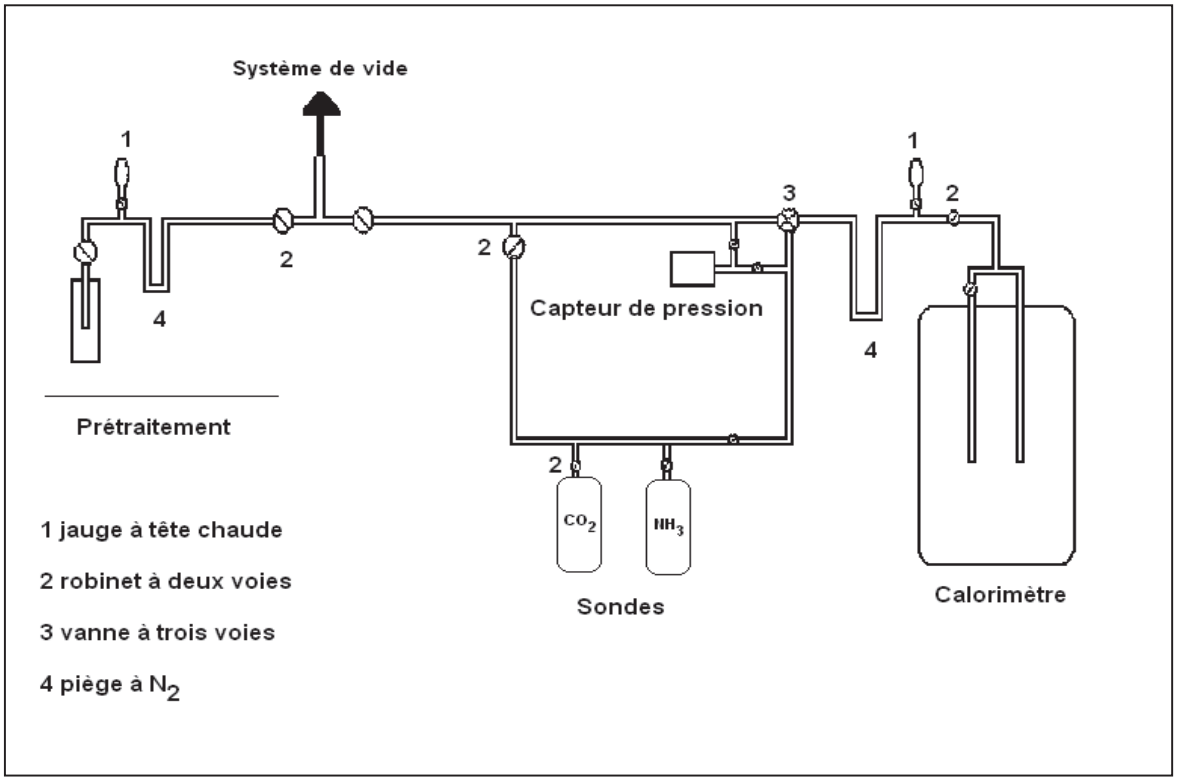


Figure 2.- Appareillage utilisé pour la détermination des chaleurs différentielles et des isothermes d'adsorption.

Préalablement au dosage micro-calorimétrique des sites acides ou basiques des catalyseurs, ces derniers doivent être prétraités sous vide à plus ou moins haute température afin de libérer les sites des molécules adsorbées plus ou moins fortement, tels que les molécules d'eau, carbonates, etc.

Avant les mesures calorimétriques, les catalyseurs subissent un prétraitement identique à celui appliqué avant réaction afin de pouvoir corréler leur force acido-basique et le nombre de sites à la réactivité. Les catalyseurs sont prétraités sous vide à 723 K pendant 2 h (montée en 1 h).

2.2.5.- Désorption en température programmée de NH_3 (TPD-NH_3)

La désorption en température programmée (TPD) est une méthode de caractérisation de l'adsorption chimique d'une molécule sonde. Elle peut être obtenue par mesure de la désorption ou décomposition des molécules adsorbées à la surface du catalyseur soumis à une augmentation progressive de température. Par TPD, il est possible de déterminer, la température de désorption des molécules adsorbées (corrélée à l'énergie d'activation de désorption) et les quantités de molécules sondes désorbées (corrélées aux nombres de sites actifs d'adsorption).

L'adsorption de molécules sondes est réalisée en général par injection de pulses (méthode volumétrique sous vide), ou une méthode de flux jusqu'à saturation de la surface. Comme molécule sonde basique, NH_3 peut être utilisé pour mesurer la force et le nombre des sites acides.

Typiquement une courbe TPD-NH_3 peut montrer plusieurs pics, lesquels traduisent l'existence de sites acides de force acide différente. Le pic de désorption observé à la plus basse température est attribué à la désorption d'ammoniac faiblement lié. Les pics observés à plus

haute température sont dus à la désorption d'ammoniac des sites ayant une plus grande force acide.

L'analyse a été réalisée avec 200 mg de catalyseur. D'abord le catalyseur est traité à 723 K sous He pendant 30 minutes pour désorber H_2O et CO_2 adsorbés à la surface du catalyseur. Puis, le catalyseur est refroidi jusqu'à 298 K et mis en contact avec un flux gazeux de 50 mL. min^{-1} de 0,3 % NH_3/He pendant 30 min, pour permettre la saturation des sites. Ensuite, on élimine l'ammoniac faiblement adsorbé en balayant le catalyseur sous un flux d'hélium pendant 30 minutes. Finalement, le catalyseur est soumis à une augmentation progressive de température jusqu'à 673 K. Les analyses TPD-NH_3 ont été effectuées dans un appareil **BELCAT-M**, de BEL JAPAN INC., équipé d'un détecteur TCD.

2.3. Test catalytique de transestérification

2.3.1. Réacteur

Pour mener à bien la réaction de transestérification, nous avons utilisé un montage très simple, comprenant un ballon tricol en verre de100 mL, équipé d'un réfrigérant, un flux de N_2, pour assurer un milieu anhydre et un thermomètre (Figure 2). Le ballon est immergé dans un bain d'huile à la température de réaction et agité avec un barreau magnétique à 400 rpm.

2.3.2. Prétraitement des solides

Les catalyseurs ont été d'abord calcinés. Le prétraitement est réalisé dans une cellule de quartz sous courant d'air à une température de 723 K (montée en température de 10K.min^{-1}, plateau de 2 heures à 723 K). Par contre les catalyseurs CsF/γAl_2O_3 et KF/γAl_2O_3 on été calcinés à une température de 373K pendant 12 heures.

2.3.3. Protocole expérimental

Dans le ballon de 100 mL, sont ajoutés les quantités requises d'alcool, de solvant et de catalyseur prétraité. Le ballon est placé dans le bain d'huile et la température est augmentée.

Après avoir atteint la température de réaction, l'acrylate d'éthyle est ajouté à l'aide d'une seringue au travers d'un septum placé sur l'entrée latérale.

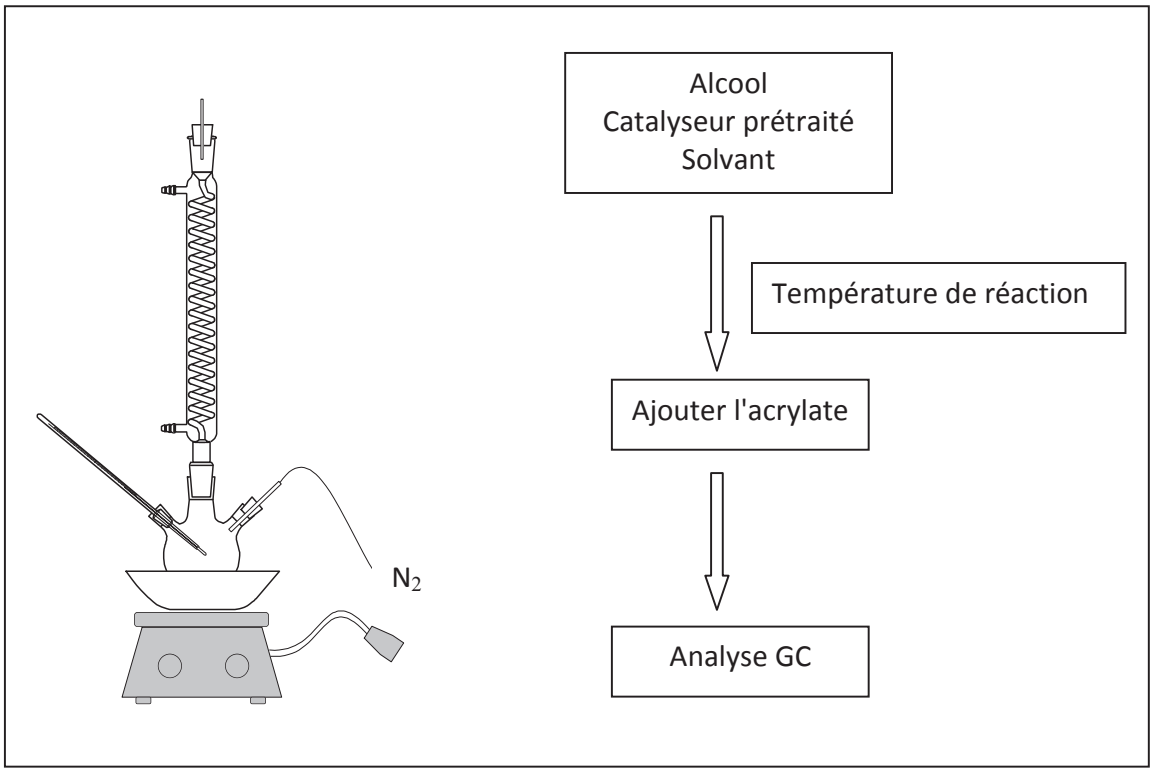


Figure 3.- Système de réaction et protocole suivi.

2.3.4. Analyse par Chromatographie Gazeuse (GC)

L'analyse des produits de réaction a été réalisée au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse de marque Perkin Elmer, dans les conditions suivantes:

Colonne Supelcowax 10, Polyéthylène glycol Polaire, 30 m x 0,25 mm, 0,25 microns

Température de l'injecteur : 523 K

Température du détecteur : 523 K

Tableau 1.- Programme de température du four.

Rampe ($K.min^{-1}$)	Température (K)	Temps (min)
0,0	333	0,30
40,0	373	1,00

40,0	513	1,00

Les coefficients de réponse relatifs de chaque réactif ainsi que celui du produit de transestérification sont calculés par la méthode de l'étalon interne, en utilisant le mésitylène comme étalon interne.

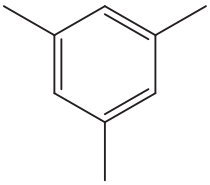


Figure 4.- Structure chimique du mésitylène.

La Figure 5 montre un chromatogramme typique des réactifs, des produits et étalon. On peut voir la très bonne résolution des composants du mélange réactionnel.

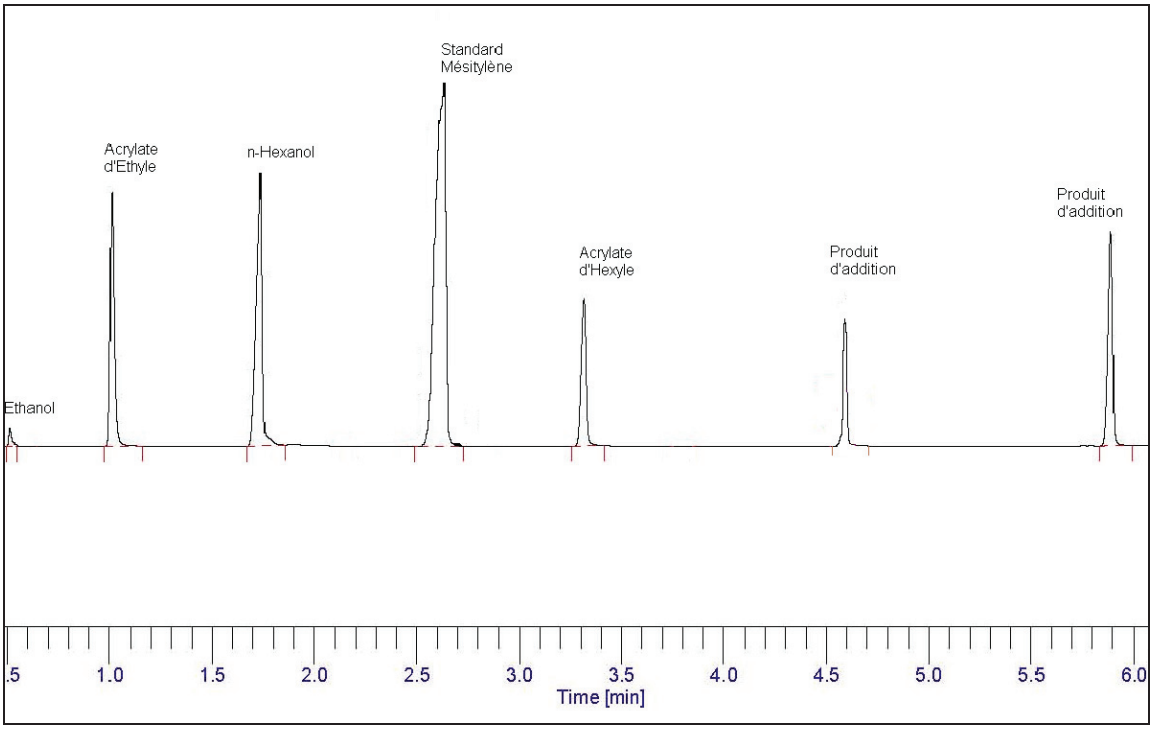


Figure 5.- Analyse chromatographique en phase gazeuse pour les produits de la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol

2.3.5.- Analyse par GC-MS

L'identification des produits de réaction a été faites par CG-MS. Les Figures 6-9 montrent les spectres de masse pour les produits obtenus.

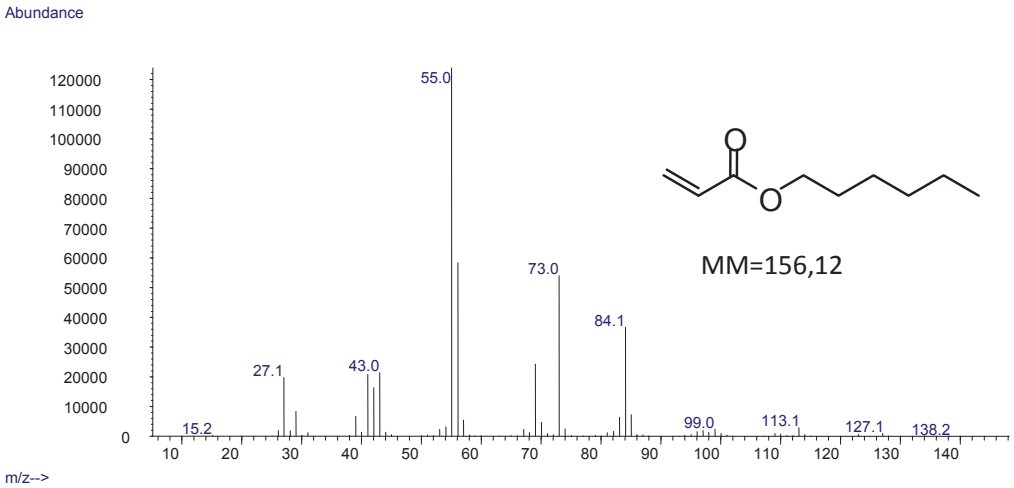
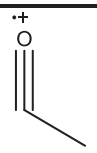
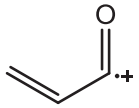
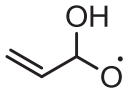


Figure 6.- Spectre de masse du produit de réaction de transestérification l'Acrylate d'hexyle.

Dans ce spectre on n'observe pas le signal correspondant au l'ion moléculaire parce qu'un réarrangement de McLafferty se produit. Dans le tableau 2 nous avons identifié les fragmentations les plus importantes, et l'acrylate d'hexyle a été identifié par la base de données.

Tableau 2.- Fragmentation de l'acrylate d'hexyle

Ion	*m/z*
	43
	55
	73

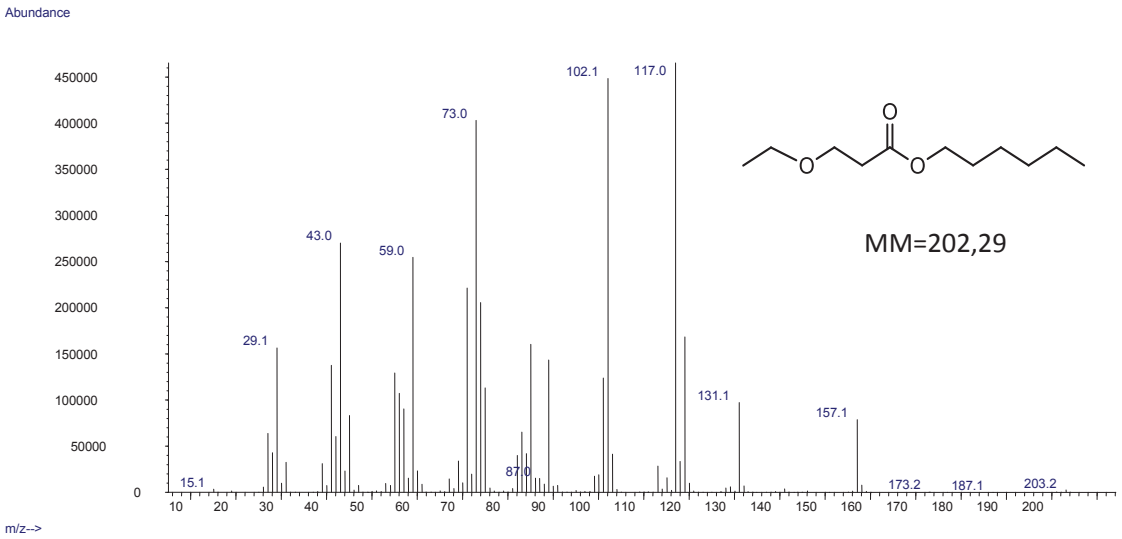
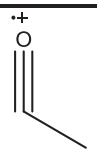
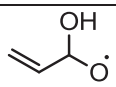
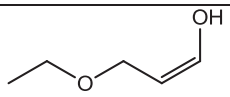
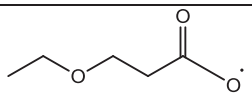
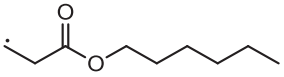


Figure 7.- Spectre de masse du produit de la réaction de Michael consécutive CS2, 3-éthoxy propanoate d'hexyle.

Tableau 3.- Fragmentation du 3-éthoxy propanoate d'hexyle

Ion	*m/z*
	43
$CH_3—CH_2^+$	29
	73
	102
	117
	157

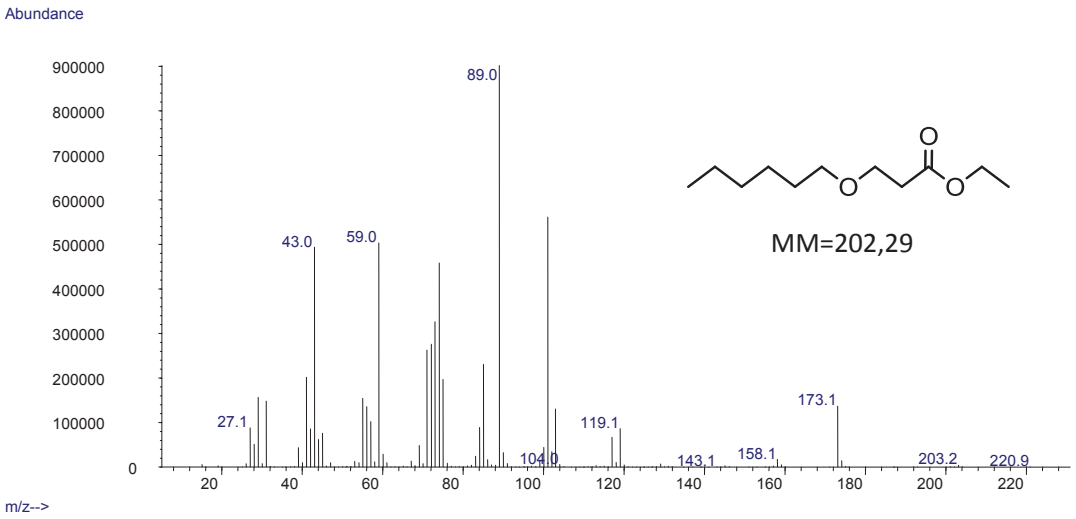
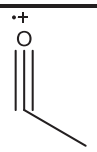
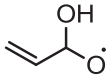
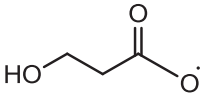
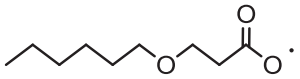


Figure 8.- Spectre de masse du produit de la réaction de Michael parallèle Cp, 3-hexyloxy propanoate d'éthyle

Ce produit se forme en présence de certains catalyseurs uniquement. Les produits Cp et CS2 sont des isomères formés par différentes réactions.

Tableau 4.- Fragmentation du 3-hexyloxy propanoate d'éthyle

Ion	*m/z*
	43
	73
	89
	173

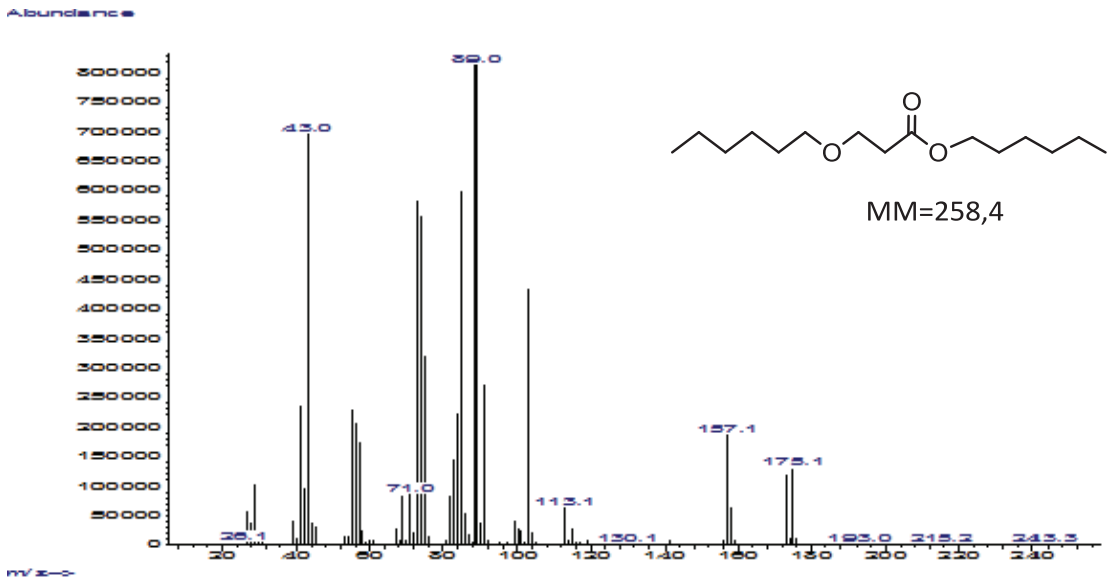
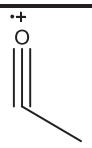
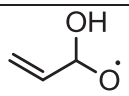
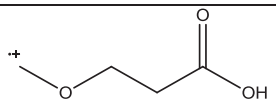
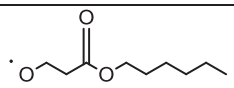


Figure 9.- Spectre de masse du produit de réaction de Michael consécutive Cs1, 3-hexyloxy propanoate d'hexyle

Tableau 4.- Fragmentation du 3-hexyloxy propanoate d'hexyle

Ion	*m/z*
	43
	73
	103
	173

L'avancement de la réaction est caractérisé par la conversion, le rendement, et la sélectivité à un instant donné. Ces grandeurs sont obtenues, à partir des analyses du milieu réactionnel, par les calculs suivants :

$$(\%)\ Rendement = \frac{n\text{Acrylated'hexyle}_{\text{formés}}}{n\text{Acrylated'éthyle}_{\text{initiales}}} \text{x}100\%$$

$$(\%)\ Conversion = \frac{n\text{Acrylated'éthyle}_{\text{initiales}} - n\text{Acrylated'éthyle}_{\text{restant}}}{n\text{Acrylated'éthyle}_{\text{initiales}}} \text{x}100\%$$

$$(\%)\ Sélectivité = \frac{Rendement}{Conversion} = \frac{n\text{Acrylated'hexyle}_{\text{formés}}}{n\text{Acrylated'éthyle}_{\text{initiales}} - n\text{Acrylated'éthyle}_{\text{restant}}} \text{x}100\%$$

2.4.- BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II

1. F. Figueras, J.M. Clacens, D. Genuit, B. Veldurthy, G. Bergeret, L. Delmotte, A. Garcia-Ruiz, A., *Appl. Catal. B : Env*., 53 (2004) 95-100.

2. J-M. Clacens, R. Montiel, H. Kochkar, F. Figueras, M. Guyon, J.C. Beziat, *Appl. Catal. B : Env*., 53 (2004) 21-27.

3. HAMAD Berna, *Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et acide*, 130 p. Thèse : Chimique : Université Claude Bernard Lyon 1 : 2009. Directeur de thèse : Nadine Essayem.

3. CHAPITRE III : ETUDE EXPLORATOIRE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DES ACRYLATES PAR CATALYSE BASIQUE HETEROGENE.

3.1 Introduction

L'utilisation des catalyseurs solides basiques a été étudiée pour une grande variété de réactions organiques. Ils suscitent beaucoup d'intérêt, en particulier dû au potentiel que ces catalyseurs présentent dans la réaction de transestérification des huiles végétales pour l'obtention de biocarburants.

Dans ce chapitre est présentée l'évaluation de différents catalyseurs solides basiques dans la réaction de transestérification d'acrylates (Figure 3.1), ayant comme objectif d'analyser les propriétés catalytiques de ces solides dans différentes conditions de réaction, pour déterminer celles qui conduisent aux meilleures performances, exprimées en conversion et sélectivité pour la transestérification.

Nous avons choisi comme réaction modèle la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol qui donne comme produits l'acrylate d'hexyle et l'éthanol.

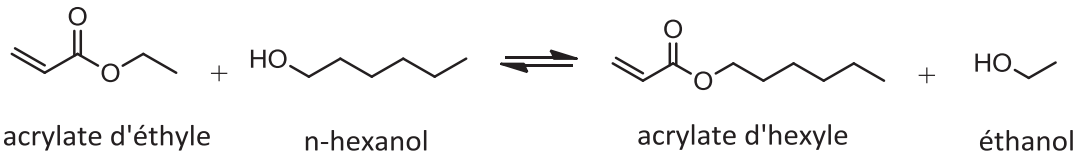


Figure 3.1.- Transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol.

De nombreux essais préliminaires ont été réalisés avec le catalyseur $CsF/\alpha Al_2O_3$, qui a été décrit comme très actif dans la réaction de transestérification de diéthylcarbonate avec le 1-phényléthanol (1).

Nous avons aussi fait une étude exploratoire de l'influence des principaux paramètres de réaction: température, rapport molaire alcool/acrylate et nature du solvant en utilisant divers catalyseurs basiques.

3.2.- Catalyseurs CsF /α-Al_2O_3 , KF /α-Al_2O_3

3.2.1.- Caractérisation physico-chimique du catalyseur CsF/α-Al_2O_3

Le Tableau 1 montre que le dépôt de CsF sur α-Al_2O_3 provoque une diminution de la surface spécifique BET qui peut être due à la réaction entre le support et le fluorure basique. On observe par diffraction des rayons X que l'alumine maintient son intégrité, l'alumine α reste la phase cristallographique majoritaire (Figure 3.2) ce que nous permet de dire que cette réaction est limitée à la surface. Sur la Figure 3.3 on peut remarquer la présence de phases telles que $CsAlF_4$, $CsHCO_3$, Cs_3AlF_6 déjà rapportées (2, 3), mais aussi de CsF, qui a été détecté par DRX après des traitements thermiques au delà de 423 K. Ni *et al*. (3) suggèrent aussi que le Cs est présent sous forme de Cs_2O, CsOH ou Cs_2CO_3 dispersés et non détectés par DRX.

Tableau 1.- Surface spécifique BET du support α-Al_2O_3, du catalyseur CsF/α-Al_2O_3, prétraités à 373 K.

Echantillon	Surface BET (m^2/g)	Cs (% m)	F (% m)
α-Al_2O_3	10,5		
CsF/α-Al_2O_3	6,1	9,8	0,8

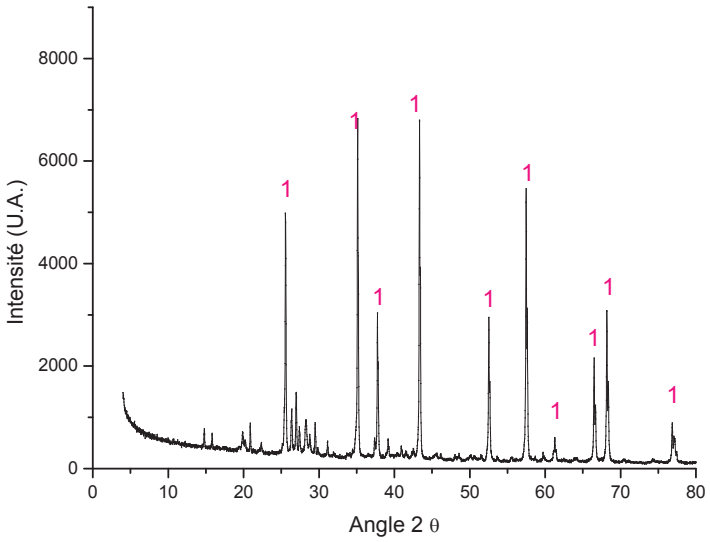


Figure 3.2.- Diffractogramme de rayons X de CsF/α-Al_2O_3 : 1) α-Al_2O_3

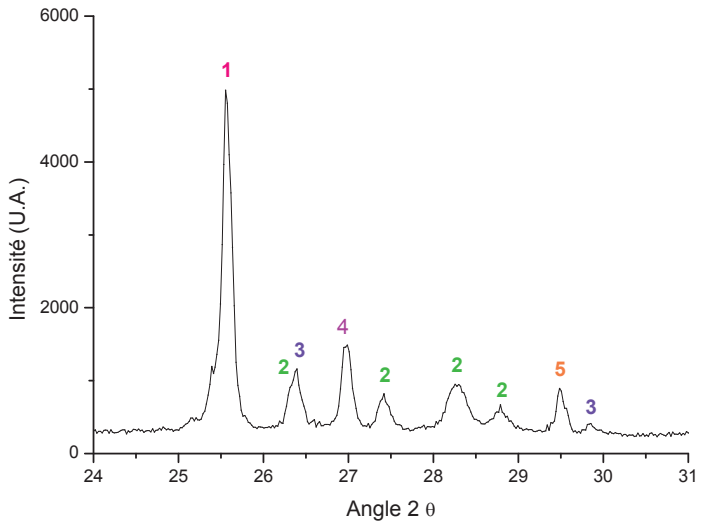


Figure 3.3.- Diffractogramme de rayons X du CsF/α-Al_2O_3 (agrandissement): 1) α-Al_2O_3 2) $CsAlF_4$ 3) $CsHCO_3$ 4) Cs_3AlF_6 5) CsF

La Figure 3.4 présente les résultats de microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 sur le catalyseur CsF/α-Al_2O_3 ; on constate que ce solide présente une chaleur différentielle d'adsorption qui diminue régulièrement avec le recouvrement en CO_2, traduisant une distribution hétérogène des sites basiques. La chaleur différentielle moyenne à mi-recouvrement de l'ordre de 120 $KJ.mol^{-1}$ indique une force basique élevée qui a été attribuée à une bonne dispersion de fluorure sur la surface d'un support alumine. On peut donc s'attendre à d'excellentes performances dans des réactions en utilisant ces catalyseurs basiques d'après des études antérieures décrites par Figueras *et al*. (1).

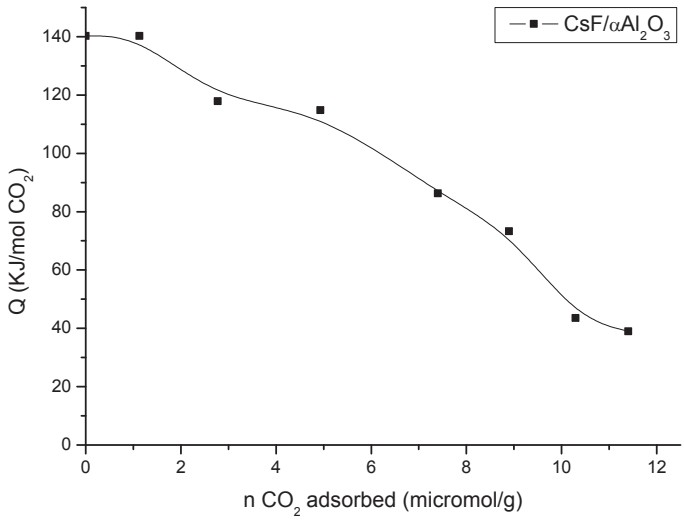


Figure 3.4.- Microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 sur CsF/α-Al_2O_3

3.2.2.- Comportement catalytique du catalyseur CsF/α-Al_2O_3

La réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol produit principalement l'acrylate d'hexyle et de l'éthanol, néanmoins nous avons identifié des produits de réactions secondaires d'addition de Michael. L'une d'elles se produit quand l'hexanol réagit avec la double liaison de l'acrylate d'éthyle ; cette réaction est parallèle à la réaction principale et le produit formé est le 3-hexyloxy propanoate d'éthyle. Deux autres réactions de Michael consécutives peuvent aussi se produire, par addition soit d'hexanol, soit d'éthanol sur la double liaison de l'acrylate d'hexyle, donnant le 3-hexyloxy propanoate d'hexyle et le 3-éthoxy propanoate d'hexyle respectivement (Figure 3.5).

La cinétique de la réaction de transestérification catalysée par des catalyseurs solides basiques a été décrite comme étant compatible avec les mécanismes d'attaque nucléophile d'ions alcoolates (4).

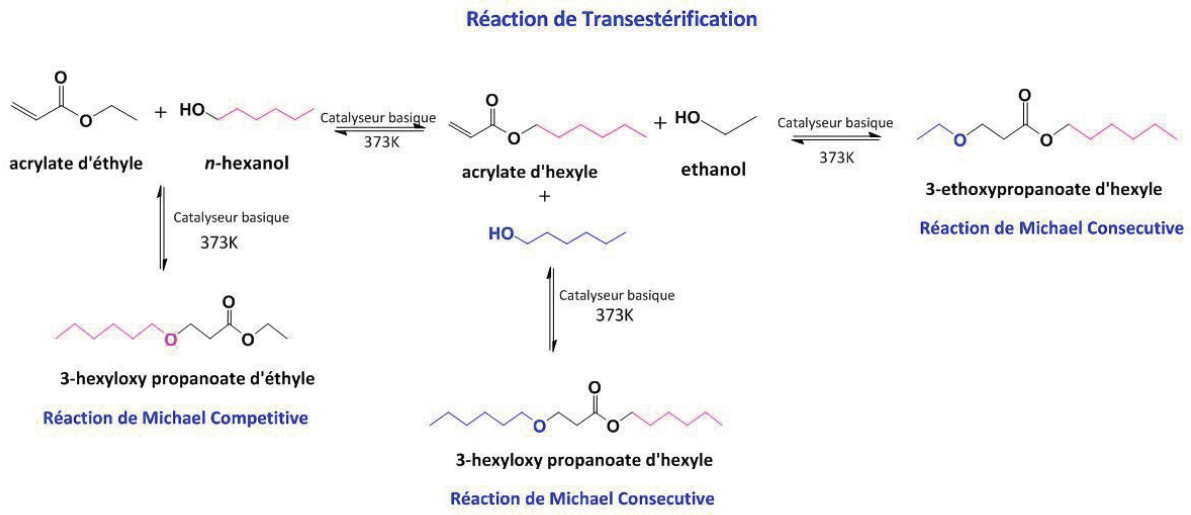
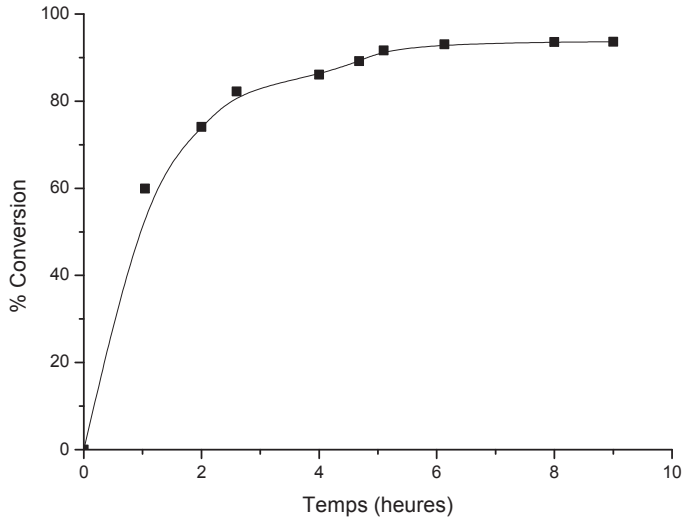
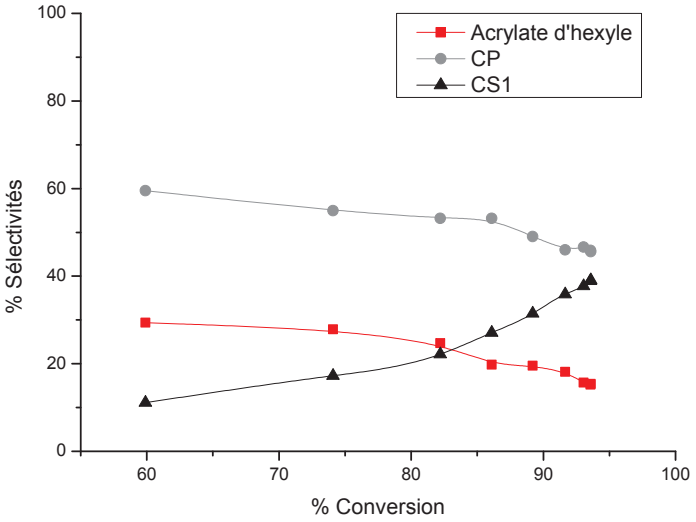


Figure 3.5.- Schéma de la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec *n*-hexanol et les réactions secondaires identifiées.

Dans ces conditions, le catalyseur CsF/α-Al_2O_3 se montre actif mais peu sélectif dans la réaction de transestérification ; nous avons trouvé une excellente conversion, mais une faible sélectivité en acrylate d'hexyle (Figures 3.10 a) et b)), les réactions d'addition étant favorisées à plus hautes conversions.



a)



b)

Figure 3.10.- Réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol, en présence du catalyseur CsF/α-Al_2O_3 a) Courbe cinétique b) Evolution des sélectivités en fonction de la conversion. Conditions : T= 373 K, R(molROH/molacryl.)=4, masse de catalyseur = 0.5 g, solvant = DMF.

Les produit de réactions son notés comme : CP = produit Michael compétitive, CS1 = produit Michael consécutive 1, CS2 = produit Michael consécutive 2.

Effectivement, comme l'ont montré différents travaux publiés, CsF/α-Al_2O_3 est un catalyseur basique qui peut catalyser avec efficacité tant des réactions de Michael que des réactions de transestérification (1-3,5,6). Dans notre étude, l'hypothèse initiale était que ce catalyseur peut être très actif et sélectif pour la transestérification d'acrylates. Nous avons

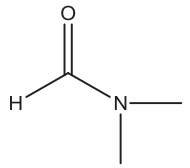
donc évalué l'effet de la variation de différents paramètres de réaction sur le comportement catalytique de CsF/α-Al_2O_3.

3.2.2.1.-Influence du solvant

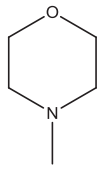
L'influence du solvant n'est pas négligeable dans des réactions organiques, si nous considérons que toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel, c'est-à-dire les réactifs, les produits et aussi les intermédiaires, seront solvatés. La stabilité de ces espèces dans le milieu de réaction aura une influence sur la vitesse ainsi que le mécanisme de réaction.

Les solvants utilisés régulièrement dans des réactions de chimie organique, le sont aussi dans des réactions de catalyse hétérogène, cependant, il faut prendre en compte que le solvant peut interagir avec la surface du catalyseur et la couvrir d'une manière indésirable ou il peut se combiner/modifier un ou plusieurs réactifs (7).

Pour l'évaluation de l'influence du solvant, deux solvants différents ont été choisis: le N,N-Diméthylformamide (DMF) et N-Méthylmorpholine (NMM). Le DMF est un solvant polaire, aprotique, avec un haut point d'ébullition (153°C) et la NMM est un solvant de point d'ébullition plus bas (114 °C) et de caractère basique.



N,N-diméthyleformamide



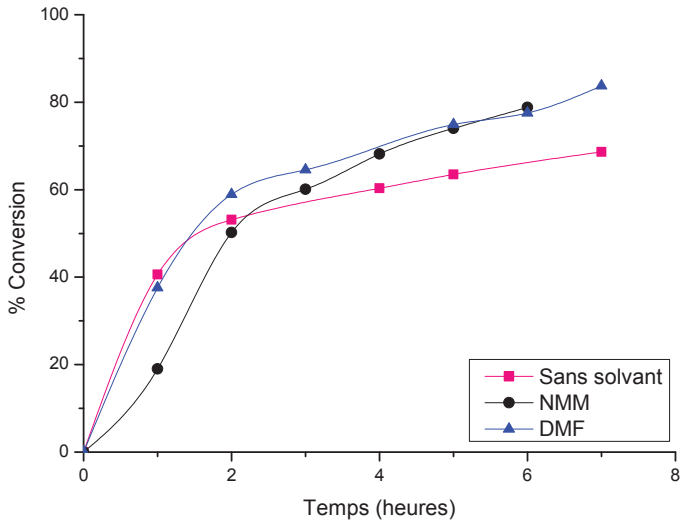
N-méthylmorpholine

Figure 3.11.- Structure chimique des solvants utilisés

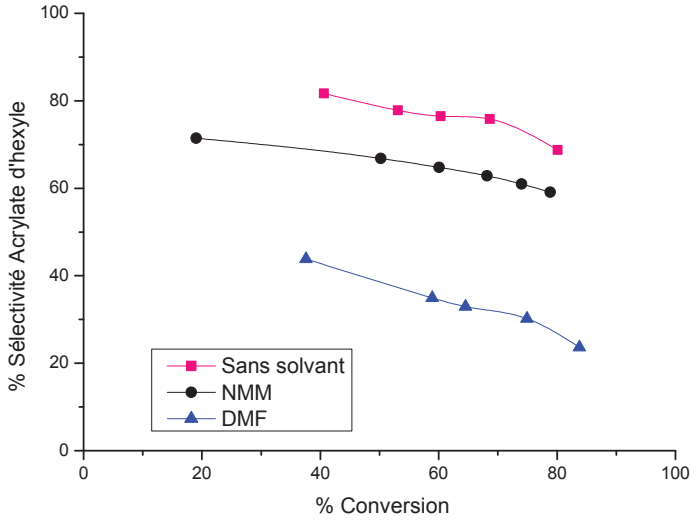
La Figure 3.12 a), montre les résultats obtenus sur l'étude de l'influence du solvant. On observe qu'il n'y a pas de changement significatif de la vitesse initiale de réaction quand la réaction est conduite en présence de la DMF ou en absence de solvant, avec NMM la vitesse est plus faible.

Les courbes de sélectivité en fonction de la conversion (Figure 3.12 b) montrent que la dilution n'a qu'un effet marginal sur la vitesse initiale et induit une plus faible sélectivité

en acrylate d'hexyle, ce qui nous indique que cette réaction peut être réalisée en l'absence de solvant.



a)



b)

Figure 3.12.- Réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol, en présence du catalyseur CsF/α-Al_2O_3. Influence du solvant a) Courbe cinétique b) Evolution des sélectivités en fonction de la conversion. Conditions : T= 353 K, R(mol.ROH/mol.acryl.)=4, masse de catalyseur = 0.5 g.

Comme mentionné ci-dessus, le catalyseur CsF/α-Al_2O_3 montre un comportement excellent tant dans des réactions de transestérification des carbonates que dans des réactions d'addition de Michael (1,2). Dans notre cas, nous nous trouvons dans une situation intéressante, puisque le catalyseur CsF/α-Al_2O_3 peut favorise tant notre réaction cible qui

est la transestérification d'acrylates, aux dépends des réactions secondaires ou d'addition de Michael.

Il apparaît, d'après les résultats obtenus, que l'usage du solvant favorise les réactions de Michael et cela avait déjà été observé en employant KF/α-Al_2O_3 pour des réactions de Michael (6), où l'utilisation de DMF comme solvant cause une augmentation de la vitesse initiale de réaction ainsi que l'obtention d'une conversion finale plus élevée. Il est donc clair que réaliser la réaction en l'absence de solvant permettra de mieux contrôler les réactions secondaires.

Ces résultats sont en accord avec ce qui a été précédement observé par Clark (8) dans son travail avec KF/α-Al_2O_3; il avait déjà mentionné que le comportement catalytique des fluorures dépend beaucoup du solvant. Clark indique qu'en employant un solvant protique comme un alcool ou diol, ces catalyseurs se comportent comme des bases faibles, mais que dans des solvants aprotiques la force basique augmente jusqu'à 10 fois. Ceci nous permet de penser que la réaction de transestérification se produit sur les sites basiques faibles.

Dans la littérature, on trouve aussi des références sur la sensibilité des réactions de Michael à l'égard de la présence de solvants tels l'acetonitrile, le nitrométhane ou le DMF (9). Des études comme celle de Helmchen *et al*. (10), indiquent qu'en réalisant des réactions de Michael en absence de catalyseur, nous pouvons observer un effet du solvant, ces auteurs essaient de comprendre l'effet promoteur de l'acetonitrile et ils découvrent que la méthode utilisée pour la purification de l'acetonitrile est cruciale : s'il est distillé sur hydrure de calcium, la réaction est lente, mais s'il est distillé sur pentoxyde de phosphore, la réaction sera beaucoup plus rapide ; cet effet a été attribué à la présence de traces de phosphore.

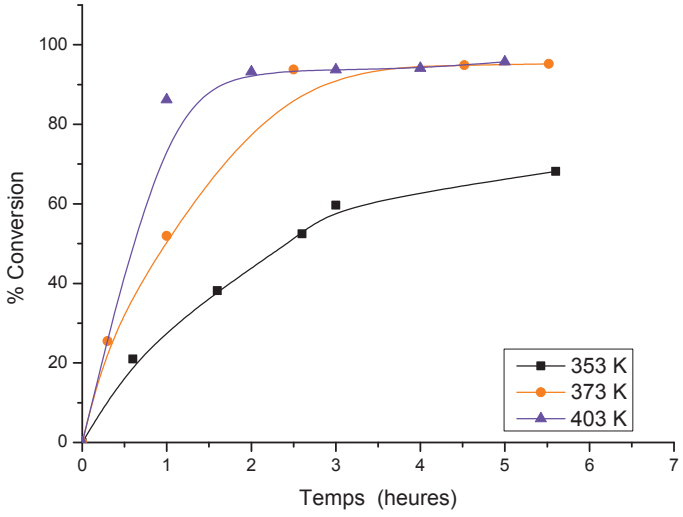
3.2.2.2.- Influence de la Température

En absence de catalyseur, la réaction de transestérification ne se produit pas en dessous de 393 K. Afin de déterminer l'influence de la température sur l'activité du

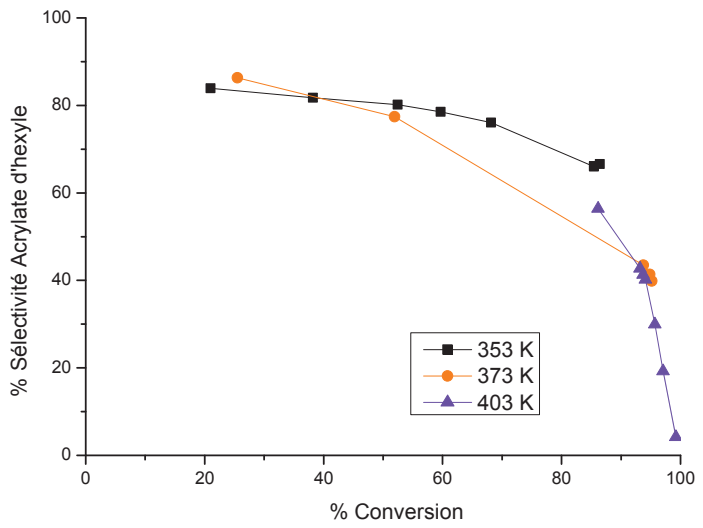
catalyseur $CsF/\alpha Al_2O_3$, les tests ont été effectués à trois températures différentes, 403 K, 373 K et 353 K, en maintenant les autres paramètres constants.

La Figure 3.13 montre les variations de la conversion en fonction du temps pour les différentes températures de réaction employées. On observe que la vitesse de réaction augmente considérablement avec la température. La sélectivité en acrylate d'hexyle dépend de l'avancement de la réaction : à plus hautes conversions les réactions de Michael sont favorisées indépendamment de la température.

Les performances du catalyseur $CsF/\alpha Al_2O_3$ dans des réactions d'addition ont été rapportées. Figueras *et al.* (2) concluent que CsF supporté sur alumine α est une base forte capable de catalyser à une température modérée des réactions d'addition de Michael et la réaction de transestérification de carbonates avec plusieurs alcools et diols.



a)



b)

Figure 3.13.- Réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol, en présence du catalyseur CsF/α-Al_2O_3. Influence de la température a) Courbe cinétique b) Courbes de sélectivités en fonction de la conversion. Conditions : R(mol.OH/mol acryl.)=6, masse de catalyseur= 0.5 g, sans solvant.

Nous avons déterminé l'énergie d'activation de réaction avec les données obtenues à 353, 363 et 373 K ; les résultats sont montres dans la Figure 3.14.

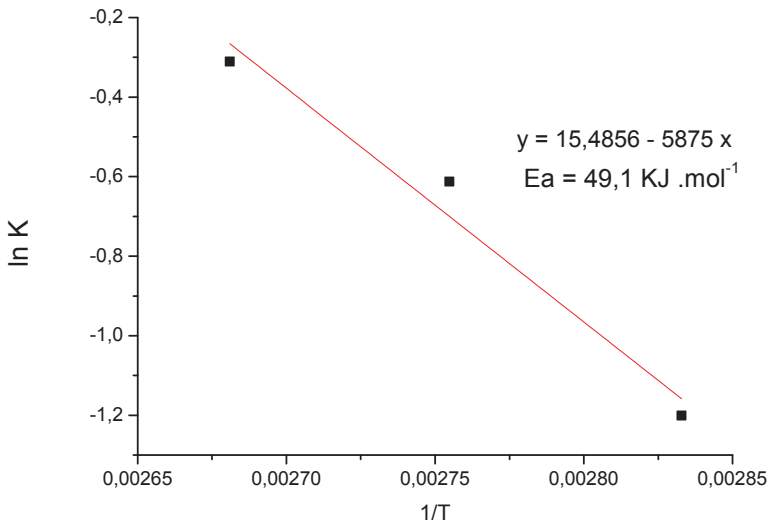


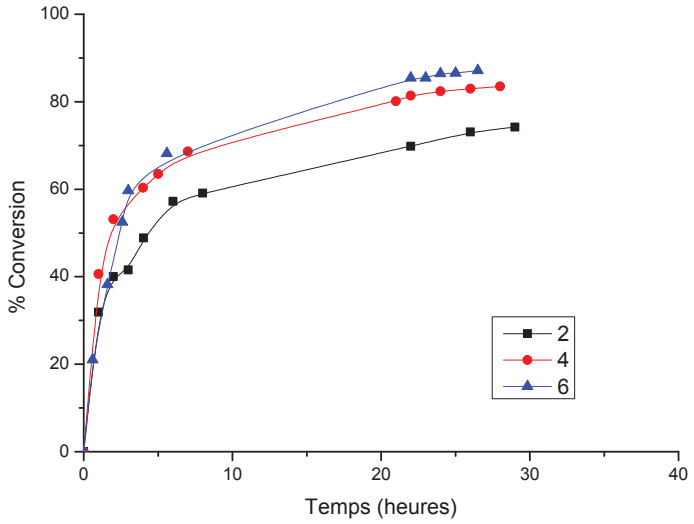
Figure 3.14.- Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle par *n*-hexanol.

Les énergies d'activation apparentes rapportées dans la littérature, sont en général des réactions de transestérification des huiles végétales. Goodwin *et al*. (11) reportent une valeur de 56,8 $KJ.mol^{-1}$ déterminé en utilisant des hydrotalcites pour la transestérification

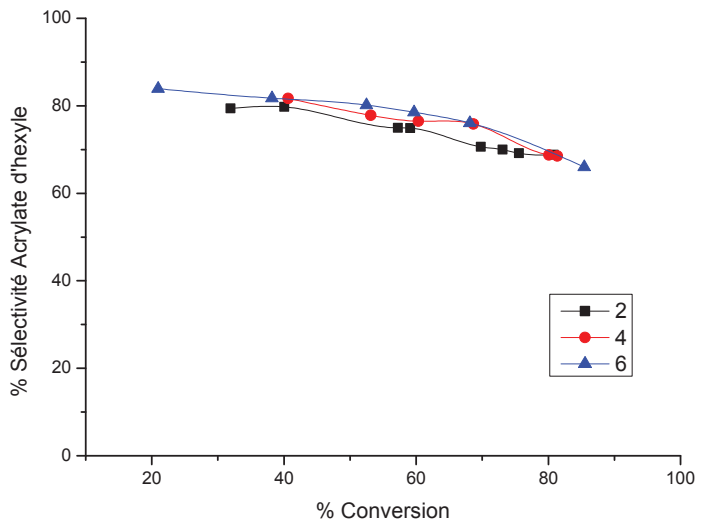
des triglycérides, sans solvant. Wu *et al.* (12) pour la transestérification de l'huile de soja avec isopropanol reportent une valeur d'énergie d'activation de 42 $KJ.mol^{-1}$**.** Chantrasa *et al.* (13) indiquent que les valeurs typiques habituellement rapportées pour l'énergie d'activation de la réaction de transestérification catalysée par des bases homogènes ou hétérogènes sont de l'ordre de 44-162 $KJ.mol^{-1}$.

3.2.2.3.- Influence du rapport molaire Alcool/acrylate

La Figure 3.15 montre les résultats de l'étude de la variation du rapport molaire alcool/acrylate. Nous observons qu'il n'y a pas de changement significatif des vitesses initiales de réaction, ni de la sélectivité en acrylate d'hexyle ; par contre, il peut y avoir une influence sur la conversion atteinte après plus de 20 heures de réaction ou sur l'équilibre de la réaction.



a)



b)

Figure 3.15.- Réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol, en présence du catalyseur CsF/α-Al_2O_3 – Influence du rapport des réactifs n-hexanol/acrylate a) Courbe cinétique b) Courbes de sélectivités en fonction de la conversion. Conditions : T= 353 K, masse de catalyseur = 0.5 g, sans solvant.

L'effet de la variation du rapport molaire a déjà été décrit dans la transestérification d'acrylate de cyclohexyle avec le *n*-butanol en employant un catalyseur acide, une argile type montmorillonite avec traitement acide (l'Engelhard F-24), comme catalyseur (14). Les auteurs ont montré qu'une variation du rapport molaire alcool/acrylate de 2 à 4 permet d'obtenir une petite augmentation de la conversion de 22 % à 26 % ; en ce qui concerne la sélectivité par rapport au cyclohexanol, elle diminue de 94 % 81 %. Les auteurs attribuent cet effet à la réaction entre l'alcool réactif (*n*-butanol) et l'alcool produit (cyclohexanol) formant comme sous-produit le *n*-butyle cyclohexyle éther. L'effet observé dans notre étude sur la conversion due à la variation du rapport molaire est donc semblable à celui décrit pour ce catalyseur acide, cependant, on n'observe pas de réactions entre les alcools.

3.2.3.- Caractérisation physico-chimique du catalyseur KF/αAl_2O_3

Les mesures de surface spécifique du Tableau 3, montrent une légère diminution de la surface de l'alumine après l'interaction avec le KF, en accord avec ce qui a été observé dans le cas du catalyseur CsF/α-Al_2O_3.

Tableau 3.- Surface spécifique BET du support et du catalyseur $KF/\alpha\text{-}Al_2O_3$ prétraités à 373 K.

Echantillon	Surface BET (m^2/g)	K (% m)	F (% m)
$\alpha\text{-}Al_2O_3$	10,5	-	-
$KF/\alpha\text{-}Al_2O_3$	7,8	2,6	1,0

Les Figures 3.16 et 3.17 montrent les diagrammes de DRX de $KF/\alpha\text{-}Al_2O_3$ dans lesquels nous observons la présence de K_3AlF_6, $KHCO_3$ et $\alpha\text{-}Al_2O_3$ (1,6).

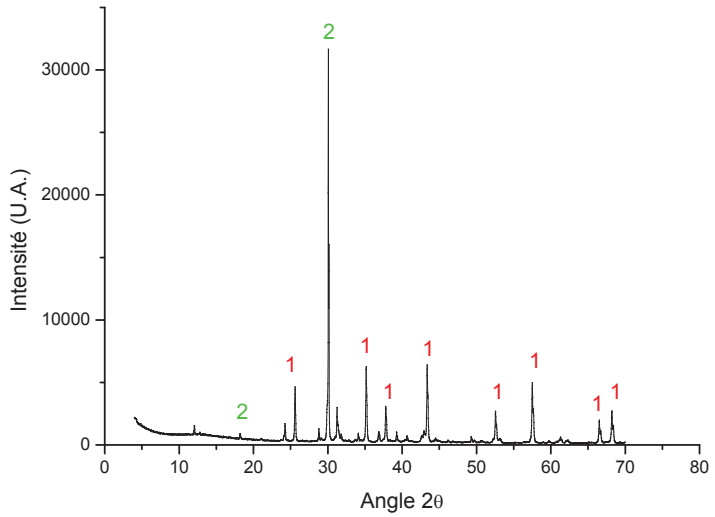


Figure 3.16.- Diffraction des rayons X de $KF/\alpha\text{-}Al_2O_3$: 1) $\alpha\text{-}Al_2O_3$ 2) K_3AlF_6

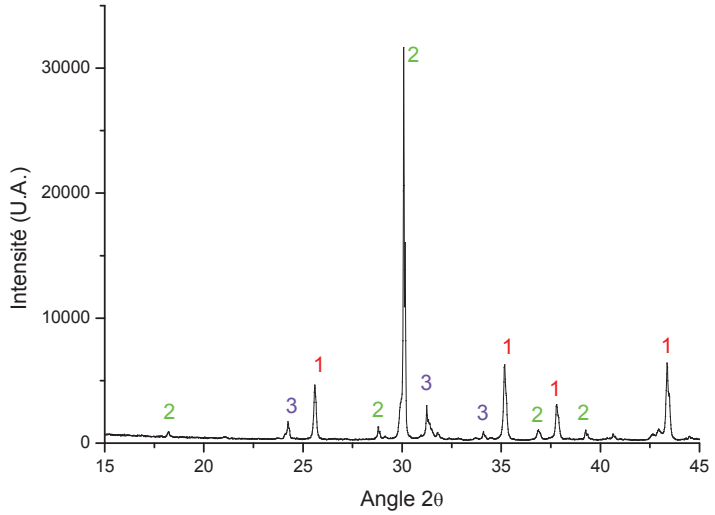


Figure 3.17.- Diffraction des rayons X du $KF/\alpha\text{-}Al_2O_3$ (détail) : 1) $\alpha\text{-}Al_2O_3$ (corindon), 2) K_3AlF_6 3) $K(HCO_3)$

Par ailleurs, il a été décrit (6) que les conditions de prétraitement sont d'une importance critique dans les propriétés finales de ce catalyseur, pouvant conduire à une base faible et modérée dans certains cas ou à une base forte ou super base dans d'autres conditions. Finalement, il a été montré qu'après simple séchage à 393 K, KF/α-Al_2O_3 à une activité catalytique comparable à celle obtenue après une activation à températures plus élevées dans la réaction de Michael de condensation de 2-cyclohexen-1-one avec des nitroalcanes (6). Pour cette raison, nous décidons d'évaluer ce catalyseur suite à un séchage à 373 K.

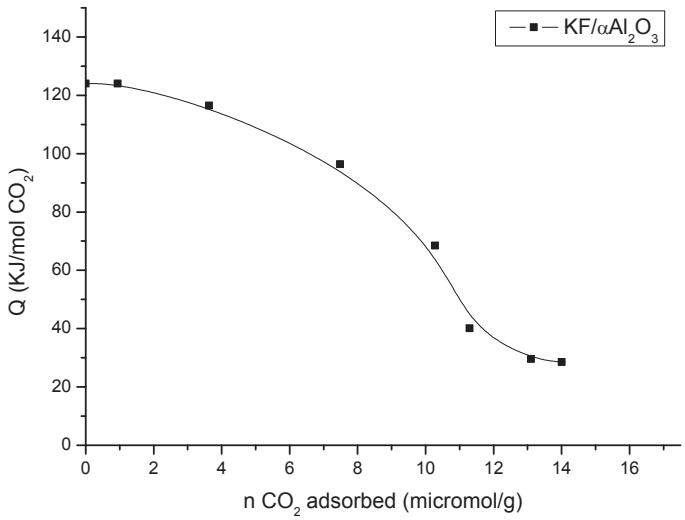


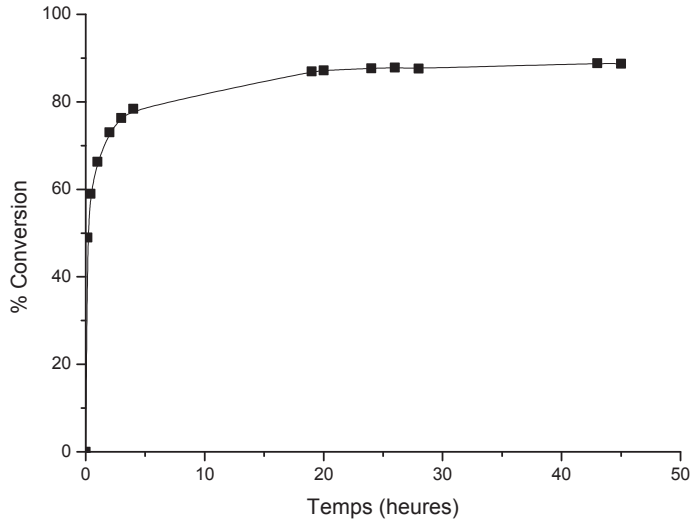
Figure 3.18.- Microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 à 303 K sur KF/α-Al_2O_3

La détermination des propriétés basiques par microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 (Figure 3.18) montre une force basique caractérisée par une chaleur différentielle d'adsorption de CO_2 de 110 KJ.mol^{-1}*, valeur plus faible que celle obtenue avec le CsF/α-Al_2O_3 (120 KJ/mol)* ; cependant, le nombre des sites basiques est similaire dans les deux catalyseurs. (* *valeur moyenne de la chaleur différentielle d'adsorption à mi-recouvrement*).

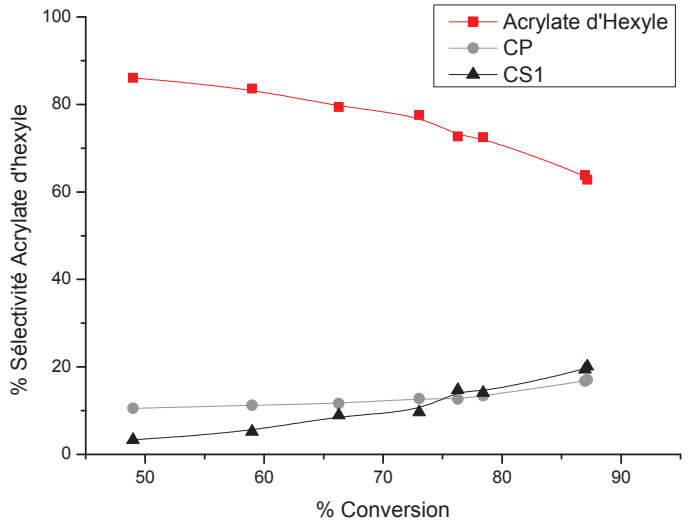
3.2.4.- Comportement catalytique du catalyseur KF/αAl_2O_3

L'évaluation catalytique montre que dans des conditions standard le catalyseur KF/α-Al_2O_3 est très actif. A priori on peut établir une corrélation entre la force basique et la sélectivité de ces deux catalyseurs (CsF/α-Al_2O_3 et KF/α-Al_2O_3) pour la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol. Par rapport à CsF/α-Al_2O_3, KF/α-

Al_2O_3 donne une meilleure sélectivité en acrylate d'hexyle mais celle ci diminue rapidement avec la conversion.



a)



b)

Figure 3.19.- Réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol, en présence du catalyseur KF/α-Al_2O_3 a) Courbe cinétique b) Courbes de sélectivités en fonction de la conversion de. Conditions : T= 353 K, R(molOH/molacryl.)=2, masse de catalyseur = 0.5 g, sans solvant.

La distribution des sites basiques dans KF/α-Al_2O_3 est très proche de celle de CsF/α-Al_2O_3 avec une moindre force basique (Tableau 6). Si nous comparons son comportement dans la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol nous voyons que les résultats obtenus dans les mêmes conditions de réaction, sont aussi assez similaires (Tableau 4).

Les propriétés basiques de CsF/α-Al_2O_3 et KF/α-Al_2O_3 ont été comparées dans la réaction de synthèse de carbonates organiques pour la réaction de condensation de carbonates organiques avec des alcools et les deux catalyseurs se sont révélés actifs, atteignant une conversion totale, en 45 minutes et 5 heures respectivement, fait que les auteurs attribuent à la plus grande basicité de CsF/α-Al_2O_3 (1). Cependant, nos résultats montrent un effet opposé par rapport à la durée de la réaction; CsF/α-Al_2O_3 donne 49 % de conversion en 4 heures alors que 15 minutes suffisent avec KF/α-Al_2O_3. (Tableau 4), ce qui suggère que la réaction de transestérification des acrylates serait favorisée par des sites basiques moins forts.

Tableau 4.- Comparaison des comportements catalytiques de KF/α-Al_2O_3 et CsF/α-Al_2O_3 dans la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le n-hexanol, Conditions : T= 353 K, masse de catalyseur = 0. 5 g, R (OH/acryl) = 2, sans solvant.

Catalyseur	Temps (h)	Conversion (%)*	Sélectivité (mol%)				TOF (s^{-1})
			Acrylate d'Hexyle	CP	CS2	CS1	
KF/α-Al_2O_3	0,25	49	86	11	0	3	2,7
CsF/α-Al_2O_3	4,0	49	80	15	0	5	1,6

*Conversion Acrylate d'Éthyle

3.3.- Catalyseur Oxyde MgLaO

3.3.1.- Caractérisation physico-chimique du catalyseur MgLaO

L'analyse de la surface BET du catalyseur MgLaO a montré qu'il possède une surface de 28 $m^2.g^{-1}$. La diffraction de rayons X (Figure 3.20) confirme la présence de La_2O_3, MgO et $La_2O_2CO_3$.

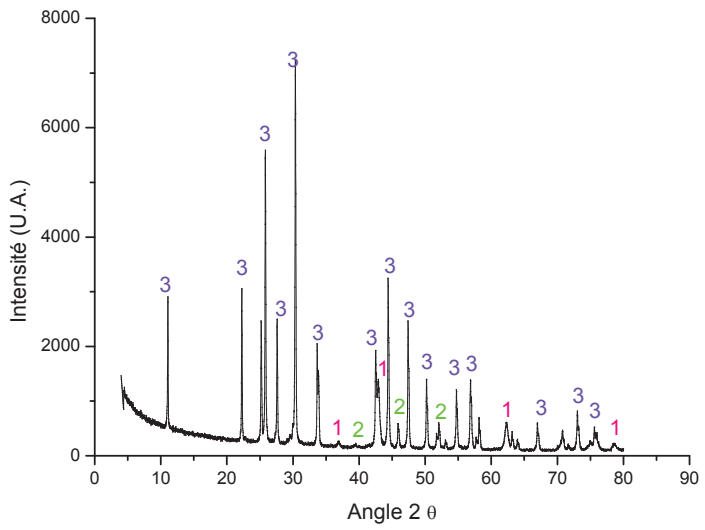


Figure 3.20.- Diffraction des rayons X de MgLaO 1) MgO 2) La_2O_3 3) $La_2O_2CO_3$

Le solide MgLaO a été décrit comme une base forte qui a montré une activité catalytique élevée dans des réactions de transestérification des huiles végétales avec le méthanol (12). Dans la Figure 3.21 l'enthalpie d'adsorption de CO_2 mesurée par microcalorimétrie montre que MgLaO possède une chaleur d'adsorption de >140 KJ. mol^{-1}, plus grande que celle de $CsF/\alpha Al_2O_3$ et un plus grand nombre de sites basiques.

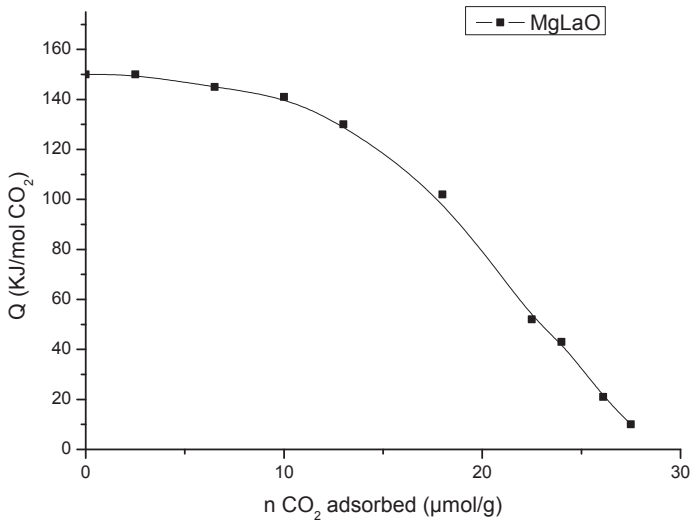
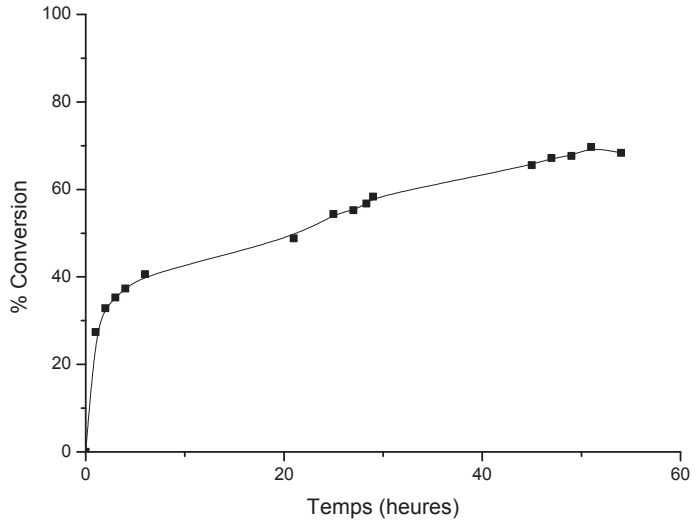


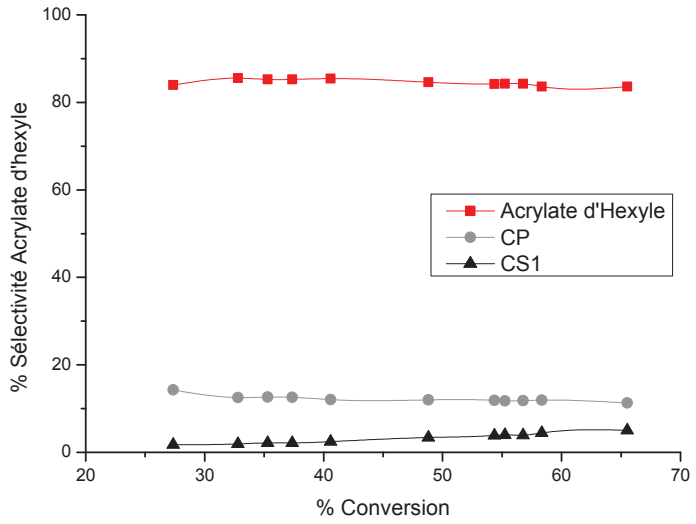
Figure 3.21.- Microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 à 303 K sur MgLaO (prétraitement 723 K, 2h)

3.3.2.- Comportement catalytique du catalyseur MgLaO

MgLaO a aussi été identifié comme actif pour des réactions d'addition de Michael (16,17). Dans notre étude nous avons trouvé une plus grande sélectivité pour les produits d'addition que pour la transestérification quand la réaction de l'éthyle acrylate avec le *n*-hexanol est réalisée en présence de DMF comme solvant. Un comportement similaire est observé avec CsF/α-Al_2O_3.



a)



b)

Figure 3.22.- Réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol, en présence du catalyseur MgLaO a) Courbe cinétique b) Courbes de sélectivités en fonction de la conversion. Conditions : T= 353 K, R(molOH/molacryl.)=2, masse de catalyseur = 0.5 g, sans solvant.

Les résultats relatifs à ce catalyseur sont comparés à ceux des fluorures supportés dans le Table 5.

Tableau 5.- Comparaison des comportements catalytiques de KF/α-Al_2O_3, CsF/α-Al_2O_3 et MgLaO, dans la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol, Conditions : T= 353 K, masse de catalyseur = 0.5 g, R (molOH/molacryl.)=2, sans solvant

Catalyseur	Temps (h)	Conversion (%)*	Sélectivité (%)				TOF (s^{-1})
			Acrylate d'Hexyle	CP	CS2	CS1	
KF/α-Al_2O_3	0,25	49	86	11	0	3	2,7
CsF/α-Al_2O_3	4,0	49	80	15	0	5	1,6
MgLaO	21,0	49	85	12	0	3	0,6

*Conversion Acrylate d'Éthyle

Comme nous pouvons observer, la distribution de produits obtenue à 49 % de conversion est très voisine pour ces trois catalyseurs ; par contre la différence dans le temps de réaction permettant d'atteindre ce taux de conversion est notable. Dans la réaction de condensation d'un alcool avec le diéthylcarbonate, les catalyseurs KF/α-Al_2O_3 et MgLaO ont été testés, et donnent tous deux un rendement de 100%, après 3,5 et 5 heures respectivement (18) montrant une corrélation directe entre la vitesse de réaction et la force basique des catalyseurs.

Dans la Tableau 6 les caractéristiques basiques de ces trois catalyseurs sont comparées. Nous pouvons observer 1) que MgLaO possède le plus grand nombre de sites basiques ainsi que la plus grande force, 2) CsF/α-Al_2O_3 et KF/α-Al_2O_3 possèdent un nombre égal de sites basiques mais que KF/α-Al_2O_3 a une force légèrement plus faible.

Pour faire une meilleure analyse du comportement catalytique des solides basiques, nous déterminons le TOF (turn over frequency) qui est défini comme la vitesse de transformation d'acrylate d'éthyle par nombre de sites basiques et nous constatons ainsi que le catalyseur KF/α-Al_2O_3 qui présente le TOF le plus élevé est le plus actif. Cela nous permet de conclure que la réaction de transestérification se produit dans les sites basiques les moins forts.

Tableau 6.- Propriétés basiques des catalyseurs CsF/α-Al_2O_3, KF/α-Al_2O_3 et MgLaO

Catalyseur	Q diff* (KJ/mol)	Nombre de sites µmol.g-1 (Qdiff > 80 kJ/mol)	Nombre de sites µmol.g-1 (Qdiff >120 kJ/mol)
CsF/α-Al_2O_3	120	9	3
KF/α-Al_2O_3	110	10	3
MgLaO	140	20	15

** valeur moyenne de la chaleur différentielle d'adsorption à mi-recouvrement*

3.4.- Catalyseurs $LiNO_3$, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ supportés sur γ-Al_2O_3

3.4.1.- Caractérisation physico-chimique des catalyseurs $LiNO_3$, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ supportés sur γ-Al_2O_3

La procédure d'obtention des catalyseurs $LiNO_3$, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ supportés sur γ-Al_2O_3 provoque une diminution de surface BET de l'alumine. Cette diminution est attribuée à l'acidité de l'alumine « γ »; l'attaque basique du réseau provoque une restructuration de la surface, reflétée dans l'aire superficielle (Tableau 7).

Tableau 7.- Surface spécifique BET du support et des catalyseurs $LiNO_3$, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ supportés sur γ-Al_2O_3 prétraités à 723 K.

Echantillon	Surface BET (m^2/g)	% poid Métal	mmol métal/g alumine
γ-Al_2O_3	400		
$LiNO_3$/γ-Al_2O_3	68	3,6	5,2
$NaNO_3$/γ-Al_2O_3	45	10,6	4,6
$Ca(NO_3)_2$/ γ-Al_2O_3	40	16,4	4,1

Les Figures 3.23 et 3.24 montrent les résultats de diffraction de rayons X des catalyseurs à base de métaux alcalino-terreux dispersés sur γ-Al_2O_3.

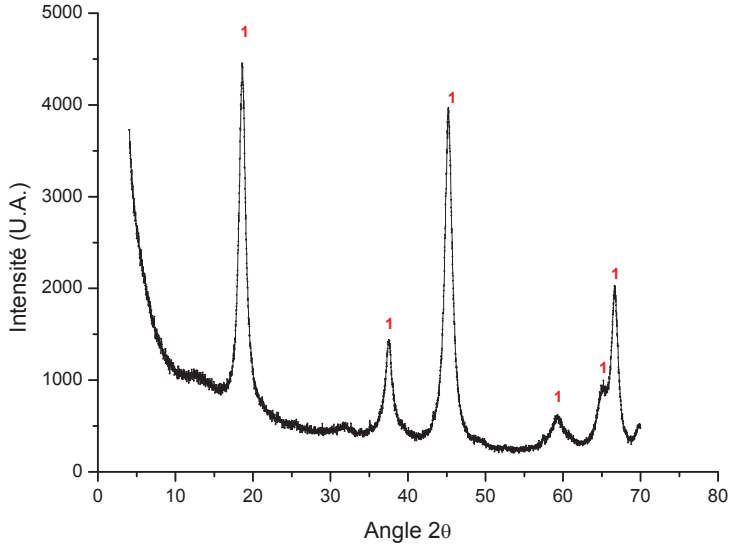


Figure 3.23.- Diffraction des rayons X de $LiNO_3/\gamma$-Al_2O_3, 1) $LiAlO_2$

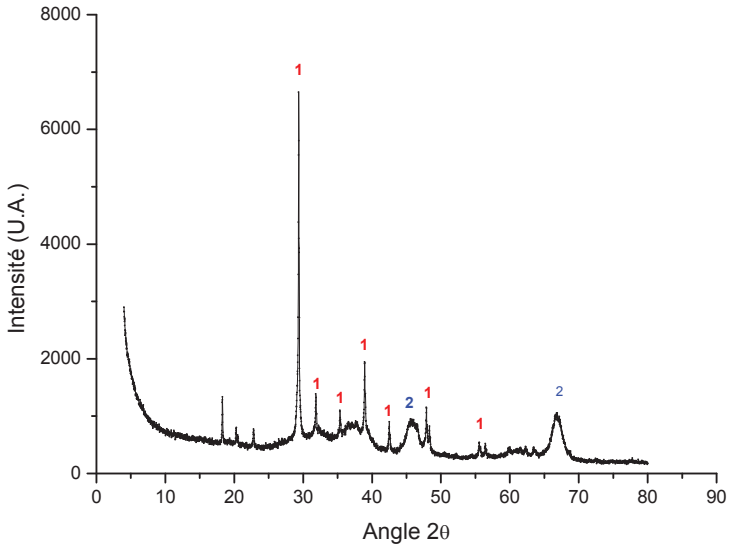


Figure 3.24.- Diffraction des rayons X de $NaNO_3/\gamma$-Al_2O_3, 1) $Na_{14}Al_4O_{13}$ 2) γ-Al_2O_3

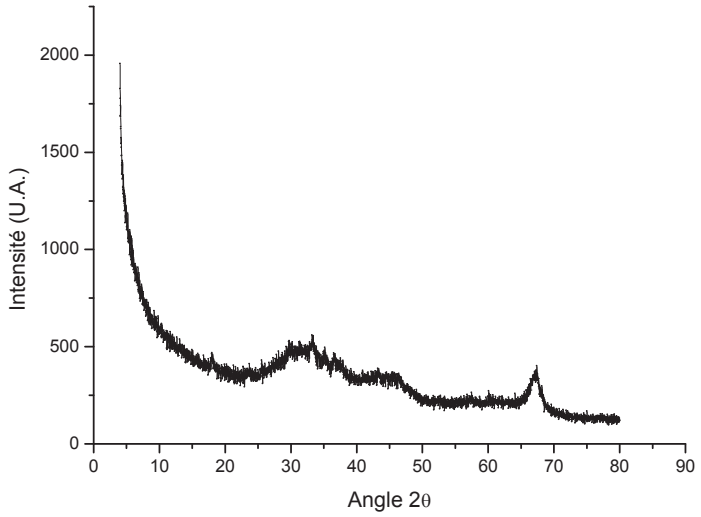


Figure 3.25.- Diffraction des rayons X du $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$,

Les résultats de DRX montrent que $\gamma\text{-}Al_2O_3$ réagit avec le sel précurseur avec formation d'aluminates (Figures 3.23, 3.24 et 3.25). Le diagramme de DRX du catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ montre la formation d'aluminates amorphes, alors que le système $LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ est cristallisé.

Le microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 de ces catalyseurs (Figure 3.26), montre que les trois solides possèdent des différences dans la force et le nombre de sites basiques ce qui nous permettra d'étudier une éventuelle corrélation entre les propriétés basiques et la réaction d'intérêt de ce travail.

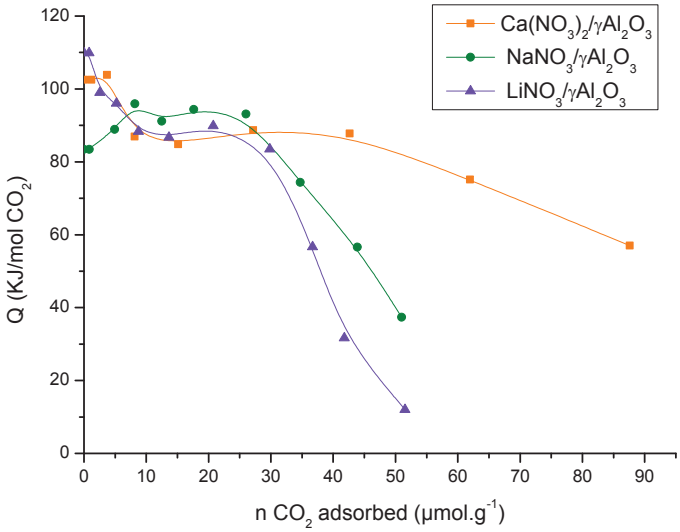
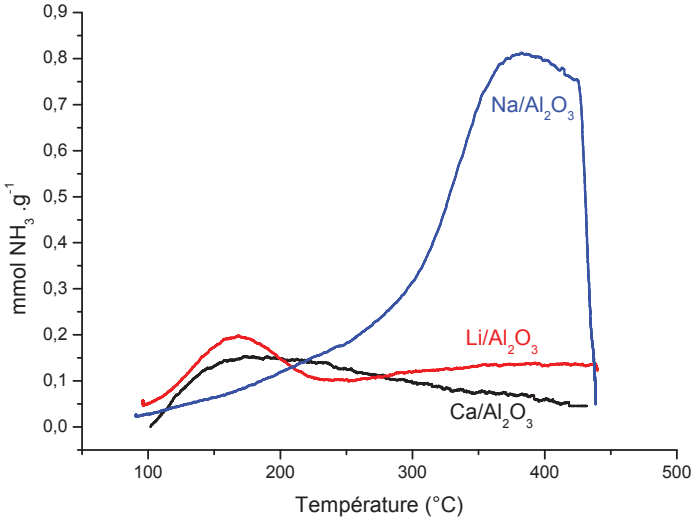


Figure 3.26.- Microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 sur $LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ et $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (prétraitement 723 K, 2 h)

Les catalyseurs $LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ et $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ ont été aussi caractérisés par désorption d'ammoniac en température programmée (TPD-NH_3), puisqu'ils ont comme support l'alumine γ qui possède un caractère acide; nous considérons important de déterminer l'acidité résiduelle. Les résultats sont montrés dans la Figure 3.27.



3.27.- TPD-NH_3 des catalyseurs $LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ et $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Nous déterminons l'acidité totale exprimée en mmol NH_3 adsorbé. g^{-1} et l'estimation de la force des sites acides a été réalisée selon l'interprétation de Yadav *et al*. (19) : les signaux de désorption d'ammoniac au-dessous de 100 °C correspondent aux sites acides faibles, entre 100-200 °C comme sites acides de force moyenne ; ceux qui désorbent entre 200-400°C sont considérés comme forts et ceux désorbés à des températures >400 °C comme très forts (Tableau 8).

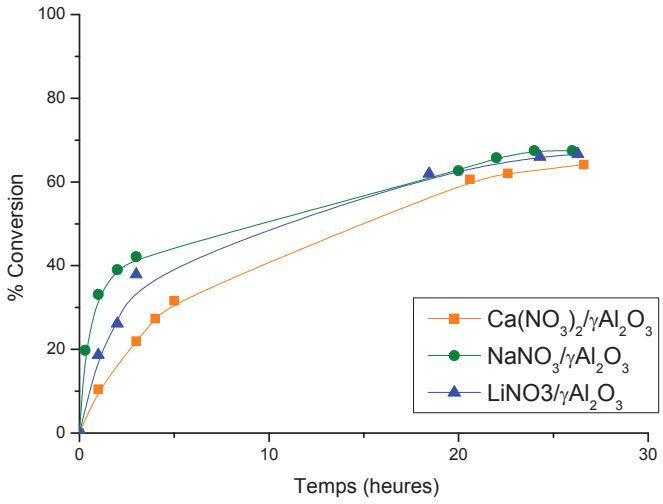
Tableau 8.- Caractéristiques acides des catalyseurs $LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ et $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Catalyseurs	Température Pic de désorption (°C)	Force acide	Acidité totale mmol $NH_3.g^{-1}$
$LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$	170	moyenne	0,24
$Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$	185	moyenne	0,58
$NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$	390	forte	1,03

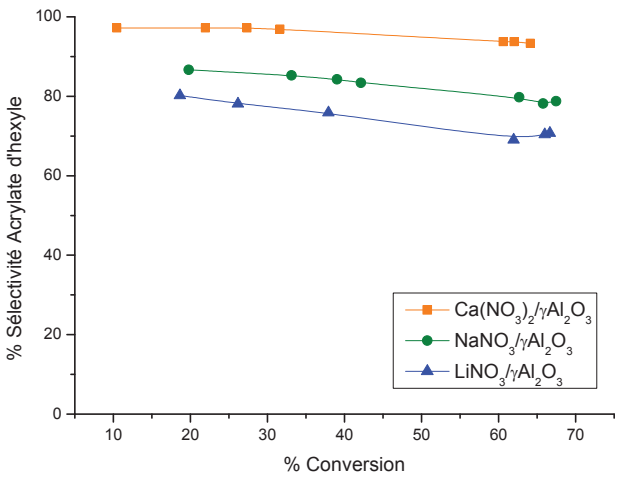
Les catalyseurs $LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ et $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ montrent pics de désorption à 170 et 185 °C respectivement, ils possèdent sites acides de force moyenne. Le catalyseur $NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ montre un plus grand pic de désorption de NH_3 à 390 °C, indiquant qu'il possède de sites acides forts. Le nombre total des sites acides suit l'ordre: $NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ > $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ > $LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

3.4.2.- Comportement catalytique des catalyseurs, $LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ et $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$

La Figure 3.28 a), permet de comparer les activités de cette famille de catalyseurs. Après 25 heures de réaction tous les catalyseurs atteignent une conversion semblable et proche de 70 % ; les vitesses initiales de réaction donnent l'ordre suivant: Na>Li>Ca. En ce qui concerne la sélectivité, nous observons dans la Figure 3.28 b) que tous les catalyseurs montrent une grande sélectivité en acrylate d'hexyle, $Ca(NO_3)_2/Al_2O_3$ montrant la plus grande sélectivité quel que soit le niveau de conversions .



a)



b)

Figure 3.28.- Réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol a) Courbe cinétique b) Courbes de sélectivités en fonction de la conversion. Conditions : T= 353 K, R(molOH/molacryl.)=2, masse de catalyseur = 0.5 g, sans solvant.

Le Tableau 9 montre les résultats obtenus dans la réaction, pour atteindre une conversion de l'ordre de 35%. Nous pouvons observer que le catalyseur au Ca présente la plus haute sélectivité en acrylate d'hexyle (97%) et le TOF le plus bas (0,1 s^{-1}).

Tableau 9.- Comparaison des comportements catalytiques de $LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ et $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$, dans la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol, Conditions : T= 353 K, masse de catalyseur = 0.5 g, R (OH/acryl.)=2, sans solvant.

Catalyseur	Temps (h)	Conversion (%)*	Sélectivité (mol%)				TOF (s^{-1})
			Acrylate d'Hexyle	CP	CS2	CS1	
$Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$	5	32	97	3	0	0	0,1
$LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$	3	38	76	20	0	4	0,2
$NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$	1	33	85	12	0	2	0,4

*Conversion Acrylate d'Éthyle

Les propriétés basiques de ces catalyseurs sont montrées dans le Tableau 10. En considérant le nombre total de sites basiques (Qdiff > 80 kJ.mol^{-1}) le catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ possède le plus grand nombre de sites basiques avec une force intermédiaire.

En accord avec les résultats catalytiques des catalyseurs $CsF/\alpha\text{-}Al_2O_3$, $KF/\alpha\text{-}Al_2O_3$ et MgLaO, la force basique la plus faible, conduit à la plus grande vitesse initiale.

Tableau 10.- Propriétés basiques des catalyseurs $Ca(NO_3)_2/\ \gamma\text{-}Al_2O_3$, $NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ et $LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Catalyseur	Q diff* ($KJ.mol^{-1}$)	Nombre de sites $\mu mol.g^{-1}$ (Qdiff > 80 $kJ.mol^{-1}$)
$LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$	97	32
$Ca(NO_3)_2/\ \gamma\text{-}Al_2O_3$	95	57
$NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$	90	34

** valeur moyenne de la chaleur différentielle d'adsorption à mi-recouvrement*

La compréhension de la formation et du comportement des sites actifs dans les solides basiques, peut être basée sur le modèle de Coluccia *et al*. (20), relatif à MgO. Ce modèle relie les différents nombres de coordination de l'oxygène ($O^{2-}_{(3c)}$, $O^{2-}_{(4c)}$ y $O^{2-}_{(5c)}$) à la force des sites basiques. Corma *et al*. (21) indiquent que dans les oxydes de métaux alcalins, les sites basiques ou les sites actifs, seront ceux qui sont capables de réaliser l'abstraction d'un proton de la molécule réactive. Nous pouvons donc identifier les sites basiques à la paire $O^{-2}M^{2+}$ et aux groupes ^{-}OH ; le cation métallique adjacent a alors une fonction de stabilisation de l'anion intermédiaire résultant de l'attaque basique du réactif.

A la surface des oxydes de métaux alcalins existent donc des sites basiques de nature et de forces basiques différentes, ce qui explique l'hétérogénéité observée dans les distributions des forces basiques et les différences à l'égard de la catalyse. Corma *et al*. (21) assurent que si des réactions sont concurrentes, elles requièrent des sites basiques de forces différentes, ce qui explique que deux échantillons de MgO avec différentes populations de sites $O^{2-}_{(3c)}$ $O^{2-}_{(4c)}$ y $O^{2-}_{(5c)}$ puissent avoir des sélectivités différentes. Il est devenu évident que la population de sites basiques et par conséquent l'activité et la sélectivité du catalyseur peuvent aussi être changées en contrôlant la taille et la forme des cristaux de MgO selon la procédure de préparation. La morphologie des cristaux contrôle le nombre relatif d'atomes trouvés sur les arêtes, coins, terrasses ou faces planes, correspondant alors à des sites de coordination de charge différente.

Il semblerait que l'utilisation des trois métaux ici employés pour l'obtention des catalyseurs basiques n'avait pas d'influence très marquée sur la force et le nombre de sites basiques du catalyseur obtenu, cependant la caractérisation par microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 et le comportement dans la réaction, nous indiquent qu'il y a une influence et que ces catalyseurs possèdent une hétérogénéité de sites basiques différents certains étant plus sélectifs pour la réaction de transestérification. Cet effet pourrait être relié à l'effet stabilisateur du cation métallique, qui jouerait un rôle important, en étant clairement plus efficace dans le cas du cation de plus grande taille.

Baba *et al.* (22) ont fait une comparaison de l'activité catalytique de métaux alcalins supportés sur alumine dans la réaction de transestérification d'éthyle butyrate avec le méthanol, et comparé les résultats de cette réaction, avec ceux obtenus sur les même solides pour la réaction d'isomérisation de la double liaison du 2,3-diméthyle-1-butène, qui a été employée pour estimer la force basique des catalyseurs. Ils ne trouvent pas de corrélation entre les résultats obtenus pour les deux réactions et suggèrent que la force basique du catalyseur n'est pas toujours importante dans la transestérification. En faisant référence à ce que l'abstraction du proton de l'alcool est l'étape déterminante de la réaction, ils concluent que les catalyseurs basiques activent aussi les groupes carbonyles dans des composés carbonyliques, comme le benzaldéhyde, sans abstraction du proton.

Dans une tentative de rationaliser notre compréhension des phénomènes réactionnels qui ont lieu en présence des catalyseurs étudiés, nous commençons par considérer que sur les sites basiques, se produit, l'abstraction du proton de l'alcool en générant initialement l'alcoolate $R\text{-}O^-$. L'alcoolate peut attaquer l'ester (réaction de transestérification), qui est activé par les sites acides, ce qui nous donne une plus grande probabilité de transestérification. Cependant, dans la littérature on trouve que la transestérification est beaucoup plus lente en catalyse acide que basique dans le cas des huiles végétales (12,22,24) lorsque l'alcool impliqué est le méthanol (23). L'alcoolate peut également attaquer la double liaison du groupe vinylique de l'acrylate (réaction de Michael), qui est également devenu sensible à l'attaque due à l'influence des sites acides présents sur la surface. En ce point, il semble que les facteurs électroniques favorisent l'une ou l'autre des réactions, la taille et la charge du cation métallique seraient les facteurs importants à considérer.

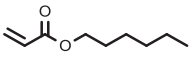
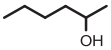
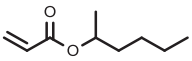
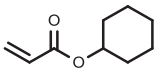
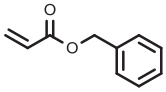
Les résultats montrent que le Ca^{2+} favorise la réaction de l'alcoolate avec le carbonyle de l'acrylate d'éthyle, en donnant une sélectivité élevée en acrylate d'hexyle, ce qui permet de déduire que la taille et la charge du cation jouent un rôle important ; nous pouvons établir une relation entre l'ordre de taille et charge suivant : $Ca^{2+} \geq Na^{+} > Li^{+}$ qui correspond à l'ordre de sélectivité dans la réaction transestérification $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3 > NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3 > LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

3.5.-Influence de la nature de l'alcool

Cette étude à été réalisée en utilisant le catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$, sans solvant, la température de la réaction est fixée 373 K, le rapport molaire alcool/acrylate = 1. Les résultats montrés dans le Tableau 11 sont obtenus après une heure de réaction.

Nous avons utilisé différents alcools tels que *n*-hexanol, 2-hexanol, alcool t-butylique, cyclohexanol et l'alcool benzylique. Nous observons que la plus grande réactivité est obtenue avec le *n*-hexanol et l'alcool benzylique, lesquels sont des alcools primaires et plus acides, pour lesquels la formation de l'alcoolate est favorisée. Le cyclohexanol, le 2-hexanol et l'alcool *t*-butylique réagissent difficilement avec l'acrylate ou ne réagissent pas pour les deux derniers, ils sont moins acides mais aussi ils présentent un plus grand encombrement stérique.

Tableau 11.- Influence de la nature de l'alcool sur la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle, en présence du catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$. **<u>Conditions</u>:** T=373 K, ROH/ACRYL. = 1, masse de catalyseur = 0,5 g, durée de réaction : 1h.

Alcool	Conversion (%)	Sélectivité (%)	Produit
	66	91	
	2	100	
	-	-	-
	11	91	
	60	84	

3.6.- CONCLUSIONS CHAPITRE III

Les catalyseurs basiques mis en oeuvre dans la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle se sont révélés actifs et ont tous fourni des sélectivités acceptables.

Etant donné que les réactions secondaires observées sont des réactions d'addition de Michael, aussi catalysées par les bases, entre les alcools et les acrylates (réactifs ou produits) présents dans le mélange réactionnel, les conditions de réaction ont été optimisées pour rechercher celles qui favorisent la transestérification.

Les résultats préliminaires obtenus avec le catalyseur CsF/α-Al_2O_3 montrent que la réaction de transestérification peut être réalisée sans solvant, avec un rapport molaire alcool/acrylate de 2 :1, à une température modérée de 353 K.

La comparaison des propriétés catalytiques des catalyseurs CsF/α-Al_2O_3, KF/α-Al_2O_3 et MgLaO, ainsi que l'analyse de leurs propriétés basiques mettent en évidence que CsF/α-Al_2O_3 et MgLaO, avec des propriétés basiques voisines, montrent des comportements catalytiques comparables, ce qui suggère une corrélation entre propriétés basiques et catalytiques, cependant cette relation ne s'applique plus si KF/α-Al_2O_3 est inclus dans la comparaison. En effet, ces trois solides atteignent la même conversion et la même distribution des produits, mais dans des temps très différents, temps qui n'est pas lié au nombre ou à la force des sites basiques.

Il a été observé de plus que CsF/α-Al_2O_3 et MgLaO favorisent les réactions de Michael quand la réaction est réalisée avec le DMF comme solvant, alors que la transestérification est favorisée en absence de solvant.

Les métaux alcalins ou alcalino-terreux supportés sur alumine ($LiNO_3$/γ-Al_2O_3, $NaNO_3$/γ-Al_2O_3 et $Ca(NO_3)_2$/γ-Al_2O_3) présentent des forces basiques plus faibles que ceux de la série précédente. Les résultats des tests réactionnels sont en accord avec ceux de CsF/α-Al_2O_3, KF/α-Al_2O_3 et MgLaO: le catalyseur le plus actif est celui qui présente la force basique la plus faible. Il faut cependant noter que le catalyseur $Ca(NO_3)_2$/γ-Al_2O_3 qui possède le plus grand nombre de sites basiques et la distribution des forces basiques la plus homogène

garde une sélectivité de 90% en acrylate d'hexyle à 60% de conversion, atteint après 26h de réaction.

Nous avons surtout observé une relation entre la taille et la charge du cation dans les catalyseurs à base métaux alcalin et alcalino-terreux dispersés sur alumine et la sélectivité dans la réaction de transestérification, dans laquelle l'ordre de taille et charge $Ca^{2+} \geq Na^{+} > Li^{+}$ correspond à l'ordre des sélectivités dans l'acrylate d'hexyle $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3 > NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3 > LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

3.7.- BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III

1 B. Veldurthy, J-M. Clacens, F. Figueras, *J. Catal.*, 229 (2005) 237-242.

2 J-M. Clacens, D. Genuit, B. Veldurthy, G. Bergeret, L. Delmotte, A. Garcia-Ruiz, F. Figueras, *App. Catal. B: Env.*, 53 (2004) 95-100.

3 J. Ni, D. Rooney, F.C. Meunier, *App. Catal. B: Env.*, 97 (2010) 269-275.

4 M. Verziu, M. Florea, S. Simon, P. Filip, V. Parvulescu, C. Hardacre, *J. Catal.*, 263 (2009)56-66.

5 J. Otera, *Chem. Rev*. 93 (1993) 1449-1470.

6 J-M. Clacens, D. Genuit, L. Delmotte, A. Garcia-Ruiz, G. Bergeret, R. Montiel, J. Lopez, F. Figueras, *J. Catal.*, 221 (2004) 483-490.

7 G. V. Smith, N. Ferenc, *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, 1999. London Academic Press: p 18.

8 J. Clark, *Chem. Rev*., 80 (1980) 439-452.

9 S.E. Denmark and G.L. Beutner, *Angew. Chem. Int. Ed*., 47 (2008) 1560-1638.

10 V. Berl, G. Helmchem, S. Preston, *Tetrahedron Letters*, 35 (1994) 2 233-234.

11 Y. Liu, E. Lotero, J. G. Goodwin Jr., X. Mo, *App. Catal. A: Gen.* 331 (2007) 138-148

12 L-S. Hsieh, U. Kumar, J.C.S. Wu, *Chem. Eng. J.*, 158 (2010) 250-256.

13 A. Chantrasa, N. Phlernjai, J. G. Goodwin Jr., *Chem. Eng. J.*, 168 (2011) 333-340.

14 B. Saha, M. Streat, *Reactive & Functional Polymers.* 40 (1999) 13-27.

15 A. Desmartin-Chomel, B. Hamad, J. Palomeque, N. Essayem, G. Bergeret, F. Figueras, *Catal. Tod*. 152 (2010) 110-114.

16 B. Veldurthy, J-M. Clacens, F. Figueras, *Adv. Synth. Catal.*. 347 (2005) 767-771.

17 F. Figueras, L.K. Mannepalli, B. M. Choudary, *C. Org. Chem.,* 10 (2006) 1627-1637.

18 B. Veldurthy, F. Figueras, *Chem. Comm.*. (2004) 734-735.

19 G.D. Yadav, J.J. Nair, *Microp. and Mesop. Mat*., 33 (1999) 1–48.

20 S. Coluccia, A.J. Tench., *Proceedings of 7th International Congress for Catalysis*, Tokyo. (1980) 1157.

21 A. Corma, S. Iborra, *Adv. in Catal.*. 49 (2006) 239-302.

22 T. Ebiura, T. Echizen, A. Ishikawa, K. Murai, T. Baba, *Appl. Catal. A: Gen.*, 283 (2005) 111-116.

23 P. Morin, B.Hamad, G. Sapaly, M.G. Carneiro Rocha, P.G. Pries de Oliveira, W.A. Gonzalez, E. Andrade Sales, N. Essayem,*Appl. Catal. A: Gen.* , 330 (2007) 69-76.

24 M. López Granados, M.D. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, *App. Catal. B: Env*., 73 (2007) 317–326.

4.- CHAPITRE IV : ETUDE DE LA DESACTIVATION ET DU RECYCLAGE DU CATALYSEUR $Ca(NO_3)_2/\gamma Al_2O_3$

4.1.- Introduction

Pour envisager un développement industriel, une exigence est le recyclage du catalyseur. Dans ce chapitre sont présentées l'optimisation des conditions de réaction et de la mise en œuvre du solide, pour permettre le recyclage du catalyseur.

L'étude présentée sur l'utilisation des catalyseurs basiques dans la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec n-hexanol (Chapitre III), a montré que tous les catalyseurs évalués ont été actifs et plus ou moins sélectifs. Cependant, parmi tous les catalyseurs nous avons identifié que $Ca(NO_3)_2/\gamma Al_2O_3$ donne une sélectivité en acrylate d'hexyle > 90% à conversion élevée, > 60%. Cette sélectivité élevée en acrylate d'hexyle reste assez stable avec l'augmentation de la conversion, donc nous avons choisi de mener une étude de recyclage du catalyseur à base de calcium dispersé sur γAl_2O_3.

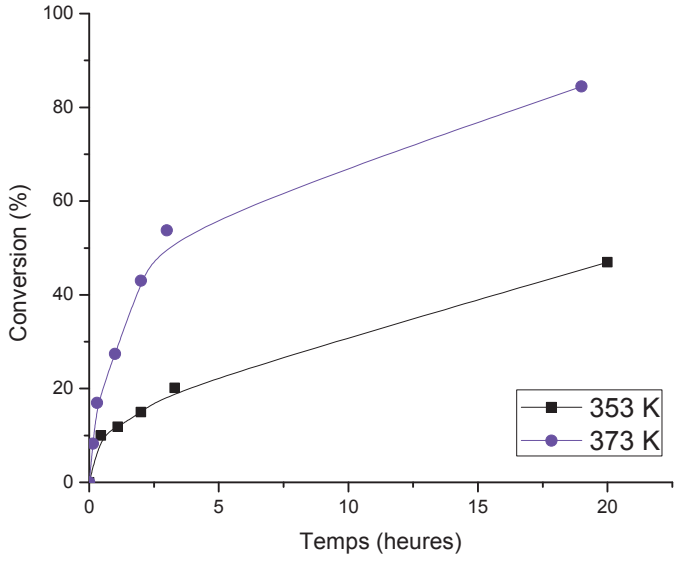
En premier lieu, nous avons réévalué l'influence de quelques paramètres de réaction en présence du catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma Al_2O_3$, tels que la température et le rapport molaire des réactifs, dans le but de maximiser la sélectivité de la réaction de transestérification aux conversions élevées.

Ensuite nous avons réalisé une étude approfondie du recyclage du catalyseur. Dans ce chapitre, nous avons aussi déterminé les causes possibles de la désactivation du catalyseur et les moyens d'y remédier.

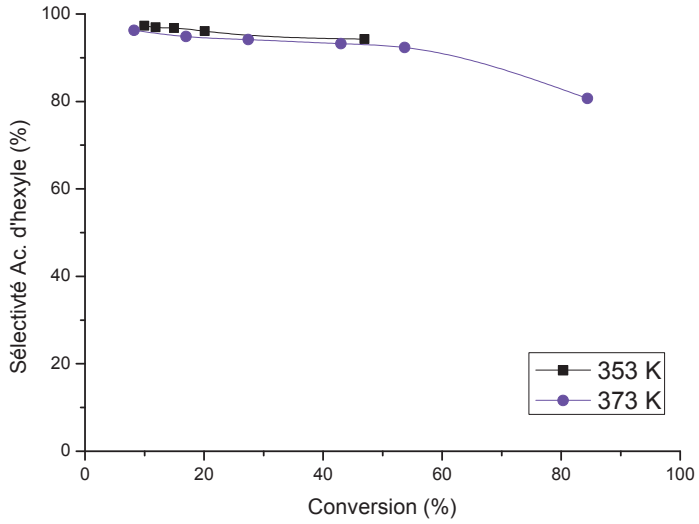
4.2.- Influence de la température

Le catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma Al_2O_3$, montre, comme attendu, une augmentation de la conversion avec la hausse de température de réaction, cependant, il est important de remarquer que la sélectivité en acrylate d'hexyle, le produit de transestérification, reste toujours élevée malgré l'augmentation de la conversion . Ce comportement n'avait pas été observé avec les autres catalyseurs basiques employés dans l'étude précédente, qui montraient systématiquement une baisse marquée de la sélectivité avec l'augmentation de la conversion.

Dans la Figure 4.1 nous pouvons observer qu'à 373 K on obtient une augmentation de la conversion significative sans perte prononcée de la sélectivité, cette dernière reste supérieure à 80% lorsque la conversion atteint 80%. Pour les réactions suivantes nous utiliserons 373 K comme température de réaction.



a)

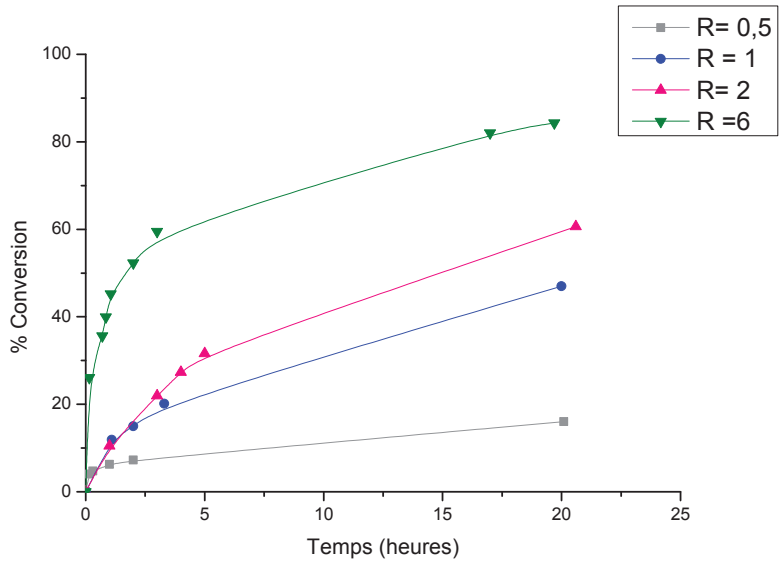


b)

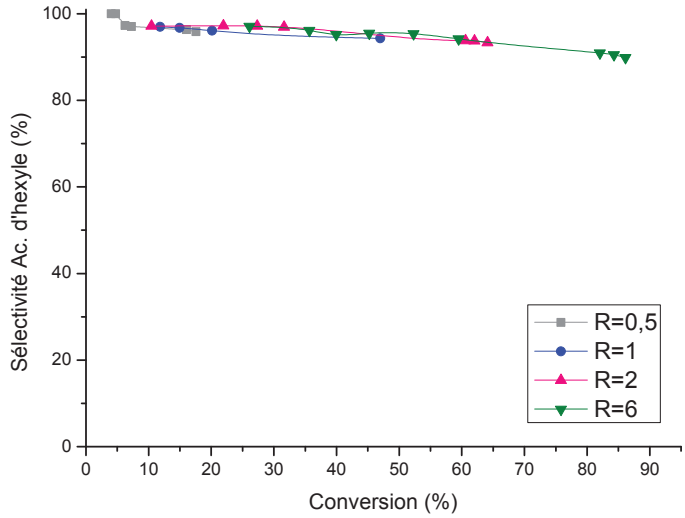
Figure 4.1.- Réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol, en présence du catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Influence de la température a) Courbe cinétique b) Courbes de sélectivités en fonction de la conversion. Conditions : R(molOH/molacryl.)=1, masse de catalyseur = 0.5 g, sans solvant.

4.3.- Influence du rapport molaire des réactifs

Nous observons que dans les conditions choisies, l'emploi d'un rapport molaire alcool/acrylate R =6 permet d'atteindre des conversions élevées dans un temps plus court (Figure 4.2). Malgré cela, nous décidons de travailler avec un rapport stœchiométrique des réactifs (R=1), pour privilégier l'économie d'atomes. Comme on peut l'observer dans la Figure 4.2 b), les sélectivités se maintiennent au-dessus de 80 % quel que soit le rapport molaire employé



a)



b)

Figure 4.2.- Réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol, en présence du catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$- Influence du rapport molaire des réactifs a) Courbe cinétique b) Courbes de sélectivités en fonction de la conversion. Conditions : T = 353 K, masse de catalyseur = 0.5 g, sans solvant.

4.4.- Influence de l'hydratation du catalyseur

La réhydratation du catalyseur à température ambiante a été employée comme un moyen d'améliorer l'activité catalytique des hydrotalcites (3). Cette procédure permet d'obtenir des sites basiques de Brønsted ou Arrhenius sur la surface du catalyseur.

Le catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ est prétraité 3 heures à 723 K, refroidi rapidement jusqu'à température ambiante et finalement saturé avec sous un flux de vapeur d'eau pendant 4 heures.

Pour simplifier l'identification du catalyseur, nous utiliserons la notation suivante:

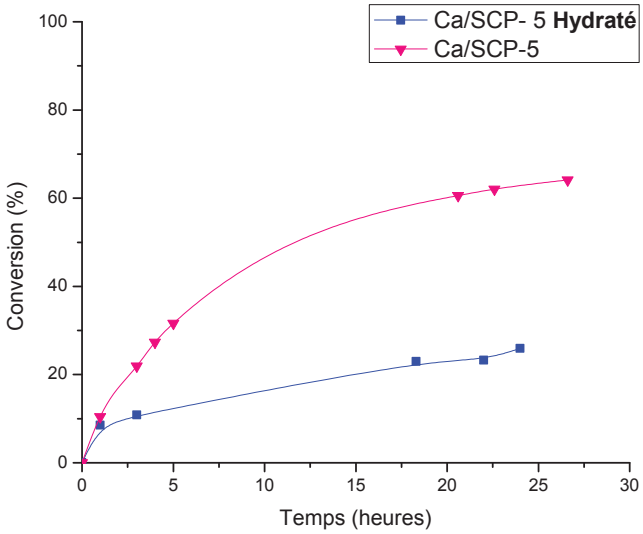
X/Y-Z

X= Metal Y= référence de l'alumine γ employée Z= quantité de la solution de précurseur exprimée en millimole métal.g^{-1} de alumine

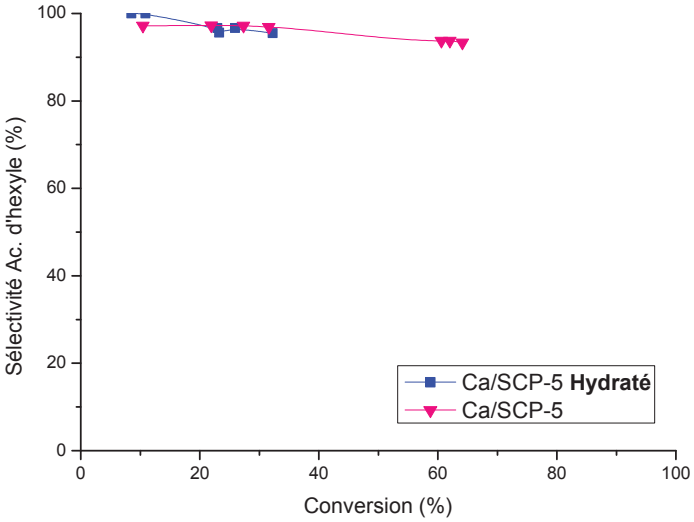
$Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Sera noté: **Ca/SCP-5**

Ca= $Ca(NO_3)_2$ SCP= $\gamma\text{-}Al_2O_3$ SCP (Rhodia) Z=5 mmol métal g^{-1} alumine



a)



b)

Figure 4.3.- Réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol, en présence des catalyseurs Ca/SCP-5 et Ca/SCP-5 Hydraté a) Courbe cinétique b) Courbes de sélectivités en fonction de la conversion. Conditions : T= 353 K, R(molOH/molacryl.)=2, masse de catalyseur = 0.5 g, sans solvant.

La Figure 4.3 a) montre clairement qu'une conversion plus faible est obtenue en utilisant le catalyseur hydraté, contrairement à ce qui a été rapporté pour la réaction de transestérification du méthyle oléate avec le glycérol en utilisant des hydrotalcites hydratées (3). Dans ce dernier cas, les conversions les plus élevées ont été attribuées à la présence de sites basiques de Brønsted formés grâce à l'hydratation, lesquels ont été identifiés comme plus actifs par rapport aux sites basiques de Lewis. Ceci nous permet de déduire que la réaction de transestérification des acrylates a lieu sur des sites basiques de Lewis du catalyseur Ca/SCP-5.

4.5.- Etude de recyclage du catalyseur

Pour l'étude du recyclage nous avons suivi la procédure suivante: la réaction est arrêtée après un certain temps, puis on laisse décanter le milieu réactionnel, on prélève le liquide surnageant, ensuite on ajoute une nouvelle charge de réactifs. Nous avons évalué le résultat de trois réactions consécutives (Figure 4.4).

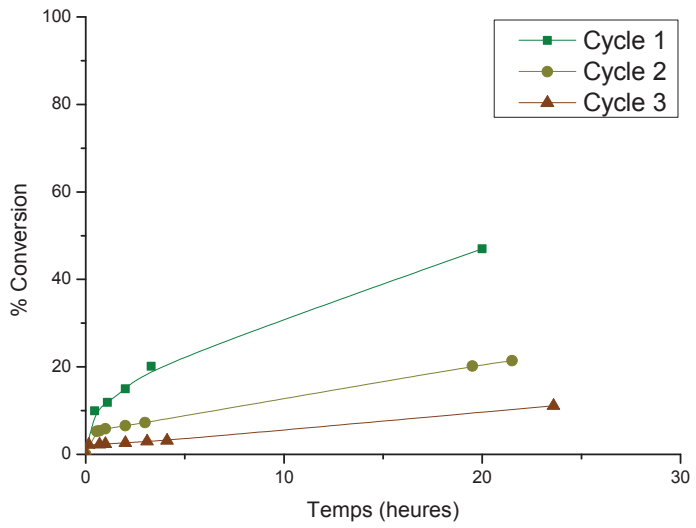


Figure 4.4.- Courbe cinétiques de la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol, en présence du catalyseur Ca/SCP-5. Tests de recyclage. Conditions : T = 353 K, R(molOH/molacryl.) = 1, masse de catalyseur = 0.5 g, sans solvant.

Tableau 1.- Recyclage du catalyseur Ca/SCP-5, Conditions : T=353 K,R(molOH/molacryl.)=1, masse de catalyseur = 0.5 g, sans solvant.

Cycle	Temps (h)	Conversion (%)*	Sélectivité (mol %)			
			Acrylate d'Hexyle	CP	CS2	CS1
1	1	12	97	3	0	0
2	1	6	97	2	0	1
3	1	2	100	0	0	0

*Conversion Acrylate d'Éthyle

Nous pouvons observer qu'il y a une perte d'activité d'environ 50% d'un cycle à l'autre après la première heure de réaction (Tableau 1).

Recherche des causes de désactivation:

Nous avons envisagé plusieurs causes possibles de désactivation du catalyseur lesquelles ont été systématiquement analysées et écartées, telles que :

- La perte de catalyseur lors des prélèvements continus.
- Polymérisation de l'acrylate.
- Empoisonnement par H_2O, CO_2.
- Autres causes.

4.5.1.- Perte de catalyseur

Pour évaluer la possibilité de désactivation à cause de la perte de catalyseur due aux différents prélèvements pendant la réaction, nous avons fait la réaction avec une prise unique à 24 heures lors de la première réaction et du recyclage (Tableau 2). A nouveau, nous obtenons une conversion plus faible approximativement de 50 %, donc, nous déterminons que la perte d'activité n'est pas liée à la perte de catalyseur.

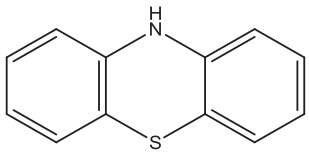
Tableau 2.- Recyclage du Catalyseur Ca/SCP-5- Analyse unique du milieu réactionnel après 24h., Conditions : T=353 K, R(OH/acryl.)=1, masse de catalyseur = 0.5 g, sans solvant.

Cycle	Temps (h)	Conversion (%)*	Sélectivité (mol %)			
			Acrylate d'Hexyle	CP	CS2	CS1
1	24	54	94	4	0	2
2	24	26	95	4	0	1

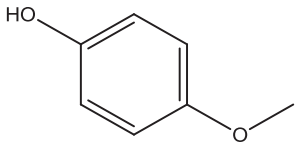
*Conversion Acrylate d'Éthyle

4.5.2.- L'effet des inhibiteurs de polymérisation

Les acrylates polymérisant facilement, pour déterminer si la désactivation du catalyseur a été causée par la polymérisation, la réaction a été réalisée en utilisant des inhibiteurs de polymérisation les plus communément utilisés (1, 2, 4, 5) : l'éther mono méthylique de l'hydroquinone (MeHQ) et la phénothiazine (PTZ).



Phénothiazine



Ether mono méthyle de l'hydroquinone

Figure 4.5.- Structure chimique générale des inhibiteurs de polymérisation utilisés.

L'acide acrylique et son ester tendent à subir des polymérisations violentes et exothermiques, lesquelles doivent être prévenues. Cette capacité de polymérisation peut représenter un risque dans les processus de production, de transport et de stockage de ces produits, c'est pour cela qu'aux réactifs commerciaux est ajoutée une petite quantité d'un inhibiteur de polymérisation, généralement MeHQ, dans une concentration d'environ 200 ppm.

Le mécanisme d'action de la MeHQ exige la présence d'oxygène. Le début de la polymérisation est la formation des radicaux primaires (R•) ; en présence d'oxygène, ces radicaux primaires forment les radicaux peroxydes (RO_2•). Ces espèces peuvent produire deux réactions compétitives qui sont la formation des monomères (M-M-) et la formation de co-monomères (M-O_2-M-O_2-), lesquels à leur tour réagissent avec la MeHQ en les inhibant (R-O_2-MeHQ) ou (R-O_2-M-O_2-). (4)

La PTZ est utilisé dans la purification de l'acide acrylique et méthacrylique et aussi dans les processus d'obtention, la capacité de PTZ de réagir avec radicaux d'alkyle fait un effet inhibiteur très efficace dans les processus à températures élevées en absence d'oxygène. Il a été montré que l'effet inhibiteur de la PTZ est beaucoup plus efficace que celui de MeHQ : la quantité de MeHQ requise pour inhiber la polymérisation produite à 373 K en présence d'oxygène est 20 fois plus grande que la quantité requise de PTZ (5).

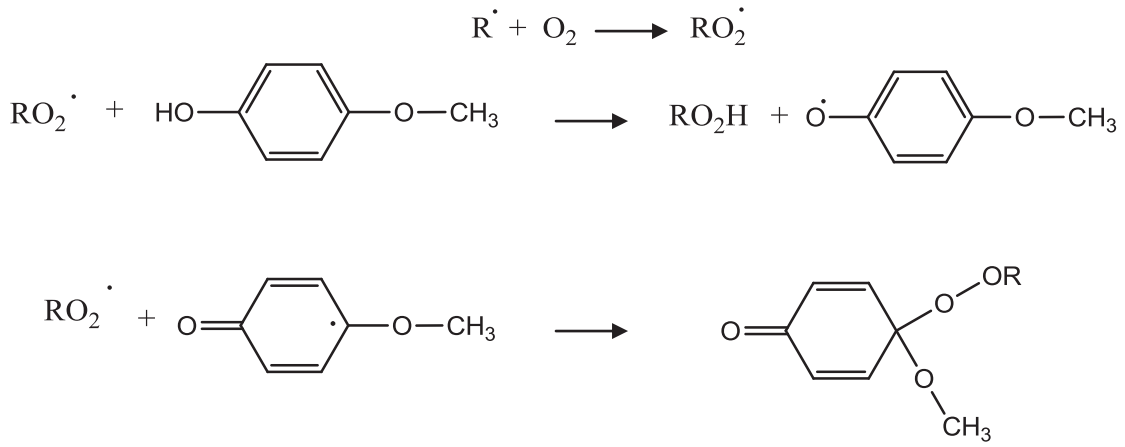
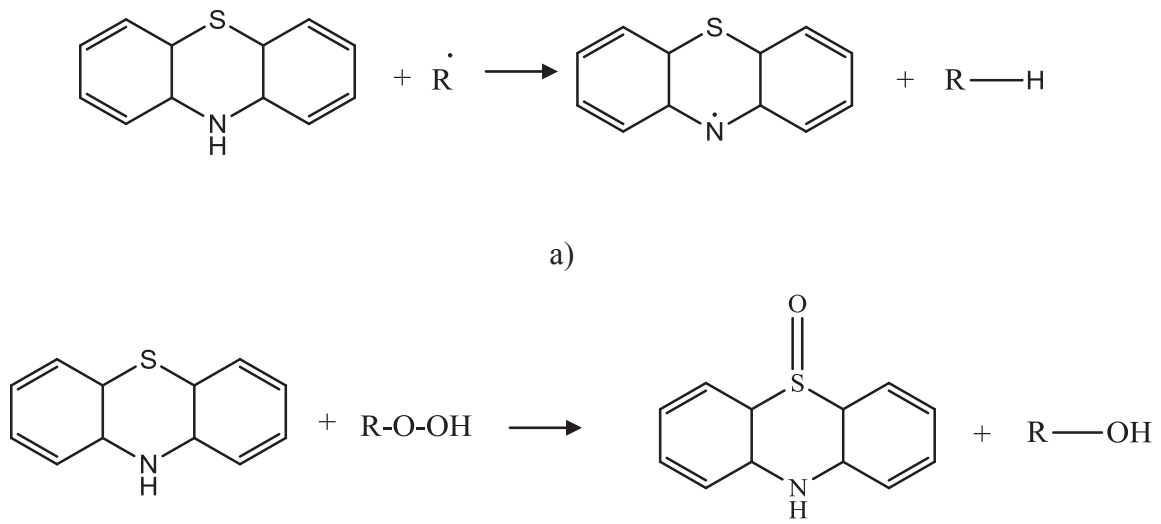
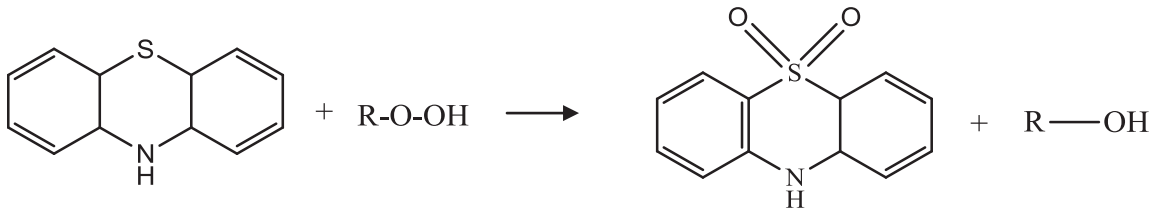


Figure 4.6.- Schéma de réaction d'inhibition de polymérisation par la MeHQ. (4)

L'effet inhibiteur de la PTZ est le résultat de deux types des réactions, l'une dans laquelle la PTZ réagit avec les radicaux ce qui permet la formation de mésomères qui stabilisent le radical PTZ. Ce processus est lent et prévient la propagation (Figure 4.7 a).

La capacité de la PTZ pour réagir avec les radicaux alkyles, fait de cette molécule un inhibiteur très efficace dans des processus opérés à hautes températures en absence d'oxygène. Le mécanisme de réaction avec les radicaux alkyles est similaire à qui est décrit avec les radicaux peroxydes (Figure 4.7 b).





b)

Figure 4.7.- Schéma de réaction d'inhibition de polymérisation par la PTZ (5). a) via radicaux b) via radicaux peroxydes.

L'inhibiteur a été ajouté au mélange de réaction, dans une concentration calculée par rapport au volume total du mélange réactionnel. Nous avons employé des concentrations limites suggérées dans certains brevets sur la transestérification d'acrylates avec des catalyseurs homogènes, soit 500 et 3000 ppm (1,2).

Les résultats de l'étude de recyclage de catalyseur en utilisant 500 et 3000 ppm de MeHQ sont présentés dans le Tableau 3. Cependant, on observe encore la désactivation du catalyseur dans les cycles d'utilisations successives ; et notons également qu'il y a une légère diminution de la conversion lors de la première utilisation. Ceci pourrait indiquer qu'il y a un contrôle de la conversion de l'acrylate d'éthyle par polymérisation mais ce n'est pas la principale cause de désactivation du catalyseur.

Tableau 3.- Comparaison de recyclage du catalyseur Ca/SCP-5 en présence et absence d'inhibiteur de polymérisation. Conditions : T=353 K, R(OH/acryl.)=1, masse de catalyseur = 0.5 g, sans solvant, avec différentes concentrations de MeHQ

Réaction	Cycle	Temps (h)	Conversion (%)*	Sélectivité (mol %)			
				Acrylate d'hexyle	CP	CS2	CS1
Sans inhibiteur	1	1	27	94	5	0	1
	2	1	13	88	1	0	11
500 ppm MeHQ	1	1	19	95	4	0	1
	2	1	10	86	5	0	9
3000 ppm MeHQ	1	1	17	94	6	0	0
	2	1	3	100	0	0	0

*Conversion Acrylate d'Éthyle

Ensuite nous avons évalué les deux inhibiteurs de polymérisation et l'effet d'un temps de réaction le plus long ; les résultats sont montrés dans le Tableau 4 mais dans aucun des deux cas le recyclage du catalyseur a pu être réalisé efficacement.

Tableau 4.- Influence de la nature des inhibiteurs de polymérisation lors du recyclage; conversions obtenues avec le catalyseur frais Ca/SCP-5 et après recyclage, Conditions : T=353 K, R(molOH/molacryl.)=1, masse de catalyseur = 0.5 g, sans solvant.

Réaction	Cycle	Temps (h)	Conversion (%)*
Sans inhibiteur	1 2	1	27 13
3000 ppm MeHQ	1 2	1	17 3
Sans inhibiteur	1 2	24	54 26
3000 ppm PTZ	1 2	24	63 34

*Conversion Acrylate d'Éthyle

La polymérisation radicalaire des acrylates, suppose la formation initiale des radicaux par la présence d'impuretés, de radiation UV, etc. Celui-ci à été le mécanisme de polymérisation le plus communément employé tant à une échelle industrielle et de laboratoire pour la synthèse des polymères, cependant, un autre mécanisme a été proposé dénommé "living radical polymerization" ou simplement "living", qui peut être catalysé par des métaux, que nous appellerons polymérisation « vivante ».

Ce type de polymérisation est provoqué par la rupture homolytique de liaisons covalentes d'espèces possédant des liaisons C-C, C-S, C-Se, C-O, C-halogène, C-métal, qui peuvent être activées de façon réversible par des stimulations physiques telles que la chaleur ou la lumière ou par des stimulations chimiques, par des catalyseurs métalliques ou une espèce radicalaire. Une grande variété d'unités monomères vinyliques tels que styrène, méthacrylates, acrylates, diènes et acétate de vinyle peuvent être polymérisés de manière contrôlée à l'aide de ce système ou d'un système similaire (6).

La polymérisation d'acrylates se produit aussi par le mécanisme de polymérisation « vivant », catalysée par des métaux de transition (6,7) et spécifiquement le Fe, qui semble très actif, ce qui nous conduira à proposer une autre hypothèse que nous aborderons par la suite.

4.5.3.- Modification de l'atmosphère de réaction

L'une des hypothèses envisagées pour expliquer la désactivation du catalyseur est la possible présence de H_2O ou CO_2, lesquels peuvent s'adsorber irréversiblement sur les sites basiques ou induire d'autres mécanismes. Pour déterminer l'influence de l'entrée d'air et d'humidité, nous avons utilisé une atmosphère d'azote pendant la procédure de rechargement du réacteur, les résultats obtenus sont montres dans le Tableau 5.

Il y a deux facteurs importants à remarquer : même si on observe encore une diminution de l'activité au cours des cycles successifs d'utilisation du catalyseur, celle-ci n'est pas aussi importante que précédemment. Au contraire nous remarquons qu'avec qu'avec l'atmosphère d'azote statique on arrive à la même conversion bout de 24 heures que sous un balayage d'azote au bout d'une (55%). Cet effet négatif est attribué à l'empoisonnement de la surface par l'acide acrylique produit par l'hydrolyse de l'acrylate par les traces d'eau, sans toutefois pouvoir écarter une adsorption irréversible de l'eau ou du CO_2 sur les sites basiques.

Tableau 5.- Réaction de transestérification et recyclage catalyseur Ca/SCP-5 sous atmosphère inerte. Conditions : T=353 K, R(molOH/molacryl.)=1, masse de catalyseur = 0.5 g, sans solvant, atmosphère N_2.

Cycle	Temps (h)	Conversion (%)*	Sélectivités (mol %)			
			Acrylate d'Hexyle	CP	CS2	CS1
1	1	55	89	7	0	4
2	1	45	90	6	0	4
3	1	34	91	6	0	2
4	1	30	91	7	0	2
5	1	12	93	6	0	1

*Conversion Acrylate d'Éthyle après 1 h.

Ces résultats montrent effectivement que la présence d'humidité et/ou de CO_2 et dans l'atmosphère de réaction joue un rôle important dans l'activité et le recyclage du catalyseur.

Kouzu et Hidaka (9) ont utilisé l'oxyde de calcium, CaO, comme catalyseur dans la réaction de transestérification des huiles végétales ; ils ont étudié l'influence de CO_2 et H_2O sur la désactivation du catalyseur. Premièrement, ils indiquent que les causes de désactivation du catalyseur CaO peuvent se classer dans deux groupes: a) CO_2 et H_2O atmosphériques sont adsorbés sur les sites basiques quand la réaction est réalisée sans précautions particulières et b) les sites basiques, en contact avec H_2O, se transforment . Ils indiquent que le catalyseur CaO souffre une réduction appréciable de son activité s'il est exposé seulement durant 3 minutes à l'air après son activation thermique.

La sensibilité de CaO envers le CO_2 atmosphérique pour former $CaCO_3$ est un des inconvénients reportés pour ce catalyseur parce que le $CaCO_3$ est connu pour être inactif pour des réactions de transestérification d'huiles végétales (9). López-Granados *et al*. (11) ont indiqué que l'effet de désactivation du CaO par le CO_2 est supérieur à l'effet de l'eau. Satokawa et al. (12) indiquent que le catalyseur CaO dans les réactions de transestérification est facilement empoisonné par le CO_2 et l'humidité, ainsi il montre une baisse d'activité après recyclage.

Pour éviter la présence d'eau dégradant les réactifs, une quantité de tamis moléculaire, préalablement séché a été ajouté aux réactifs, et tout le matériel en verre a été séché à l'étuve (une nuit) et mis directement sous atmosphère inerte avant réaction. Le transport et l'introduction du catalyseur dans le système réactionnel ont été faits sous atmosphère de N_2 en essayant de minimiser le contact avec l'air ; les mêmes précautions drastiques ont été prises pendant l'extraction du liquide réactionnel dans les tests de recyclage pour conduire aux résultats de recyclage reportés dans le tableau 5.

4.5.4.- Utilisation de différentes alumines comme supports.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, en ce qui concerne la formation des polymères d'acrylates par polymérisation radicalaire « vivant », qui est catalysée par des

métaux de transition, spécifiquement par Fe, nous avons examiné le rôle de la teneur résiduelle en Fe de l'alumine sur la désactivation du catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

Nous avions utilisé pour la synthèse du catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$, l'alumine SCP-350 Rhodia qui possède 250 ppm de Fe. Nous avons donc décidé d'utiliser différents supports, et pour cela nous avons employé 4 nouvelles alumines, dont les caractéristiques se trouvent dans la Tableau 6.

Tableau 6.- Différentes alumines utilisées comme support

Alumine	Fournisseur	Référence	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Fe (ppm)
γSCP –Al_2O_3	Rhodia	SCP 350	400	250
γSVH-Al_2O_3	IFP Solaize	GA 7001 SVH2	194	100
γGFS-Al_2O_3	Rhodia	GFS 400	250	80
γSAS-Al_2O_3	SASOL GmbH	Puralox Sba-150	143	11
γBAI-Al_2O_3	Baikowski	BAI100	106	3

Nous avons réussi à obtenir une large variété d'alumines avec différentes teneurs en fer, en particulier l'alumine BAI-100, pratiquement sans fer.

4.5.4.1.- Caractérisation physico-chimique des catalyseurs à base de Ca dispersé sur différentes alumines comme support.

Le Tableau 7 montre les résultats des analyses chimiques et texturales. Nous pouvons observer que la diminution de la surface de l'alumine après imprégnation par le métal alcalino-terreux n'est pas similaire pour toutes les alumines employées. Bien que pour tous les catalyseurs préparés nous observons une surface inférieure à celle de l'alumine de départ, le catalyseur Ca/SCP-5 présente la plus grande diminution de 400 à 40 m^2; cela constitue une réduction de la surface spécifique BET de 90 %.

Tableau 7.- Caractéristiques texturales des catalyseurs au Ca préparés avec différentes alumines comme support.

Catalyseur	Surface BET (m^2/g)	Ca (% m)
Ca/SCP-5	40	16,4
Ca/SVH-5	127	12,9
Ca/GFS-5	64	16,5
Ca/GFS-5extrudé	66	13,5
Ca/SAS-5	39	14,1
Ca/BAI-5	59	15,2

La teneur en Calcium est similaire dans la plupart des catalyseurs, sauf Ca/SVH-5 qui possède le plus faible teneur en Ca.

La Figure 4.13 montre les résultats de microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 des catalyseurs de Ca/alumine-5 avec les cinq différentes alumines.

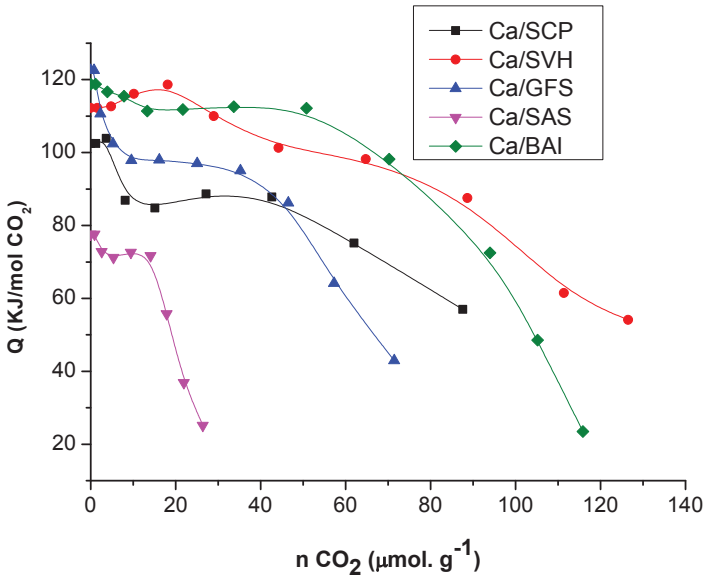


Figure 4.13.- Microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 des catalyseurs de Ca avec différentes alumines comme support.

Nous avons obtenu des catalyseurs présentant des sites basiques en nombres et forces différents. Nous pouvons observer dans le Tableau 8 l'ordre de grandeur des chaleurs différentielles d'absorption entre 75-115 $KJ.mol^{-1}$ et le nombre total de sites basiques, ayant une force supérieure à 70 $KJ.mol^{-1}$.

Tableau 8.- Propriétés basiques des catalyseurs au Ca dispersé sur différentes alumines.

Catalyseur	Q diff * ($KJ.mol^{-1}$)	Nombre de sites $\mu mol.g^{-1}$ (Qdiff > 70 $KJ\text{-}mol^{-1}$)
Ca/SCP-5	95	70
Ca/SVH-5	110	103
Ca/GFS-5	100	56
Ca/SAS-5	75	17
Ca/BAI-5	115	95

** valeur moyenne de la chaleur différentielle d'adsorption à mi-recouvrement*

Les résultats de diffraction des rayons x de ces catalyseurs sont montrés sur les figures suivantes.

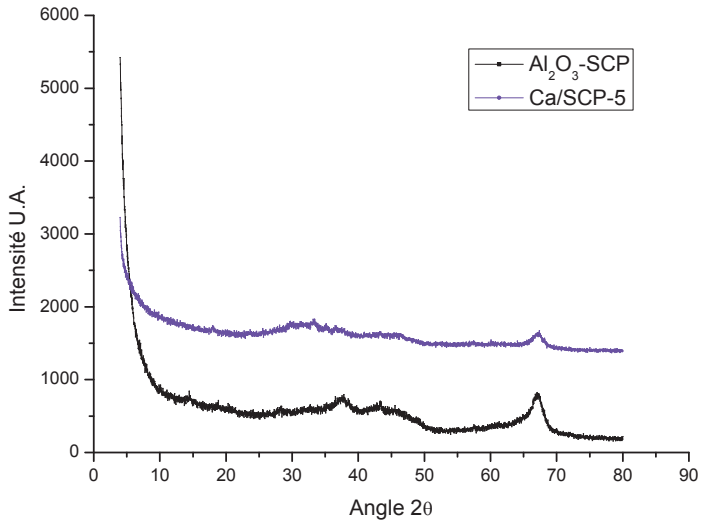


Figure 4.8.- DRX de l'alumine SCP et du catalyseur Ca/SCP-5

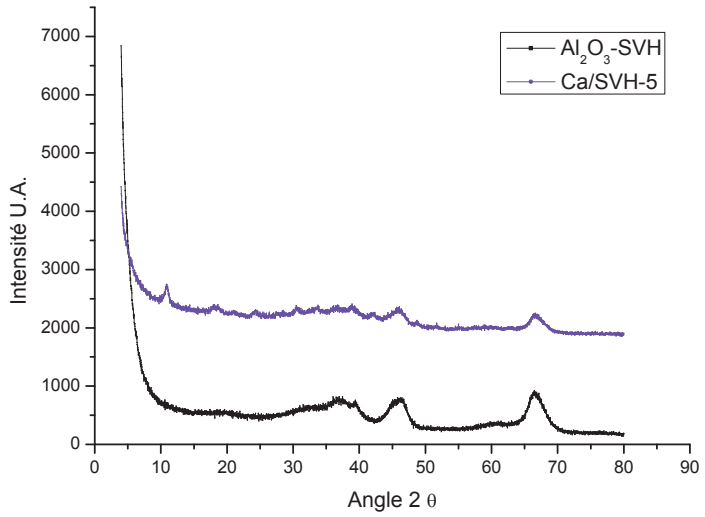


Figure 4.9.- DRX de l'alumine SHV et le catalyseur Ca/SVH-5

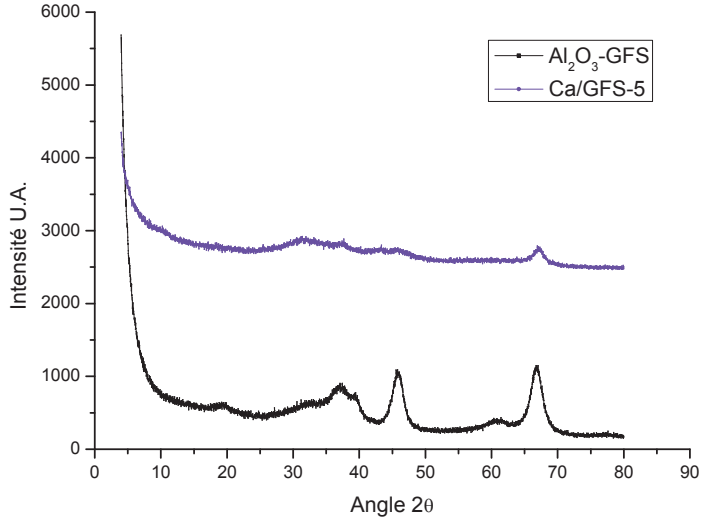


Figure 4.10.- DRX de l'alumine GFS et le catalyseur Ca/GFS-5.

De façon générale, nous pouvons observer que dans tous les catalyseurs, les DRX montrent la structure de l'alumine-γ utilisée comme support, laquelle a réagi avec le sel précurseur. Cependant, sa structure est partiellement maintenue. Le catalyseur Ca/SAS-5 montre la formation d'aluminates de Ca (Figure 4.11). Parmi tous les catalyseurs, le solide Ca/BAI-5 est le seul pour lequel nous observons les signaux attribués à la présence de CaO (Figure 4.12).

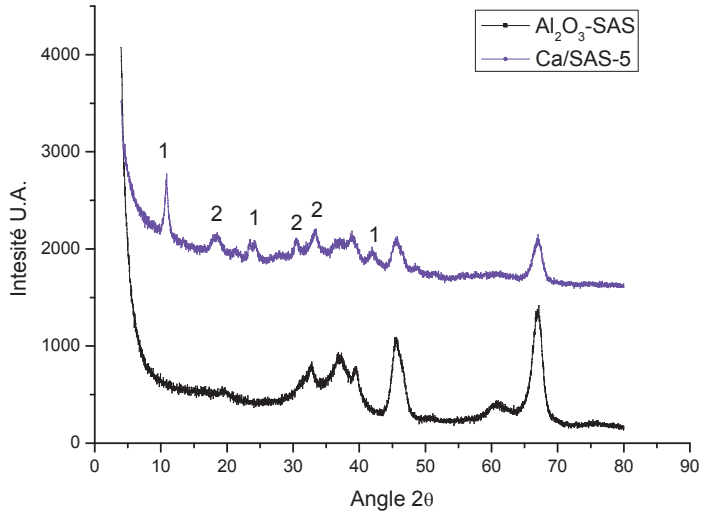


Figure 4.11.- DRX de l'alumine SAS et du catalyseur Ca/SAS-5 : 1) $Ca_4Al_6O_{13}$ 2) $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$

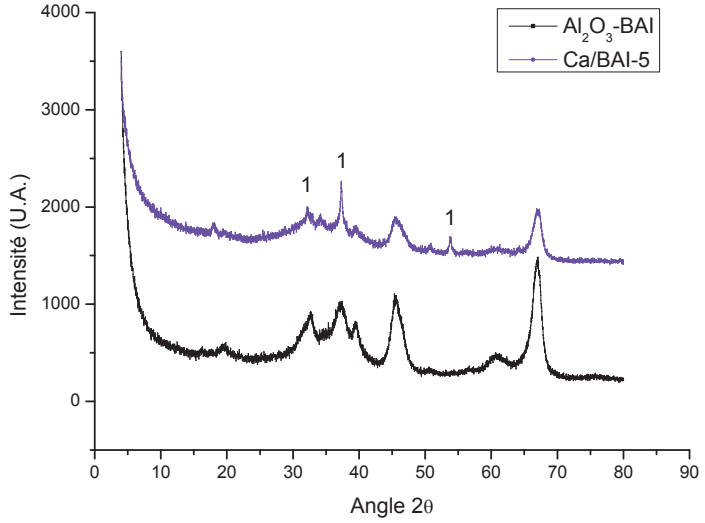


Figure 4.12.- DRX de l'alumine BAI et due catalyseur Ca/BAI-5 1) CaO

4.5.4.2.- **Comportement catalytique des catalyseurs**.

Tous les catalyseurs de Ca supportés sur alumine ont été évalués dans la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle par *n*-hexanol Nous avons effectué des cycles de recyclage et trouvé que le catalyseur Ca/BAI-5 offre les meilleures performances catalytiques au cours de quatre cycles successifs. (Tableau 9).

Table 9.- Propriétés catalytiques des catalyseurs Ca /alumines au cours des tests de recyclage.Conditions: T=373 K, ROH/ACRYL. = 1, masse de catalyseur = 0,5 g, durée de réaction : 1h.

Catalyseur	Cycle	Conversion (%)*	Sélectivité (mol%)			
			Acrylate d'hexyle	CP	CS2	CS1
Ca/SCP-5	1	55	89	7	0	4
	2	45	90	6	0	4
	3	34	91	6	0	3
	4	30	91	7	0	2
Ca/GFS-5	1	53	91	6	0	3
	2	29	92	6	0	2
Ca/GFS-5extrudé	1	61	88	4	3	6
	2	59	89	4	2	5
	3	32	92	5	0	3
Ca/SVH-5	1	52	82	5	5	8
	2	49	93	2	0	5
	3	40	92	5	0	3
	4	29	94	5	0	2
Ca/SAS-5	1	61	87	7	0	6
	2	54	91	5	0	4
	3	40	93	5	0	3
Ca/BAI-5	1	69	90	3	0	6
	2	73	70	16	0	14
	3	70	72	11	0	18
	4	57	83	9	0	9

*Conversion Acrylate d'Éthyle

Les résultats obtenus montrent qu'indépendamment de l'alumine utilisée comme support, le catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O3$ est sélectif pour la réaction de transestérification d'acrylate d'éthyle avec le n-hexanol. Si nous observons les résultats de la première réaction effectuée avec les catalyseurs frais, dans tous les cas la conversion se situe entre 52-69% et la sélectivité en acrylate d'hexyle entre 82-90%.

Le catalyseur Ca/GFS-5 a été préparé avec l'alumine GFS en poudre sous la forme d'extrudés pour réévaluer l'influence de la perte de catalyseur par prélèvements. Nous observons que le catalyseur préparé sur l'alumine en poudre (Ca/GFS-5) donne une diminution de la conversion de 55 % lors du deuxième cycle de réaction. Avec le catalyseur préparé avec l'alumine extrudée, la même diminution est observée mais à partir du troisième cycle, en obtenant approximativement la même sélectivité en acrylate d'hexyle. Cette expérience suggère aussi qu'il n'y a pas de limitations diffusionelles internes.

Malgré le fait que nous ne puissions pas établir une corrélation entre les propriétés basiques des catalyseurs et son comportement catalytique, ces résultats montrent que la teneur en fer du support affecte le recyclage du catalyseur. En effet, nous observons que le catalyseur Ca/BAI-5, qui ne contient quasiment pas de Fe, est le seul qui maintient des conversions similaires au cours des 4 premiers cycles d'utilisation.

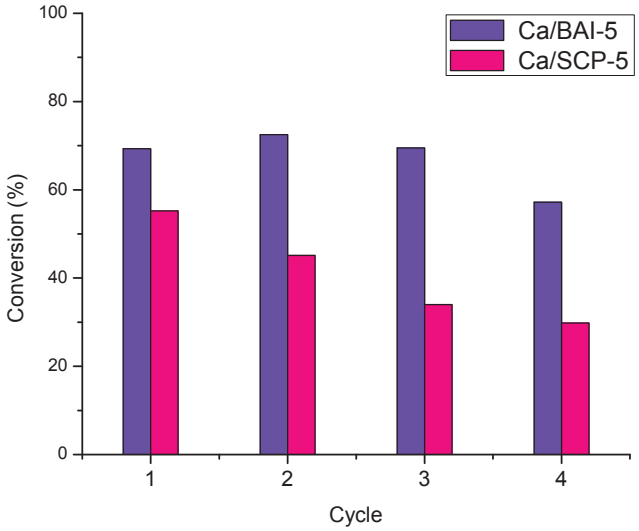


Figure 4.13.- Evolution de la conversion au cours des cycles de recyclage pour les catalyseurs Ca/SCP-5 et Ca/BAI-5 : influence de la teneur en Fe du support alumine.

La Figure 4.13 montre que le catalyseur Ca/BAI-5 maintien une conversion entre 60-70 % pendant les 4 cycles, alors qu'une diminution de la conversion est observée au cours du recyclage avec le Ca/SCP-5, catalyseur dont le support alumine est riche en Fe.

Ces résultats nous permettent de dire, que nous avons réussi à obtenir un recyclage du catalyseur base de Ca dispersé sur alumine sans changement important de la conversion au moins pendant 4 cycles.

4.5.5.- Autres causes

Pour compléter notre étude des facteurs qui affectent le recyclage du catalyseur au Ca, nous avons évalué la variation de la teneur en Ca, la lixiviation du Ca, et finalement des propriétés acides de la surface des catalyseurs Ca/SCP-5 et Ca/BAI-5.

4.5.5.1. - Variation de la teneur en Calcium.

Nous avons fait varier la teneur en Calcium en préparant des catalyseurs avec une teneur de 2,5 mmol métal. g^{-1} d'alumine. Les résultats des caractérisations des catalyseurs sont rassemblés dans le Tableau 10.

Tableau 10.- Caractéristiques des catalyseurs au Ca préparés avec différentes alumines comme support et une teneur en Ca de 2,5 mmol métal. g^{-1} d'alumine

Catalyseur	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	Ca (% m)	mmol $Ca.gr^{-1}$ alumine
$Ca(NO_3)_2/SCP\text{-}Al_2O_3\text{-}2.5$	115	8,22	2,1
$Ca(NO_3)_2/GFS\text{-}Al_2O_3\text{-}2.5$	119	8,93	2,2
$Ca(NO_3)_2/BAI\text{-}Al_2O_3\text{-}2.5$	84	9,83	2,5
$Ca(NO_3)_2/SAS\text{-}Al_2O_3\text{-}2.5$	100	8,38	2,1

Ces catalyseurs ont des surfaces BET supérieures à leurs homologues de 5 mmolCa. g^{-1}, ce qui valide la réaction de l'alumine acide avec des sels basiques.

Nous pouvons voir sur le Tableau 11 que le catalyseur Ca/SCP-2.5 montre une très faible conversion, en comparaison à Ca/SCP-5. Les catalyseurs Ca/GFS-2.5, Ca/SAS-2.5 et Ca/BAI-2.5 montrent des conversions assez similaires à celles obtenues avec leurs homologues de plus grand teneur en Ca.

Nous pouvons aussi voir dans le groupe de catalyseurs qui possèdent la moitié de la charge en Ca, que le catalyseur Ca/BAI-2.5 est celui qui se recycle le mieux, jusqu'à 3 cycles (Figure 4.14).

Tableau 11.- Propriétés catalytiques des catalyseurs préparés avec un teneur en Ca différent.

Catalyseur	Temps (h)	Conversion (%)*	Sélectivité (mol %)			
			Acrylate d'Hexyle	CP	CS2	CS1
Ca/SCP-5	1	55	89	7	0	4
Ca/SCP-2.5	1	16	95	4	0	1
Ca/GFS-5	1	53	91	6	0	4
Ca/GFS-2.5	1	60	83	5	4	8
Ca/SAS-5	1	61	87	7	0	6
Ca/SAS-2.5	1	59	92	5	0	4
Ca/BAI-5	1	69	90	3	0	6
Ca/BAI-2.5	1	56	78	12	0	10

*Conversion Acrylate d'Éthyle

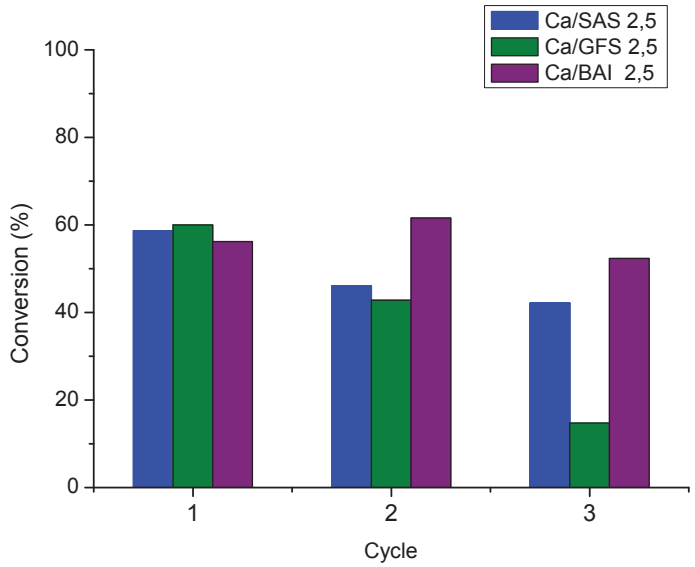


Figure 4.14.- %Conversion pendant les cycles de recyclage pour les catalyseurs Ca/SAS-2.5, Ca/GFS-2.5 et Ca/BAI-2.5.

4.5.5.2. - Lixiviation de Ca.

La possible lixiviation du Ca dans l'alcool réactif a été recherchée. Pour cela, le *n*-hexanol est mis dans le réacteur, la température augmentée jusqu'à la température de réaction, ensuite le catalyseur est ajouté. Ils sont laissés en contact durant 1 heure, puis l'agitation est arrêtée, on laisse le solide décanter, le *n*-hexanol est prélevé pour analyse chimique et la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec *n*-hexanol a été réalisée sur le solide récupéré. Cette procédure a été répétée trois fois. Les résultats sont reportés sur le Tableau 12.

Table 12.- Effet des lavages du catalyseur $Ca(NO_3)_2$/SCP-5 et résultats des réactions effectuées avec le catalyseur issus de lavages successifs. Conditions : T=373 K, R(molOH/molacry)=1, cata =0.5 g.

Lavage	Ca (ppm) Solution (a)	Conversion (%)*	Sélectivité (mol %)			
			Acrylate d'hexyle	CP	CS2	CS1
1	102	34	93	5	2	0
2	42	46	83	6	0	11
3	14	34	88	7	0	5

(a) teneur en Ca du *n*-hexanol utilisé pour le lavage, *Conversion Acrylate d'Éthyle

Il y a certainement une lixiviation de Ca, mais elle peut être négligeable car elle n'affecte pas d'une manière significative le recyclage du catalyseur.

Il est connu que lorsque CaO est utilisé dans de la transestérification des huiles végétales avec des alcools, la réaction peut être catalysée, non seulement par les sites basiques sur la surface, mais aussi par la partie du catalyseur basique qui est solubilisée.

La lixiviation de CaO dans des réactions d'obtention de biodiesel par transestérification est directement rattachée à la polarité du méthanol, ou de l'alcool employé, cependant, Kouzu *et al.* (9), indiquent que la lixiviation du CaO est assez complexe à étudier, car elle change les propriétés chimiques de la phase liquide mélangée avec CaO, par exemple, le CaO réagit avec le sous-produit : le glycérol formé dans les conditions de transestérification est transformé à Ca-Gly.

López-Granados *et al*. (11) antérieurement cité, ont conclu qu'il y a certainement une dissolution du CaO dans le méthanol employé pour la réaction de transestérification de l'huile de tournesol avec le méthanol, cependant, la perte d'activité produit par cette dissolution n'est pas significative quand une quantité suffisante de catalyseur s'emploie. Dans leur travail, ils réussissent à utiliser le catalyseur de CaO activé pendant 8 cycles.

4.5.5.3.- Comparaison des propriétés acido-basiques de Ca/SCP-5 et Ca/BAI-5

Nous avons finalement voulu faire une comparaison des propriétés acido- basiques des catalyseurs Ca/SCP-5 et Ca/BAI-5, pour essayer d'obtenir des conclusions plus solides à propos de l'influence de ces propriétés sur la réaction de transestérification.

Dans la Tableau 13 sont montrés les résultats de TPD-NH_3 pour les deux catalyseurs.

Tableau 13.- Caractéristiques acides des catalyseurs Ca/SCP-5 et Ca/BAI-5, résultats TPD-NH_3

Catalyseur	Température (°C)	Force acide	Acides total mmol $NH_3.g^{-1}$
Ca/SCP-5	185	moyenne	0,58
Ca/BAI-5	200	moyenne	0,41

Les deux catalyseurs possèdent des propriétés acides similaires. En ce qui concerne la force basique, Ca/BAI-5 est une base un peu plus forte, les valeurs de chaleur différentielle d'adsorption étant de 95 et 115 $KJ.mol^{-1}$ pour Ca/SCP-5 et Ca/BAI-5 respectivement.

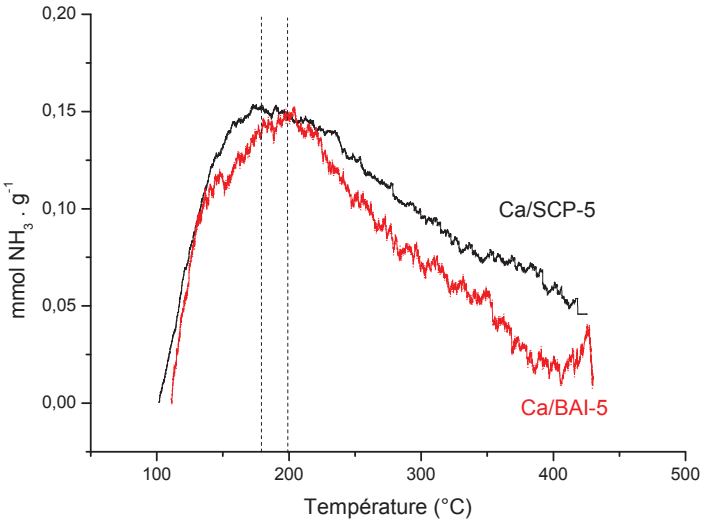


Figure 4.15.- TPD-NH_3 Ca/BAI-5, Ca/SCP-5

4.5.5.4.- Rôle des sites acides : Inhibition de sites acides, par adsorption de pyridine

La pyridine est adsorbée sur les sites acides et les désactive. Avec cette procédure, nous essayons d'évaluer l'influence des sites acides dans le comportement catalytique des solides à base de Ca pour la réaction de transestérification.

Les catalyseurs Ca/SCP-5 et Ca/BAI-5 ont été prétraités à 723 K sous vide pour désorber la surface, puis le catalyseur est refroidi jusqu'à température ambiante, mis en contact avec des vapeurs de pyridine pendant 5 minutes, et l'excès de pyridine est éliminé sous vide. Les solides ainsi traités ont été testés dans la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle. Les résultats sont présentés dans le Tableau 14.

Tableau 14.- Résultats des réactions de transestérification des acrylates promus par les catalyseurs au Ca passivés ou pas avec la pyridine

Catalyseur	Temps (h)	Conversion (%)*	Sélectivité (mol %)			
			Acrylate d'Hexyle	CP	CS2	CS1
Ca/BAI-5	1	66	91	3	0	6
Ca/BAI-5/pyridine	1	54	57	23	0	20
Ca/SCP-5	1	55	89	7	0	4
Ca/SCP-5/pyridine	1	76	77	5	7	11

*Conversion Acrylate d'Éthyle

Le catalyseur Ca/SCP-5 a toujours été le plus sélectif pour la transestérification, quelles que soient les conditions dans lesquelles il a été utilisé. Par contre le catalyseur Ca/BAI-5, a montré un meilleur recyclage, mais sa sélectivité en transestérification s'est révélée très sensible à la variation de quelques paramètres réactionnels.

Si nous observons le Tableau 14, qui rassemble les résultats de réaction de ces deux catalyseurs dont les sites acides ont été empoisonnés par adsorption de pyridine, nous pouvons observer comme les deux catalyseurs Ca/SCP-5 et Ca/BAI-5 continuent à être sélectifs en acrylate d'hexyle mais la sélectivité en produits d'addition se trouve clairement augmentée. Ces résultats conduisent à conclure que la réaction de transestérification est réalisée sur des sites basiques de force moyenne ou faible, et que l'acidité faible présente dans le catalyseur favorise la sélectivité en la réaction de transestérification.

4.6.- CONCLUSION CHAPITRE IV

Ce chapitre a été dédié à l'étude du recyclage du catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma Al_2O_3$ et à son optimisation à cette fin. Nous avons observé des difficultés à obtenir son recyclage et le but était d'essayer de comprendre les raisons de cet état de fait.

Dans l'étude des hypothèses envisagées pour la perte d'activité du catalyseur après chaque utilisation, nous avons constaté que le contact avec le CO_2 ambiant et la formation de $CaCO_3$ sur la surface du catalyseur doit être évité, puisqu'ils provoquent une perte de sites actifs disponibles pour la réaction de transestérification. De plus, le contact avec l'humidité ambiante, peut conduire à l'hydrolyse des esters en acides, ces derniers pouvant s'adsorber fortement à la surface du catalyseur basique. En opérant sous une balayage d'azote nous pouvons palier ces effets indésirables, et nous obtenons une conversion de 55 % au bout d'une heure au lieu de 24 heures sous azote statique.

L'utilisation des inhibiteurs de polymérisation n'a pas été efficace pour prévenir la perte d'activité au cours des recyclages, cependant, nous avons remarqué que des conversions légèrement plus faibles sont obtenues en présence des inhibiteurs, ce qui nous permet de supposer qu'il existe une faible consommation d'acrylate d'éthyle par polymérisation, qui, n'est cependant pas la cause principale de la diminution de l'activité dans les cycles de recyclage.

Nous écartons le fait que la lixiviation du Ca influe d'une manière significative sur la perte d'activité. Après avoir évalué le catalyseur $Ca(NO_3)_2/SCP\text{-}Al_2O_3\text{-}5$ et après l'avoir comparé avec $Ca(NO_3)_2/SCP\text{-}Al_2O_3\text{-}2.5$, nous observons que le deuxième solide conduit à de moins bonnes conversions, cependant, la perte de Ca par lixiviation du matériau (le plus chargé en Ca) n'occasionne pas de perte d'activité. Ces résultats semblaient a priori contradictoires. Il est possible que le Ca dissout dans l'hexanol, soit une espèce en excès qui n'ait pas réagi avec l'alumine du support, et probablement, nous employons dans l'imprégnation une concentration de Ca supérieure à l'optimale.

Une analyse de l'influence de l'acidité des catalyseurs $Ca(NO_3)_2$/SCP-Al_2O_3-5 et $Ca(NO_3)_2$/BAI-Al_2O_3-5, a permis de conclure que la réaction de transestérification est réalisée sur les sites basiques de force modérée. La présence de sites acides sur la surface du catalyseur n'est pas déterminante par rapport à la réaction de transestérification mais permet néanmoins de la favoriser par rapport aux réactions secondaires d'addition de Michael.

L'hypothèse de l'influence de la teneur résiduelle en Fe de l'alumine et ses possibles effets sur le comportement catalytique des solides préparés, a été évaluée par l'utilisation de 5 alumines différentes ayant des teneurs variables de Fe. Les résultats obtenus montrent qu'indépendamment de l'alumine employée comme support et de sa teneur en Fe, le catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma Al_2O_3$ est actif et sélectif pour la réaction de transestérification d'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol. Le catalyseur préparé avec l'alumine BAI-Al_2O_3, qui a la plus faible teneur en Fe (3 ppm du Fe), a été recyclé 4 fois sans perte d'activité, ce qui nous permet de dire que la teneur en fer joue un rôle important dans la synthèse des catalyseurs basiques pour la réaction de transestérification des acrylates.

4.7.- BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IV

1 J. M. Paul, H. Gilles, FR 2924114-A1, 2009.

2 Ferret N., Dufaud V., Salinier V., Basset J., FR 2747675-A1, 1997.

3 A. Corma, A.B.A. Hamid, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal*., 234 (2005) 340-347.

4 H. Becker, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol*., 29 (10) (2006) 1227-1231.

5 A, Niesbach, J. Daniels, B. Schöter, A, Górak, *Chem. Eng. Sci.,* 88 (2013) 95-107.

6 M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev*., 101 (2001) 3689-3745.

7 B. Wayland, G. Pozmik, S. Mukerjee, *J. Am. Chem. Soc*., 116 (1994) 7943-7944.

8 M. Kamigaito, I. Onishi, S. Kimura, Y. Kotani, M. Sawamoto, *Chem. Commun*., (2002) 2694-2695.

9 M. Kouzu, J-S. Hidaka, *Fuel*, 93 (2012) 1-12.

10 L-S. Hsieh, U. Kumar, J. Wu, *Chem. Eng. J*., 158 (2010) 250-256.

11 M. López-Granados, M.D. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, *App. Catal. B: Env*., 73 (2007) 317–326.

12 K. Urasaki, S. Takagi, T. Mukoyama, J. Christopher, K. Urasaki, S. Kato, A. Yamasaki, T. Kojima, S. Satokawa, *Appl. Catal. A: Gen*., 411– 412 (2012) 44– 50.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse, nous présentons une étude originale de l'utilisation des catalyseurs basiques solides dans la réaction de transestérification des acrylates, particulièrement dans la réaction de transestérification de l'acrylate d'éthyle avec *n*-hexanol.

Dans le cadre de cette thèse, les catalyseurs basiques solides sélectionnés et testés dans la réaction de transestérification ont déjà été évalués par notre groupe de recherche dans d'autres réactions, pour lesquelles, les catalyseurs hétérogènes basiques ont montrés d'excellentes performances, comme la réaction de transestérification des huiles végétales et de transestérification de carbonates.

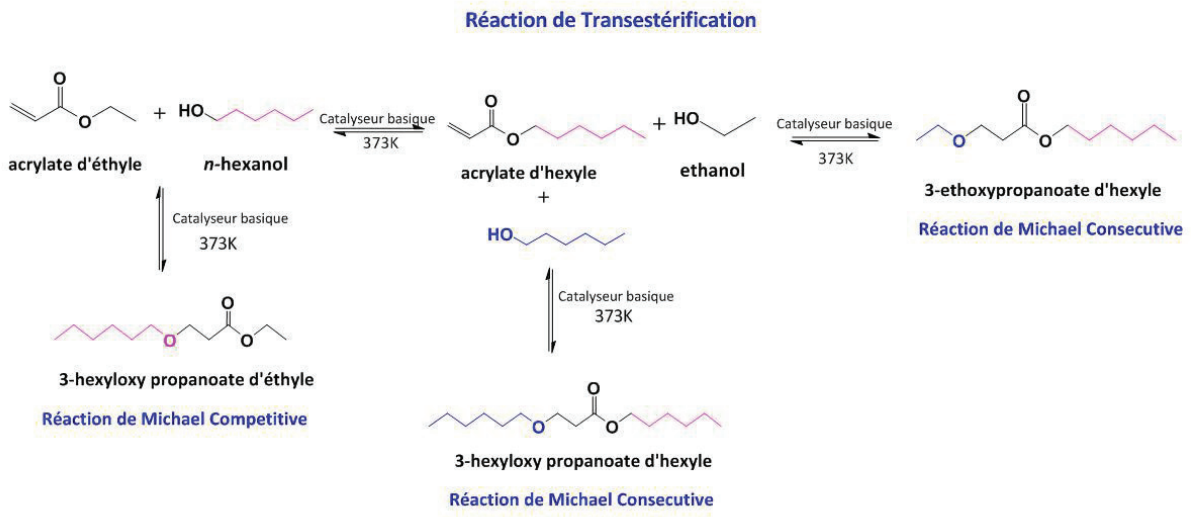
Les catalyseurs ont été préparés et caractérisés par des techniques complémentaires, analyses chimique et texturale, diffraction des rayons X, pour vérifier sa structure et composition. Les propriétés basiques ont été évaluées à l'aide de la microcalorimétrie d'adsorption, en utilisant CO_2 comme molécule sonde.

Tous les catalyseurs solides évalués se sont montrés actifs et sélectifs à la réaction de transestérification de l'acrylate de éthyle avec *n*-hexanol.

Les catalyseurs évalués en premier lieu ont été des solides de force basiques élevés comme $CsF/\alpha\text{-}Al_2O_3$, $KF/\alpha\text{-}Al_2O_3$ et MgLaO.

La première partie de ce travail, dédiée à l'étude de ces bases fortes, a permis de montrer l'influence des principaux paramètres réactionnels ainsi que l'identification des réactions secondaires et des sous produits formés grâce a l'analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les réactions secondaires identifiées ont été des réactions d'addition de Michael, qui se produisent entre les acrylates du mélange réactionnel (les acrylates d'ethyle et d'hexyle) avec les alcools (l'éthanol et l'hexanol). Ces réactions se produisent sur la double liaison de la molécule d'acrylate, conduisant réactions compétitive et consécutive de Michael.



D'une façon générale, il a été montré que ces réactions secondaires d'addition de Michael sont favorisées à forte conversion au détriment de la sélectivité à l'acrylate d'hexyle, en favorisant les réactions secondaires.

La variation du rapport molaire des réactifs acrylate/alcool n'a pas montré d'influence notable sur la vitesse de réaction ou la sélectivité. Lorsque nous avons fait varier la nature de l'alcool, nous avons remarqué perte d'activité : $R\text{-}CH_2OH > R_2\text{-}CHOH > R_3\text{-}COH$.

En ce qui concerne à l'influence de l'utilisation de solvant, les résultats ont montré que la réaction peut être réalisée en absence de solvant, elle est même favorisée dans ces conditions puisque nous avons aussi mis en évidence que les réactions d'addition de Michael sont favorisées avec l'emploi du solvant. Pour le cas des catalyseurs comme $CsF/\alpha\text{-}Al_2O_3$, $KF/\alpha\text{-}Al_2O_3$ et MgLaO, cet effet est prononcé, puisque tous ces catalyseurs sont actifs pour les réactions de Michael et pour la réaction de transestérification, mais la sélectivité peut être modulée en présence ou non de solvant.

Nous avons évalué aussi des catalyseurs à base de métaux alcalins supportés sur alumine $LiNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $NaNO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ et $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Ils présentent des forces basiques plus faibles par rapport à de la série précédente.

L'analyse de leurs propriétés catalytiques en regard de leurs propriétés basiques, a montré que la réaction de transestérification d'acrylates est favorisée par les sites basiques les moins forts.

Le catalyseur $Ca(NO_3)_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ qui possède le plus grand nombre de sites basiques et la distribution de forces basiques la plus homogène, s'est révélé être le plus performant pour la transestérification des acrylates : il garde une sélectivité de 90% en acrylate d'hexyle à plus de 60% de conversion.

Après avoir identifié le catalyseur le plus actif et sélectif parmi la série de catalyseurs basiques solides que nous avions sélectionné, une étude approfondie de recyclage a été réalisée au cours de laquelle les causes possibles de désactivation ont été évaluées systématiquement.

Nous avons observé l'influence du contact du catalyseur avec atmosphère, qui favorise, d'une part, la formation de $CaCO_3$ à la surface du catalyseur et provoque la perte des sites actifs et d'autre part, l'humidité atmosphérique peu provoquer l'hydrolyse de l'acrylate et l'empoisonnement de la surface par l'acide acrylique. Logiquement, le recyclage du catalyseur sous atmosphère inerte s'est révélé déterminant.

L'utilisation des inhibiteurs de polymérisation comme la phénothiazine ou l'éther mono méthyle de l'hydroquinone, n'a pas été efficace pour prévenir la perte d'activité lors des recyclages.

Nous avons pu écarter la possibilité que la lixiviation du Ca puisse influencer d'une manière significative la perte d'activité.

Nous avons évalué l'influence de la teneur en Fe du support par la préparation de catalyseurs $Ca(NO_3)_2/\gamma Al_2O_3$ en utilisant des alumines de différentes teneurs en fer. Le catalyseur préparé avec l'alumine la plus faiblement chargée en fer (3 ppm) a montré une meilleure aptitude au recyclage que les matériaux les plus riches en Fe: il a été recyclé jusqu'à 4 fois sans perte d'activité, ce qui nous permet de dire que la teneur en fer du catalyseur de transestérification joue un rôle important dans la réaction de transestérification des acrylates

RESUME

Dans ce travail, nous présentons une étude originale de l'utilisation des catalyseurs basiques solides dans la réaction de transestérification des acrylates. La réaction de l'acrylate d'éthyle avec le *n*-hexanol a été choisie comme réaction modèle. Les catalyseurs employés, à base d'alumines modifiées par des ions alcalins, alcalino-terreux ou fluorures, se sont avérés être actifs et sélectifs dans la réaction de transestérification, réalisée en conditions douces, sans solvant, en utilisant un rapport stoéchiométrique des réactifs. Les réactions secondaires ont été identifiées comme étant des réactions d'addition de Michael. Nous avons mis en évidence que la réaction de transestérification se produit sur des sites basiques faibles, le catalyseur $Ca(NO_3)_2$/ γ-Al_2O_3 ayant montré la sélectivité la plus élevée en acrylate d'hexyle (> 90%) pour une conversion supérieure à 60%.

L'étude du recyclage du catalyseur nous a permis de déterminer les facteurs les plus influents tels que le contact du catalyseur avec le CO_2 et l'eau ainsi que la teneur en fer de l'alumine employée comme support. Ces facteurs sont déterminants pour le recyclage du catalyseur, qui peut alors être recyclé jusqu'à 4 fois dans la réaction de transesterification de l'acrylate d'éthyle par le n-hexanol sans observer de changements significatifs de la conversion et de la sélectivité.

MOTS-CLES : Transestérification des acrylates, solides basiques, alumine modifiée, par des alcalino-terreux,

TRANSESTERIFICATION OF ACRYLATES BY HETEROGENEOUS BASIC CATALYSIS

Abstract

We present an original study of the use of solid basic catalysts in the transesterification reaction of acrylates. The reaction of ethyl acrylate with n-hexanol was chosen as model reaction. The catalysts employed, based on alumina modified with alkalin, alkalin earth, and fluoride ions were shown to be active and selective for the reaction of transesterification reaction carried out under mild conditions, without solvent, using a stoechiometric amount of reactants . The secondary reactions were identified as Michael addition reactions. We demonstrated that the transesterification reaction occurs on weak basic sites, the catalyst Ca $(NO_3)_2$ /γ-Al_2O_3 has shown the highest selectivity in the hexyl acrylate (> 90%) for conversion greater than 60%. The study of the catalyst recycling allowed to determine the most influential factors such as the catalysts contact between CO_2 and water as well as the iron content of the alumina support. These factors are critical to the success of the catalyst recycling, which was done four times in the reaction of transesterification of ethyl acrylate with n-hexanol without observing significant changes in the conversion and selectivity.

KEYWORDS: Acrylates Transesterification, basic solids, alumina modified with alkaline eath.

DISCIPLINE CHIMIE, CATALYSE

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE

IRCELYON- Institut de Recherches sur la Catalyse et l'environnement de Lyon. (CNRS)
2 Avenue Albert Einstein,69626 Villeurbanne,France