HAL
open science

Valorisation catalytique d'un acide carboxylique issu de l'industrie sucrière

Waël Hneine

To cite this version:

Waël Hneine. Valorisation catalytique d'un acide carboxylique issu de l'industrie sucrière. Catalyse. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1080 . tel-02918182

HAL Id: tel-02918182

https://theses.hal.science/tel-02918182v1

Submitted on 20 Aug 2020

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

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

N°d'ordre NNT : xxx

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Spécialité de doctorat : CHIMIE, PROCÉDÉS, ENVIRONNEMENT
Discipline : CHIMIE

Soutenue publiquement le 21 Juin 2016, par :
Mr. Waël HNEINE

Valorisation catalytique d'un acide carboxylique issu de l'industrie sucrière

---

Devant le jury composé de :

Mr Christophe DARCEL	Professeur à l'université de Rennes1	Rapporteur
Mme Bénédicte LEBEAU	Directeur de Recherches CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse	Rapporteur
Mr Arnaud PETIT	Responsable Service Procédés et Innovations Industriels, eRcane	Membre
Mme Lorraine CHRIST	Maître de conférences, HDR, Université Claude Bernard Lyon1	Directrice de thèse
Mme Nadine ESSAYEM	Directeur de Recherches CNRS, Université Claude Bernard Lyon1	Co-Directrice de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur Frédéric FLEURY**
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
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 : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Table des matières

Table des matières

Liste des abréviations 12
Introduction Générale 13
Chapitre I : Étude Bibliographique 15
I. La canne à sucre 16
I.1. La composition de la canne à sucre 17
I.1.1. La tige 17
I.1.2. Sommets et Feuilles 17
I.2. La canne : Sous-Produits et Valorisation 17
I.2.1. Le Sucre 18
I.2.2. La Bagasse 18
I.2.3. Les Ecumes 18
I.2.4. La Mélasse 19
I.2.5. La Vinasse 19
I.3. Les acides organiques 19
I.3.1. Acides organiques dans la canne à sucre 19
I.3.2. Acide Aconitique 20
a. Définition et Généralités 20
b. Extraction et purification de l'acide aconitique 21
b.1. Extraction par précipitation 22
b.2. Extraction liquide-liquide 22
b.3. Extraction sur membrane supportée 23
b.4. Extraction par échange d'ions 24
c. Utilisation de l'acide aconitique 24
c.1. Agroalimentaire 24
c.2. Médecine 25
c.3. Chimie verte 25
c.4. Plastifiant 25
II. Valorisation catalytique des composés organiques 26
II.1. Valorisation par catalyse Homogène des acides carboxyliques 27
II.1.1. Ligands et Métaux pour la catalyse homogène 28
II.1.2. Ruthénium en catalyse 29
II.1.3. Les ligands phosphines 30
II.1.4. Catalyseur ruthénium triphos 32
II.1.5. Les Produits attendus : généralités, préparations et utilisations 41

a. GBL : gamma-butyrolactone 42
b. 1,4 butanediol 42
c. GHB Acide gamma-hydroxybutyrique 43
d. THF : TétraHydroFurane 44
II.1.6. Conclusion 45
II.2. Valorisation par catalyse Hétérogène des acides carboxyliques et esters 46
II.2.1. Introduction 47
II.2.2. La valorisation catalytique de l'acide aconitique 47
a. Décarboxylation de l'acide aconitique en acide itaconique 47
b. Hydratation de l'acide aconitique en acide citrique 48
c. Hydrogénation/cyclisation des acides carboxyliques par catalyse hétérogène 48
II.2.3. Hydrogénation catalytique des acides carboxyliques par des métaux nobles 51
II.2.4. Hydrogénation catalytique des acides carboxyliques par des métaux non-nobles 56
II.2.5. Les produits attendus de l'hydrogénation/cyclisation de l'acide aconitique 62
a. MTHF : méthyl-tétrahydrofurane 63
b. α, β et γ MBL (isomères de la méthyl-butyrolactone): 64
II.2.6. Catalyseurs à base de cuivre : Propriétés et caractérisations: 65
a. Catalyseur $CuO/ZnO/Al_2O_3$ 66
b. Effet du ZnO 66
c. Support catalytique : l'alumine (γ-Al_2O_3) 67
d. Phases actives des catalyseurs au cuivre 68
II.2.7. Conclusion 70
Chapitre II : Valorisation des acides Succinique et aconitique par catalyse homogène 71
A. PARTIE EXPERIMENTALE 72
I. Matériels et méthodes 72
I.1. Produits chimiques et solvants 72
I.2. Rampe à vide et préparation du complexe 73
I.3. Autoclave fermé (Batch) 74
I.3.1. Description de l'autoclave fermé Batch 74
I.3.2. Mode opératoire d'un test catalytique en Batch 75
II. Techniques analytiques : identification et quantification des produits de réactions 75
II.1. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS 76
II.1.1. Méthode d'analyse par GC-MS 76

II.1.2. Méthode de quantification par GC-MS 78
II.1.3. Les composés étalonnés par GC-MS 78
II.2. Analyse par Chromatographie en phase Liquide Haute Performance (HPLC) 79
II.2.1. Méthode d'analyse par HPLC 79
II.2.2. Méthode de quantification par HPLC 80
II.2.3. Les composés étalonnés par HPLC 80
II.3. Analyse par Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) 81
II.3.1. Préparation de 4-HBE 81
II.3.2. Identification du 4-HBE par RMN et SM 82
II.4. Diffraction des rayons X (DRX) 84
B. Hydrogénation de l'acide succinique par catalyse homogène 87
I. Étude préliminaire 87
II. Hydrogénation de l'acide succinique 88
II.1. Effet du Solvant 88
II.2. Effets de la température et de la pression 89
II.3. Effet de la quantité du Ruthénium et du Triphos 91
II.4. Suivi des réactions et approche du mécanisme de la réaction 91
II.5. Tests avec Différents substrats et test sans Hydrogène 92
II.6. Tests de réutilisation du catalyseur 93
C. Hydrogénation de l'acide Aconitique par catalyse homogène 95
I. Etude analytique de la solution après réaction 95
I.1. Analyse GC-FID 96
I.2. Analyse LC-MS 102
I.3. Autres essais d'analyse 103
II. Etude des conditions réactionnelles d'hydrogénation de l'acide aconitique 103
II.1. Effet de la pression 104
II.2. Effet de la température 104
II.3. Effet de la durée de la réaction 106
II.4. Effet de la quantité du catalyseur de Ruthénium 107
II.5. Réactions diverses 108
III. Conclusion sur la valorisation des acides succinique et aconitique par catalyse homogène 111
Chapitre III : Valorisation de l'acide aconitique par catalyse hétérogène 112
A. PARTIE EXPERIMENTALE 113
I. Produits chimiques utilisés 113
II. Préparation et caractérisation des catalyseurs 113

II.1. Catalyseurs utilisés et procédures de préparation 113
II.1.1. Catalyseur commercial 113
II.1.2. Préparation des catalyseurs 113
a. Méthode de co-précipitation 113
b. Méthode à partir de précurseurs polymériques (Pechini) 114
c. Imprégnation à humidité naissante du Cuivre (incipient wetness impregnation).. 115
II.2. Techniques de caractérisations physico-chimiques des catalyseurs 116
II.2.1. Isotherme d'adsorption d'azote et surface spécifique (BET) 116
II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)..... 117
II.2.3. Analyse élémentaire par ICP-OES..... 117
II.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) 118
II.2.5. Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)..... 118
II.2.6. Microscopie Electronique en Transmission (MET) 119
III. Systèmes catalytiques et techniques Analytiques 120
III.1. Réacteur catalytique à flux continu: dispositif et protocole 120
III.2. Techniques analytiques : identification et quantification des produits de réaction... 121
a. Méthode d'analyse..... 121
b. Méthode de quantification 122
c. Les composés étalonnés par GC/MS 123
B. Propriétes physico-chimiques des catalyseurs 125
I. Analyses élémentaires et propriétés texturales des catalyseurs synthétisés 125
II. Analyses Thermogravimétriques (ATG) 127
III. Diffraction des Rayons X (DRX) 128
IV. Analyse par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayon X (XPS) 131
IV.1. Analyse du support ZnAlO préparé par la méthode Pechini 131
IV.2. Analyse des oxydes mixtes CuZnAlO de différents rapports molaires Zn/Al, avant et après réduction. 134
IV.3. Analyse des oxydes mixtes CuZnAlO avec différentes teneurs en cuivre, avant et après réduction 139
IV.4. Analyse des oxydes mixtes CuMAlO avec M=Zn, Sn ou Fe..... 140
IV.5. Conclusion sur l'analyse des catalyseurs en XPS 142
V. Microscopie Electronique en Transmission (MET)..... 143
V.1. Influence de la teneur en cuivre..... 143
V.2. Influence du rapport Zn/Al 146
V.3. Influence de la substitution du Zinc par le Fer et l'étain (Sn)..... 147

V.4. Conclusion sur l'analyse des catalyseurs par MET 148
VI. Conclusion 149
C. Conversion de l'acide aconitique par catalyse heterogene 150
I. Étude préliminaire 150
I.1. Sélection du solvant 150
I.2. Choix du catalyseur 151
II. Tests à blanc (réacteur continu) 153
II.1. Tests sans catalyseur 153
II.2. Test sans AA 153
III. Influence des principaux paramètres réactionnels (Pression, Température, Temps de contact) sur la nature des produits formés : Optimisation des conditions des tests catalytiques de conversion de l'acide aconitique en produits cycliques 154
III.1. Influence de la température de la réaction 154
III.2. Influence de la pression 156
III.3. Influence du temps de contact AA/catalyseur et de la pression d'H_2 156
IV. Influence de la nature du catalyseur à base de cuivre 157
IV.1. Influence de la méthode de préparation des oxydes à base de Cu et Zn 157
IV.2. Etude des principales caractéristiques des catalyseurs CuZnAlO sur la conversion de l'acide aconitique en MTHF 158
IV.2.1. Influence du rapport molaire Zinc/Aluminium 158
IV.2.2. Influence du rapport Cuivre/Support $ZnAlO_x$ 160
IV.3. Performances catalytiques des oxydes Cu-M-AlO (M=Zn, Fe, Sn) 161
IV.4. Influence des principaux paramètres réactionnels sur le catalyseur optimisé CuZnAlO 162
IV.4.1. Influence de la température de la réaction 162
IV.4.2. Influence de la pression 162
IV.4.3. Détermination du chemin réactionnel 163
V. Conclusion sur la valorisation de l'acide aconitique par catalyse hétérogène 166
Conclusion générale 167
Références : 169

Liste des abréviations

Liste des abréviations

AA : Acide Aconitique
acac : acétyl acétonate
AI : Acide Itaconique
aIL: additive ionic liquid
AL : Acide Levulinique
AS : Acide Succinique
1,4-BDO : 1,4-butanediol
BINAP : 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Davephos : 2-Dicyclohexylphosphino-2′-(N,N-dimethylamino)biphenyl
DMO : Di-méthyl oxalate
dppb : 1,4-Bis(diphenylphosphino)butane
dppe : 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane
dppf : 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene
dppp : 1,3-Bis(diphenylphosphino)propane
EG : éthylène glycol
GBL : gamma-butyrolactone
GVL : gamma-valerolactone
4-HBE : 4-hydroxy butyrate d'éthyle
2-MTHF : 2-méthyl tetrahydrofuran
3-MTHF : 3-méthyl tetrahydrofuran
MBDO : 2-méthyl 1,4-butanediol
MGL : méthyl-glycolate
NH_4PF_6 :
1,4-PDO : 1,4-pentanediol
PPh_3 : Triphenylphosphine
$P(n\text{-}Oct)_3$: Tri-N-Octylphosphine
p-TsOH : acide paratoluènesulfonique
Ruphos : 2-Dicyclohexylphosphino-2′,6′-diisopropoxybiphenyl
t-BuDavephos : 2′-(Di-tert-butylphosphino)-N,N-dimethylbiphenyl-2-amine
THF : Tetrahydrofuran
Triphos : 1,1,1-Tris(diphenylphosphinométhyl)éthane

Introduction Générale

La canne à sucre est l'une des plantes cultivées qui produit le plus de biomasse, son jus est une source de molécules naturelles pouvant être valorisées. Cette plante est traditionnellement cultivée pour extraire du sucre et obtenir de l'éthanol. Après extraction du sucre dans les usines, le jus de canne à sucre contient encore de nombreux composés intéressants à des teneurs non négligeables.

Cette plante contribue à plus de 20% de la masse totale produite par l'agriculture mondiale ce qui prouve que cette culture est très importante dans l'économie mondiale. La conjoncture économique du marché du sucre incite les pays sucriers à mener des projets de recherche et de développement sur ses différents co-produits. eRcane se positionne comme un centre de recherche tourné vers l'avenir de la filière sucrière à l'Ile de la Réunion dans le but de valoriser la ressource canne. Lors de l'extraction directe du sucre de la canne, des effluents sont produits, le plus important étant la mélasse qui permet de produire du bioéthanol par fermentation et distillation (>3% de la production mondiale d'éthanol). Un autre effluent de ce processus nommé « vinasse », contient aussi de nombreux résidus organiques, tels que des sucres, des protéines, des acides organiques, des substances phénoliques, des dérivés furaniques des composés azotés ou même des composés inorganiques, (cendres ou sels).

Actuellement, la valorisation des sous-produits (bagasse, écumes, mélasse, et cendres) va évoluer vers la production d'énergie et de matériaux [1-2], ainsi que la fabrication de papier. Cependant, de nouvelles voies de valorisation peuvent être mises en place afin de diversifier les débouchés et de ne plus considérer ces composés comme des sous-produits, mais des coproduits d'intérêt. Finalement, la mise en place de ces nouvelles voies de valorisation pourrait classifier les industries de la canne à sucre parmi les bioraffineries [3].

Le début du 21ème siècle est marqué par une prise de conscience mondiale de la nécessité de remplacer à terme l'utilisation du carbone fossile par du carbone renouvelable. Une des molécules majoritaires dans la canne à sucre est l'acide aconitique. La proportion de l'acide aconitique est de 2,1 à 3,1 kg/tonne de canne [4], et comme la production de canne mondiale est plus de $1{,}8.10^9$ tonnes par an [5], cela correspond à plus de 4,6 milliers de tonnes d'acide aconitique par an, d'où l'intérêt de sa valorisation.

L'acide aconitique est d'avantage présent dans les variétés de canne à sucre Réunionnaises et cet acide pourrait trouver des applications dans de nombreux secteurs. Les enjeux sont à la fois économiques (nouveaux débouchés pour la filière canne), industriels (création d'une entreprise d'extraction et d'une entreprise de valorisation), sociaux (à terme, création d'emplois), et environnementaux (application en chimie verte). La valorisation de telles plantes cultivées ou toutes autres agroressources en chimie verte apparaît donc comme une alternative dans de nombreux secteurs et essentiellement en pétrochimie. Les raffineries pétrolières seront remplacées par des bioraffineries pour une valorisation des plantes entières. Le végétal sera alors traité comme le pétrole et les différents produits obtenus seront tous utilisés comme composés de base de différentes synthèses chimiques. Par exemple, l'utilisation de l'acide aconitique pour la production des plastifiants biodégradables et non toxiques concurrents aux phtalates (plastifiants d'origine pétrolière et toxique).

En 2011, eRcane a implanté un système d'extraction de l'acide aconitique à l'échelle industrielle à partir de la vinasse. Souhaitant poursuivre la recherche de valorisations de cet acide, une collaboration avec le CNRS (IRCELYON) a été entreprise afin de développer des voies de valorisation catalytiques qui répondent aux exigences de l'industrie sucrière et aux

exigences actuelles de développement durable, en s'appuyant sur des procédés verts, catalytiques.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à deux voies de valorisation de l'acide aconitique : la première voie concerne la catalyse homogène à base de Ruthénium pour hydrogéner l'acide aconitique en polyols qui présentent plusieurs usages industriels. La seconde voie concerne la recherche et le développement d'une catalyse hétérogène au Cuivre pour promouvoir l'hydro-cyclisation de l'acide aconitique en dérivés cycliques d'intérêt.

Chapitre I : Étude Bibliographique

I. La canne à sucre

La canne à sucre est un type de plante vivace de très grande taille, cultivée généralement dans les pays tropicaux où la température moyenne ne descend pas en dessous de 18°C tout au long de l'année, la croissance de la canne étant meilleure lorsque la température dépasse 27°C. La croissance de la plante dépend aussi de l'humidité dans l'atmosphère. Cette plante, qui provient de la famille des *Poaceae,* est hybride et issue de plusieurs espèces de plantes du genre *Saccharum*[6].

Selon l'Organisation Internationale du Sucre (ISO) les plus grands pays producteurs sucriers sont le Brésil, l'Inde, l'Union Européenne, la Chine, la Thaïlande, les Etats-Unis, le Mexique, le Pakistan, la Russie, l'Australie, ainsi que l'Indonésie. La production mondiale du sucre dépasse les 182 millions de tonnes, et le marché bénéficie d'une croissance très régulière de sa consommation d'environ 2% par an[7].

Le processus de la transformation de la canne est présenté dans la figure 1, elle représente la filière canne et bioéthanol qui génèrent des coproduits (bagasse et mélasse) et des déchets valorisables (écumes et vinasse en distillerie)[8].

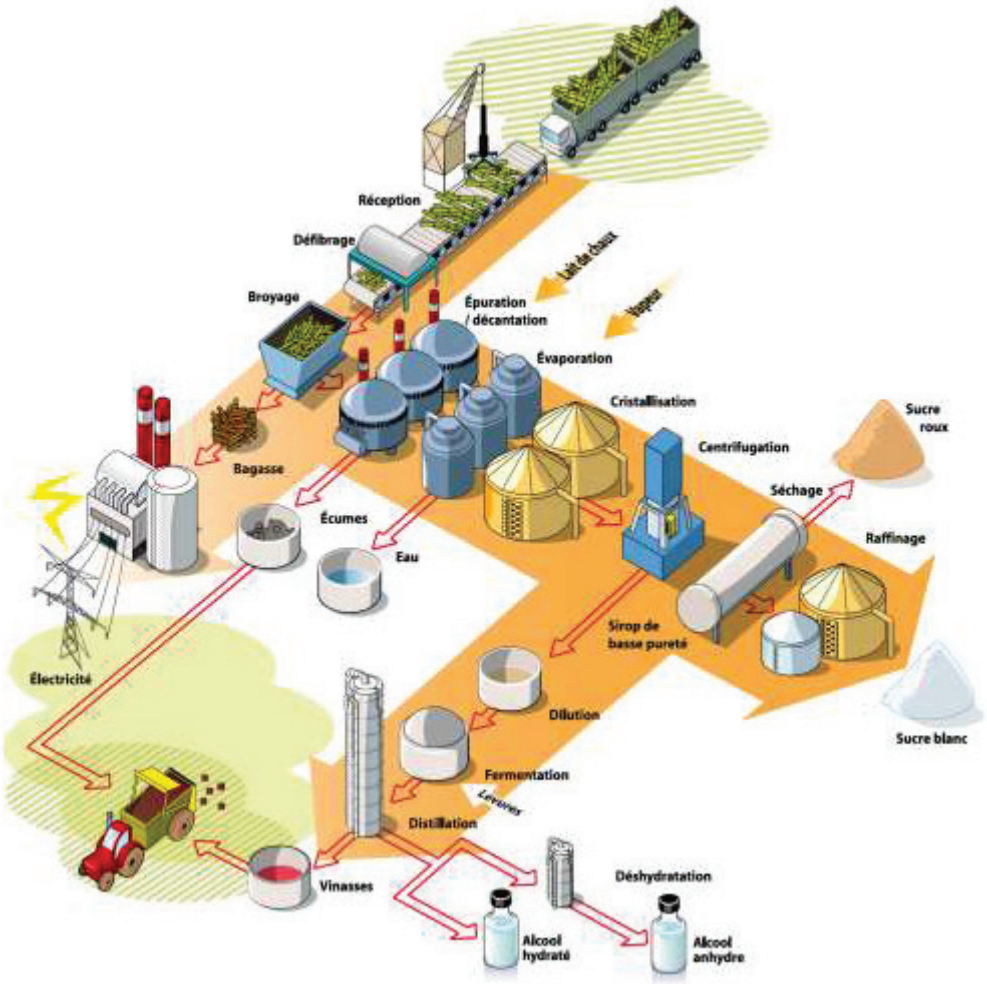


Figure 1 : Processus de transformation de la canne [8]

I.1. La composition de la canne à sucre

La canne à sucre comporte trois parties distinctes: 1) une tige propre, qui s'élève du niveau du sol jusqu'au point d'arrêt naturel au niveau des feuilles 2) un sommet (tête ou top) qui est la partie de la canne au-dessus du point d'arrêt naturel et 3) des feuilles sèches et vertes adhérentes à la tige de la canne.

I.1.1. La tige

La tige représente la partie traditionnelle de la canne pouvant être broyée pour extraire du sucre. La tige comporte une partie solide ainsi qu'une partie liquide. La tige est majoritairement constituée de liquide avec un pourcentage proche de 70% d'humidité. La matière solide dans la tige forme les 30% restants. Cette matière solide est divisée en matières solubles dont la concentration peut varier entre 10 à 16%, et en fibre, qui peut varier de 11 à 16%[9]. La matière solide soluble est composée du sucre (saccharose) et de non sucre. La teneur en sucre dans la canne varie de 7,5 à 15%. Le rapport sucre/solides solubles, est un paramètre de qualité de la canne, qui nous permet de déterminer la pureté du produit final extrait ; La pureté d'une tige de canne fraîche de bonne qualité est d'environ 90% de sucre[10]. Les autres composants sont principalement le glucose et le fructose, qui sont des monosaccharides simples, les résidus organiques, inorganiques, et en plus faible proportion les protéines, l'amidon, les élastomères et les cires[9].

I.1.2. Sommets et Feuilles

Les sommets et les feuilles ont des teneurs plus élevées en fibres et en cendres par rapport à la tige. Toutefois, la teneur en sucre, glucose et en fructose dans les sommets est plus élevée que dans les feuilles. Quelques études ont permis d'apporter des informations sur la composition de ces matériaux, un résumé est donné dans le tableau 1 suivant [11-13].

Tableau 1 : Composition de la tige propre, sommets et les feuilles g / 100g échantillon

Matériel	Produits solubles	Sucre g/100g produits solubles	Fibres	Humidité
La tige	15,3-19,1	84,3-90,8	12,5-13	68,1-71,7
Le sommet	6,7-9,7	20,9-56,7	10,7-16,6	76,7-80,3
Feuilles sèches	7,8	19,2	58,6	33,6
Feuilles vertes	7,5	34,4	23,8	68,7

Des différences significatives peuvent être observées entre ces différentes parties de la plante, en particulier dans l'accumulation des produits solubles et le pourcentage du sucre dans ces produits solubles (pureté). La tige est la plus riche en sucre par rapport aux feuilles et sommets dont leurs teneurs en fibres sont les plus élevées indépendamment de leurs taux d'humidité. D'autre part, une grande variation dans la composition des sommets existe, pouvant être liée aux différentes variétés de la canne à sucre, et aux critères utilisés pour différencier entre le sommet et la tige de la plante.

I.2. La canne : Sous-Produits et Valorisation

La canne à sucre est cultivée essentiellement pour la production du sucre. Mais en plus de l'extraction du sucre, plusieurs sous-produits sont aussi intéressants par leurs compositions et les molécules qu'ils contiennent et qui peuvent être valorisées.

I.2.1. Le Sucre

Le sucre est le produit majoritaire de la canne à sucre. Le sucre de canne présente naturellement une coloration qui va du blond au brun. C'est un édulcorant très consommé dans le monde et constitué essentiellement de saccharose. Le sucre est souvent utilisé en cuisine, dans la préparation d'aliments et comme additif aux boissons. Le sucre est aussi l'élément essentiel dans des processus de fermentation pour obtenir des produits contenant de l'alcool.

Le sucre, suite à son effet ralentisseur de séchage, peut aussi être utilisé dans la fabrication des ciments et des colles[14]. Il servira de plus dans la fabrication de certains types de détergents[15], dans les industries pharmaceutiques, et dans la fabrication de textile dans les industries du textile où il est utilisé comme empois.

I.2.2. La Bagasse

La bagasse est le résidu fibreux obtenu après extraction du jus de la tige de canne. Le rendement en bagasse est d'environ 300 kg par tonne de cannes broyées. Les fibres sont composées de cellulose, hémicellulose et lignine[16]. La cellulose est un polysaccharide constitué par des unités de glucose; l'hémicellulose par des unités de xylose (5 carbones) et en moindre proportion d'arabinose. La lignine est formée par les composés phénoliques aromatiques, sa fonction principale dans la plante est de fournir la rigidité et la dureté[10]. La lignine forme une sorte de protection autour de la cellulose et son élimination est nécessaire pour avoir de la cellulose libre qui sera utilisé dans d'autres processus.

Les composés issus des fibres sont considérés comme des matières premières biosourcées et la valorisation de ces matières est en plein essor, sans oublier les autres voies de valorisation connues de la bagasse comme source d'énergie renouvelable, assurant ainsi l'autonomie énergétique pour l'usine sucrière, le surplus de l'énergie sera ensuite utilisé pour alimenter les quartiers situés autour de la filière; par exemple 12 % de l'électricité de La Réunion sont fournis par la bagasse selon le rapport annuel de Tereos[17].

En agronomie, la bagasse est utilisée comme source de minéraux et de matières organiques pour le sol, comme un support à la culture de champignons, et aussi dans l'alimentation du bétail. La bagasse est aussi utilisée comme source de fibres pour la fabrication des pâtes à papier[18], et pour la production de produits biodégradables[19], alternative aux produits en plastique ou en polystyrène comme par exemple les emballages alimentaires, assiettes, bols, gobelets, etc.

Les panneaux en bagasse ont actuellement une faible résistance à l'humidité et aux champignons. Des travaux ont permis de modifier chimiquement les fibres de bagasse pour améliorer leurs propriétés technologiques: à cette fin, Hoareau *et al.*[20] (2005) ont modifié la lignine; Paiva et Frollini[21] (2002) ont modifié la cellulose et les hémicelluloses.

I.2.3. Les Ecumes

Les écumes de sucrerie sont issues de l'industrie sucrière par chaulage des jus, suivi d'une étape de floculation puis une décantation. Elles sont séparées des jus sucrés par filtration et sont stockées dans des bassins drainés. Elles sont ensuite livrées à l'exploitant agricole qui les stocke en bout de champ pour les épandre après la récolte[22]. Elles agissent en tant qu'agent d'amendement calcique efficace, assurent une stimulation de l'activité biologique des sols et une amélioration de leur stabilité structurale. L'extraction de composés hydrophobes des écumes permet d'obtenir des acides et alcools gras[23].

I.2.4. La Mélasse

La mélasse désigne le principal sous-produit de préparation du sucre cristallisé à partir de la canne à sucre. C'est la fraction non cristallisée de l'extrait de la canne à sucre. Elle se présente sous forme d'un liquide visqueux et homogène de couleur marron foncé à noir, d'odeur et de saveur caractéristiques de réglisse.

La mélasse est surtout utilisée pour la production du rhum, et le bioéthanol par fermentation et distillation. En 2014, la production mondiale d'alcool - qui regroupe le bioéthanol et l'alcool traditionnel - a atteint 112 millions de mètres cubes, soit une hausse de près de 5 % par rapport à 2013, après plusieurs années de stabilité ; les États-Unis et le Brésil représentent 85 % de la production mondiale de bioéthanol[24].

La mélasse est aussi utilisée dans les produits alimentaires et dans la cuisine du monde. La mélasse peut être ajoutée directement au fourrage ou mélangée avec d'autres compléments alimentaires. Elle contient de nombreuses molécules organiques qui ont une activité anti-oxydante et qui peuvent être valorisables par les industries pharmaceutiques [25].

La composition complexe et riche de la mélasse donne un milieu favorable pour la culture de levures après des prétraitements adaptés.

I.2.5. La Vinasse

La vinasse est le liquide obtenu après distillation des alcools formés par la fermentation de la mélasse. C'est un liquide jaune marron, de faible pH (entre 3,5 et 4,9) [2, 26], très riche en composés organiques et inorganiques dissous, dont l'azote, le carbone et le potassium qui la rendent attrayante comme engrais organique (fertilisant) utilisé pour la culture des cannes.

La méthanisation des composés organiques existants dans la vinasse sera utilisé comme source d'énergie. La vinasse est en plus une source de diverses molécules d'intérêt, comme des cires [27-28] qui sont utilisées après extraction dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique et des acides organiques, notamment l'acide aconitique qui est la molécule de notre étude [29].

I.3. Les acides organiques

En 1784, Scheele a été le premier à découvrir les acides organiques [30]. Ce sont des composés chimiques qui se caractérisent par la présence d'au moins une fonction carboxylique. Ces acides peuvent être produits naturellement par les micro-organismes, les plantes, les animaux et les êtres humains [31]. Les acides carboxyliques sont employés dans l'industrie alimentaire comme additifs et sont utilisés comme agents de conservation, acidifiants ou antioxydants.

I.3.1. Acides organiques dans la canne à sucre

Les acides organiques représentent un pourcentage significatif du total des produits non-sucres solubles de la canne à sucre. Les acides organiques ont un rôle important dans les processus de vie fondamentaux des plantes [32]. Ils sont souvent présents dans les plantes sous la forme de leurs sels, la concentration réelle de l'acide libre est alors généralement faible [33], à l'exception de certains fruits comme le citron, où la concentration en acide organique augmente avec la maturité tandis que le pH du jus diminue [34].

L'acide *trans*-aconitique est l'acide organique majoritaire non volatile de la canne à sucre, avec une moyenne de 1,54% des matières sèche du jus[35]. L'acide acétique et l'acide lactique ne sont pas naturellement présents dans la canne, leur présence est due à une infection microbienne. L'acide *cis*-aconitique, l'acide oxalique et l'acide citrique sont des produits secondaires dans le cycle de Krebs.

I.3.2. Acide Aconitique

a. Définition et Généralités

L'acide aconitique (Figure 2) a été isolé en 1820 par Peschier [36]. À l'origine, son nom a été adopté en raison de son isolement de la plante *Aconitum napellus*.

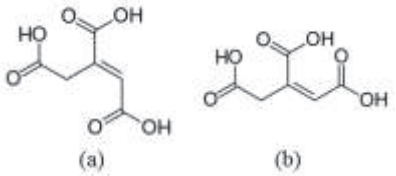


Figure 2 : Structure de (a) l'acide *trans*-aconitique et (b) l'acide *cis*-aconitique

L'acide aconitique, de formule moléculaire $C_6H_6O_6$, de masse molaire 174g/mol, est un triacide aliphatique insaturé avec le nom IUPAC d'acide prop-1-ène-1,2,3-tricarboxylique. Il est reconnu comme l'acide organique majoritaire extrait du jus de canne à sucre. C'est un solide cristallin blanc-jaunâtre, ayant un point de fusion de 195°C.

Il existe deux isomères : *trans* et *cis* (Figure 2) avec des valeurs de pka comprises entre 2,78 et 6,21 avec une petite différence entre les pka des isomères comme le présente le tableau 2 [37]. La forme *trans* est plus stable que la forme *cis,* qui se produit dans les tissus végétaux et animaux comme un intermédiaire métabolique du cycle de Krebs pendant l'isomérisation de l'acide citrique à l'acide iso-citrique par l'action de l'enzyme aconitase [38], d'où son faible taux de stockage dans la plante [39]. Cette faible stabilité de l'isomère *cis* a été aussi démontrée par Walford [39] en étudiant la cinétique d'isomérisation de l'acide *trans* en acide *cis*, qui se déroule à des températures, allant de 70 à 97°C et à pH 5. En plus, dans la même étude, Walford a mentionné que la présence des cations divalents tels que le calcium et le magnésium diminue le taux d'isomérisation de l'isomère *trans* en *cis* et diminue aussi sa décarboxylation en acide itaconique [39].

Tableau 2 : pka des acides *cis*- et *trans*-aconitique

Composé	pk_{a1}	pk_{a2}	pk_{a3}
acide *cis*-aconitique	2,78	4,41	6,21
acide *trans*-aconitique	2,91	4,33	6,16

Cependant, l'acide aconitique est facilement soluble dans l'eau et sa solubilité augmente avec la température, il est aussi très soluble dans le méthanol, l'éthanol, et l'éthanol aqueux.

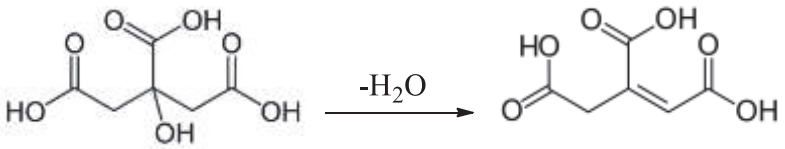
b. Extraction et purification de l'acide aconitique

Le jus de canne à sucre représente une matrice complexe [40] (tableau 3) qui contient en plus des concentrations élevées en sucres, des graisses, des cires, des acides organiques, et des polyphénols. La concentration moyenne en acides organiques est estimée entre 0,5 à 2% en poids de la tige de canne [41].

Tableau 3 : Composants de jus de canne à sucre [40]

Genres	Composés	%
Sucres	Sucrose	81-87
	Sucres réducteurs	3-6
	Oligosaccharides	0,06-0,6
	Polysaccharides	0,2-0,8
sels	Sels inorganiques	1,5-3,7
Composés Organiques non-sucres	Acides Organiques	0,7-1,3
	Acides Aminés	0,5-2,5
	dextrines	0,1-0,6
	Amidon	0,11-0,5
	Gommes	0,02-0,05
	Cires, Graisses, Phospholipides	0,05-0,15
	Colorants	0,1
Composés Insolubles	Sable, Bagasse, etc	0,15-1

L'acide aconitique peut être obtenu comme sous-produit dans le processus de fabrication du sucre ou par déshydratation de l'acide citrique (figure 3) [42]. Lors de la fabrication du sucre, cet acide est partiellement éliminé dans l'étape de clarification [43]. Cependant, un pourcentage élevé persiste et fait partie de la composition de la mélasse finale, alors qu'une faible concentration d'acide aconitique est détectée dans la vinasse du fait de sa dilution dans la solution au cours de la distillation, d'où l'intérêt d'extraire cet acide du jus de la canne à sucre.



Acide Citrique Acide *cis*-Aconitique

Figure 3 : Déshydratation de l'acide citrique en acide *cis*-aconitique

Auparavant, l'extraction de l'acide aconitique se faisait par une méthode simple de précipitation, mais la nécessité de développer des méthodes plus efficaces, moins coûteuses et respectueuses de l'environnement, a conduit au développement d'autres méthodes comme l'extraction liquide-liquide, et l'extraction sur phase solide par échange d'ions. Les étapes où l'acide *trans*-aconitique est extrait du jus de canne à sucre sont bien déterminées dans le processus de fabrication du sucre (figure 4) par les carrés en pointillées, les flèches suivent le flux de travail, et les carrés en lignes solides montrent les différentes étapes de la production.

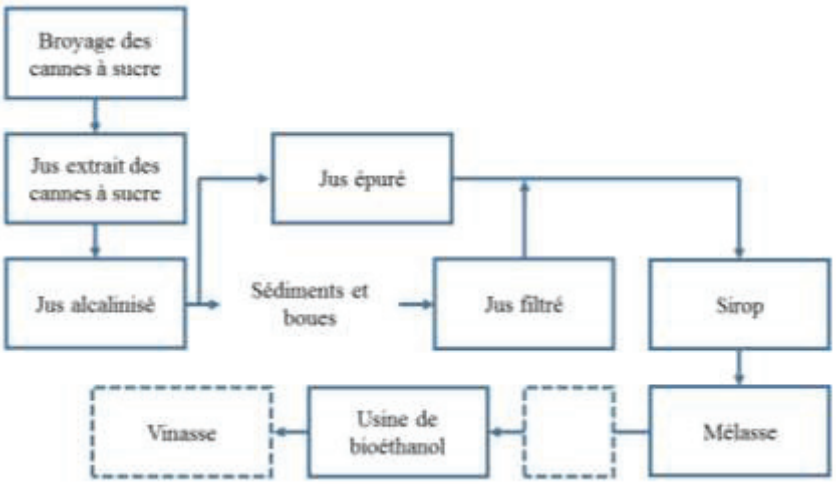


Figure 4 : Processus de fabrication du sucre brut [41]

b.1. Extraction par précipitation

Emil K. Ventre et Joseph A. Ambler [44-46] sont les premiers à décrire l'extraction de l'acide aconitique par des brevets datés de 1947, 1949, et 1955. Ce dernier intitulé « *Extraction of aconitic acid from sugar cane* » décrit l'extraction de l'acide aconitique à partir de la mélasse et de la vinasse de la canne à sucre par la précipitation des sels aconitates de calcium et de Magnésium (figure 5). Du fait que l'acide aconitique se trouve dilué dans la vinasse, une étape de concentration est alors nécessaire afin de rendre l'extraction plus efficace. Cette méthode d'extraction était la seule méthode développée à l'échelle industrielle [47]. Cependant cette méthode n'était pas suffisamment économique à cause des faibles rendements récupérés (autour de 40%), ce qui a justifié l'étude d'autres méthodes d'extraction plus efficaces [48-49].

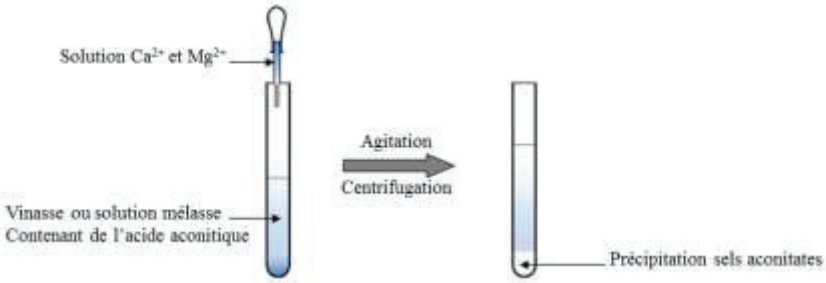


Figure 5 : Méthode d'extraction de l'acide aconitique par précipitation

b.2. Extraction liquide-liquide

Cette technique de séparation est basée sur la différence de répartition des composants à séparer entre les phases liquides. Dans ce procédé, le composant à extraire (Acide aconitique) est transféré de la première phase liquide aqueuse (solution de mélasse ou vinasse) à une seconde phase organique (Solvant). En mélangeant les deux solutions aqueuses et organiques, l'acide aconitique passe de la phase aqueuse à la phase organique (figure 6). L'acide est alors extrait suite à l'étape de récupération du solvant et du lavage du filtrat. Cette technique dépend fortement du pH de la solution et de la nature du solvant organique utilisé pour l'extraction[50]. Après plusieurs cycles d'extraction, le rendement d'extraction d'acide aconitique peut atteindre 93% selon Regna et Bruins[51]. Mais, malgré cette efficacité, cette technique reste appliquée à l'échelle du laboratoire uniquement à cause de son énorme consommation en solvants organiques, ce qui la rend trop coûteuse et inapplicable à l'échelle industrielle [51-56].

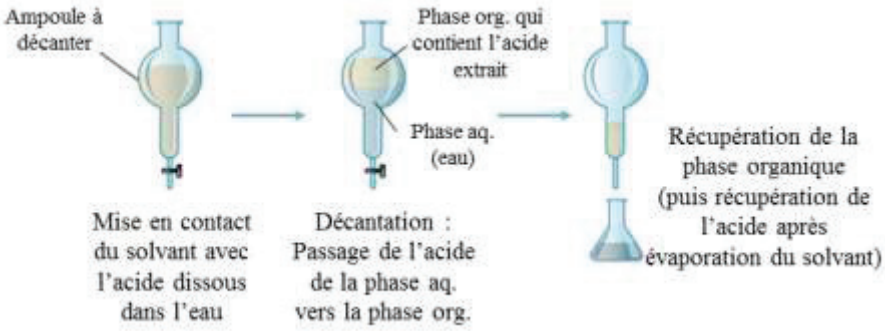


Figure 6 : Méthode d'extraction de l'acide aconitique par extraction L-L

b.3. Extraction sur membrane supportée

Un autre type d'extraction liquide-liquide dite sur membrane a été introduite en 2002 par S. H. McMurray et G. J. Griffin [57] qui permet l'extraction continue de l'acide aconitique à partir de la mélasse. De ce fait, cette méthode est considérée parmi les plus favorables économiquement, nécessitant peu d'énergie, un faible coût d'installation et d'exploitation par rapport aux autres techniques. En raison de ses avantages, cette technique se trouve facilement applicable à l'échelle industrielle. Le schéma de l'appareil est présenté dans la figure 7.

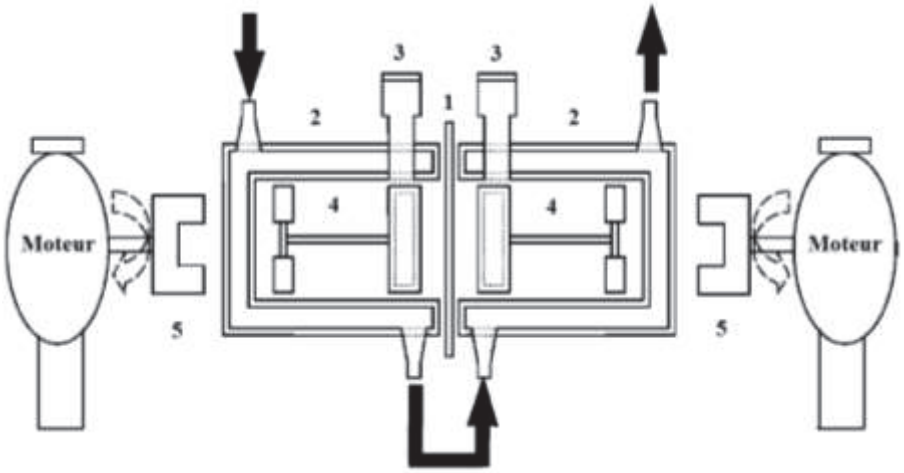


Figure 7 : Montage (principe) d'extraction liquide-liquide sur membrane supportée[57]
1 : Membrane liquide supportée 2 : Demi-cellules en verre 3 : Ports d'échantillons
4 : Agitateur en plexiglas avec barre métallique encastré avec du verre 5 : Aimant rotatif motorisé

De même que pour la méthode d'extraction liquide-liquide classique, cette technique consiste en l'extraction du composé d'intérêt par le biais d'une différence de répartition entre deux phases liquides non miscibles pour différents rapports de mélanges, mais cette fois-ci la répartition se fait à travers une membrane microporeuse gérant le transfert des molécules d'intérêt. Dans cette technique, le composant à extraire (acide aconitique) doit avoir une solubilité différente dans les deux phases liquides, étant donné que la membrane elle-même ne présente pas de rejet pour le composant. Comme présenté dans la figure 7, les liquides se trouvent de part et d'autre de la membrane microporeuse centrale, ce qui permet la reproduction d'un contact de phases grâce à la force capillaire existante. L'extraction des composés d'intérêt aura lieu alors par contact de l'interface des deux phases et les pores de la membrane séparatrice.

Comme il n'y a pas de distribution d'une phase liquide dans l'autre, on n'aura pas de formation d'émulsions et la séparation de phases après l'extraction n'est pas nécessaire. Ainsi, contrairement à l'extraction liquide-liquide classique, la différence de densité des deux phases liquides donc n'est pas nécessaire. L'agitation des solutions est nécessaire afin de maintenir

l'homogénéité des solutions au cours du temps. D'autres paramètres importants peuvent présenter une certaine influence sur l'efficacité de cette technique d'extraction, comme la température, la concentration en acides, et les propriétés de la membrane utilisée (épaisseur, porosité, sinuosité du surface) [57].

b.4. Extraction par échange d'ions

Dans l'extraction par échange d'ions, les ions d'une charge donnée (cations ou anions) dans une solution, sont adsorbés sur un matériau solide (phase échangeuse d'ions) et sont remplacés par des quantités équivalentes d'autres ions de même charge qui sont libérés par la matière solide qui est une résine échangeuse d'ions, comme par exemple un sel, un acide ou une base qui est insoluble dans l'eau mais hydraté. Parmi certaines applications des résines échangeuses d'ions on trouve la purification d'eau et la séparation d'antibiotiques ou d'acides organiques à partir de bouillons de fermentation [58].

Les problèmes principaux avec l'extraction par échange d'ions sont les additifs chimiques nécessaires pour la régénération de la phase solide, et leur prétraitement (conditionnement), ce qui augmente la quantité de déchets rejetés et pose des problèmes environnementaux.

L'application de la technique d'échange d'ions peut être réalisée avant la cristallisation du sucre dans le jus de la canne pour le purifier afin d'obtenir du sucre blanc (élimination des acides, déminéralisation et décoloration), et après la fermentation pour l'extraction des acides en particulier [59-60].

Finalement, l'échange d'ions est une technique fiable qui permet d'extraire plus de 90% d'acide aconitique d'une solution, de plus elle est facile à automatiser et à être industrialisée[61]. Ce type d'extraction est celui utilisé chez eRcane, à l'échelle pilote. Lors de mon séjour à l'unité de recherche d'eRcane, j'ai pris connaissance des techniques d'extraction et de purification de l'acide aconitique à partir de la vinasse. L'extraction commence par le conditionnement de la phase stationnaire des colonnes d'extraction. Ensuite, Une étape de dilution de la vinasse et d'ajustement du pH dans un bain mélangeur est nécessaire. Le liquide passe ensuite par un système de macro et microfiltration afin d'éliminer toute contamination affectant l'extraction. Après l'adsorption de l'acide aconitique par la phase stationnaire, une étape d'élimination avec de l'eau est effectuée. Le liquide contenant de l'acide aconitique est collecté ensuite dans un grand batch pour l'évaporation de l'eau. Une quantité de charbon actif est ensuite ajouté pour éliminer les impuretés et clarifier la solution. Finalement, la solution est filtrée et séchée sur un évaporateur rotatif, et l'acide aconitique obtenu est mis dans un dessiccateur sous vide pour le sécher.

c. Utilisation de l'acide aconitique

c.1. Agroalimentaire

Les propriétés acides de cette molécule lui donnent des propriétés d'acidulant comme l'acide citrique, largement utilisé dans les boissons gazeuses. Cependant, l'acide aconitique est encore peu utilisé.

Selon G. A. Burdock [38], l'acide aconitique possède une faible odeur, mais un goût vineux et acide. Il peut être utilisé avec des concentrations de 1,64 à 31,2 ppm selon la catégorie d'aliment

utilisé. Au-dessus de 25 ppm, il donne une saveur caractéristique de noisette et légèrement caramélisée.

c.2. Médecine

Certaines molécules biologiquement actives peuvent être formées à partir d'acide lactique. Une acylation de la fonction amine de la lysine en utilisant l'acide cis-aconitique a permis la synthèse de protéines ayant une forte activité anti-HIV1 et anti-HIV2, de même pour l'aconitylation de l'alpha lactalbumine. D'autre part, Beljaars [62] a aussi démontré l'effet inhibiteur significatif du sérum d'albumine humain chargé d'acide aconitique contre la duplication de ce virus HIV. L'acide aconitique sous les noms latins *Acidum aconiticum* ou *Aconiticum acidum* est utilisé dans les traitements homéopathiques [63-64].

L'acide *trans*-aconitique est aussi utilisé pour lutter contre des protozoaires du genre Leishmania qui affectent le tube digestif et la peau [65].

c.3. Chimie verte

L'acide aconitique est une molécule qui répond fortement aux exigences de la chimie verte. La chimie verte ne comprend pas juste la valorisation des composés organiques naturels (biosoursés) en molécules de base de la chimie, mais aussi l'optimisation des procédés utilisés (valorisation des déchets, économie d'atomes, d'énergie, de temps…) et l'utilisation de catalyseurs [66].

L'acide aconitique présente de nombreuses applications potentielles comme la préparation de plastiques, peintures, agents mouillants, antioxydants, mais aussi en synthèse organique en remplaçant des molécules issues de la filière pétrolière, ou qui peuvent être nocives pour la santé… l'acide aconitique est aussi utilisé comme agent tensioactif, et des détergents sont fabriqués par réaction avec des alcools pour former des esters qui peuvent être utilisés comme lubrifiants [67] ou réagir avec du bisulfite de sodium [68].

c.4. Plastifiant

Un plastifiant est une molécule ou un oligomère plutôt visqueux ou liquide, qui sera ajouté normalement à des matériaux pour affaiblir les liaisons intermoléculaires dans le polymère afin de le rendre plus flexible, plus résistant, plus stable, plus élastique et par la suite plus facile à manipuler [69-70]. Par exemple, des plastifiants sont ajoutés au polyéthylène et au polychlorure de vinyle, qui sont des matériaux plastiques très utilisés comme isolant de câbles, revêtement de sols, revêtement mural et matériaux d'emballages.

Jusqu'à présent, les plastifiants produits à partir de l'anhydride phtalique, de l'acide téréphtalique, des phtalates sont les plus largement utilisés. Toutefois, l'ensemble des phtalates est suspecté d'être toxique pour la reproduction des mammifères et la commission européenne a programmé leur limitation progressive [71]. Ceci conduit à la recherche des plastifiants alternatifs moins toxiques pour la santé et l'environnement biodégradables et économiquement rentable.

L'utilisation des esters de l'acide aconitique comme plastifiant a été décrite depuis l'année 1942 par un brevet de Hanson et Coggin [72-73] en utilisant les triéthyl, tripropyl, et tributyl aconitate. En 1954, Roberts *et al.* [74] a affirmé que l'utilisation du tributyl aconitate comme plastifiant vinylique protège le PVC des effets négatifs de la lumière (ex : noircissement) et de la chaleur (thermostable).

Cependant, à cause de son coût d'extraction élevé (comme pour l'acide citrique), cette application n'a pas été industrialisée. Mais, les études récentes sur l'optimisation de l'extraction de l'acide aconitique en utilisant des nouvelles technologies, permettra l'abaissement de son coût et par conséquent son application comme plastifiant PVC et pourrait être un concurrent biosourcé des phtalates.

II. Valorisation catalytique des composés organiques

L'émission de gaz à effet de serre est à l'origine du réchauffement climatique. En effet, plusieurs pays ont imposé de nouvelles réglementations pour lutter contre cet effet.

Ceci a stimulé l'intérêt de l'utilisation des coproduits agricoles en tant que ressource naturelle renouvelable. Donc, le développement de sources alternatives à base de carbone renouvelable apparaît comme une issue pour un développement durable avec les aspects sociétaux, environnementaux et économiques qui lui sont associés [71].

La valorisation de la biomasse en molécules d'intérêt se fait soit par voie biochimique soit par voie chimique. La voie biochimique consiste, entre autres, en une fermentation de matières organiques (végétales ou animales) permettant la production d'énergie sous forme de biogaz qui est composé principalement de méthane. En outre, cette fermentation aboutit à la formation de l'éthanol, qui sera utilisé comme biocarburant à l'état pur ou mélangé avec du l'essence [73].

D'autre part, les voies chimiques de valorisation de la biomasse consistent en l'utilisation de différentes techniques dont catalytiques, homogènes ou hétérogènes, afin d'obtenir sélectivement des produits à haute valeur ajoutée.

Les catalyseurs sont généralement homogènes ou hétérogènes. Mais on trouve aussi des catalyseurs dits « hétérogénéisés ». Cette distinction est liée au fait que le catalyseur se trouve respectivement dans la même phase où se produit la réaction (catalyseurs homogènes), ou dans une phase différente (catalyseurs hétérogènes ou hétérogénéisés). La plupart des procédés utilisant des catalyseurs homogènes se produisent dans une phase liquide (rarement en phase gazeuse) tandis que, pour les catalyseurs hétérogènes, le catalyseur est généralement sous une forme solide, et la réaction aura lieu à l'interface solide-liquide ou solide-gaz. Le fait que le catalyseur est dans une phase distincte par rapport au milieu réactionnel, représente l'avantage majeur de la catalyse hétérogène par rapport à l'homogène car la séparation et la réutilisation des catalyseurs hétérogènes sont plus simples et moins coûteuses. La catalyse homogène fait souvent appel à la chimie de coordination et aux complexes organométalliques.

Généralement, dans le cas des catalyseurs homogènes, chaque complexe peut agir comme un site actif indépendant ce qui les rend intrinsèquement plus actifs et plus sélectifs par rapport aux catalyseurs hétérogènes qui se caractérisent souvent par l'hétérogénéité de leurs sites actifs à la surface des solides. Les avantages et les inconvénients des catalyseurs homogènes et hétérogènes sont résumés dans le tableau 4 [66, 74].

Tableau 4 : Avantages et inconvénients de la catalyse homogène et hétérogène [66, 74]

	Catalyse Homogène	**Catalyse Hétérogène**
Activité (par rapport à la teneur en métal)	Forte	Variable
Sélectivité	Forte	Variable
Conditions de la réaction	Douces (50°-200°C/basse P)	Sévères (souvent>200°C/haute P)
Durée de vie du catalyseur	Variable	Longue
Sensibilité aux poisons de catalyseur	Faible	Variable
Problèmes de diffusion	Aucun	Peut-être important
Recyclage du catalyseur	Cher et difficile	Facile (*filtration*) ou pas nécessaire (*lit fixe*)
Compréhension des mécanismes	Possible	Compliqué

De ce fait, la catalyse hétérogène domine fortement dans les applications industrielles, avec une estimation d'environ 85% de tous les processus catalytiques connus [68].

Dans ce travail de thèse nous avons développé deux voies catalytiques, une homogène et une hétérogène, afin de valoriser des acides carboxyliques issus du procédé sucrier. De même, les produits ciblés seront détaillés, afin de bien justifier nos choix.

II.1. Valorisation par catalyse Homogène des acides carboxyliques

Au cours des trente dernières années, le progrès de la chimie organométallique a amélioré l'impact de la catalyse homogène au niveau des procédés industriels. La structure et la réactivité de nouveaux complexes organométalliques ont pu être appliquées à de nouveaux procédés catalytiques industriels et ont aussi rétabli d'anciennes fonctionnalités catalytiques dans de meilleures conditions. Par exemple, le remplacement du cobalt par le rhodium dans certains procédés irréalisables autrement, comme, par exemple, la carbonylation du méthanol par hydroformylation.

Une grande variété de catalyseurs homogènes est connue, allant des acides de BrØnsted et de Lewis, largement utilisés dans la synthèse organique, aux complexes métalliques (neutres ou ioniques), mais on trouve aussi des molécules organiques (organocatalyse) et les biocatalyseurs (enzymes).

II.1.1. Ligands et Métaux pour la catalyse homogène

La catalyse homogène, par définition, se réfère à un système catalytique dans lequel les substrats de la réaction et les composants du catalyseur (ligand et métal) sont mélangées en une seule phase, le plus souvent en phase liquide. Cette catalyse implique largement les complexes organométalliques formés par un centre métallique entouré de ligands. La liaison métal-ligand pouvant être covalente ou ionique. Selon la nature des ligands qui peuvent être de types L, X ou mixtes, en fonction des électrons impliqués dans la coordination au centre métallique.

Tableau 5 : Différents type de ligands, nomenclatures, et le nombre d'électrons apportés [75]

Ligands	type	Nomenclature/conditions	Nombre d'électrons apportés
H, CH3, Ph	X	hydrure, alkyle, aryle	1
NO	X LX	liaison M-NO coudée liaison M-NO linéaire	1 3
F, Cl, Br, I, OH, OR, NH_2, NR_2, PR_2, AsR_2	X ou LX	X ou LX selon les besoins du métal lorsque le complexe est mononucléaire. LX lorsque le ligand est en pont entre deux métaux.	1 Ou 3
$=CH_2$, $=CR_2$, $=C=CR_2$ =O, =NR, =PR	X_2	carbène nucléophile oxo, nitrène, phosphinidène	2
≡CR ≡N, ≡P	X_3	carbyne nucléophile nitrure, phosphure	3
η^3-allyle η^3-cyclopropényle acac, R2NCS2 RCO2	LX	π-allyle π-ényle acétylacetonato, dithiocarbamato carboxylato bidente ou pontant	3
dioléfine, diphosphine, diamine	L_2		4
trioléfines, arène, trisulfures, triamines, triphosphines	L_3		6
η^7-C_7H_7	L_3X	cycloheptatriényle	7
H^8-C_8H_8		cycloactatétraène (COT)	8

Les effets de ligand sont extrêmement importants en catalyse homogène (organométallique). Un métal peut donner une variété de produits d'un même substrat en changeant simplement les ligands liés à l'ion métallique [76]. Leeuwen a donné un exemple dans son livre (*Homogeneous Catalysis – chapitre 1 - P. 6*) de la réaction du butadiène avec un complexe à base de nickel qui aboutit à différents produits formés selon le ligand utilisé comme montré dans la figure 8.

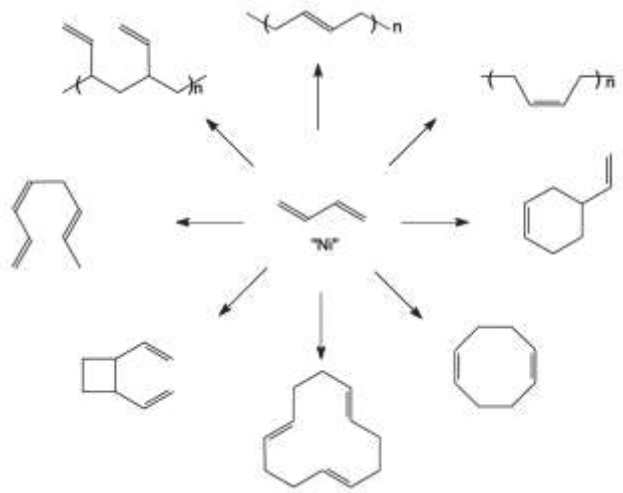


Figure 8 : Effet de ligands et leurs états de valence formés avec le Nickel sur la sélectivité de la réaction catalysée avec le butadiène [76]

La chimie de coordination étudie les complexes des métaux de transition qui forment le groupe d du tableau périodique (colonne 3 à la colonne 12). En général, les complexes organométalliques peuvent avoir 18 électrons pour être stables, en complétant les orbitales s, p et d. Un ligand L apporte deux électrons au métal, alors qu'un ligand X apporte un électron et le nombre total d'électrons du complexe est la somme des électrons apportés par les ligands et les électrons de valence du centre métallique. Cependant la règle de 18 électrons comporte de nombreuses exceptions et on trouve des complexes stables ayant des nombres d'électrons très variés, comme par exemple : $[Ir(CO)(Cl)(PPh_3)_2]$ 16é, $[Ti(PR_3)_2(Cl)_3(CH_3)]$ 12é, $[V(Cl)_4]$ 9é et $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 20é.

II.1.2. Ruthénium en catalyse

Les complexes de métaux de transition sont largement utilisés dans des applications catalytiques. Les métaux du groupe du platine (Pt, Pd, Ru, Rh, Re, Os et Ir), en particulier, ont été appliqués à une variété de réactions catalytiques, à la fois hétérogènes et homogènes.

Le ruthénium est un élément de la colonne 8 du tableau périodique dont les éléments forment des complexes actifs en synthèse organique [77-79]. Puisqu'il a une configuration électronique à l'état fondamental de $4d^7 5s^1$, le ruthénium recouvre des états d'oxydation allant de -II à VIII [80-81], mais la chimie organométallique du ruthénium est principalement basée sur trois états d'oxydation 0, II et III. Dans le cas du Ru(II) les complexes octaédriques sont souvent saturés à 18 électrons, mais on trouve quelques exemples à 16 électrons stabilisés par des ligands avec un grand encombrement stérique [82].

Le ruthénium en catalyse est reconnu actif pour différents types de réactions comme l'hydrogénation, l'isomérisation, la polymérisation, l'hydroformylation, la carbonylation et la décarbonylation. Dans notre travail nous développerons une voie de valorisation homogène des acides biosourcés par hydrogénation avec un complexe de Ruthénium.

Hydrogénation :

Un certain nombre de complexes du ruthénium sont utilisés pour l'hydrogénation de différents substrats, y compris des oléfines, des aldéhydes, des cétones, d'autres composés carbonylés, et aussi des composés nitrés [83-84]. Les complexes de ruthénium peuvent conduire à l'hydrogénation sélective soit de liaisons C=C, soit de liaisons C=O dans des substrats insaturés (Figure 9) comme par exemple l'hydrogénation des diènes conjugués (éq.1) [85], des composés stéroïdiens 3-oxo-1,4-diène (éq.2) [86] et des triènes cycliques en mono-oléfines cycliques (éq.3) [87]. Ainsi certains complexes de ruthénium agissent comme des catalyseurs efficaces pour la réduction des composés carbonylés comme les aldéhydes (éq.4) [88], les cétones (éq.6) [89-90], les acides carboxyliques (éq.5 et 6) [91-92], les esters [91] et les anhydrides [92-93] en alcools correspondants ou en composés cycliques (lactones) sous pression d'hydrogène.

En présence de ligands chiraux comme le BINAP (Figure 10), le ruthénium peut former des catalyseurs énantiosélectifs pour l'hydrogénation asymétrique des acides carboxyliques α-β-insaturés (éq.7) [94], la réduction des cétones fonctionnalisées comme β-céto esters (éq.8) [95] et la réduction de N-Tosylimines pour donner les N-tosylamines correspondants (éq.9) [96].

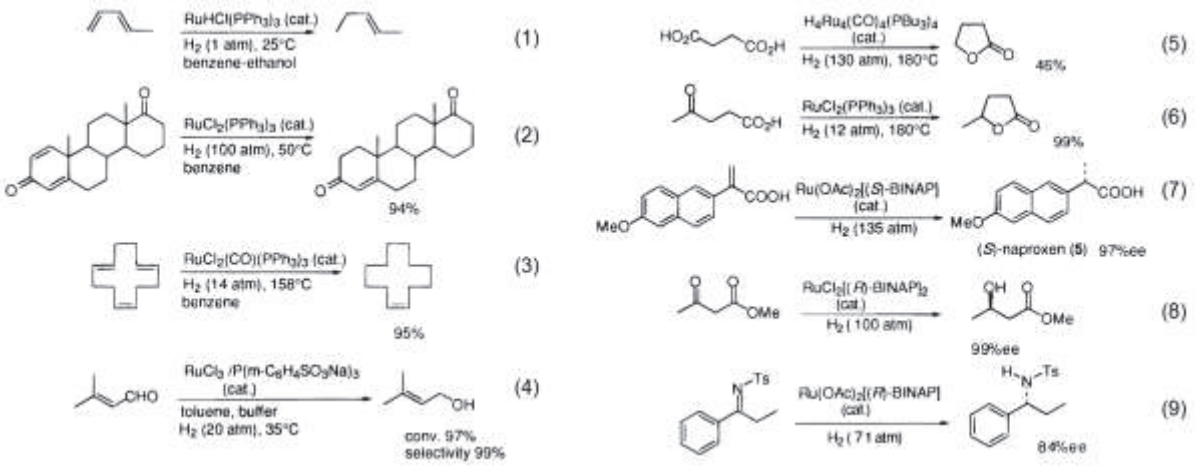


Figure 9 : Exemples de réactions d'hydrogénation catalytique avec du ruthénium

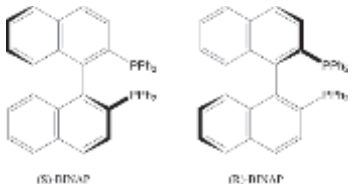


Figure 10 : ligands chiraux S et R BINAP

II.1.3. Les ligands phosphines

L'étude de la chimie de coordination de ligands de type phosphine a commencé dans les années 1930 par les travaux de F. G. Mann, J. Chatt [97], et actuellement les ligands phosphines sont l'un des groupes les plus importants de ligands de type L et on trouve de nombreuses applications dans une large gamme de complexes de métaux de transition en synthèse et en catalyse. Les ligands phosphine influencent la chimie du complexe métallique à travers une combinaison de leurs propriétés stériques et électroniques, qui sont une conséquence directe des substituants portés par l'atome de phosphore. Des nombreux efforts sont menés pour

comprendre les propriétés stéréo-électroniques des ligands phosphine et de la nature de la liaison métal-phosphine [98-99].

Les phosphines ayant un doublet non liant d'électrons sur l'atome de Phosphore (P), fonctionnent principalement comme base de Lewis et une interaction de type σ-donneurs à lieu avec le métal. Ces ligands peuvent également accepter des électrons des orbitales σ* antiliantes du métal qui ont une symétrie π [100]. Les deux types d'interaction entre les phosphines et les métaux sont montrés dans la figure 11 :

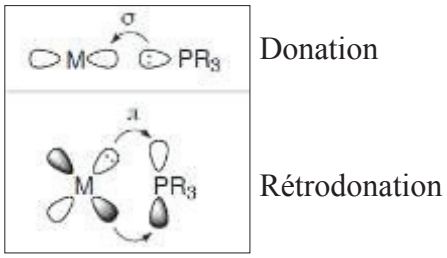


Figure 11 : Interactions ligands-métaux

Les phosphines étant des ligands de type L, ils ne changent pas la charge globale du complexe métallique. Divers procédés permettent de préparer une grande variété de ligands phosphines avec des propriétés différentes [101], comme par exemple des ligands mono, di et tri-aryl phosphine ainsi que les séries alkylphosphine (figure 12), les halogénures de phosphine mais aussi les ligands Phosphine bidentés qui peuvent être chiraux.

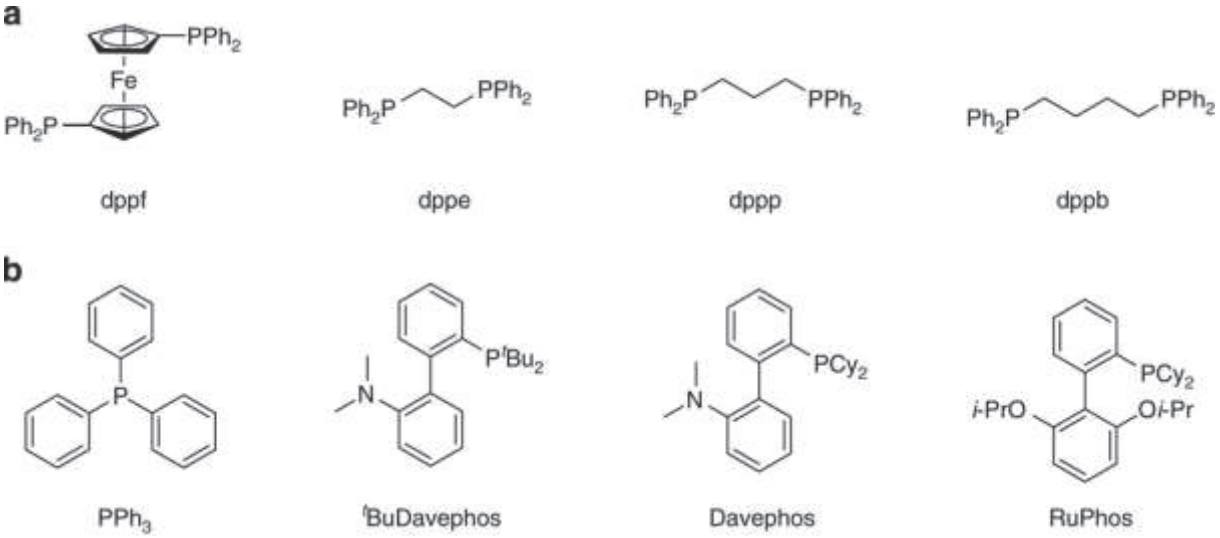


Figure 12 : (a) ligands phosphine Bidentés. (b) ligands phosphine Monodentés.

Plusieurs complexes métalliques avec des ligands phosphines sont connus en réaction d'hydrogénation. On trouve des ligands monodentés comme le triphenylphosphine (PPh_3) et le tricyclohexylephosphine (PCy_3), des phosphines bidentées comme le bis(diphenylphosphine)ethane [102] et le Bis(2-Diphenyl-phosphino,ethyl) Phenylphosphine ($PhP(CH_2CH_2PPh_2)_2$) [103], voire tridentés comme le Triphos (1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)éthane) [104], et même tétradentés comme tétraphos (1,1,4,7,10,10-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecane) [105].

Les ligands polyphosphine sont des ligands chélatants, qui présentent plusieurs atomes donneurs susceptibles de former des liaisons avec un atome métallique et influencent les propriétés électroniques et structurales d'un complexe, tout en maintenant sa stoéchiométrie et

sa stéréochimie. Cet effet stabilisant, permet à ces ligands de former des complexes stables avec divers états d'oxydation, et différents nombres de coordination [106].

Les ligands triphosphine tripodaux sont capables de se coordonner avec la plupart des métaux de transition afin de former des complexes stables, et notamment avec les métaux du groupe du platine (10). En 1992, Bianchini *et al.* ont observé que la nature de l'arrangement d'un ligand tripodal avec un métal peut orienter la sélectivité de la réaction vers un produit en particulier [107].

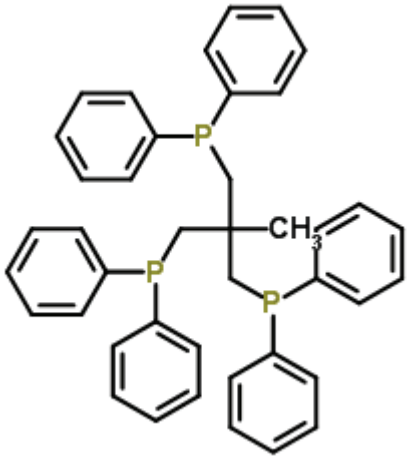


Figure 13 : Triphos (1,1,1-tris(diphénylphosphinométhyl)éthane)

Parmi ces ligands tripodaux polyphosphine, beaucoup d'études ont été menés sur la Triphos (figure 13) : 1,1,1-tris(diphénylphosphinométhyl)éthane ($CH_3C(CH_2PPh_2)_3$) et leurs caractéristiques chimiques ont été étudiées. La présence de la structure carbonée sous forme de trois chaînons lui donne une flexibilité et permet d'avoir plusieurs types de géométrie et de coordination avec le centre métallique, en exerçant une tension non négligeable qui renforce la stabilité du complexe. La forme la plus stable présente une géométrie octaédrique selon le nombre d'atomes de phosphore liés au métal [108].

Dans ce contexte, le système de ruthénium-Triphos a été choisi comme point de départ de notre étude sur l'hydrogénation en catalyse homogène des fonctions acides ou esters en alcools correspondants (figure 14).

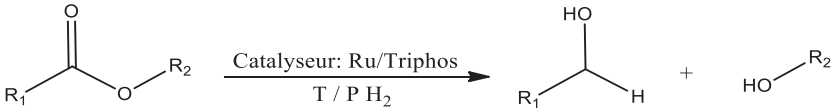


Figure 14 : Réaction ciblée : Hydrogénation d'acides ou esters en alcool

II.1.4. Catalyseur ruthénium triphos

La préparation des complexes de ruthénium/Triphos, permet l'obtention d'un complexe octaédrique (forme idéale) avec une coordination faciale qui garantit que l'espèce hydrure du complexe est adjacente à n'importe quel substrat et sera disponible pour interagir en hydrogénation (figure 15) [109].

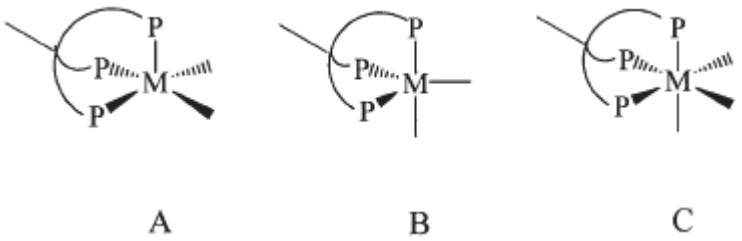


Figure 15 : Coordination faciale du ligand triphos
A: pyramide à base carrée. B: bipyramidale trigonale. C: octaédrique.

Les complexes de Ruthénium sont souvent utilisés pour catalyser des réactions d'hydrogénation, notamment les complexes avec le ligand Triphos qui assurent la réussite de ce type de réaction. Différentes études réalisées sur ces complexes se focalisent généralement sur l'hydrogénation des fonctions carbonyles des composés, par exemple des benzaldéhydes et des cétones pour former les dérivés alcool correspondants (figure 16), avec de bons rendements (>75%) [110]. Un autre exemple, l'hydrogénation de l'acide formique en méthanol, (figure 17), dans le THF à 150°C atteint une conversion totale au bout d'une heure de réaction mais donne la sélectivité maximale de 50% et ceci en utilisant l'acide méthyl sulfonique comme additif (12% de sélectivité sans additif) [111].

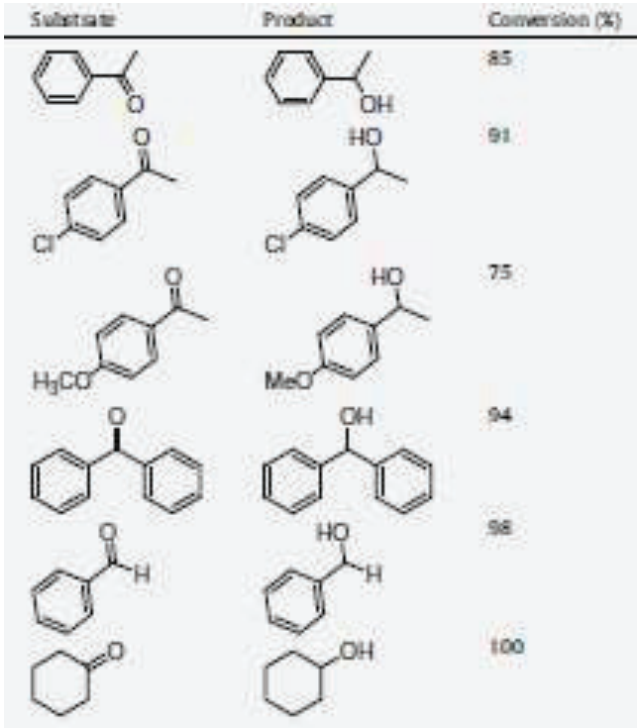


Figure 16 : Hydrogénation catalysée des composés carbonylés par [Ru(CO)(triphos-k_3P)Cl_2] dans de 2-propanol et NaOH [110]

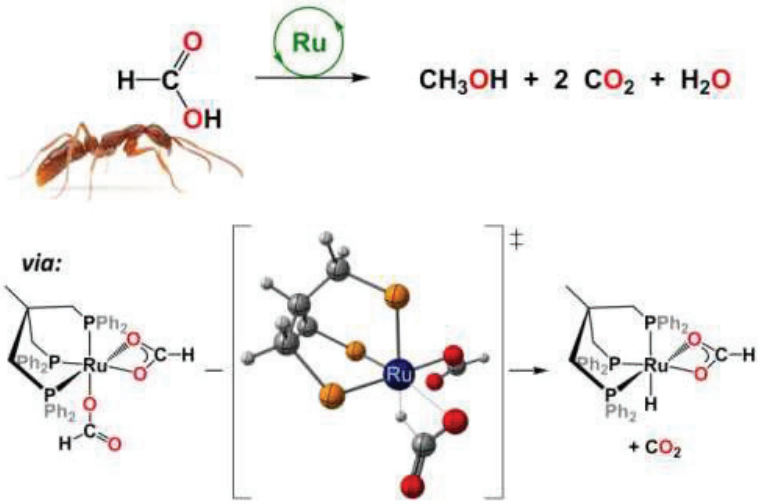


Figure 17 : Hydrogénation de l'acide formique en méthanol par catalyseur Ru/Triphos [111]

Plusieurs études nous semblent très intéressantes car elles concernent l'hydrogénation efficace des diacides ou des esters de ces acides en diols correspondants, en utilisant un complexe préparé à partir du précurseur $Ru(acac)_3$ et du ligand Triphos. L'hydrogénation des esters semble plus facile que l'hydrogénation des acides [91]. Le groupe du Prof. Cornelis J. Elsevier a travaillé sur l'hydrogénation du diméthyl-oxalate en éthylène glycol (Figure 18)[112].

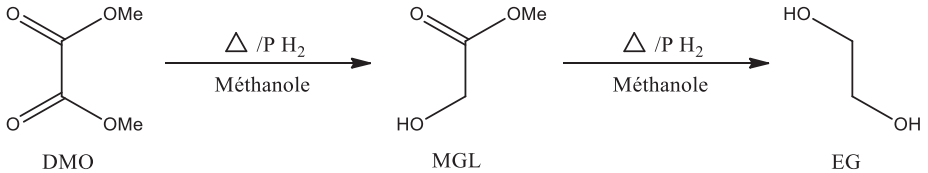


Figure 18 : Hydrogénation du diméthyl-oxalate (DMO), via le méthyl-glycolate (MGL), en éthylène glycol (EG)

Dans ces deux études, différents précurseurs de ruthénium ont été testés. De même, les études de l'influence des différents ligands et l'addition du Zinc ont été réalisées. Les différents précurseurs de ruthénium et leurs influences sur les résultats d'hydrogénation sont présentés dans le tableau 6 suivant :

Tableau 6 : Influence des précurseurs de ruthénium pour l'hydrogénation du DMO

Entrée	Catalyseur	Solvant	Conversion %	Rendement %	
				MGL	**EG**
1	$RuCl_2(PPh_3)_4$	THF	37	12	0
2	$RuCl_2(PPh_3)_4$	MeOH	51	20	0
3	$RuCl_3 + PPh_3$	MeOH	44	15	0
4	$Ru(acac)_3 + PPh_3$	MeOH	73	36	0
5	$Ru(CO)_2(OAc)_2(PBu_3)_2$	MeOH	100	18	82

Les conditions réactionnelles étaient: une pression d'hydrogène de 80 bar et une température de 120°C pendant 16 heures de réaction, sauf pour l'entrée 5, où la pression était de 200 bar et sous 180°C pour 144 heures de réaction. Le meilleur précurseur, sous ces conditions, était le $Ru(acac)_3$, avec une conversion de 73% du DMO et un rendement de 36% en MGL, malgré l'absence de l'EG qui est remarqué aussi pour les autres précurseurs.

Les ligands testés contenaient des atomes N-donneur ou P-donneur (mono-, di-, tri- et tétra-dentés) (figure 19). Les résultats d'hydrogénation du DMO obtenus sont présentés dans le tableau 6, sous 80 bar d'hydrogène et 120°C.

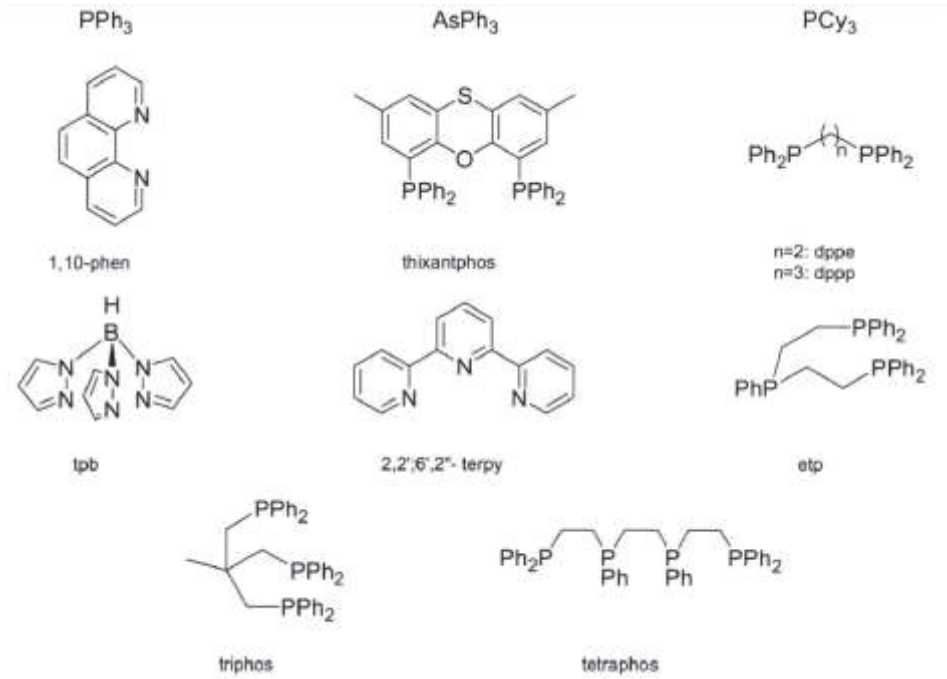


Figure 19 : Différents ligands testés avec le précurseur $Ru(acac)_3$ pour l'hydrogénation du DMO en EG

Tableau 7 : Résultats d'hydrogénation du DMO en EG avec différents ligands

Entrée	Ligand	Ligand/Ru	Conversion %	Rendement %	
				MGL	**EG**
1	*Sans ligand*	0	18	2	0
	Ligand P monodenté				
2	PPh_3	15,9	73	36	0
3	PCy_3	4,6	7	1	0
	Ligand P didenté				
4	$(thioxantphos)_2RuH_2$	0	0	0	0
5	$Ph_2PC_2H_4PPh_2$	3	18	11	0
	Ligand P tridenté				
6	$PhP(C_2H_4PPh_2)_2$	1,7	76	67	0
7	$CH_3C(CH_2PPh_2)_3$	1,4	100	1	95
	Ligand P tétradenté				
8	$(CH_2PPhC_2H_4PPh_2)_2$	1	91	85	0
	Autres ligands/catalyseurs				
9	AsPh3	8,9	1	0	0
10	1,10-Phenanthroline	6,4	20	0	0
11	Trispyrazolylboratee	2,3	14	1	0
12	2,2':6',2''-Terpyridinee	1,8	11	0	0

Ces résultats montrent que les réactions avec des ligands phényl-phosphine ont abouti à une meilleure conversion de DMO avec une sélectivité significative vers le MGL. Le seul ligand

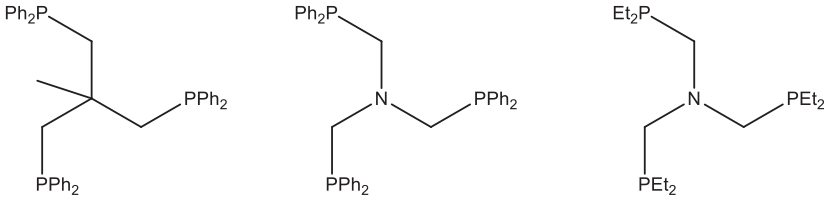
qui a permis la formation de l'EG était le Triphos [$CH_3C(CH_2PPh_2)_3$] (entrée 7). L'explication de ces diverses activités selon le ligand, serait due à la géométrie du complexe Ru formé.

L'absence du Zinc (additif) diminue le taux de conversion du DMO, et la sélectivité en EG baisse en faveur du MGL, comme présenté dans le tableau 8. En plus, l'utilisation du méthanol absolu (entrées 3 et 4) augmente la conversion et le rendement en EG, par rapport au méthanol commercial (entrées 1 et 2). Les expériences sont réalisées sous 70 Bar de pression H_2 et 100°C.

Tableau 8 : Effet du Zinc et de l'hydratation du solvant

Entrée	Zn/DMO (%)	Conversion %	Rendement %	
			MGL	EG
1	0,06	80	15	52
2	0	56	24	22
3	0,07	100	0	84
4	0	88	10	63

En 2011, M.J. Hanton *et al.* ont aussi travaillé sur l'hydrogénation de l'ester oxalate de méthyle en éthylène glycol et ils ont étudié la cinétique et le mécanisme de cette réaction catalysée par un complexe Ru-Triphos, toujours dans le méthanol. Ainsi, les différents paramètres expérimentaux comme la pression, la température mais aussi le choix du ligand, du précurseur et de l'additif ont été optimisés pour l'obtention du produit ciblé (diol) [113]. Les ligands les plus étudiés sont le Triphos, le N-Triphos^{Ph} et le N-Triphos^{Et} montrés dans la figure 20. En plus ils ont étudié la consommation d'hydrogène en présence de ces ligands et pour différents additifs avec le ligand Triphos comme présenté sur la figure 21.



Triphos N-Triphos^{Ph} N-Triphos^{Et}

Figure 20 : Les ligands Triphos, N-Triphos^{Ph} et N-Triphos^{Et}

(a)

(b)

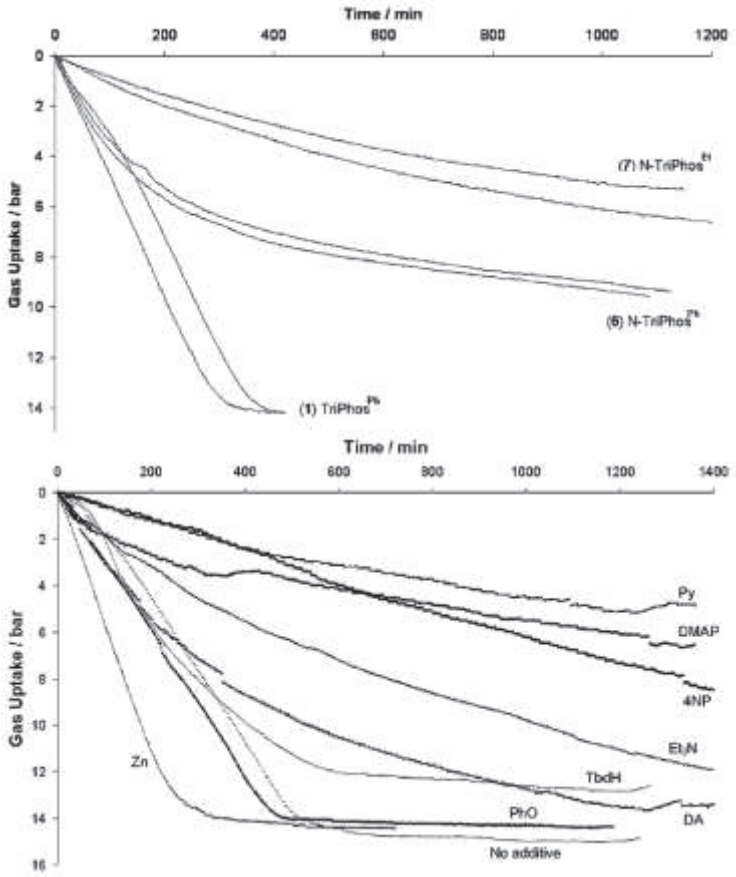


Figure 21 : Etude de la consommation d'hydrogène : a) pour les ligands ; b) pour les additifs avec Ru/Triphos

On remarque que la consommation d'hydrogène dans les réactions avec du Triphos est plus importante et plus rapide que celle avec les autres ligands. La consommation d'hydrogène est plus importante en présence du Zinc dans le milieu réactionnel. Le Zinc est utilisé pour accélérer la réduction du Ru(III) en Ru(II) et pour son rôle comme acide de Lewis qui interagir sur l'oxygène du carbonyle de l'ester pour le rendre plus actif. Enfin, une dernière conclusion de cette étude est qu'en changeant le substrat, le taux de conversion varie ainsi que le rendement en alcool correspondant.

En outre, le groupe de Walter Leitner a étudié l'hydrogénation de l'acide lévulinique et de l'acide itaconique avec le complexe Ru/Triphos expérimentalement et en modélisation [114-115]. Ces études sont réalisées en ajoutant un liquide ionique acide et des additifs acides comme l'ammonium hexafluorophosphate (NH_4PF_6), l'acide paratoluènesulfonique (p-TsOH) et un liquide ionique acide (aIL). Les conditions sont plus sévères que dans les études précédentes (100 bar d'hydrogène et de 160 à 200°C pendant 18 heures de réaction). La succession de réactions d'hydrogénation/déshydratation des 2 acides, présentée dans la figure 22, aboutit à la formation des lactones, des diols et des éthers cycliques correspondants. La sélectivité en un produit dépend de la nature du ligand utilisé avec le précurseur métallique $Ru(acac)_3$ (figure 23), mais varie aussi avec l'additif utilisé et la température.

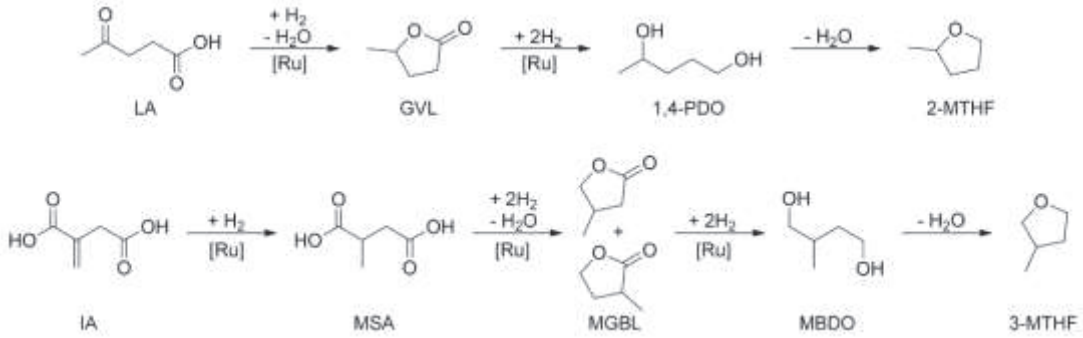


Figure 22 : Séquence réactionnelle d'hydrogénation/déshydratation de l'acide lévulinique et l'acide itaconique

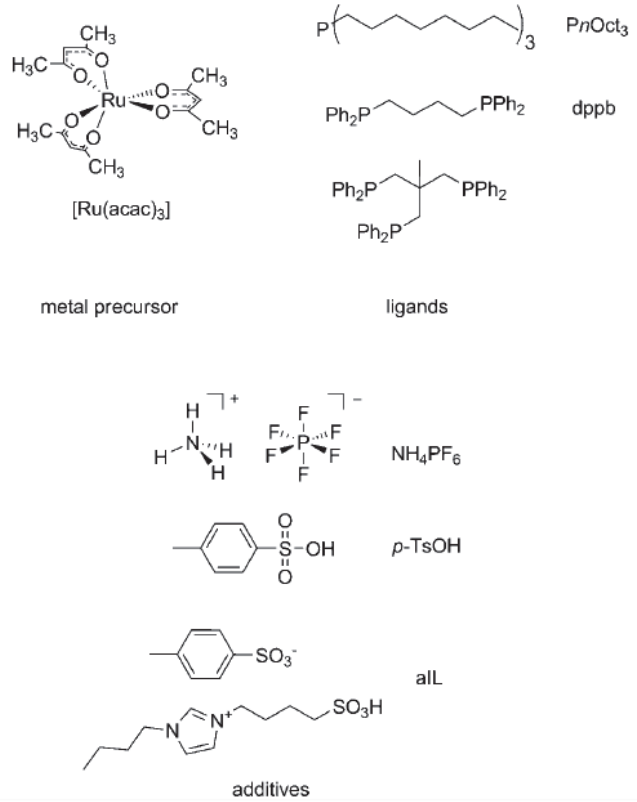


Figure 23 : Le précurseur métallique $Ru(acac)_3$, les ligands phosphine et les additifs utilisés par Leitner *et al.*[115]

Les différents résultats obtenus lors de cette hydrogénation sont montrés dans le tableau 9. Le précurseur est le même pour toutes ces expériences, le $Ru(acac)_3$. Les expériences sans additifs montrent une sélectivité significative en diols (entrées 1, 7 et 13), tandis que l'ajout du liquide ionique acide aboutit à la cyclisation des diols pour obtenir une sélectivité élevée en MTHF (entrées 2, 11 et 12). Le même effet est remarqué lors de l'ajout d'autres additifs acides comme le NH_4PF_6 et le *p*-TsOH (entrées 9, 10, 14 et 15). L'utilisation des ligands comme le $P(nOct)_3$ et le dppb conduit vers une sélectivité élevée en lactones (entrées 3 et 5), et l'augmentation de la température de 160 à 200°C conduit à une augmentation en MTHF et en diols aux dépends de la lactone (entrées 4 et 6). On ne voit pas l'effet de la température sur les rendements obtenus avec le ligand triphos, car la réaction a duré 18 heures, et la réaction peut-être terminée plus tôt ce qui expliquerait ces résultats (entrées 8 et 9).

Tableau 9 : Influences du ligand, des additifs et de la température sur la sélectivité[115]

Entrée	Substrat	Ligand	T °C	additif	Rendements %		
					MBDO	Diols	MTHF
1	GVL	Triphos	160	-	15	76	0
2	GVL	Triphos	160	aIL	1	0	95
3	AL	$PnOct_3$	160	NH_4PF_6	99	0	0
4	AL	$PnOct_3$	200	NH_4PF_6	56	30	3
5	AL	dppb	160	NH_4PF_6	89	11	0
6	AL	dppb	200	NH_4PF_6	39	6	51
7	AL	Triphos	160	-	3	95	0
8	AL	Triphos	160	NH_4PF_6	8	35	53
9	AL	Triphos	200	NH_4PF_6	7	31	59
10	AL	Triphos	160	*p*-TsOH	58	1	39
11	AL	Triphos	160	aIL	5	1	87
12	AL	Triphos	160	aIL+ NH_4PF_6	1	0	92
13	AI[a]	Triphos	160	-	6	93	0
14	AI[a]	Triphos	160	*p*-TsOH	53	0	38
15	AI[a]	Triphos	160	*p*-TsOH + NH_4PF_6	2	0	97

a) Acide itaconique + dioxane comme solvant

Cependant, des études d'hydrogénation de l'acide succinique, maléique et fumarique (figure 24) avec le complexe Ru/triphos ont été réalisées dans un solvant organique le méthanol [116] et dans l'eau [109].

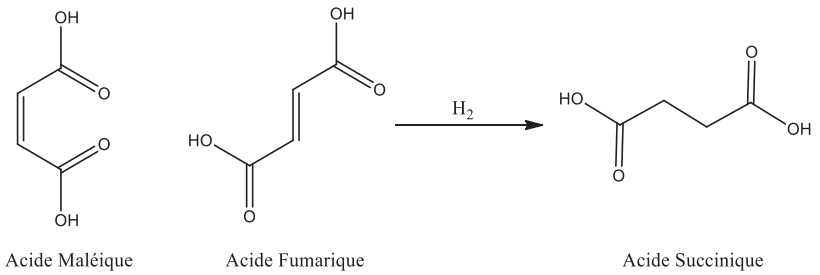


Figure 24 : Structures des acides Succinique, Maléique et fumarique

Dans la première étude réalisée dans le méthanol, ils ont proposé que la conversion des acides en GBL ou 1,4-BDO, passe par la formation des esters méthyliques des acides comme présenté dans la figure 25. Cette étude montre l'influence du substrat, du temps de la réaction, du solvant et de la température réactionnelle. Les résultats intéressants sont présentés dans le tableau 10.

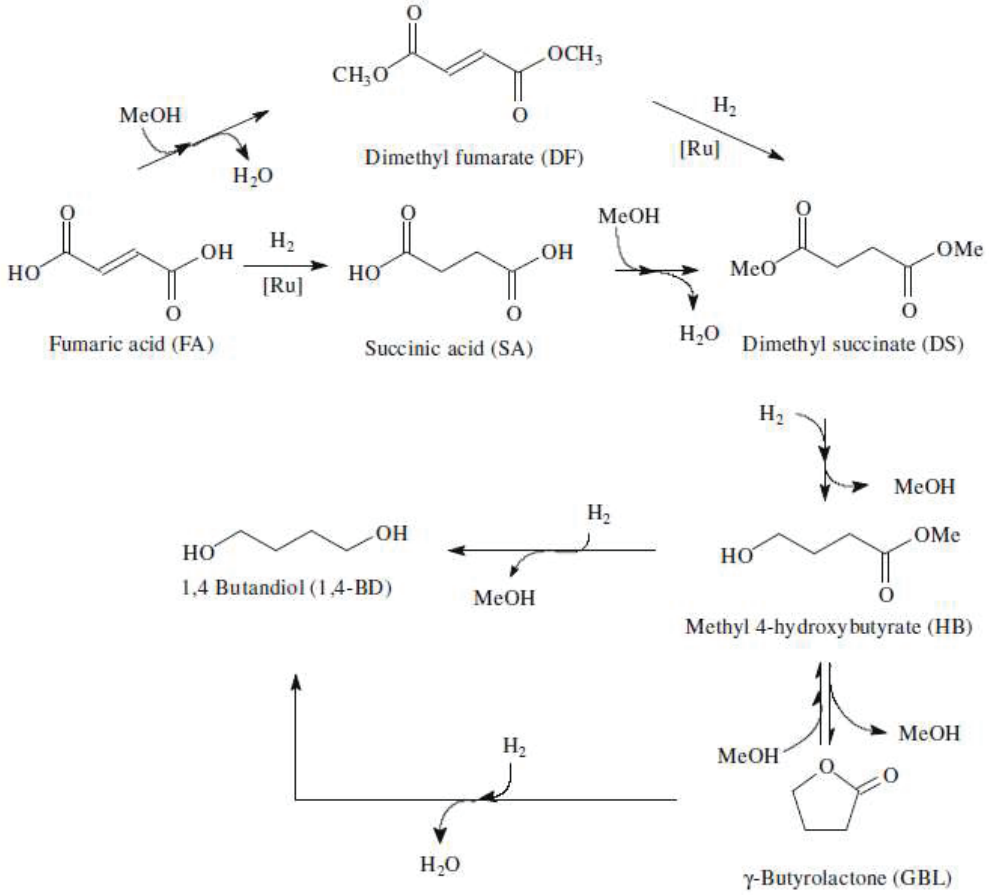


Figure 25 : Hydrogénation de l'acide fumarique en GBL et 1,4-BDO

Tableau 10 : Différent paramètres optimisés : temps réactionnel, solvant et la température

Entrée	Substrat	Temps (h)	T (°C)	Solvant	Produits de la réaction			
					AS	**DES**	**GBL**	**1,4-BDO**
1	AS	48	120	MeOH	3	12	56	29
2	AF	48	120	MeOH	3	38	36	23
3	AF	96	120	MeOH	2	28	14	56
4	AF	48	150	MeOH	4	11	33	52
5	AF	48	180	MeOH	1	9	9	81
6	AF	48	120	THF	52	-	48	-

*la pression est 80 bar d'H_2, T=120°C

Le rendement optimal en 1,4-BDO (81%) est obtenu sous 80 bar d'hydrogène, à 180°C dans du méthanol après 48 heures de réaction (et 150°C/72h).

Par ailleurs, l'étude de l'hydrogénation des acides, réalisée dans l'eau, conduit à la formation du THF après la formation du diol (figure 26).

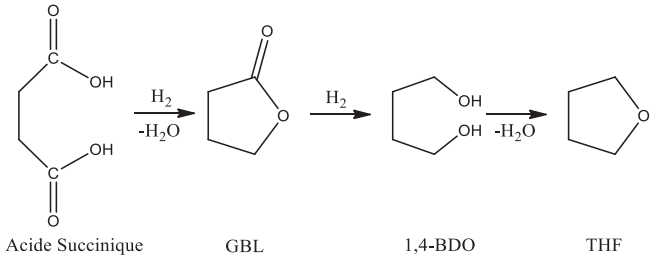


Figure 26 : Hydrogénation de l'acide succinique en THF par GBL et 1,4-BDO

L'étude de la température de la réaction montre l'augmentation de la conversion de l'acide avec l'augmentation de la température de 140 à 200°C sous 68 bar d'H_2 et durant 16h. Aussi avec l'augmentation de la température, le rendement de 1,4-BDO augmente légèrement pour attendre 18% à 200°C. Le produit majoritaire est le THF, l'explication de la cyclisation de la BDO en THF est liée à la présence du CO_2 dissout dans l'eau, qui la rend légèrement acide[109].

Ces études étant les plus détaillées et les plus proches de notre sujet de recherche, seront utilisées comme point de départ pour notre étude sur l'acide succinique et ensuite l'acide aconitique.

II.1.5. Les Produits attendus : généralités, préparations et utilisations

Les composés ciblés lors de la conversion des deux acides succinique et aconitique varient selon les conditions réactionnelles. Les produits issus de la valorisation des acides carboxyliques par catalyse homogène sont en principe des composés alcooliques (polyols) par exemple le 1,4 Butanediol, le 2-méthyl 1,4 Butanediol, d'autre diols et le triol correspondant de l'acide aconitique (figure 27 et 28). Ces composés sont généralement utilisés pour faire des plastiques techniques, des polyuréthanes, élasthane et des polyesters biodégradables [117]. Des composés cycliques peuvent aussi se former durant la réaction : la GBL et le THF concernant l'acide succinique, et la valerolactone (α et β) et le 3-MTHF pour l'acide aconitique. Ces composés cycliques sont considérés aussi comme ayant de forte valeur ajoutée, ils sont notamment utilisés comme des solvants « verts », comme monomères et comme additifs au diesel [118].

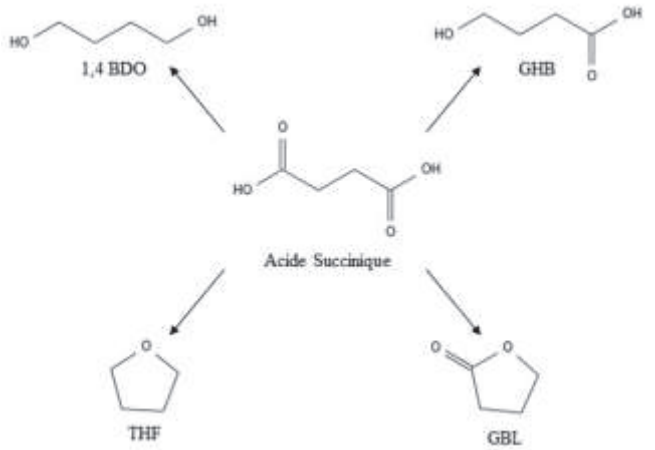


Figure 27 : Composés dérivés de l'hydrogénation de l'acide succinique

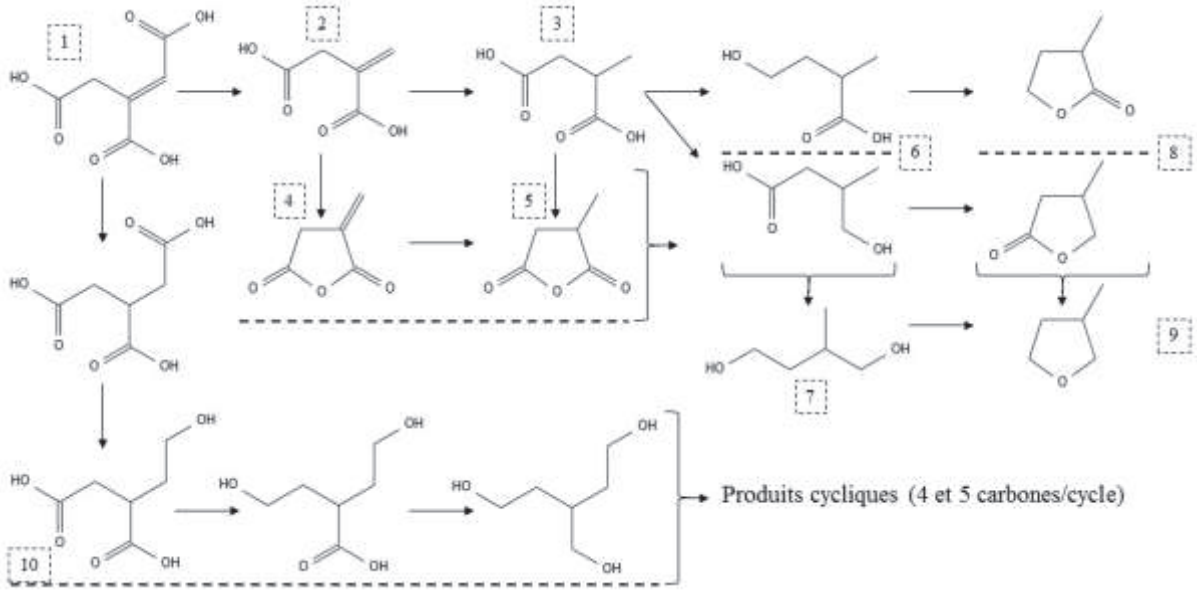


Figure 28 : Composés dérivés de l'hydrogénation, la décarboxylation, et la cyclisation de l'acide aconitique

1) Acide aconitique, 2) Acide itaconique, 3) 2-méthyl acide succinique 4) Anhydride itaconique 5) 2-méthyl succinique anhydre 6) 4-hydroxy 2-méthyl acide butanoïque et 4-hydroxy 3-méthyl acide butanoïque 7) 2-méthyl 1,4 butanediol 8) α-méthyl butyrolactone et β-méthyl butyrolactone 9) 3-méthyl tétrahydrofurane 10) composé mono- di- hydroxy acides et triol ; en plus des produits cycliques de 4 ou 5 carbones peuvent être formés durant la réaction comme produits intermédiaires ou finaux.

Voici quelques descriptifs des produits obtenus lors de la conversion des acides succinique par hydrogénation :

a. GBL : gamma-butyrolactone

La γ-butyrolactone (GBL) peut être synthétisée par l'hydrogénation de l'acide succinique (figure 27), où bien à partir de l'acide γ-hydroxybutyrique (GHB) par simple élimination de l'eau ou par distillation d'un tel mélange. En outre, la GBL peut également être obtenue par un mécanisme d'oxydation du tétrahydrofurane (THF). Un tel procédé d'oxydation, permet la récupération de la GBL à des rendements allant jusqu'à 80% en utilisant le brome généré in situ à partir d'une solution aqueuse de bromate de sodium et d'hydrogénosulfate de potassium [119].

b. 1,4 butanediol

Le butane-1,4-diol est l'un des quatre isomères stables du butanediol.

Le butane-1,4-diol peut être produit industriellement soit par hydrogénation en phase vapeur des esters et des anhydres des acides maléique, fumarique et succinique, soit par acétoxylation du butadiène, soit par métabolisation biologique du sucre par la bactérie *E.coli* [120-123]. La plupart des processus précédemment cités reposent sur des matières premières pétrochimiques. A noter que la voie de production de BDO se basant sur l'utilisation des ressources renouvelables telles que la biomasse est plus attractive [121]. La production mondiale annuelle de butane-1,4-diol est évaluée à un million de tonnes, au prix d'environ trois milles dollars la tonne en 2013 [124] d'où son intérêt industriel.

D'autre part, ce type d'alcool permet la synthèse de plusieurs produits chimiques tels : (1) la γ-butyrolactone (GBL) par une réaction à 200°C en présence de ruthénium comme catalyseur et (2) le tétrahydrofurane (THF) par une réaction de déshydratation en présence de l'acide

phosphorique à haute température. Parmi ces réactions chimiques, environ la moitié du butane-1,4-diol produit mondialement est déshydratée en THF pour produire des fibres de type élasthane [125].

D'autre part, le butane-1,4-diol est dit polyvalent suite à son utilité dans diverses applications industrielles comme solvant organique, mais surtout dans la fabrication de plastiques, fibres élastiques et polyuréthanes et comme matière première dans la fabrication des polymères thermoplastiques tels le succinate de polybutylène (PBS) et le polybutylène téréphtalate (PBT) [121, 126].

Les voies d'utilisation du 1,4-BDO est résumées par la société ROQUETTE [127] (figure 29) :

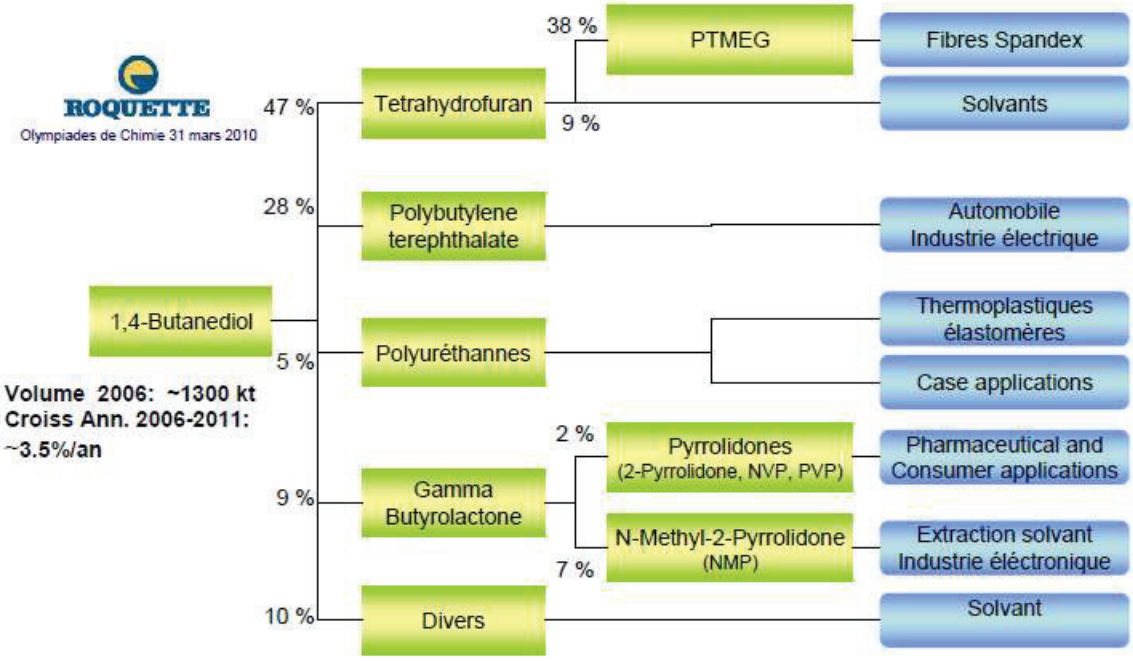


Figure 29 : Voies d'utilisation du 1,4-BDO [127]

c. GHB Acide gamma-hydroxybutyrique

Le GHB est un acide carboxylique naturel, qui est produit dans le cerveau de l'organisme humain suite à l'effet du neurotransmetteur inhibiteur de la transmission nerveuse GABA [128]. La GBL et le 1,4-Butanediol sont les précurseurs de GHB [129]. Les voies d'oxydation du THF et de déshydratation du 1,4-butanediol sont toujours des possibilités pour synthétiser le GBH par production intermédiaire de la GBL, suivi d'une transformation de la GBL en GHB (Figure 30).

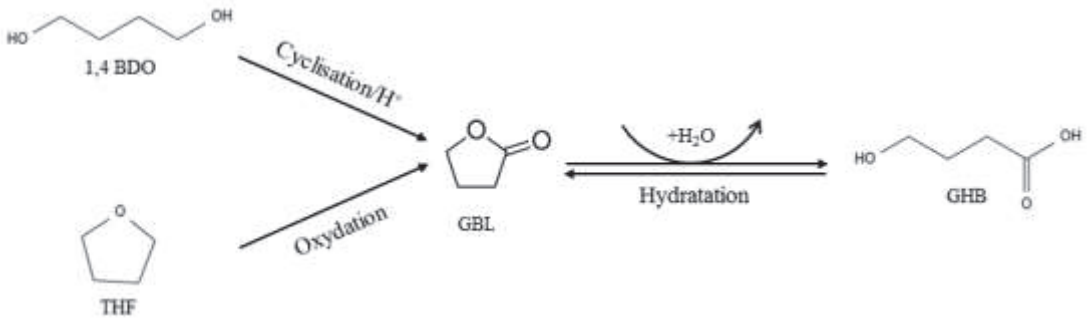


Figure 30 : Production de GHB à partir de 1,4-BDO et THF en deux étapes

d. THF : TétraHydroFurane

Le tétrahydrofurane ou 1,4-époxybutane, appelé plus simplement THF, est un éther organique hétérocyclique connu pour sa toxicité et ses caractéristiques narcotiques. Il est utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne, miscible à l'eau d'où la difficulté de sa conservation sous forme anhydre.

Industriellement, ce composé THF peut être obtenu par diverses réactions, soit par déshydratation du 1,4 butandiol [130-131] (Figure 31) cyclisation par catalyse acide [132], soit par l'hydrogénation du furane [133] (Figure 32). Ces deux voies de production du THF sont les plus utilisées. L'utilisation de 1,4-dichoro-2-butène et de l'anhydre maléique en tant que matières premières dans la production du THF a été aussi reportée dans diverses études [134].

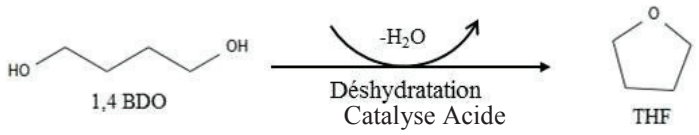


Figure 31 : Déshydratation du 1,4-butanediol en THF par catalyse acide [132]

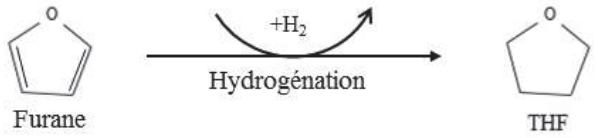


Figure 32 : Hydrogénation du Furane en THF [133]

Le tétrahydrofurane présente de multiples applications industrielles. Il est principalement utilisé dans la production de polytétraméthylène glycol (PTMEG). Il est aussi utilisé en tant que solvant dans de nombreuses applications, y compris dans la production de chlorure de polyvinyle (PVC) [135], des films magnétiques et dans les réactions de Grignard [134]. Le THF peut aussi avoir un rôle essentiel dans la production de certains produits chimiques tels les acides succiniques et adipiques [136-137]. En outre, selon Mech *et al.*, 2015, le THF est un agent indispensable dans la fabrication des formes hydratées des gaz naturels permettant leur stockage et leur conservation [138-139].

II.1.6. Conclusion

De cette analyse bibliographique sur l'hydrogénation des acides carboxyliques, on peut remarquer l'efficacité du complexe de Ru/Triphos à atteindre des rendements et des sélectivités élevées en diol.

Donc, dans cette étude, on a choisi d'étudier l'hydrogénation des acides succinique et aconitique par le complexe Ru/Triphos, sous pression d'hydrogène entre 20 et 100 bar, à une température entre 80 et 200°C, en utilisant l'éthanol comme solvant, qui n'est pas encore testé pour cette réaction avec le complexe de Ru/Triphos. Par ailleurs, l'éthanol est un solvant vert et son utilisation intéresse l'industrie sucrière car c'est un solvant produit sur le site lors de l'étape de fermentation, d'où son importance d'un point de vue économique, pratique et son alignement avec les principes de la chimie verte.

Les différents paramètres réactionnels influant sur l'hydrogénation des acides succinique et aconitique vont être étudiés, afin d'optimiser la production des polyols qui peuvent se former.

II.2. Valorisation par catalyse Hétérogène des acides carboxyliques et esters

Depuis la révolution industrielle, la catalyse hétérogène est considérée comme un pilier de l'industrie chimique. En effet près de 80 % des procédés que l'industrie chimique font appel à la catalyse hétérogène [140]. Par exemple, les procédés du craquage des hydrocarbures, la préparation industrielle de l'ammoniac à partir de l'azote de l'air et d'hydrogène, ou encore la dépollution de l'air. A l'heure actuelle, la transformation de la biomasse en produits à plus haute valeur ajoutée nécessite l'utilisation de catalyseurs.

Donc, l'implication de la catalyse est en augmentation, en raison de considérations économiques par diminution des coûts et du temps de production ainsi que par l'amélioration des sélectivités réactionnelles.

L'acide aconitique pourrait être valorisé en différents produits de plus forte valeur ajoutée au moyen de la catalyse hétérogène. Dans ce qui suit, l'état de l'art de la valorisation des acides carboxyliques biossourcés par catalyse hétérogène est présenté.

II.2.1. Introduction

La valorisation de l'acide aconitique n'est pas encore développée, et la seule étude récente de valorisation catalytique de l'acide aconitique porte sur son estérification[67] avec de l'alcool isoamylique (3-méthyl butan-1-ol) et le 1-dodécanol, dans le but d'obtenir des esters ayant des propriétés intéressantes qui pourraient remplacer certaines molécules, d'origine pétrolière, limitées par les règlementations, et de réaliser cette estérification par des voies de synthèse compatibles avec les principes de la chimie verte.

Les autres valorisations connues de longue date de l'acide aconitique semblent être limitées à sa décarboxylation en acide itaconique, et à son hydratation en acide citrique. Ces deux acides les plus proches de la structure de l'acide aconitique sont présentés dans la figure 33.

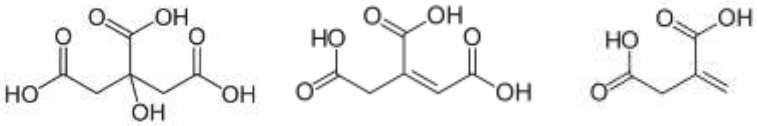


Figure 33 : Structures chimiques des acides : Citrique, *Cis*-Aconitique et Itaconique

II.2.2. La valorisation catalytique de l'acide aconitique

a. Décarboxylation de l'acide aconitique en acide itaconique

La transformation de l'acide aconitique en acide itaconique se fait par un simple chauffage de cet acide à une température ≥140°C, par décarboxylation (figure 34). Afin d'obtenir une conversion quantitative de l'acide aconitique en itaconique, des sels inorganiques basiques sont ajoutés au milieu réactionnel[141]. En outre, une décarboxylation enzymatique par le cis-aconitique décarboxylase (CAD) aboutit à la formation de l'acide itaconique[142]. La production de l'acide aconitique est essentiellement biosourcée et sa production se fait par fermentation des carbohydrates à l'aide de champignons ou bactéries (*Aspergillus niger*)[143].

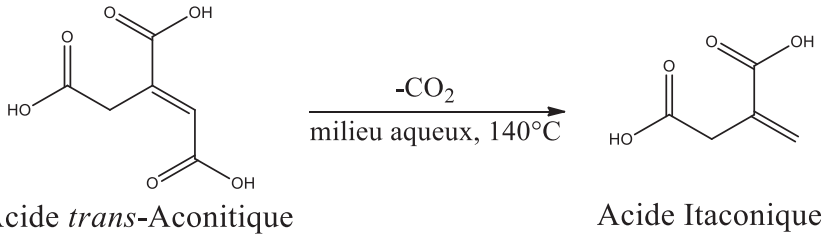
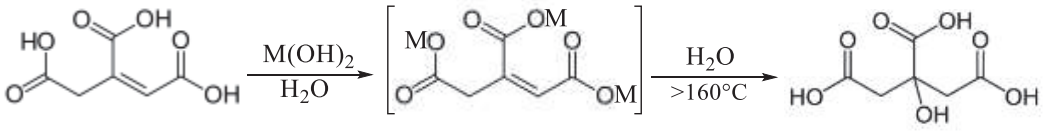


Figure 34 : Transformation de l'acide aconitique en acide itaconique

Les principaux dérivés connus de l'acide itaconique sont les lactones, les dérivés du THF, et les diols[144] (figure 35). D'après Willke[142], les esters de l'acide itaconique sont utilisés dans la plasturgie. Aussi l'acide itaconique peut être utilisé à des teneurs de 1-5% comme co-monomère dans des résines, les fibres de synthèse, etc… également il peut servir de substitut à des composés pétroliers comme le méthyl méthacrylate (MMA) monomère pour produire le MMA (méthacrylate de méthyle) par décarboxylation de l'acide itaconique suivi d'une estérification pour obtenir MMA[143]. La polyaddition du MMA donne le PMMA, polyméthyl méthacrylate (plexiglas). Enfin, et toujours selon Willke, les mono- et di-esters substitués de l'acide aconitique donnent des composants bioactifs possédant des effets anti-inflammatoires ou analgésiques importantes.

b. Hydratation de l'acide aconitique en acide citrique

L'hydratation est décrite dans des brevets[145-146]. Cette hydratation nécessite un traitement de l'acide aconitique dans l'eau, la réaction est réalisée dans un réacteur fermé sous atmosphère d'un gaz inerte, à une température entre 160°C et 250°C, en présence de sels d'hydroxydes des métaux alcalino-terreux ($M(OH)_2$) comme $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ ou $Sr(OH)_2$.



Acide *cis*-Aconitique Sel de l'Acide Aconitique Acide Citrique

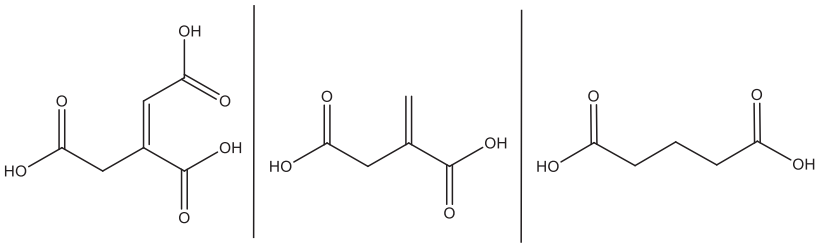
Figure 35 : Transformation de l'acide aconitique en acide citrique

L'acide citrique est biosynthétisé par fermentation aérobique des carbohydrates en présence des micro-organismes comme *Aspergillus oryzae, Aspergillus niger, et Ascomycota phylum*[147-148]. L'utilisation de l'acide citrique dans des domaines variés en fait un des composés biosourcés les plus importants. Par exemple cet acide est largement utilisé comme additif alimentaire acidifiant connu sous le nom E330[149].

Aussi, l'acide citrique est utilisé dans la production de détergents et de produits de nettoyage, mais aussi à des fins pharmaceutiques et cosmétiques. Également, les esters de l'acide citrique sont utilisés industriellement en tant que plastifiants[150]. Des recherches portent aussi sur l'utilisation de l'acide citrique pour la synthèse des hydrogels biopolymérique[151], et pour le développement de voies durables de production de monomères et polymères biodégradables [152].

c. Hydrogénation/cyclisation des acides carboxyliques par catalyse hétérogène

Il existe des composés qui ont des structures proches de l'acide aconitique et dont la réactivité est mieux connue (Figure 36 et 37), comme par exemple l'acide itaconique, l'acide glutarique, l'acide succinique et l'acide méthyl succinique, mais aussi l'acide lévulinique. Les voies de valorisation de ces divers acides pourraient être applicables à l'acide aconitique, qui a fait l'objet, jusqu'à présent, d'un nombre réduit d'études.



Acide Aconitique Acide Itaconique Acide Glutarique

Figure 36 : Similitude structurale entre l'acide aconitique et les acides itaconique et glutarique

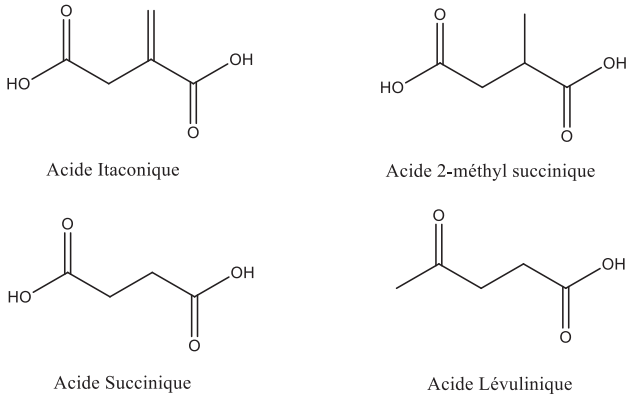


Figure 37 : Similitude structurale de l'acide itaconique avec les acides méthyl-succinique, succinique et lévulinique

Donc, sur la base de ces similitudes structurales nous allons nous inspirer des études de conversion catalytique de ces composés et de leurs dérivés puisque les études portant sur l'acide aconitique sont peu nombreuses. Un point commun entre ces composés est leur classification comme molécules plateformes importantes issues de la biomasse[144]. Cette liste, qui contient 12 composés principaux, est étendue à une liste plus large (30 composés) où l'acide aconitique est considéré comme une de ces molécules plateformes.

Les produits de conversion de ces acides, structuralement proches de l'acide aconitique, appartiennent à des mêmes familles. Ce sont notamment des lactones, des polyols, et des éthers cycliques, des familles de produits d'intérêt pour diverses d'applications. Les figures 38, 39 et 40 montrent les produits attendus de conversion des acides Itaconique, Levulinique et succinique[144].

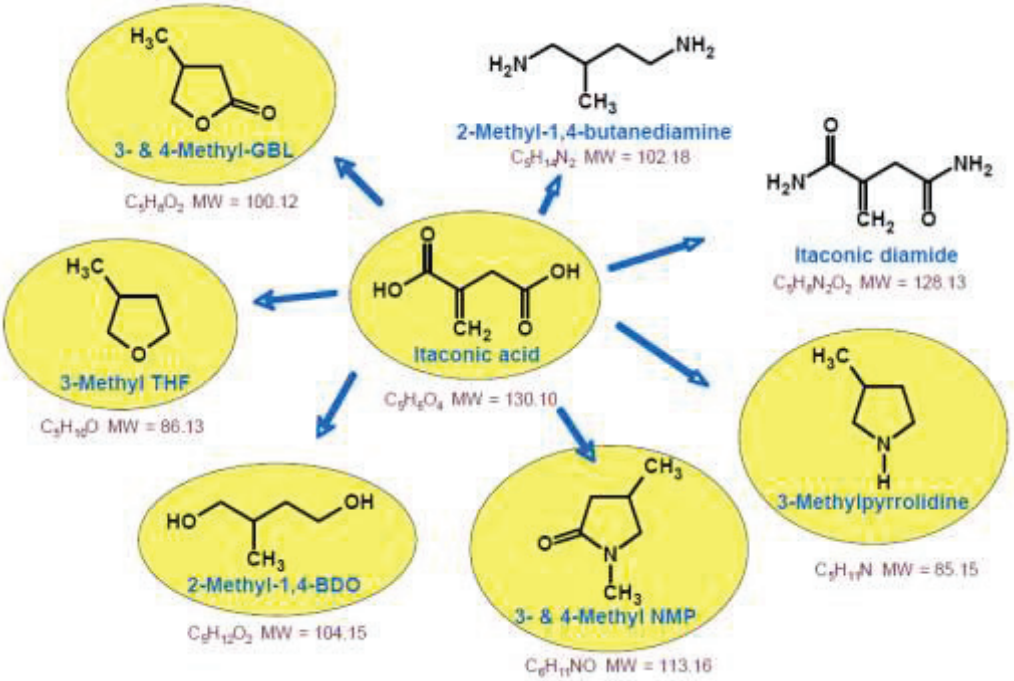


Figure 38 : Produits de transformation de l'acide itaconique[144]

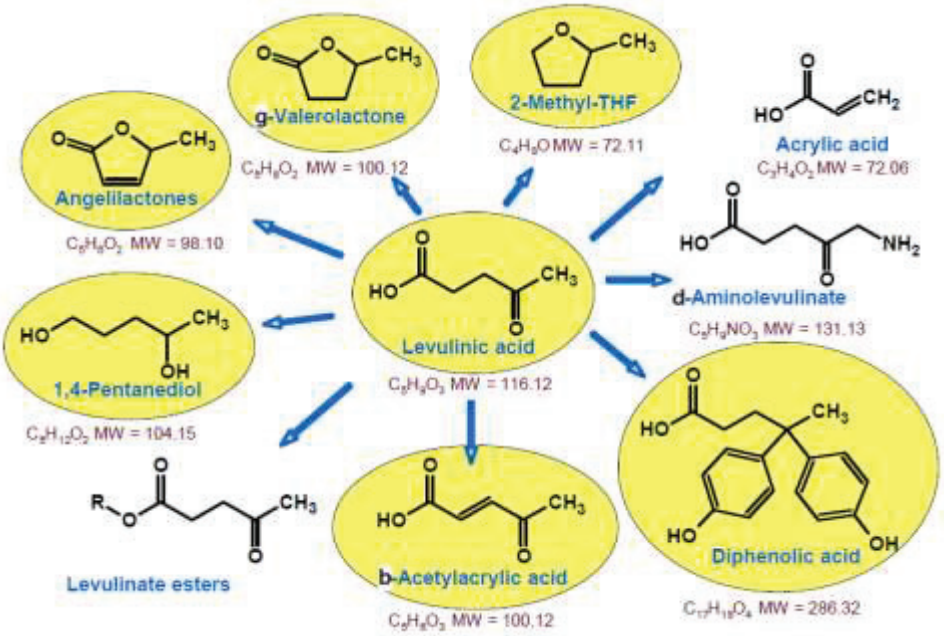


Figure 39 : Produits de transformation de l'acide lévulinique[144]

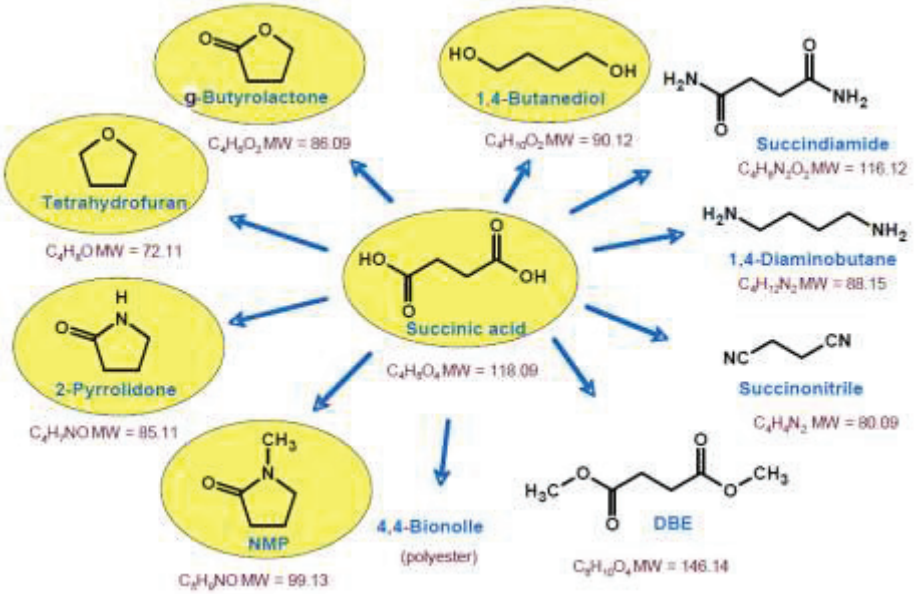


Figure 40 : Produits de transformation de l'acide succinique[144]

Il est connu que la réduction catalytique de ces acides conduit à des mélanges de diols, lactones et dérivés furaniques. La conversion catalytique des acides carboxyliques est réalisée dans la littérature en utilisant deux types des catalyseurs hétérogènes: les catalyseurs à base des métaux nobles comme le Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Au, Os, et des catalyseurs sans métaux nobles notamment à base de métaux de transition : Ni, Cr, Fe, Zn, Ce, Co, et Cu.

Les métaux nobles sont connus par leurs efficacités à réaliser des réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse des liaisons C=O et C-O, mais en même temps ils réduisent les liaisons C=C, voire hydrogénolysent les liaisons C-C, d'une façon généralement non sélective. Ces voies de transformation, à base de métaux nobles, correspondent à une catalyse conventionnelle d'hydrogénation qui fait appel à des conditions sévères de température et pression. Par contre, certains métaux de transition montrent une sélectivité intéressante sur l'hydro-déshydrogénation des fonctions carbonyle et hydroxyle tout en évitant les réactions de rupture

des liaisons C-C. Plus particulièrement, les catalyseurs à base de cuivre sont connus comme catalyseurs d'hydro-déshydrogénation douce des liaisons carbonyles [153-154] et pour leur faible activité hydrogénolysante [155-156]. Ce catalyseur d'hydrogénation douce est la plupart du temps associé à une fonction acido-basique modérée, à base de divers oxydes couramment utilisés en catalyse hétérogène.

Quant à l'hydrogénation de la double liaison C=C de l'acide itaconique (le composé ayant la structure la plus proche de l'acide aconitique) en acide 2-méthyl-succinique, elle a été décrite en conditions douces de température et de pression (T<100°C et P<50 Bar H_2) avec des catalyseurs à base de métaux nobles comme le Rhodium et palladium supportés sur carbone, TiO_2 ou Al_2O_3 [157-159]. Cette réaction est rapide.

II.2.3. Hydrogénation catalytique des acides carboxyliques par des métaux nobles

Les catalyseurs à base des métaux nobles supportés montrent souvent une activité élevée et sont faciles à synthétiser.

L'hydrogénation catalytique de l'acide itaconique a été étudiée en utilisant des catalyseurs à base des métaux nobles comme le Pd, Ru, et Au, supportés sur charbon actif, TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, CeO_2, SiO_2, zéolite [160]. Un ou plusieurs métaux non-nobles comme le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le tungstène, le molybdène, et l'étain peuvent également être ajoutés et jouer un rôle promoteur [160]. Les différents tests réalisés sont résumés dans le tableau 11. L'hydrogénation est faite dans un réacteur batch de 50 mL, sous pression de 40 Bar et à 180°C de température, pendant 10h de réaction, donnant une conversion totale de l'acide itaconique.

Tableau 11 : Conversion de l'acide itaconique par des catalyseurs à base des métaux nobles supportés [160]

Catalyseur	Conversion (%)	Rendement (%)				
		2-MBL	**3-MBL**	**2-MBDO**	**3-MTHF**	**Autres**
3% Ru/C	>99	39,2	51,7	1,2	0,8	7,1
3% Ru/CeO_2	>99	36,6	45,3	3,4	5,6	9,1
3% Ru/Al_2O_3	>99	34,3	46,5	3,6	7,1	8,5
3% Ru/ZrO_2	>99	38,4	51,3	2,3	2,7	5,3
3% Pd-3% Ru/C	>99	11,9	17,2	38,5	28,1	4,3
1% Au/ZrO_2	>99	14,6	78,4	0.4	1,2	5,4
2% Au/ZrO_2	>99	9,1	83,9	0,7	1,6	4,7
5% Au/ZrO_2	>99	5,6	89,2	0,8	1,9	2,5
5% Pd/C	>99	32,8	46,4	9,5	5,7	5,6
10% Pd/C	>99	31,2	45,7	6,1	4,3	12,7
20% Fe-3% Pd/C	>99	6,5	17,3	60,6	14,3	1,3

Conditions : 180°C, 40 bar H_2, 1% d'acide itaconique, 20 mL de solvant (eau ou mono-alcool C_1-C_4), et 1,5% de catalyseur
3-MTHF : 3-méthyl-tétrahydrofurane
2-MBL : 2-méthyl-butyrolactone
3-MBL : 3-méthyl-butyrolactone

L'utilisation d'un catalyseur monométallique Ru, Pd ou Au supporté aboutit à une sélectivité élevée en lactones et en 3-MBL, surtout avec ceux à base d'Au. On remarque que l'utilisation de catalyseurs bimétalliques (entrées 5 et 11) augmente la formation de diol, le 2-méthyl-butanediol et de 3-MTHF.

Les mêmes conditions réactionnelles ont été utilisées par S. Li *et al.*[161] pour réaliser la réaction d'hydrogénation de l'acide itaconique en réacteur fermé (Batch). Il a aussi utilisé le Pd sur charbon comme catalyseur, avec une solution de 1% d'acide itaconique dans l'eau, sous conditions de 40 bar d'H_2, 180°C et une durée de 20h de réaction. Il a pu obtenir plus de 80% de rendement en lactones (sommes des 2 isomères), les autres composés étaient l'acide 2-méthyl-succinique, le 3-MTHF et l'acide 2-méthyl 4-hydroxy butyrique[161]. Cette transformation est présentée dans la figure 41.

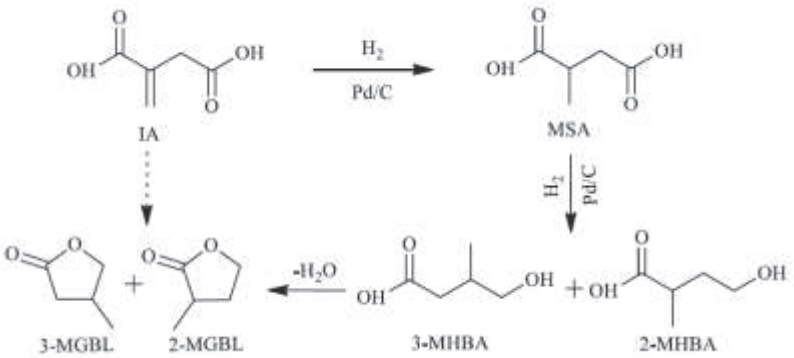


Figure 41 : Transformation de l'acide itaconique en lactones en présence de Pd/C, chemin réactionnel proposé par S. Li[161]

En outre, une conversion presque complète de l'acide lévulinique dans une phase CO_2 supercritique permet un rendement de 99% en GVL, en utilisant un catalyseur à 5% ruthénium sur SiO_2 comme lit fixe dans un réacteur tubulaire continu, sous 100 Bar d'H_2 et 200°C. Ces réactions sont faites avec 25% d'eau dans la solution d'AL et avec un excès d'H_2[162]. Le même milieu supercritique, utilisé avec un catalyseur 1%Ru/Al_2O_3, sous 230 bar d'H_2 et 150°C, aboutit à une conversion totale de l'acide lévulinique et une sélectivité totale en GVL[163].

D'autres études décrivant des catalyseurs à base de métaux nobles tels Ru/charbon, Pt/charbon, Pd/charbon, décrivent la conversion de l'acide lévulinique en GVL, avec une sélectivité > 90% en lactone, sous différentes conditions de températures et de pressions[164]. Les tests sont réalisés en phase vapeur dans un réacteur à lit fixe, en flux continu descendant. Une conversion totale est observée pendant 240h de réaction sous pression atmosphérique d'hydrogène. L'activité catalytique du catalyseur 5% Ru/C a été attribuée à une meilleure dispersion de Ru métallique sur le charbon par rapport aux catalyseurs au Pd et au Pt, ce qui explique la sélectivité plus élevée en GVL comme le montre le tableau 12. L'étude de l'effet de la pression est présentée dans la figure 42, où on remarque qu'en augmentant la pression d'hydrogène, la sélectivité en GVL ou Angelica Lactone diminue respectivement pour les catalyseurs de Pd/C et Pt/C, mais elle n'a pas d'effet sur la sélectivité de la réaction en présence du catalyseur de Ru/C.

Tableau 12 : Effet de la nature du catalyseur sur l'hydrogénation de l'acide lévulinique[164]

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
		GVL	**A-lactone**	**2-MTHF**
5% Ru/C	100	98,6	0,8	0,6
5% Pd/C	100	90	10	0
5% Pt/C	100	30	69	1

Conditions : T=265C, P=1 bar d'H_2, solution 10% AL dans 1,4-dioxane
GVL : Gamma-Valerolactone
A-Lactone : Angelica Lactone
2-MTHF: 2-méthyl-tétrahydrofurane

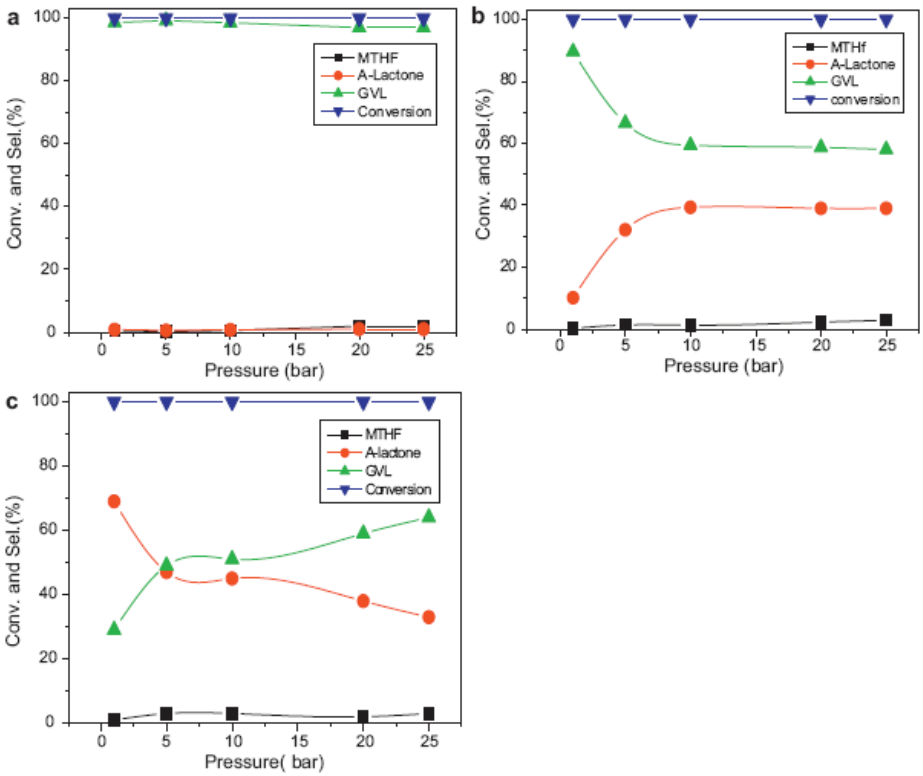


Figure 42 : Effet de la pression d'hydrogène ; a) 5%Ru/C, b) 5%Pd/C, c)5% Pt/C ; T=265°C[164]

Les catalyseurs supportés à base de métaux nobles (Ru, Pd ou Pt) et Re/C présentent une activité élevée pour l'hydrogénation des acides carboxyliques [165]. L'acide lévulinique et l'acide succinique sont convertis en lactones ou diols correspondants en fonction de la nature du catalyseur et les conditions réactionnelles [165]. Dans cette étude, des catalyseurs au Ru, Pt et Pd associés avec du Re/C sont sélectifs en 1,4-pentanediol; une sélectivité de 82% est atteinte en présence du catalyseur 1,9% Ru-3,6% Re/C après 48h à T=140°C et 150 bar H_2. Les réactions d'hydrogénation de ces deux acides sont montrées dans la figure 43, ainsi que l'évolution des produits formés en fonction du temps est présentée dans la figure 44.

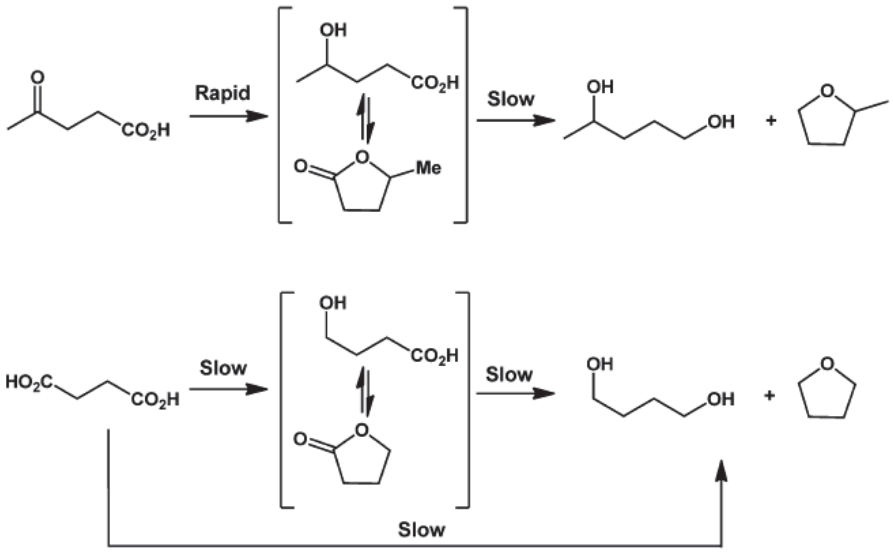


Figure 43 : Différentes étapes de l'hydrogénation de l'acide lévulinique et de l'acide succinique[165]

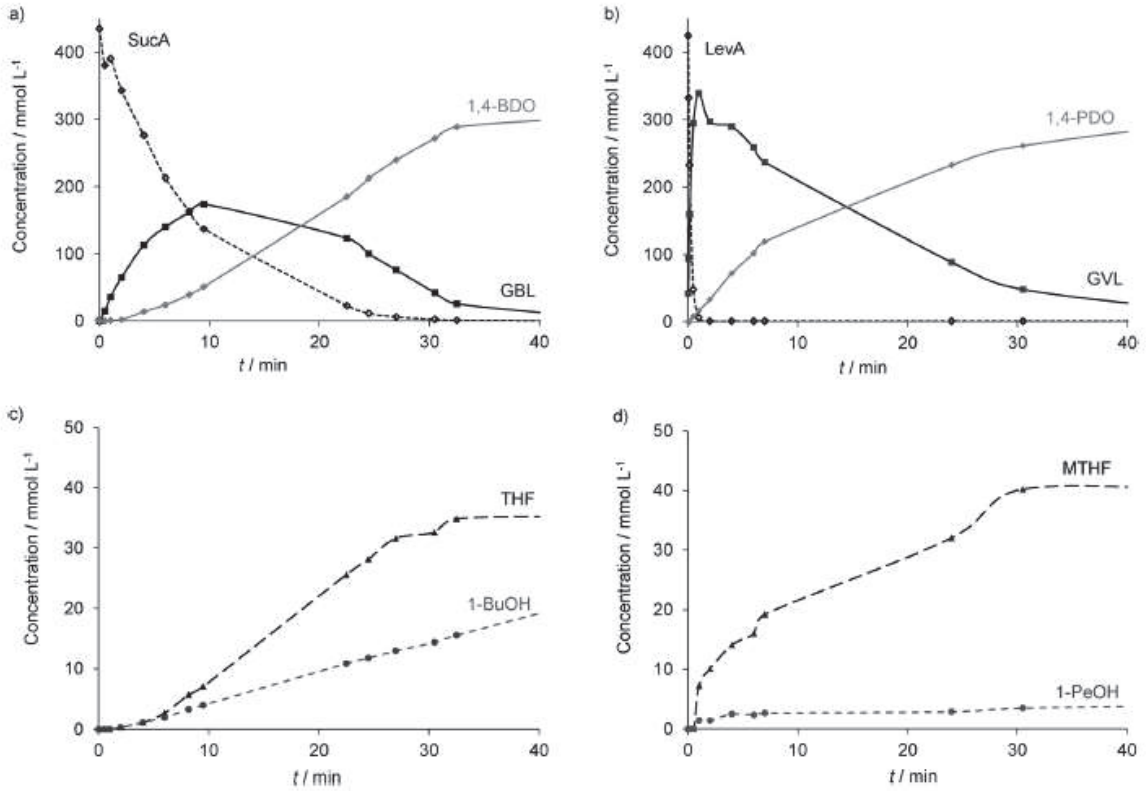


Figure 44 : Evolution des concentrations des produits formés en fonction du temps durant l'hydrogénation de l'acide lévulinique et succinique en présence du catalyseur Pd-Re/C ; a) hydrogénation de l'acide succinique, b) hydrogénation de l'acide lévulinique, c) coproduits de l'hydrogénation de l'acide succinique, d) coproduits de l'hydrogénation de l'acide lévulinique[165] *Conditions :T=160°C, P=150 Bar, [AL]=[AS]=430mmol.L^{-1}*

L'acide lévulinique peut être transformé aussi en un mélange de produits comportant du 2-MTHF, GVL et pentanediol [166]. Les catalyseurs bi-métalliques à base de Pd ou Ru/Ni modifié par du Re (Re/Pd-Ru/Ni-Re/Ni) supportés sur charbon, alumine, ou zircones, permettent de transformer l'acide lévulinique en 2-MTHF (figure 45), avec un rendement de plus de 60% dans les conditions suivantes: réacteur Batch à la température de 250°C et sous 100 Bar de pression d'hydrogène pendant 6h de réaction [166].

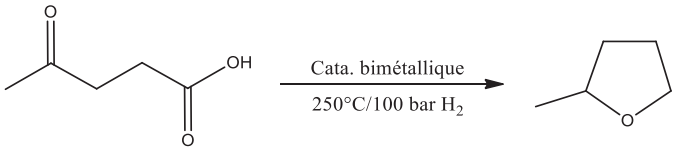


Figure 45 : Transformation de l'acide lévulinique en 2-MTHF[166]

Une autre lactone peut être formée lors de la transformation d'un diacide de 4 carbones comme les acides succinique, maléique ou fumarique, qui est la gamma-butyrolactone (GBL) (figure 46)[167]. Cette réaction est similaire à la conversion de l'acide itaconique ou lévulinique en lactones. Les catalyseurs utilisés sont à base de palladium dopé par d'autres oxydes de métaux de transition supportés sur silice. Ce catalyseur à base de palladium (1,5 à 2,3%), de molybdène (2 à 4,5%) et du nickel (0 à 25%) sur silice aboutit à une conversion presque totale de l'acide du départ, sous une température ≥220°C et une pression ≥60 bar d'H_2 après 3 heures de réaction en utilisant le THF comme solvant, en réacteur Batch. Les rendements sont supérieurs à 90% en lactone, mais l'absence du nickel dans le milieu fait diminuer le rendement du GBL à environ 40%.

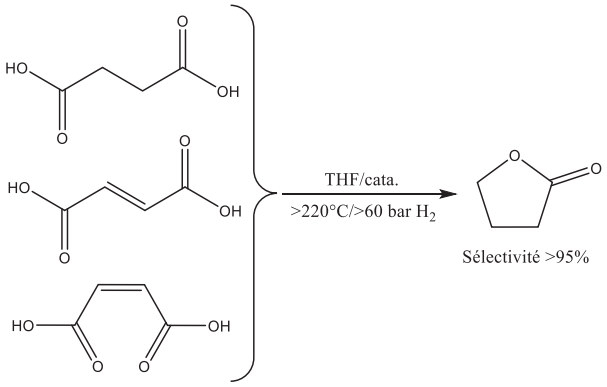


Figure 46 : Conversion d'un diacide à 4 carbones en GBL

L'hydrogénation catalytique des acides carboxyliques et leurs anhydrides en milieux solvants alcools et/ou leurs esters, sur des catalyseurs à base des métaux nobles supportés sur graphites a été décrite [168]. Les catalyseurs utilisés sont à base de mélanges des métaux nobles comme Pd, Au, Ag dopés au Re. La transformation de l'acide maléique sur un bimétallique Pd/Re donne plus de butanol et de propanol (46%) que du GBL (36%), tandis que le mélange Pd/Ag aboutit à une sélectivité de 89% en GBL, sous les mêmes conditions réactionnelles P=50 Bar et T entre 200 et 260°C [168].

Le même effet de l'ajout de Re sur Pd/C est décrit par Zhengfeng Shao *et al.,* transformant le 1,4-BDO et le THF en n-butanol et n-propanol (figure 47)[169], mais le catalyseur bi-métallique montre une conversion plus élevée en un temps plus court qu'un catalyseur monométallique (figure 48). La figure 49 représente, en fonction du temps, l'évolution des concentrations des différents produits formés lors de l'hydrogénation de l'acide succinique.

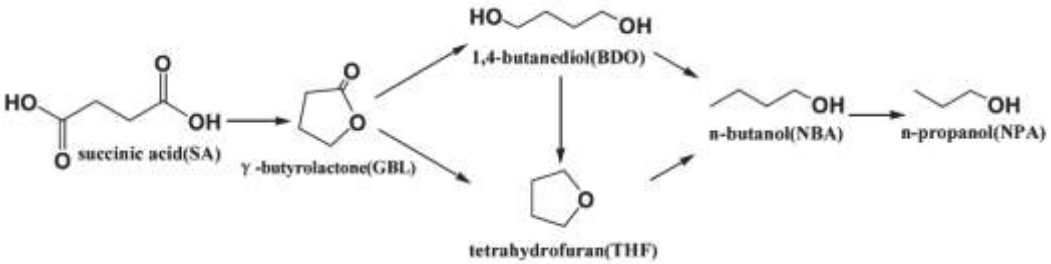


Figure 47 : Hydrogénation de l'acide succinique sur des catalyseurs à base de métaux nobles[169]

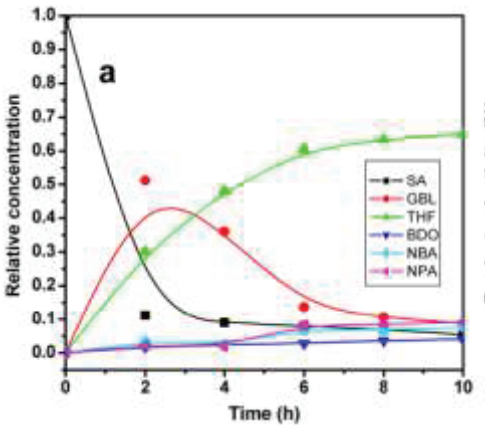


Figure 48 : a) Concentrations relatives des produits d'hydrogénation de l'acide succinique en fonction du temps sur catalyseur Pd-$Re_{1,1}$/C[169]

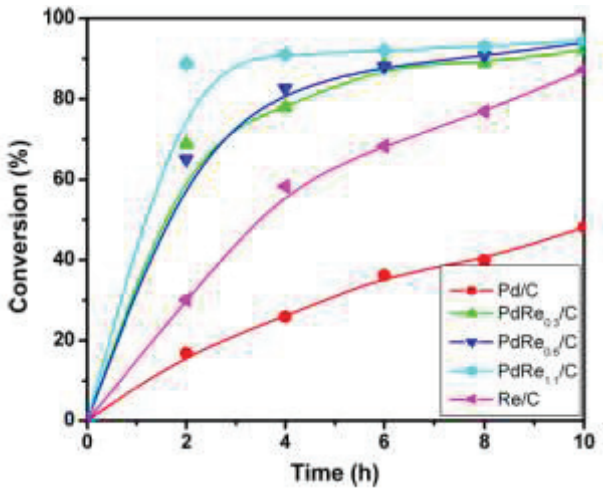


Figure 49 : Conversion de l'acide succinique sur différents catalyseurs monométalliques et bimétalliques[169]

D'autres voies de production de la GBL ou du 1,4-butanediol ont été décrites à partir de l'anhydride maléique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide succinique ou des mélanges de ces composés [167, 170-174].

Le 1,4-butanediol a été préparé à 97% de rendement par hydrogénation de l'anhydride maléique sur un catalyseur Pd-Re supporté sur silicate de magnésium, sous 260 Bar de pression et 210°C de température [170]. L'hydrogénation des acides maléique, fumarique, succinique a donné des résultats similaires [170]. La même équipe a travaillé aussi sur la préparation de l'éthylène-glycol à partir d'acide glycolique sur le même type de catalyseur [175].

La conversion en phase liquide de l'anhydride maléique en GBL à l'aide d'un catalyseur à base d'oxyde de cobalt et de palladium sur silice, nécessite inévitablement de hautes températures, 250°C et de hautes pressions, 150 Bar, pour conduire à une conversion et une sélectivité élevées en GBL [173]. Un procédé amélioré de l'hydrogénation catalytique de l'anhydride maléique ou de l'acide succinique en GBL dans une phase liquide est décrit en présence d'un catalyseur palladium-nickel-molybdène supporté sur silice, ayant une grande surface spécifique (>500m^2/g). Finalement, 96% de rendement en GBL est obtenu après 3h de réaction à une température de 235°C et sous une pression de 90 Bar en du THF comme solvant [167]. Une autre étude, conduite sous 50 Bar de pression et 240°C, décrit l'emploi d'un catalyseur Pd-Sn sur silice pour transformer l'anhydride maléique en GBL dans un réacteur Batch en utilisant du dioxane comme solvant. Le rendement en GBL est 79% après 4h de réaction [174].

II.2.4. Hydrogénation catalytique des acides carboxyliques par des métaux non-nobles

Des catalyseurs à base des métaux non-nobles montrent aussi une activité hydrogénante intéressante des acides carboxyliques. De nombreux brevets rapportent la conversion des acides en lactones [176-179] en utilisant des catalyseurs à base d'oxydes des métaux non-nobles, sous pression d'hydrogène et haute température. Généralement, il s'agit de catalyseurs d'oxydes bi- ou polymétalliques.

L'acide itaconique, et le mono- ou le di- esters de l'acide itaconique sont transformés par une réaction d'hydrogénation catalytique effectuée à l'aide des oxydes métalliques, plutôt à base de cuivre, pour donner des composés de plus haute valeur ajoutée tels des lactones, le 3-MTHF et du diol [176]. Cette conversion est réalisée à 250°C et sous 200 Bar d'hydrogène, dans un système continu en phase gazeuse. La sélectivité en produits varie selon le mélange des oxydes utilisés comme catalyseur, comme le montre le tableau 13.

Tableau 13 : Conversion de l'acide itaconique et ses esters en diol et 3-MTHF [176]

Entrée	Catalyseur	pph [Kg/Kg.h]	T [°C]	Conversion %	Rendement % *	
					Diol	**3-MTHF**
1	CoO-67% CuO-20% Mn_2O_3-7% MoO_3-3% NaO-0,2% H_3PO_4-3%	0,12	225	95	66	6
2	CuO-33% Cr_2O_3-39% BaO-9%	0,15	250	99	2	90
3	CuO-36% BaO-1% Cr_2O_3-0,6% ZnO-0,4% MgO-14% SiO2-28%	0,10	250	100	0	85
4	CuO-70% ZnO-25% ɣ-Al_2O_3-5%	0,16	250	99	85	4
5	CuO-40% ZnO-20% ɣ-Al_2O_3-40%	0,18	250	99	35	53
6	CuO-40% ZnO-40% ɣ-Al_2O_3-20%	0,15	250	100	1	91
7	CuO-56% ɣ-Al_2O_3-44%	0,15	250	99	1	90
8**	CuO-36% ɣ-Al_2O_3-65%	-	250	99	0	82
9**	Ru-1% Sn-1,2% B-1,3% ɣ-Al_2O_3-96,5%	-	250	100	1	69

Diol : 2-méthyl-1,4-butanediol ; 3-MTHF : 3-méthyl-tétrahydrofurane
* le mélange réactionnel contient en plus des lactones, d'autres produits non identifiés
** réacteur Batch, 260 Bar d'hydrogène, 12 heures de réaction (100g substrat/10g de catalyseur)

La conversion du substrat est totale dans ces conditions mais la sélectivité dépend du catalyseur utilisé (nature et proportion des métaux). De ce tableau, on remarque l'importance du cuivre pour l'obtention de MTHF mais les proportions d'oxydes de zinc et d'aluminium influencent la sélectivité de la réaction (entrée 4, 5 et 6). On remarque en particulier, que le cuivre utilisé sans zinc donne un rendement en 3-MTHF important. Les pressions utilisées sont très élevées P>200 Bar d'hydrogène.

La conversion de l'acide itaconique en 2- et 3-méthyl-butyrolactones est aussi rapportée en milieu alcoolique. Deux étapes consécutives sont alors décrites [177], 1) l'estérification de l'acide en réacteur fermé et la purification du diester obtenu pour l'utilisation dans la deuxième étape, 2) la conversion catalytique du diester itaconique en lactones. La deuxième étape se fait dans un réacteur à lit fixe, les catalyseurs utilisés sont des oxydes mixes de Cu/Cr/Mn/Ba (36/32/2,4/2,2) et Cu/Zn (33/65). Plusieurs conditions réactionnelles ont été testées avec ces catalyseurs, elles sont résumées dans le tableau 14.

Tableau 14 : Conversion catalytique de l'ester itaconique [177]

Catalyseur utilisé	T (°C)	P H_2 (Bar)	Conversion %	Rendements % molaire	
				Lactones	**MBDO**
Cu/Cr/Mn/Ba (36/32/2.4/2.2)	180	60	100	10	80
	200	50	88	30	32
Cu/Zn (33/65)	150	40	13	3	4
	180	50	52	8	18
	200	80	85	12	41

*MBDO= 2-méthyl-1,4-Butanediol

A noté que l'ester est dilué dans du méthanol avec un rapport en poids (1:2). Le rendement en lactones est la somme des deux isomères, le MBDO est le diol correspondant (2-méthyl-1,4-butanediol) et l'ester est le 2-méthyl-succinate obtenu par simple hydrogénation de l'ester principal comme le montre la figure 50.

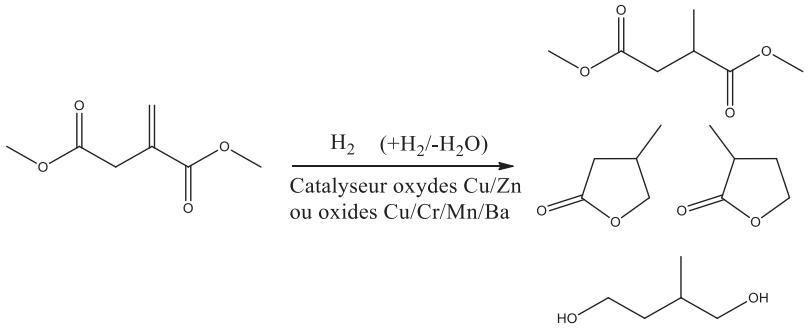


Figure 50 : Produits de conversion de l'ester itaconique

On remarque qu'à une pression P>50 bar la sélectivité de la réaction est orientée vers le diol, et à une température <150°C et une pression <40 Bar, des rendements très faibles en lactones et en diols sont obtenus.

L'hydrogénation de l'acide citrique [180] aboutit à la formation des mêmes produits et la sélectivité dépend aussi de la nature des métaux utilisés comme catalyseur. D'après cette étude, on remarque bien la différence entre les catalyseurs à base des métaux nobles et ceux non nobles comme le montre le tableau 15. Les catalyseurs à base du palladium supportés sur alumine ou carbone aboutissent à une sélectivité élevée en lactones, de même pour les catalyseurs ne contenant pas de Cu. Les catalyseurs contenant du cuivre permettent la formation de MTHF. Les conditions de température et pression utilisées sont cependant sévères (P=200 Bar - T=225°C).

Tableau 15 : Conversion catalytique de l'acide citrique en lactones et MTHF[180]

Entrée	Catalyseur [%Poids]	T [°C]	Rendement [%]		
			3-MTHF	**2-MBL**	**3-MBL**
1	0,5% Pd – 99,5% Al_2O_3	175	0	32	45
2	5% Pd/Carbone	175	0	31	44
3	50% NiO- 17% CuO- 31% ZrO_2- 2% MoO_3	225	86	0	0
4	50% NiO- 17% CuO- 31% Al_2O_3- 2% MoO_3	225	60	0	0
5	56% CuO - 44% Al_2O_3	225	54	0	0
6	50% NiO- 17% CuO- 31% Al_2O_3- 2% MoO_3	225	61	0	0
7	77,7% NiO – 22,3% Al_2O_3	175	0	43	40

Conditions : 200 Bar H_2, 70g d'acide citrique, 1000 ml Diméthoxyéthane et 50 mg de catalyseur
3-MTHF : 3-méthyl-tétrahydrofurane
2-MBL : 2-méthyl-butyrolactone
3-MBL : 3-méthyl-butyrolactone

Également, dans ces conditions (solvant alcoolique, catalyseur au Cu) l'acide lévulinique peut être converti en lactone, et en gamma-valerolacone (GVL, isomère des lactones 2- et 3-méthyl-butyrolactone) [179]. La réaction est effectuée dans un réacteur fermé, avec 10% du catalyseur en poids par rapport au substrat (l'acide lévulinique ou son ester méthylique). Parmi les catalyseurs testés, les plus performants sont des oxydes à base de cuivre CuO/ZrO_2 (1:1) et CuO/Al_2O_3 (1:1) utilisés dans l'eau comme dans le méthanol. Le substrat est dissous dans de l'eau ou dans le méthanol avec une concentration de 5% en poids. L'étude précise aussi que d'autres combinaisons de catalyseurs à base de cuivre peuvent être utilisées comme CuO/Cr_2O_3 (1:1), CuO/BaO (1:1), CuO/carbone (1:1), CuO/SiO_2 (1:1), $CuO/Cr_2O_3/Al_2O_3$ (4:4:2), $CuO/BaO/Al_2O_3$ (4:4:2). Les deux voies réactionnelles sont présentées dans la figure 51, et les différents résultats obtenus sont présentés dans le tableau 16 et dans la figure 52. La conversion de l'acide lévulinique dans le méthanol est plus élevée que dans l'eau alors que la sélectivité en GVL est totale dans l'eau.

Tableau 16 : Conversion catalytique de l'acide lévulinique dans l'eau et dans le méthanol [179]

Catalyseur	Eau		Méthanol			
	Conversion	**Selec. %**	**Conversion**	**Selec. %**		
	%	**GVL**	**%**	**GVL**	**4-HMeLA**	**MeLA**
Cu-ZrO_2 (1:1)	100	100	100	90	9	1
Cu-Al_2O_3 (1:1)	100	100	100	86	10	4
Cu-Cr_2O_3 (1:1)	9	100	72	45	20	35
Cu-BaO (1:1)	12	100	78	41	9	50
Cu-Cr_2O_3-Al_2O_3 (4:4:2)	40	100	89	82	14	2
Cu-BaO-Al_2O_3 (4:4:2)	45	100	92	86	8	6

Conditions réactionnelles : 5% AL/(eau ou méthanol) ; T=200°C ; P=35 Bar d'H_2 ; 0,5g de catalyseur ; 5h de réaction.

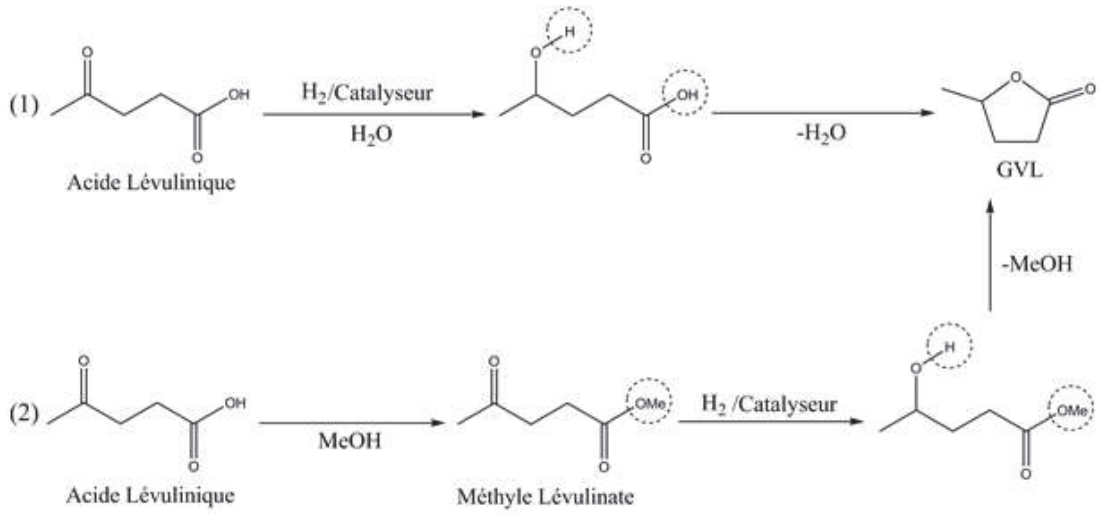


Figure 51 : Voies réactionnelles de la conversion de l'AL en GVL dans l'eau (1) et dans le méthanol (2)[179]

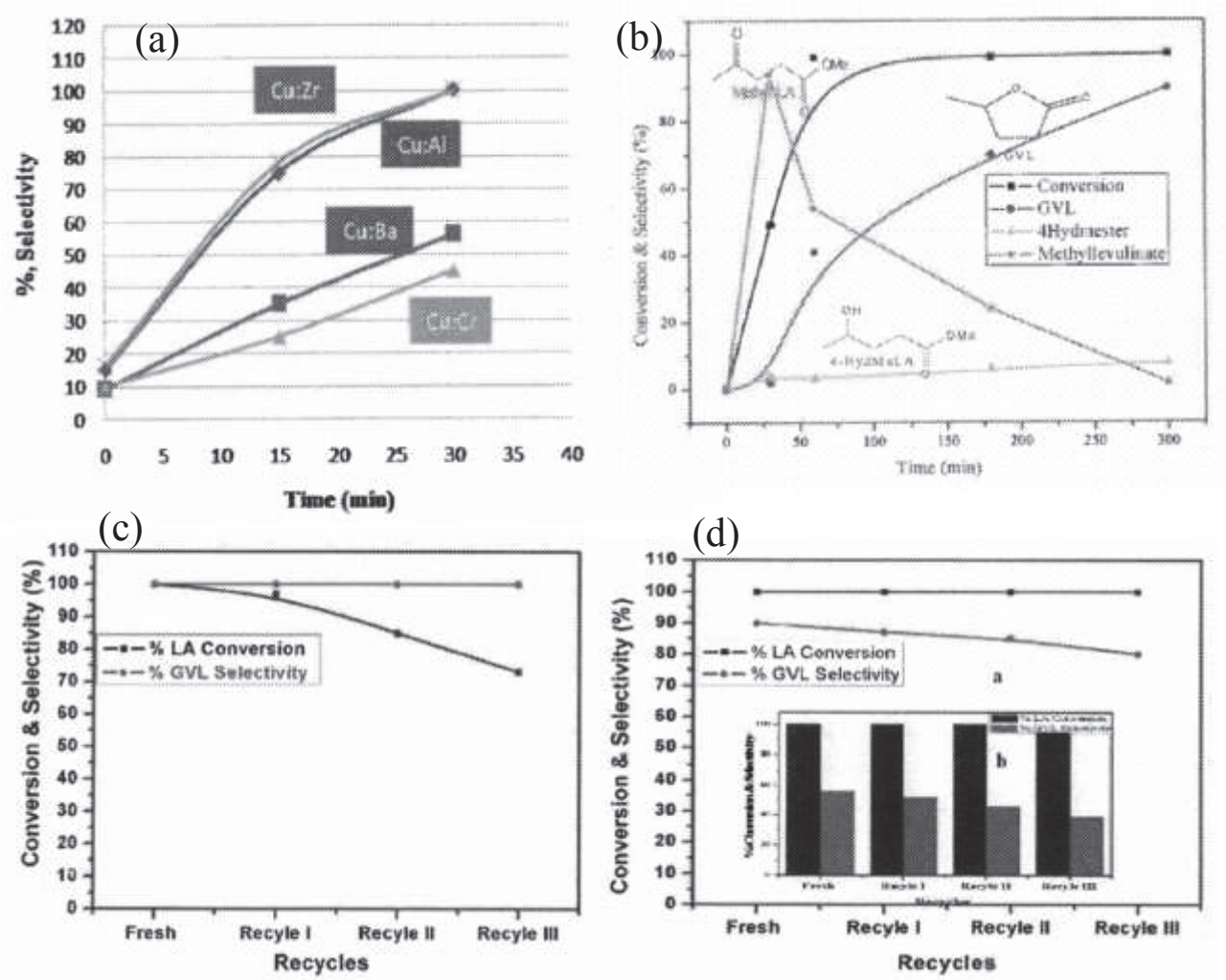


Figure 52 : (a) Rendements en GVL avec plusieurs catalyseurs ; (b) Suivi réactionnel de la conversion du méthyl-lévulinate en GVL ; (c) Résultats des tests de recyclage du catalyseur dans l'eau (CuO/Al_2O_3); (d) Résultats des tests de recyclage du catalyseur dans le méthanol (CuO/ZrO_2), a-0,5mg de catalyseur, b-0,15mg de catalyseur[179]

Le recyclage de ces catalyseurs dans le méthanol fait diminuer le rendement en GVL de 90% à 80%, cette diminution selon l'auteur, est due à l'agglomération des particules de catalyseurs

dans le milieu. De même, une diminution jusqu'à 70% de la sélectivité en GVL dans l'étude de recyclage des catalyseurs dans le milieu aqueux est expliquée par le lessivage du Cu dans la solution.

D'autres études décrivent des catalyseurs à base des métaux non-nobles tels le Ni/TiO_2, Cu/SiO_2, $Cu\text{-}Ni/SiO_2$ pour convertir l'acide lévulinique en GVL, avec une sélectivité en lactone > 95%, sous différentes conditions de température et de pression [181-183].

U. Herrmann et G. Emig ont montré la capacité des catalyseurs à base de cuivre pour réaliser la transformation des anhydrides maléique et succinique en GBL, BDO et THF (figure 53) [184-185]. Les conditions utilisées sont entre 190°C et 240°C et 50 bars de pression d'hydrogène en réacteur continu à lit fixe.

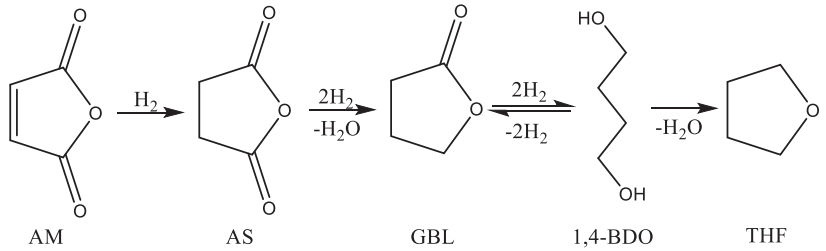


Figure 53 : Conversion des anhydrides maléique et succinique en GBL, 1,4-BDO et THF

Avec l'avancement de cette réaction d'hydrogénation, la réaction conduit finalement à différents éthers cycliques en fonction du substrat de départ.

Des brevets décrivent l'obtention de ces éthers cycliques à partir de l'acide itaconique, l'acide citrique, des acides lévulinique ou méthyl-succinique, de butane-diol, d'anhydride maléique dans des conditions douces de pression; ils mettent systématiquement en œuvre un catalyseur comportant une fonction hydrogénante à base de Cu [166, 176, 186-193].

Ces procédés nécessitent plusieurs étapes distinctes afin de produire l'éther cyclique correspondant. Par exemple, une méthode de synthèse du 3-MTHF [194] nécessite 4 étapes successives à partir du méthacrylate de méthyle (figure 54) en utilisant un mélange d'oxydes métalliques pouvant être du cuivre, cobalt, nickel, fer, rhénium, palladium, ruthénium, platine, Rhodium. La meilleure combinaison est de type chromite de cuivre, 36% d'oxyde de Cuivre avec 32% d'oxyde de Chrome, à une température réactionnelle de 230°C, et sous pression d'hydrogène de 160 bars. Cette réaction est mise en œuvre dans un réacteur continu.

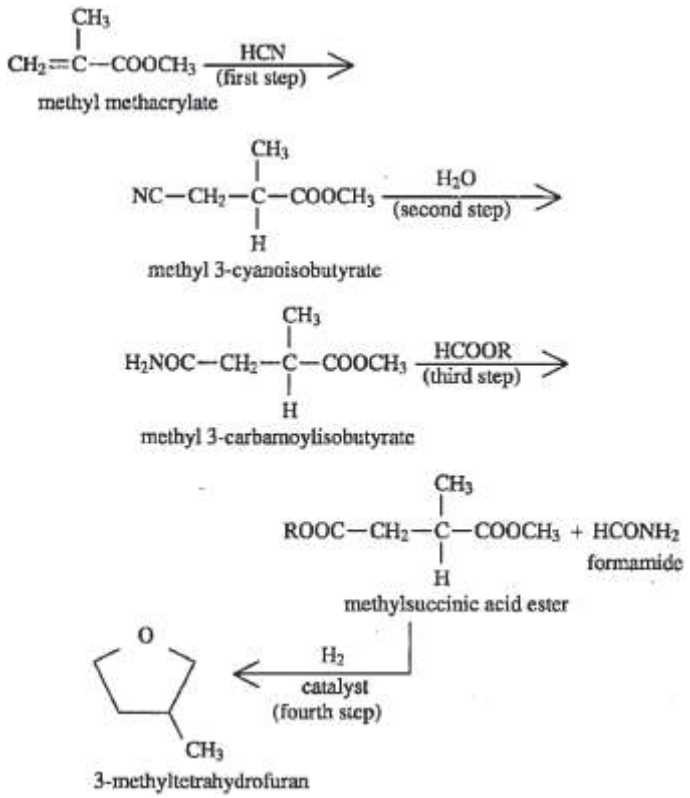


Figure 54 : Synthèse du 3-MTHF à partir du méthacrylate de méthyle [194]

Un autre brevet décrit la conversion d'un di-acide comme l'acide maléique en un mélange de THF, BDO, et GBL, en phase gazeuse. Cette étude revendique clairement un système catalytique à base de Cu associé à différents oxydes comme ZnO, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, CeO_2, MgO, CaO, SrO, BaO, La_2O_3, and Mn_2O_3. Les conditions réactionnelles revendiquées sont une température entre 200 et 300°C, et 2 à 100 bars de pression d'hydrogène. L'augmentation de la température conduit à un changement de la sélectivité vers le 1,4-BDO et vers la formation de THF. Aussi, le fait d'augmenter la température à plus de 300°C aboutit à la formation du n-butanol et n-butane. De même, l'augmentation de la pression favorise la formation du 1,4-BDO [188].

La réaction d'hydrogénation des acides carboxyliques en diols ou en produits cycliques en présence d'un catalyseur à base de métaux nobles (Pt, Pd, Ru, Au, Re) supportés (Carbone, SiO_2) est effectuée avec des concentrations allant de 0,5 à 10% en poids, également ils peuvent être constitués d'un ou de plusieurs métaux. Les conditions réactionnelles sont généralement très sévères et les lactones et diols sont les produits les plus facilement obtenus par cette voie, D'autre part, cette hydrogénation peut être effectuée par des catalyseurs à base des oxydes de métaux non-nobles (Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Mn, Al), qui peuvent être supportés sur charbon, Al_2O_3 ou SiO_2. Le cuivre est le métal le plus favorable par sa capacité de réagir sur les fonctions C-O et C=O. L'utilisation des tels catalyseurs conduit plus facilement à la formation des dérivés du THF sous conditions réactionnelles plus douces.

II.2.5. Les produits attendus de l'hydrogénation/cyclisation de l'acide aconitique

Les composés attendus par conversion de l'acide aconitique vont varier selon le catalyseur utilisé et les conditions réactionnelles comme déjà décrit. Les produits possibles par transformation catalytique hétérogène de cet acide, sont différents des composés facilement

synthétisés par la voie catalytique homogène comme les diols et les lactones. Les composés ciblés pour notre étude sont le MTHF et les lactones qui peuvent être obtenus par catalyse hétérogène à base de cuivre, en conditions réactionnelles relativement douces de pression d'hydrogène et de température. La figure 55 présente les principaux composés (8 et 9) qui peuvent être obtenus par hydro-cyclisation de l'acide aconitique (1).

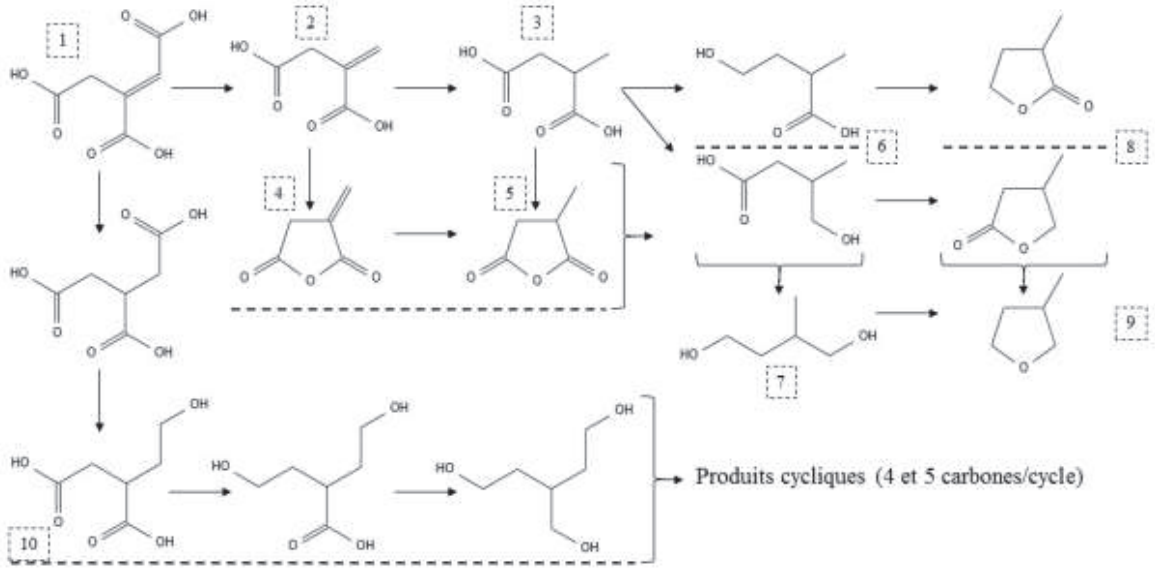


Figure 55 : Composés dérivés de l'hydrogénation, la décarboxylation, et la cyclisation de l'acide aconitique

1) Acide aconitique, 2) Acide itaconique, 3) Acide 2-méthyl-succinique 4) Anhydride itaconique
5) Anhydride 2-Méthyl-succinique 6) Acide 4-hydroxy 2-méthyl-butanoïque et acide 4-hydroxy 3-méthyl-butanoïque
7) 2-Méthyl-1,4 butanediol 8) α-méthyl-butyrolactone et β-méthyl-butyrolactone
9) 3-Méthyl-tétrahydrofurane 10) composés mono- di- hydroxy acides et triol ; en plus des produits cycliques de 4 ou 5 carbones peuvent être formés durant la réaction comme produits intermédiaires ou finaux.

Les propriétés de ces composés cibles, ainsi que leurs utilisations et leurs méthodes de préparation sont détaillées ci-dessous :

a. MTHF : méthyl-tétrahydrofurane

Le MTHF est un solvant incolore. Il est produit par réaction d'hydrogénation catalytique du furfural en méthyl-tetrahydrofuran (MTHF), un additif carburant et un excellent solvant «vert». Le furfural est produit industriellement à partir de déchets agricoles, par déshydratation des sucres en C5 issus des hémi-celluloses de la biomasse.

Il peut être également produit à partir de l'hydro-cyclisation de l'acide lévulinique ou l'hydrogénation du 2-méthylfuran (MF). Différents catalyseurs à base de Ru [114, 195], Cu [196-197] et de métaux nobles [198] ont été décrits pour la production de MTHF par cette voie. La réaction d'hydrogénation de l'acide lévulinique consiste en une première étape de cyclisation en γ-valérolactone (GVL). La lactone serait ensuite hydrogénée en 1,4-pentandiol qui est déshydraté pour former le 2-méthyl-tétrahydrofurane. Cette voie de production a été reportée par Du *et al.*, (2012) en utilisant du Cu/ZrO_2 en tant que catalyseur de la réaction d'hydrogénation du substrat GVL pour produire le MTHF avec un rendement de 91 %[196]. L'utilisation des catalyseurs au Ni peut aussi promouvoir cette transformation [199].

Le 2-méthyltétrahydrofurane est un solvant polyvalent, ayant des propriétés physico-chimiques comparables à certains solvants largement utilisés tels le tétrahydrofurane (THF) et le furane

[200]. De plus, le 3-MTHF est utilisé comme co-monomère pour la production de polytétrahydrofuranes, qui sont transformés en fibres élastiques [201]. Le MTHF est principalement utilisé pour remplacer le THF à cause de son point d'ébullition plus élevé et sa plus grande stabilité même dans les conditions très acides [202]. En outre, sa solubilité dans l'eau est inversement proportionnelle à la température. Néanmoins le MTHF peut former des peroxydes dangereux ce qui peut être aussi évité par adjonction d'un inhibiteur comme l'hydroxytoluène butylé (BHT), un antioxydant puissant [203].

Le MTHF est aussi décrit comme pouvant rentrer dans la formulation des biocarburants en mélange à l'essence, et ses propriétés physiques ont été comparées à celles de l'éthanol et de la γ- valerolactone (GVL) [115, 200, 204]. Le MTHF peut également être utilisé dans la formulation d'électrolyte pour les électrodes secondaires au lithium [205].

b. α, β et γ MBL (isomères de la méthyl-butyrolactone):

L'isomère le plus connu de la méthyl-butyrolactone est la gamma-valerolactone (GVL) car elle peut être synthétisé à partir de divers substrats contrairement aux autres isomères.

La GVL est considérée comme un composé «vert» qui répond aux critères de la chimie durable; il est d'origine renouvelable et présente plusieurs propriétés physiques et chimiques d'intérêt. On peut souligner qu'il est naturellement présent dans les fruits, ce qui lui permet d'être utilisé par l'industrie alimentaire. La GVL peut être utilisée pour la production d'énergie, pur ou en ajout à l'essence [206]. En outre, la GVL peut être utilisée pour la synthèse de divers produits chimiques, notamment de 1,4-pentanediols [207], et du 2-MTHF [208]. L'utilisation de GVL à grande échelle dépendra de la disponibilité de procédés commerciaux de conversion de la biomasse. La GVL peut aussi être préparée à partir des carbohydrates par plusieurs réactions consécutives comme montre la figure 56 en passant par l'acide lévulinique comme intermédiaire [209].

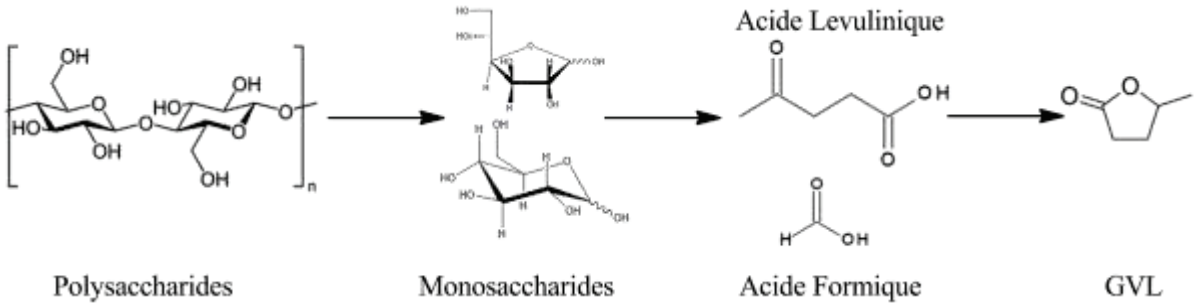


Figure 56 : Conversion des carbohydrates en GVL[209]

La GVL est un solvant décrit comme non hydrolysable en conditions neutres, donc elle serait stable et ne conduirait pas à la formation des peroxydes, ce qui la rendrait sans danger pour son utilisation à grande échelle [210]. En plus, la GVL peut être utilisée comme carburant avec des teneurs allant jusqu'à 85%. Elle montre des propriétés comparables à celles de l'éthanol qui est déjà largement utilisé comme carburant ou base carburant [206]. Le fait que l'éthanol forme un azéotrope avec l'eau, pourrait rendre l'utilisation de la GVL plus avantageuse du fait de procédés qui ont besoin de moins d'énergie que les procédés d'obtention de l'éthanol absolu [210-211].

La production de la GVL à partir de la biomasse se fait par voie catalytique homogène et hétérogène, et généralement elle est produite suite à une hydrogénation et une déshydratation de l'acide lévulinique, qui provient de la conversion de la biomasse (cellulose, hémicellulose, …).

Pourtant, les catalyseurs hétérogènes ont des avantages et en premier lieu leur récupération facile, la possibilité de recyclage et leur mise en œuvre en réacteur continu. L'hydrogénation de l'acide lévulinique en GVL a été réalisée sans solvant [163] ou dans des solvants organiques tels que le dioxane ou l'éther éthylique [212]. Un rendement de plus de 99% en GVL a été obtenu en utilisant un catalyseur Ru/Al_2O_3 à 200°C à 200 bars d'H_2, et dans un milieu réactionnel supercritique eau/CO_2 [162]. Manzer a rapporté 97% de rendement de GVL en utilisant le catalyseur Ru/C à 150°C et 35 bars d'H_2 dans du dioxane [193]. Bien que les catalyseurs Ru utilisés présentent une bonne performance, leur désactivation rapide limite leur utilisation [213]. Des exemples de réactions de production de la GVL, ainsi que sa valorisation sont présentés dans les figures suivantes (57-59) :

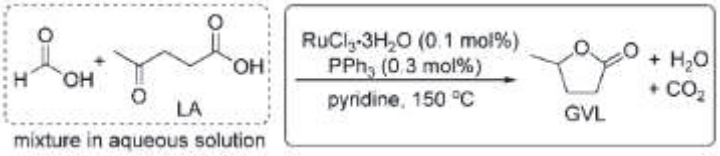


Figure 57 : Conversion par catalyse homogène d'acide levulinique en GVL[214]

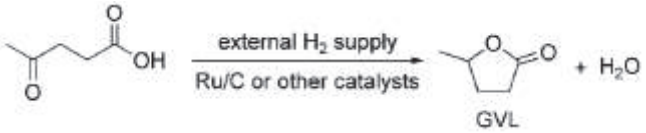


Figure 58 : Conversion par catalyse hétérogène d'acide levulinique en GVL[214]

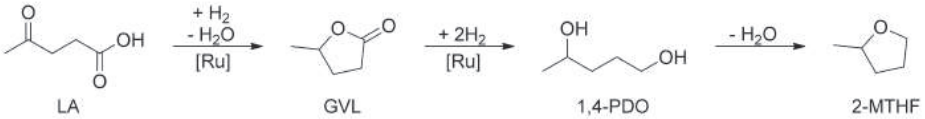


Figure 59 : Réaction pour l'hydrogénation/déshydratation de l'acide lévulinique en lactones, diols, et éthers cycliques correspondants[115]

II.2.6. Catalyseurs à base de cuivre : Propriétés et caractérisations:

Les catalyseurs contenant du cuivre sont utilisés dans une large variété de réactions chimiques. Les principales applications des catalyseurs au Cu comprennent la réduction des esters en alcools, et l'alkylation d'alcools avec des amines. Les catalyseurs au cuivre ont des performances uniques pour l'hydro/déshydrogénation sélective des liaisons C=O et C-O, et peuvent être utilisés dans la conversion de la biomasse en produits chimiques industriels, comme par exemple des catalyseurs de cuivre supportés sur silice [183] ou sur alumine [181] ainsi que les oxydes de type chromite de cuivre [215].

Jusqu'à présent, les espèces actives impliquées et les mécanismes réactionnels restent discutées jusqu'à aujourd'hui. Selon le substrat, des voies réactionnelles différentes pourraient exister, de même pour les mécanismes et les espèces actives impliquées dans la réaction. Par conséquent, il est difficile de poser des principes généraux quant à la nature des espèces actives des systèmes catalytiques à base de Cu. Le cuivre est connu pour son aptitude à effectuer l'hydrogénolyse préférentiellement de la liaison C-O par rapport à la liaison C-C [154, 216-218]. Aussi, les

performances d'un catalyseur supporté varient selon la nature du support utilisé et les conditions de préparation [219-221]. Dans des conditions d'hydrogénolyse, il est possible de réduire différents groupes fonctionnels tels que des aldéhydes, des cétones, des esters, et des acides carboxyliques en alcools qui peuvent subir l'hydrogénolyse successive des liaisons C-O. Les composés multifonctionnels sont implicitement présents dans les matières premières biossourcées et le développement de catalyseurs qui peuvent sélectivement réaliser des réactions de réduction est essentiel.

a. Catalyseur $CuO/ZnO/Al_2O_3$

Au cours des vingt dernières années, la catalyse au cuivre a été largement utilisée dans de nombreuses transformations incluant l'oxydation [222-223], les cycloadditions [224-225], le couplage croisé [226], l'activation des liaisons C-H [227-228], les réactions domino (tandem) [229-230], et ainsi de suite. Ces réactions au Cu sont également impliquées dans de nombreuses applications synthétiques comme la synthèse des molécules biologiquement et médicalement utiles. Ces dernières années, la catalyse hétérogène Cu a été appliquée avec succès pour la synthèse de différentes molécules bioactives y compris de nombreux composés linéaires et cycliques [231-232].

Le cuivre est généralement utilisé en catalyse associé à divers oxydes promoteurs et supports comme le ZnO, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, ZrO_2, CeO_2, Cr_2O_3 et/ou leurs combinaisons. Les catalyseurs à base de Cu-ZnO et de Cu-ZnO/Al_2O_3 ou SiO_2 ou ZrO_2 sont produits à l'échelle industrielle pour la synthèse de méthanol à partir de gaz de synthèse (CO_2/CO + H_2) à une température entre 220 et 300°C et sous 5-10 bars de pression [233-236].

Dans la composition des systèmes catalytiques au Cu, certains promoteurs pourraient générer un effet synergique entre les éléments actifs, en évitant la formation de certaines phases spinelles et en améliorant l'adsorption des espèces intermédiaires [237], etc. Comme par exemple le catalyseur Cu/TiO_2 montre un turnover frequency (TOF) plus élevé que Cu/Al_2O_3 et Cu/SiO_2 [238]. Egalement, l'introduction de ZrO_2 peut améliorer la dispersion de Cu et les performances catalytiques de catalyseurs Cu-Zn/Al_2O_3 [239-240]. De même, l'ajout d'oxyde ZnO sur le cuivre peut créer un site unique à l'interface du Cu/ZnO et améliore la dispersion du cuivre [241].

M. Mrad *et al.* ont comparé 2 méthodes de préparations des oxydes Cu-Zn-Al: par l'imprégnation du Cu sur un support Zn-Al et par l'imprégnation du Zn sur un support de Cu-Al. Ils ont remarqué que l'ajout du Zn ou du Cu sur Al_2O_3, améliore l'activité catalytique de l'alumine seule. Enfin, ils ont trouvé que l'ajout du Zn sur le support CuAl diminue l'activité générale du catalyseur, par contre l'ajout du Cu sur le support ZnAl renforce l'activité du catalyseur [242].

b. Effet du ZnO

Le rôle de l'oxyde de zinc (ZnO) dans les catalyseurs à base de Cu/ZnO est de créer le site actif Cu-Zn indispensable pour la synthèse du méthanol à partir de CO et H_2. L'effet d'activation de ZnO pourrait être attribué à ce site actif Cu-Zn créé aux interfaces[243].

L'oxyde ZnO agit non seulement comme agent dispersant et stabilisant du Cu, mais il est rapporté également qu'il crée des effets synergiques et fournit des centres actifs à l'interface avec la phase de cuivre [244]. Cela serait à l'origine d'une structure électronique favorable pour l'adsorption des réactifs et des produits. En conséquence, l'activité de Cu/ZnO est supérieure à

celle du Cu ou ZnO seul. Différentes espèces actives ont été proposées, par exemple, un alliage de Cu-Zn formé lors de la réduction [245], avec des ions Cu^+ dissous dans du ZnO [246]. Il est également suggéré que le Cu^+ à la jonction de Schottky (l'interface de Cu métallique et ZnO) est le site actif [247]. Récemment, il a été montré par des études microscopiques et théoriques que le système Cu/ZnO comporte des espèces Zn réduites qui seraient partie intégrante du site actif dans la synthèse de méthanol, responsable de l'activité de ces systèmes [248].

Dans une étude portant sur l'hydrogénation de l'acétate d'éthyle en éthanol, il a été remarqué que l'augmentation du rapport molaire Zn/Al augmente la conversion de l'acétate d'éthyle, mais cette conversion passe par un optimum avec le rapport molaire Zn/Al= 0,25 sans changement en sélectivité. Donc le Zn ajouté à des catalyseurs à base de Cu affecte l'activité de surface de Cu, connu comme site actif pour hydrogénation de l'acétate d'éthyle. L'excès en Zn aboutit à la formation d'une structure cristalline de CuO qui influe sur la dispersion du Cu [249]. Par ailleurs, l'ajout du Zn sur un support Al_2O_3 cause une forte baisse de l'acidité de surface, due à la formation des espèces $ZnAl_2O_4$ [250].

Dans le processus industriel de synthèse du méthanol, l'alumine (Al_2O_3) est utilisée comme un support/promoteur des catalyseurs Cu/ZnO. En effet, il prévient l'agglomération thermique des particules, il préviendrait aussi l'empoisonnement de la surface du métal actif et assurerait ainsi la stabilité de la performance catalytiques, ce qui est très important pour les catalyseurs industriels [251-253]. En outre, l'emploi de l'Al_2O_3 conduit à des activités intrinsèques plus importantes [254]. Des promoteurs comme la zircone [255], la silice [256], le gallium et l'oxyde de chrome[257] sont également capables d'affecter positivement la dispersion du Cu, ainsi que la stabilité, l'activité et la sélectivité du catalyseur.

c. Support catalytique : l'alumine (γ-Al_2O_3)

L'alumine est un oxyde fréquemment utilisé en catalyse hétérogène. Il est possible de l'utiliser à la fois comme un catalyseur actif et en tant que support qui peut former une variété de phases catalytiquement actives avec d'autres éléments pour préparer des catalyseurs multiphasiques [258].

L'alumine est un support catalytique, non neutre, dont la force et la quantité des sites acides et basiques peuvent être réglées par la nature et la quantité de l'additif oxyde métallique utilisé [259]. Donc, les propriétés de la phase active dépendent principalement de la façon dont le composant actif du catalyseur (précurseur) est introduit sur le support ainsi que la nature et la force d'interaction entre le précurseur et le support.

Par exemple, il est connu que l'addition d'une petite quantité d'oxyde de magnésium réduit l'acidité de l'alumine [260]. Le dépôt de cations de métaux de transition tels le Ni^{2+}; Cu^{2+}; Fe^{3+}; ou Cr^{3+}, ou des métaux alcalino-terreux sur la composition MgO-Al_2O_3, est connu pour produire de nouveaux centres avec différentes propriétés acido-basique [261-262].

Le support alumine présente des avantage sur la silice comme leur plus grande stabilité à l'hydrolyse, et son point de charge nulle supérieur, ce qui le rend plus facile à charger avec différentes espèces de métaux [263]. En plus les matériaux à base d'alumine mésoporeuse possèdent une grande surface spécifique (>400m^2/g) [263-264]. La densité surfacique de sites d'adsorption de l'alumine est généralement faible, ce qui donne une dispersion de métal élevée[265].

d. Phases actives des catalyseurs au cuivre

La caractérisation des catalyseurs et en particulier des sites actifs est essentielle dans le cadre de la recherche de nouveaux catalyseurs pour comprendre les mécanismes réactionnels.

Concernant les catalyseurs à base de cuivre, et dans le cadre des réactions d'hydrogénation, la nature, l'environnement des espèces Cu sont des questions essentielles. Évidemment, les sites Cu^0 sont généralement considérés comme les centres catalytiques actifs mais ce ne sont pas les seuls. Le Cu à l'état d'oxydation Cu^+ est parfois considéré comme site actif associé avec le Cu^0. Mais aussi, des sites actifs localisés à l'interface du cuivre avec un ou plusieurs des éléments constituant le catalyseur ont été décrits comme centre actif.

Les recherches portant sur les caractérisations des sites actifs des réactions d'hydrogénation des acides carboxyliques, montrent souvent que le Cu^0 est l'espèce active du cuivre à la surface des catalyseurs, tout comme l'existence d'effets favorables issus d'interactions Cu-support. Ces caractérisations se basent sur les analyses DRX et XPS. L'analyse XPS qui mesure les énergies de liaison des éléments de surface n'est pas suffisante pour différencier les espèces Cu^0 et Cu^+ à cause de leurs chevauchement. Donc, il est alors nécessaire de déterminer l'énergie cinétique (paramètre Auger) du cuivre afin de discriminer entre les espèces Cu^+ et Cu^0.

Les figures 60 et 61 montrent les photopics Cu2p du catalyseur Cu/SiO_2 avant et après réduction, où les bandes satellites (figure 60 a et c) sont caractéristiques de l'espèce CuO (Cu^{2+}) avant réduction du catalyseur, les spectres b et d de la figure 60 représente le photopic Cu2p après réduction du catalyseur, caractérisé par l'absence des bandes satellites. Cependant, on remarque l'impossibilité de différencier l'existence d'une des espèces réduites Cu^0 ou Cu^+. Par conséquence l'analyse du paramètre Auger (énergie cinétique) peut permettre d'identifier l'espèce Cu réduite comme le montre la figure 61. La différence entre ces 2 catalyseurs au cuivre sur silice est la méthode de préparation, où la méthode d'imprégnation humide aboutit à l'obtention de l'espèce Cu^0 sur la surface du catalyseur après réduction, alors que la méthode d'évaporation de l'ammoniac aboutit à la formation des 2 espèces Cu^0 et Cu^+[266]. Les mêmes différences entre espèces actives entre ces deux méthodes de préparation ont été décrites par Z. Wang *et al.*[267] dans une étude sur l'hydrogénation du CO_2.

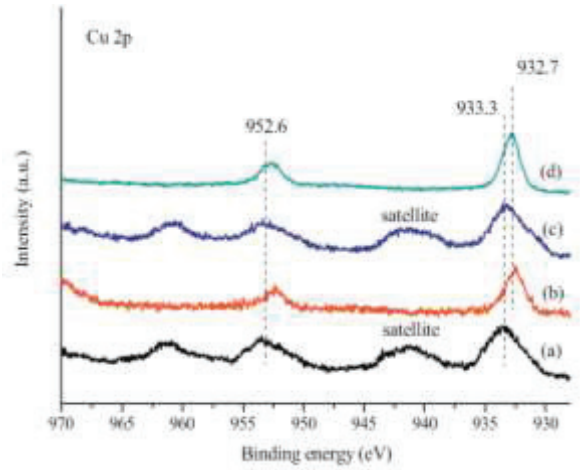


Figure 60 : Analyse XPS énergie de liaison (a et c) $Cu\text{-}SiO_2$ avant réduction ; (b et d) $Cu\text{-}SiO_2$ après réduction[266]

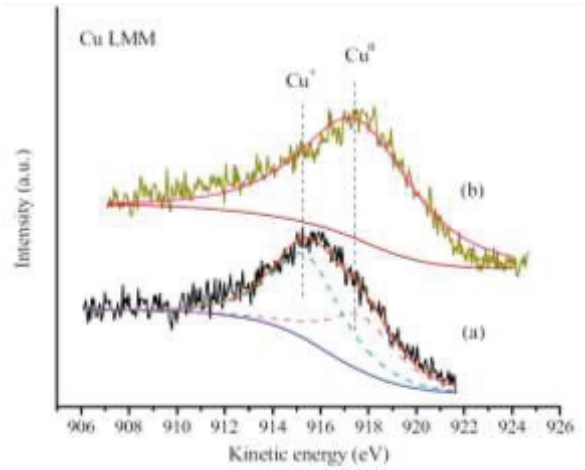


Figure 61 : Spectre du paramètre Auger Cu LMM, Cu-SiO_2 contenant les 2 espèces Cu^0 et Cu^+ ; (b) Cu-SiO_2 contenant l'espèce Cu^0 uniquement[266]

Les catalyseurs au cuivre supportés sur Al_2O_3, ZrO2, ou ZnO, possèdent un état d'oxydation de cuivre zéro (Cu^0) après réduction sous hydrogène [181, 268]. Au contraire du cas du cuivre supporté sur de la silice, où l'existence de l'espèce Cu^+ associée au Cu^0, permettrait une meilleure activité catalytique et l'hydrogénation sélective vers des produits furaniques (THF-MTHF- Méthyl Furan) [266, 269-270]. Ces études relèvent que Cu^0 pourrait être le site actif principal et que l'effet synergique entre Cu^0 et Cu^+ pourrait contribuer à une hydrogénation sélective du substrat en produits furaniques. Plus précisément, ces études suggèrent que Cu^+ peut adsorber et polariser la liaison C=O du substrat.

Pour les catalyseurs au cuivre supportés sur de l'alumine, ces études indiquent que lorsque la teneur en cuivre augmente au-delà de 5% en poids, la quantité totale d'acidité du catalyseur diminue en raison de l'agglomération des particules de Cu. De même, la surface spécifique du catalyseur diminue, ainsi que la dispersion du cuivre avec l'augmentation de la teneur en cuivre. Les résultats de caractérisation montrent que les espèces Cu sont bien dispersées sur le support à des charges plus faibles [181].

Concernant les catalyseurs à base de cuivre associé à un autre métal, il est généralement rapporté que le Cu^0 est l'espèce active identifiée. Comme catalyseurs d'hydrogénation on trouve Ni-Cu-SiO_2 [183], Cu-Fe [213], Cu-Cr [154, 215], Cu-Zn-Ti [271], Cu-CeO_2-Al_2O_3 [272-273], Cu-Zn-Zr [274], Cu-Ca-SiO_2 [275], Cu-Zn-Al [276-277]. En plus de l'identification de l'espèce active du cuivre, des espèces localisées dans des structures spinelles telles $CuCr_2O_4$, $CuAl_2O_4$, et $CuFe_2O_4$, sont obtenues, qui dans certain cas peuvent aboutir à la formation de l'état de cuivre Cu^+ après une réduction complète.

II.2.7. Conclusion

Sur la base de l'art antérieur, on peut donc s'attendre à pouvoir réaliser la transformation de l'acide aconitique en présence d'un catalyseur supporté à base de métaux non-noble, comme le cuivre pour l'obtention de dérivés furaniques, dans des conditions plutôt modérées de température et de pression, T<300°C et P<50 bars.

Finalement, ce travail est fondé sur des hypothèses qui semblent réalistes d'après les descriptions qui précèdent: la fonction essentielle hydro-déshydrogénante associée au Cu, doit assurer l'hydrogénation des doubles liaisons C=C et C=O et ainsi permettre la déshydroxylation et la saturation du cycle en évitant l'hydrogénolyse de la liaison C-C. La présence d'une fonction déshydratante apportée par les sites acido-basiques du support seront à priori responsables de l'étape de déshydratation-cyclisation pour former les produits cycliques. L'alumine est un support particulier par ses caractéristiques physico-chimiques et semble approprié pour la transformation ciblée. A priori, cette catalyse ne permet pas la réduction directe des groupements carboxyliques en alcool qui est une réaction exigeante. Donc, cette voie, basée sur une catalyse au Cu, évite alors le recours à des conditions sévères de T et P et des temps de réaction longs. En plus les systèmes catalytiques à base de Cu sont considérés comme catalyseurs alternatifs moins coûteux par rapport aux systèmes à base de métaux nobles classiques [196, 278].

Cette analyse justifie notre objectif d'étudier des systèmes catalytiques à base de Cu afin de promouvoir les réactions d'hydrogénation et de cyclisation pour former sélectivement des composés cycliques, lactones ou 3-MTHF en utilisant comme réactif l'acide aconitique. L'étude de la composition des catalyseurs, et plus précisément les proportions des différentes fonctions du catalyseur font partie de cette étude, aussi bien que les conditions réactionnelles qui influent sur la sélectivité et le rendement de cette transformation.

Chapitre II : Valorisation des acides Succinique et aconitique par catalyse homogène

A. PARTIE EXPERIMENTALE

Dans la partie bibliographique nous avons vu que les acides organiques peuvent être hydrogénés par divers complexes de ruthénium. Afin de valoriser l'acide aconitique par hydrogénation, nous avons choisi l'acide succinique comme molécule modèle pour mettre au point des conditions expérimentales optimales, avec le système Ru/Triphos en choisissant l'éthanol comme solvant car il est issu du procédé sucrier d'eRcane.

La réaction d'hydrogénation de l'acide succinique peut conduire à trois molécules d'intérêt industriel : THF, GBL et 1,4BDO (Figure 62), nous allons optimiser les paramètres réactionnels afin de cibler la formation de diol (1,4BDO).

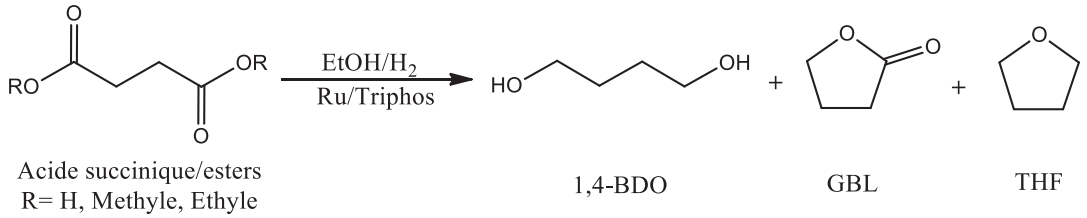


Figure 62 : hydrogénation de l'acide succinique ou de ses esters par un complexe de Ru

Sur la base des travaux décrits dans la partie bibliographique, nous avons repris quelques expériences en utilisant le di-éthyl succinate comme réactif pour pouvoir les comparer, puis nous avons poursuivi l'étude avec l'acide succinique. Afin de pouvoir identifier et quantifier les produits formés, nous allons analyser tous les réactifs et les produits obtenus par GC-MS et HPLC-UV en faisant les étalonnages de tous les composés ciblés.

En vue de répondre aux exigences de l'industrie sucrière, les conditions opératoires optimisées seront appliquées pour l'hydrogénation de l'acide aconitique, afin d'obtenir des produits à haute valeur ajoutée.

I. Matériels et méthodes

I.1. Produits chimiques et solvants

Les produits utilisés dans cette partie sont les précurseurs pour la préparation des complexes, et les substrats, de chez STREM Chemicals Inc. : $Ru(acac)_3$ sous le nom Ruthenium(III) acetylacetonate (99% pure, CAS 14284-93-6, M=398,40 g/mol), et de chez Sigma-Aldrich : Zinc métallique (Zn) (99,9% pure, CAS 7440-66-6, M=65,39 g/mol).

D'autres produits ont été utilisés en tests catalytiques, ainsi que dans les techniques d'analyses pour l'identification et la quantification de ces produits, citons : de chez Sigma-Aldrich l'acide *trans*-aconitique (98%, CAS 4023-65-8, M=174,11g/mol), l'acide succinique (≥99%, CAS 110-15-6, M=118,09g/mol), Di-éthyl succinate (≥99%, CAS 123-25-1, M=174,19g/mol), γ-Butyrolactone (≥99%, CAS 96-48-0, M=86,09g/mol), 1,4 Butanediol (99%, CAS 110-63-4, M=90,12g/mol), mésitylène (98%, CAS 108-67-8, M=120,19g/mol), 2-méthyltetrahydrofurane (≥99% CAS 96-47-9, M=86,13g/mol), gamma valerolactone (≥98%, CAS 108-29-2, M=100,12g/mol), et 1,1,1-Tris(hydroxyméthyl)propane qui est un triol commercial proche du produit polyol souhaité formé après réaction (99% CAS 77-99-6, M=134,17g/mol). Finalement, pour les solvants on a utilisé l'éthanol absolu (≥99,8% CAS 64-17-5, M=46,07g/mol), le

méthanol anhydre (99,8% CAS 67-56-1, M=32,04g/mol), et le Tétrahydrofurane (99% CAS 109-99-9, M=72,11g/mol).

I.2. Rampe à vide et préparation du complexe

La rampe à vide est un appareil inventé par Wilhelm Schlenk qui permet de manipuler et de synthétiser des échantillons sensibles à l'air. Le système composé d'une double tubulure, qui permet de travailler sous vide et sous gaz inerte normalement l'azote ou l'argon. Le vide est créé à l'aide d'une pompe à palette. Un piège d'azote liquide est placé entre la partie principale de la rampe à vide et la pompe pour la protéger des gaz et des liquides qui s'évaporent au cours de l'expérience qui peuvent être corrosifs et endommager la pompe. Un robinet à trois voies permet de brancher un montage alternativement sur le vide ou sur l'azote. La figure 63 montre les différentes parties de la rampe à vide.

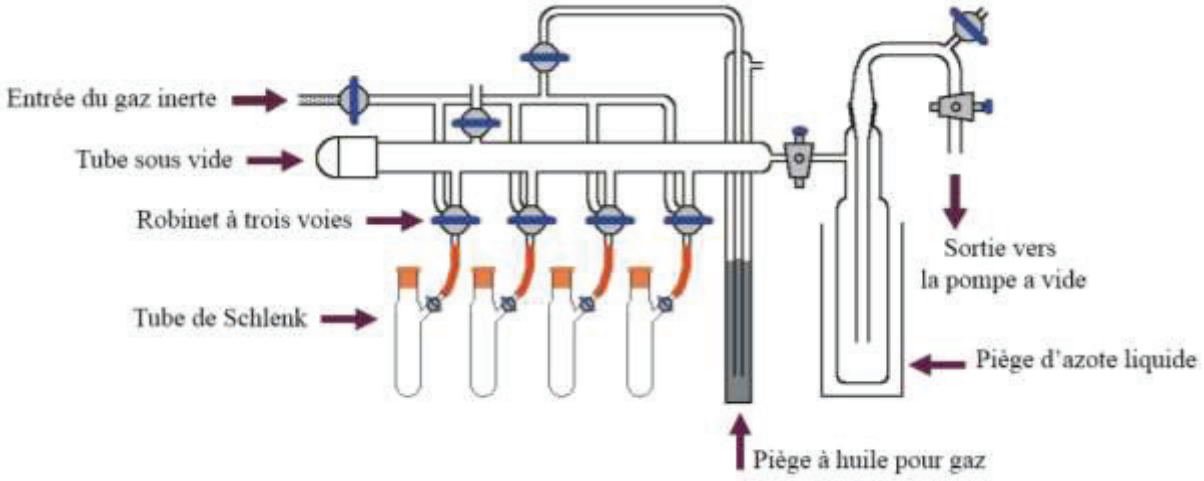


Figure 63 : Rampe à vide

La préparation du complexe se fait dans un tube de Schlenk relié à la rampe à vide, dans lequel on applique le vide par une pompe à palette pour éliminer toute trace d'air dans le tube. On applique 2 cycles azote/vide afin d'assurer l'élimination de l'air qu'il pourrait exister, par de l'azote. Ces opérations sont nécessaires pour assurer un travail en milieu inerte, l'oxygène pourrait désactiver le catalyseur. Ensuite, on introduit le précurseur de $Ru(acac)_3$ et le ligand (Triphos) et on effectue un cycle vide/azote, puis les réactifs restent sous azote. On ajoute 25 mL d'éthanol absolu, qui subit un traitement de déshydratation préalable à l'aide de tamis moléculaire et un dégazage afin d'éliminer toutes traces d'oxygène.

Après l'ajout d'éthanol, on obtient une solution de couleur rouge que l'on met sous agitation pendant 40 minutes (Figure 64) pour laisser le temps à la Triphos de se dissoudre et au complexe Ru de se former (figure 65). Enfin, on ajoute le substrat, et la solution est transférée à l'aide d'une seringue dans le réacteur purgé à l'argon.

Figure 64 : tube de Schlenk et solution du Ru/Triphos

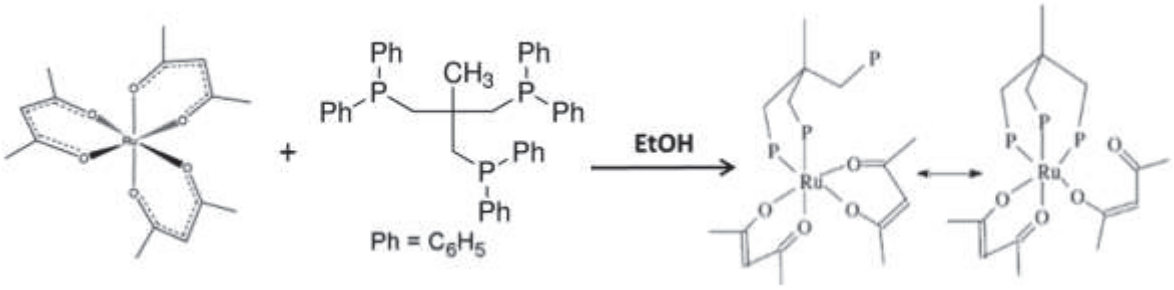


Figure 65 : Formation du complexe Ru/Triphos

I.3. Autoclave fermé (Batch)

I.3.1. Description de l'autoclave fermé Batch

Les manipulations s'effectueront dans un autoclave fermé en acier inoxydable de 6,6cm de diamètre et 10cm de hauteur, soit un volume utile de 342mL. A l'intérieur du réacteur on a un pot en téflon et à l'extérieur il est entouré un collier chauffant qui est régulé par deux thermocouples reliés à un programmateur qui permettra de contrôler la durée de la montée en température, la température d'échauffement et de maintenir la température durant la manipulation. Une vanne d'entrée du gaz est liée à un réseau d'argon et d'hydrogène, qui permet de purger l'autoclave pour éliminer l'air et remettre une pression d'hydrogène convenable à la réaction. Il possède aussi une autre vanne qui assure les opérations de dégazage et de purge. La lecture de la pression des gaz sera contrôlée par un manomètre relié directement à l'intérieur de l'autoclave et un thermocouple plongé dans un puits thermométrique, et relié à un appareil de lecture qui permettra le relever de la température de la solution à l'intérieur de l'autoclave (Figure 66). Le réacteur est placé sur un agitateur magnétique qui assure l'agitation de la solution à l'intérieur par un barreau aimanté de forme triangulaire allongée pour avoir un maximum d'homogénéité.

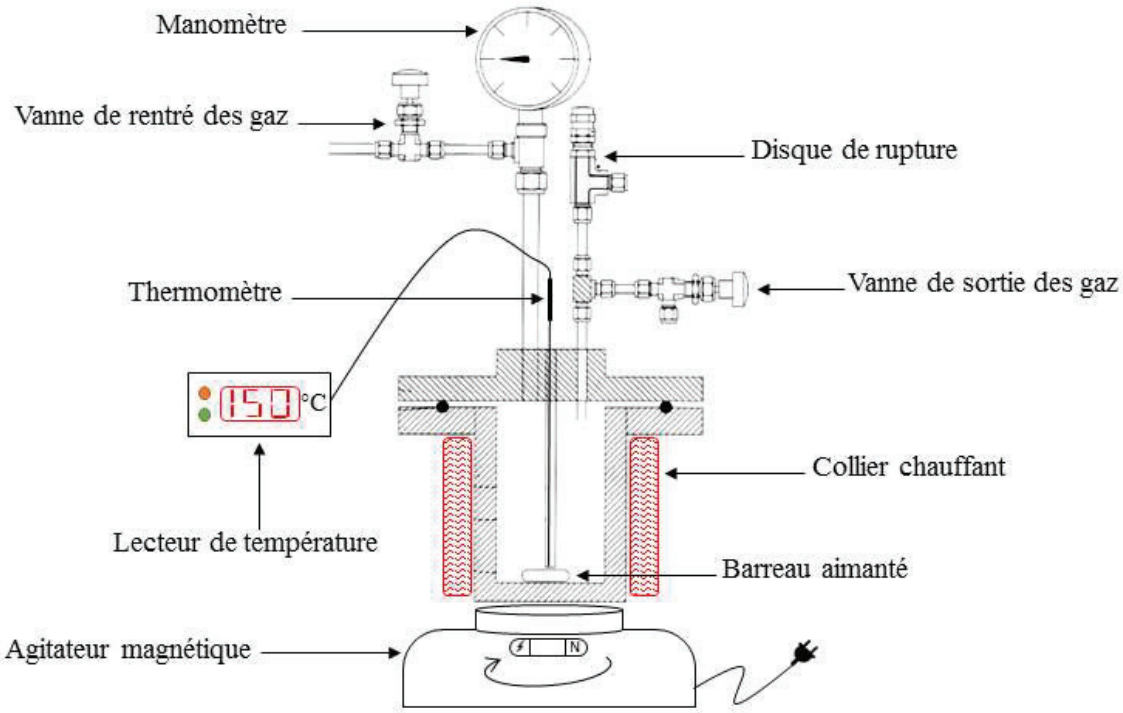


Figure 66 : Montage de l'autoclave fermé (réacteur Batch)

I.3.2. Mode opératoire d'un test catalytique en Batch

En premier lieu, le réacteur doit être purgé plusieurs fois par un gaz inerte comme l'argon afin d'éliminer l'air du réacteur pour avoir un milieu inerte sans oxygène. On ajoute le barreau aimanté et la solution qui contient le complexe et le substrat. Le réacteur est ensuite fermé et on effectue deux balayages d'argon en mettant une pression d'environ 10 bar et en vidant le réacteur jusqu'à une pression de 1,5 bar. Ensuite, on applique deux balayages à l'hydrogène de la même manière. Le réacteur sera gonflé avec de l'hydrogène à la pression souhaitée pour la réaction et on met l'agitation de la solution en route. On met ensuite une consigne pour chauffer à la température souhaitée. La température est suivie à l'aide d'un thermocouple plongé au fond du réacteur et lié à un lecteur digital. Le t_0 étant atteint lorsque la température réactionnelle souhaitée est atteinte (par exemple 150°C), ce qui dure presque 2 heures. Après la durée de la réaction, elle sera arrêtée et le réacteur sera plongé dans un seau rempli d'eau froide. On laisse la solution refroidir pour revenir à la température ambiante. On dégaze doucement et on ouvre le réacteur pour récupérer la solution dans un flacon en verre. La couleur de la solution varie en fonction des quantités et des composés (orange-jaune).

II. Techniques analytiques : identification et quantification des produits de réactions

La solution récupérée après la réaction est filtrée avec un filtre seringue en PVDF de diamètre de pores 0,45 µm, afin d'éliminer les résidus du ruthénium. Ensuite, des échantillons sont préparés pour être analysés par chromatographie gazeuse et chromatographie liquide afin d'identifier et de quantifier tous les composés de la solution. Les composés attendus de l'hydrogénation de l'acide succinique sont : GBL, 1,4 BDO, et THF. En plus, il se forme des

esters au cours de la réaction : le mono- et le di-éthyl succinate (MES et DES) et le 4-hydroxybutanoate d'éthyle (4-HBE), selon la figure 67 :

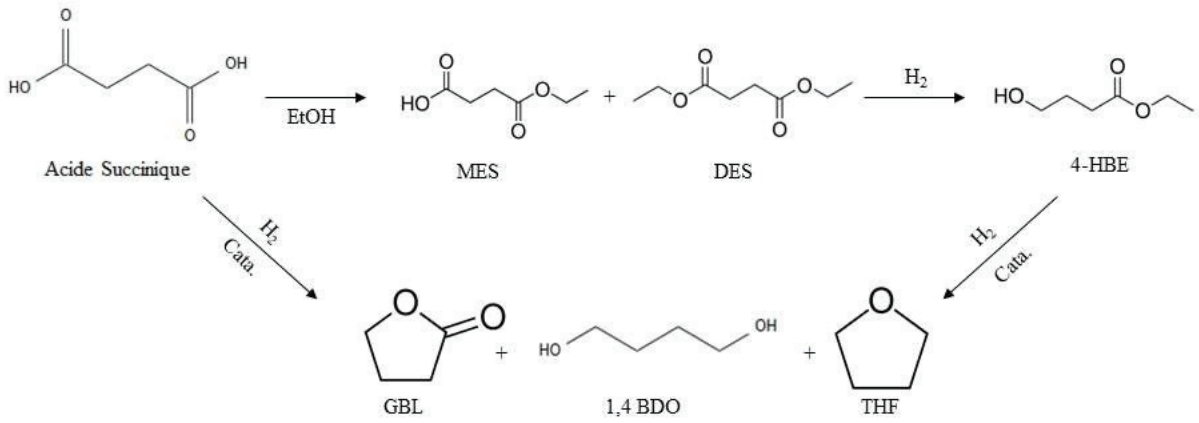


Figure 67 : Réaction d'hydrogénation de l'acide succinique

II.1. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS

Pour l'analyse sur la GC-MS, l'échantillon est préparé en prélevant 950 µL de la solution filtrée et on ajoute 50 µL de mésitylène qui sera l'étalon d'injection en GC. L'appareil utilisé est une SHIMADZU GC-2010, avec comme détecteur un spectromètre de masse de la même marque GCMS-Q2010S, et l'injection des échantillons se fait par un passeur d'échantillons AOC-20i. L'analyse est réalisée sous deux modes d'analyse, le mode SCAN pour identifier tous les produits et le mode SIM pour quantifier les principaux produits.

II.1.1. Méthode d'analyse par GC-MS

L'injection de la solution se fait en mode split à une température de 250°C et un débit de purge de 6,0 mL/min. La colonne utilisée est une Stabilwax-DA de 30m de longueur, de diamètre interne de 0,25 mm et d'une épaisseur de film de 0,25 µm. Le four fonctionne en programmation en température en commençant à 55°C pendant 1 minute puis une pente de 5°C/min pour arriver à un palier de 100°C tenu pendant 2 minutes, enfin, une pente de 10°C/min pour arriver à un palier de 5 min à 230°C.
Enfin, l'acquisition des résultats se fait par spectrométrie de masse (Shimadzu) pour les m/z de 40 à 500. Le pic du solvant entre 2,1 et 2,6 minutes sera ''coupé'' pour éviter son effet sur la résolution des produits cibles. Un chromatogramme type d'analyse GC de mode SCAN est montré dans la Figure 68. Autre que les produits provenant de l'hydrogénation de l'acide succinique et le mésitylène (étalon), on trouve deux pics qui correspondent aux produits d'hydrogénation du ligand acac ; 2,4-pentanediol (E et Z), comme montré dans la figure 69.

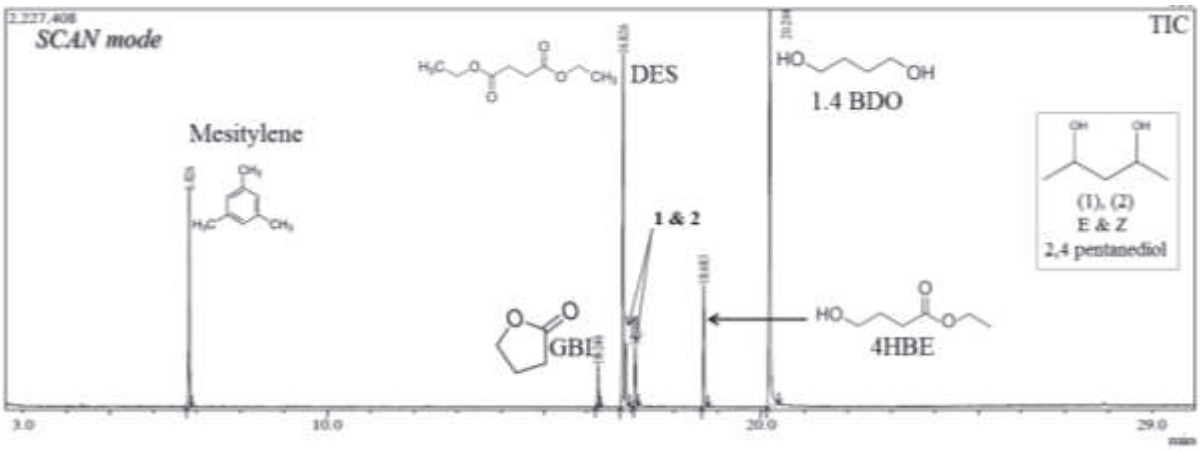


Figure 68 : Analyse GC-MS de la solution de conversion de l'acide succinique

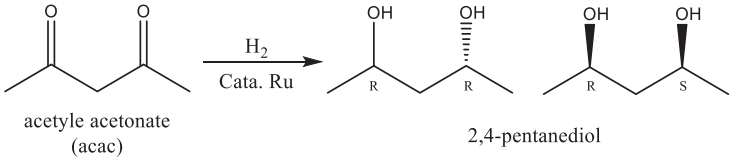


Figure 69 : Hydrogénation de l'acac en 2,4-pentanediol

Pour la méthode SIM, seuls les paramètres de la MS changent. Ayant identifié les pics, nous configurons la MS pour acquérir les signaux comme exposé dans le tableau 17 suivant :

Tableau 17 : Composés et masses correspondants pour le mode SIM de la méthode AS sur GC/MS

Composés	Début acquisition (min)	Fin acquisition (min)	m/z 1	m/z 2	m/z 3
THF	1,80	2,10	42,0	41,0	72,0
MES	6,60	7,20	105,0	120,0	119,0
GBL	15,70	16,20	42,0	28,0	41,0
DES	16,50	17,20	101,0	28,0	129,0
4-HBE	18,25	19,00	87,0	43,0	88,0
BDO	19,10	21,50	42,0	44,0	31,0
MES	24,50	25,80	101,0	73,0	45,0

Le mode SIM a une sensibilité plus importante que celle du mode SCAN, ce qui permet une meilleure quantification. Les ions principaux (m/z) de chaque composé, sont spécifiques à ce composé et ce type d'analyse permet une meilleure quantification d'un produit cible, par la sélection des ions principaux de ce produit, sans interférence avec d'autres produits, comme le cas du DES et le 2,4-pentanediol dans nos échantillons (voir figure 68).

II.1.2. Méthode de quantification par GC-MS

Les composés analysés par GC sont quantifiés en utilisant un étalon d'injection. Cette technique rend possible la quantification des composés d'intérêt par rapport aux quantités d'étalon ajoutées à l'aide d'une relation reliant la quantité de composé injectée et son aire chromatographique selon l'équation :

$$\frac{Ai}{Ae} = K \cdot \frac{Cmi}{Cme}$$

Avec :

- *A_i : aire du composé à une concentration massique*
- *A_e : aire de l'étalon à une concentration massique connue*
- *C_{mi} : concentration massique du composé ($g.L^{-1}$)*
- *C_{me} : concentration massique de l'étalon ($g.L^{-1}$)*
- *$K = \frac{Ki}{Ke}$: coefficient de réponse spécifique du composé (coefficient de réponse du composé/coefficient de réponse de l'étalon)*

On utilise des solutions de référence où les quantités du produit à analyser et de l'étalon sont connues pour déterminer le coefficient de réponse relatif K du composé i par rapport à l'étalon. On utilise ensuite ce coefficient pour calculer la masse du produit recherché dans les échantillons :

$$C_{mi} = \frac{Ai}{Ae} \cdot \frac{Cme}{K}$$

L'étalon d'injection qui a été choisi est le mésitylène. Sa structure chimique est présentée dans la figure 70.

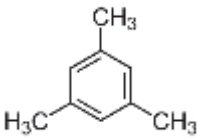


Figure 70 : Mésitylène (M=120.19g/mol)

* Comme l'acide succinique et aconitique ne sont pas analysables par chromatographie gazeuse à cause de leurs polarités élevées, donc leurs conversions seront calculées par chromatographie liquide.

Le rendement et la sélectivité des composés se calculent de la manière suivante :

Rendement (mol%) = $\frac{n_{\text{Composé}}}{n_{\text{AS convertie}}}$ x 100

Sélectivité (mol%) = $\frac{Rendement}{Conversion}$ x 100

Avec :

- $n_{\text{Composé}}$: nombre de moles d'un produit
- n_{ASi} : nombre de moles initiales de l'acide succinique

II.1.3. Les composés étalonnés par GC-MS

Tous les composés formés lors de l'hydrogénation de l'acide succinique sont analysables par GC-MS. La droite d'étalonnage a été réalisée pour chaque composé : GBL, 1,4 BDO, et le Di-éthyl succinate (DES). La figure 71 représente deux exemples de courbe (droite) d'étalonnage.

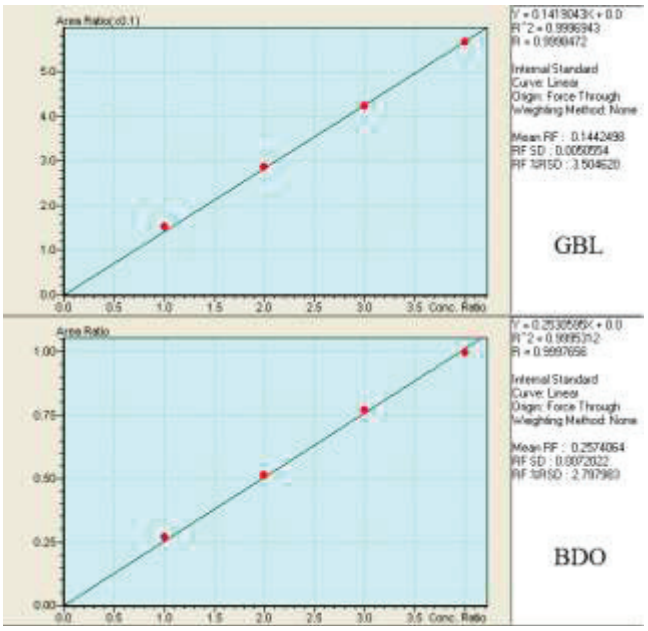


Figure 71: Droite d'étalonnage du GBL et du 1,4 BDO

II.2. Analyse par Chromatographie en phase Liquide Haute Performance (HPLC)

Les échantillons de la solution pour l'analyse en CL sont préparés par l'ajout de 400µL de la solution filtrée de la réaction avec 3,6 mL de l'éluant (5.10^{-3}M H_2SO_4) dans un tube de centrifugation de 5mL. On agite bien le mélange et on le met dans la centrifugeuse pour 10 min sous 6000 rpm. Cette étape permet la précipitation du complexe de ruthénium et l'obtention d'une solution claire qui contient les différents composés de la réaction. La nouvelle solution sera filtrée est analysée.

II.2.1. Méthode d'analyse par HPLC

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un système HPLC Shimadzu (CBM-20A), constitué d'un injecteur manuel à boucle de 20µL, et d'une pompe pour fournir un débit de 0,4 mL/min de la phase mobile, laquelle est préparée avec de l'eau ultra pure ayant une concentration de 5.10^{-3}M d'acide sulfurique, ce qui assure le bon conditionnement de la colonne (Rezex® ROA Organic Acid). La colonne est placée dans un four à 40°C. Finalement, les composés séparés sont détectés par un détecteur UV (SPD-20A) à 2 longueurs d'onde différentes : 210 et 230 nm. La figure 72 montre les différents produits analysés par HPLC.

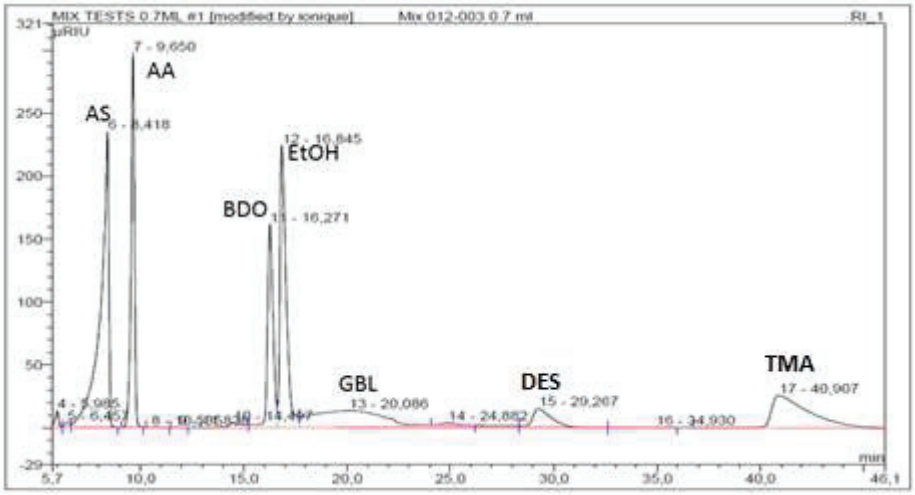


Figure 72 : Analyse LC des différents produits de conversion de l'AS et l'AA
AS : acide succinique AA : acide aconitique BDO : 1,4-butanediol EtOH : éthanol
GBL : gamma butyrolactone DES : succinate de diéthyle TMA : trimethyl aconitate

II.2.2. Méthode de quantification par HPLC

La quantification se fait via une courbe d'étalonnage, couramment utilisée avec ce type d'analyse, après la détermination des coefficients de réponse spécifiques de chaque composé selon l'équation suivante.

$$A = K \, . \, C_m$$

On réalise la droite d'étalonnage dans la gamme des concentrations prévues pour la réaction d'hydrogénation, afin de déterminer le coefficient de réponse de chaque composé qui sera utilisé ensuite pour calculer les quantités du composé formé au cours de la réaction.

Avec :

- *A : aire du composé à une concentration massique donnée*
- *K : coefficient de reponse spécifique du composé*
- *C_m : concentration massique du composé ($g.L^{-1}$)*

De même, le taux de conversion de l'acide est calculé par l'équation suivante :

Conversion (%) = $\frac{Cmi - Cmt}{Cmi}$ x 100

Avec :

- *C_{mi} : concentration massique initiale en acide*
- *C_{mt} : concentration massique en acide à un temps t de la réaction*

II.2.3. Les composés étalonnés par HPLC

L'analyse par chromatographie liquide est essentiellement utilisée pour déterminer la conversion des acides, car en GC les pics sont large et ne sont pas adaptés pour l'analyse quantitatives, et de détecter si on forme des composés que la GC n'aurait pas signalé. Les figures 73 et 74 représentent les droites d'étalonnage de l'acide succinique et l'acide aconitique, permettant de déterminer le taux de leurs conversions après les réactions d'hydrogénation.

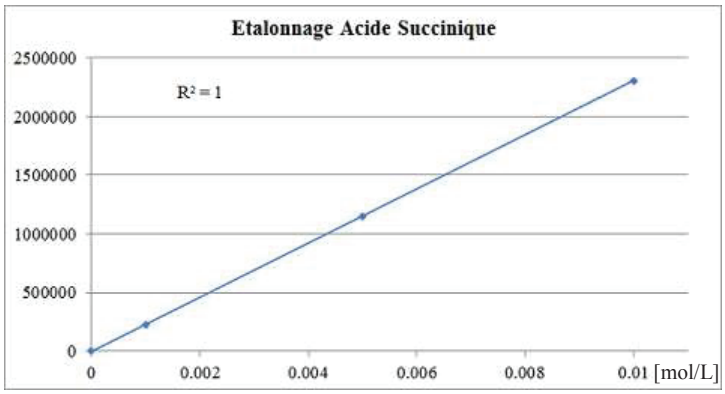


Figure 73 : Droite d'étalonnage d'acide succinique

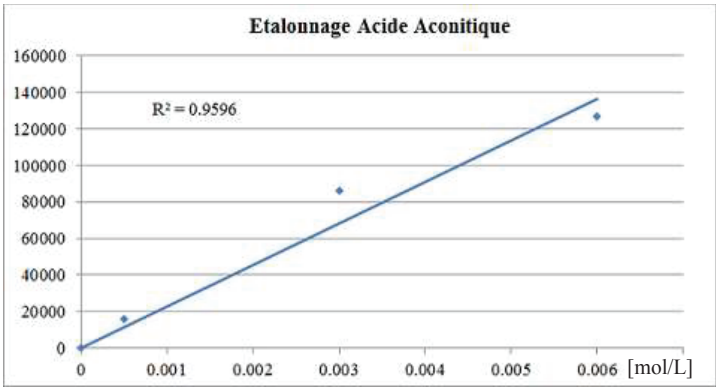


Figure 74 : Droite d'étalonnage d'acide succinique

II.3. Analyse par Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN)

L'analyse RMN est la technique utilisée pour identifier le produit 4-HBE formé durant la réaction. Comme il n'est pas disponible commercialement, une étape de préparation à partir de GBL est nécessaire afin de pouvoir l'analyser et de l'identifier en GC-MS.

II.3.1. Préparation de 4-HBE

Afin de transformer la GBL en 4-hydroxybutanoate d'éthyle, on ajoute de l'acide concentré dans l'éthanol pour permettre l'ouverture du cycle de la lactone et l'estérification de la fonction acide qui va se former selon le schéma réactionnel suivant (figure 75) :

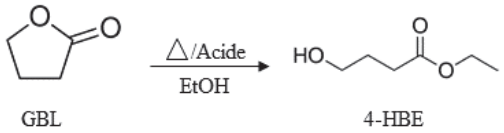


Figure 75 : Conversion du GBL en 4-HBE

La réaction se fait dans un ballon de 50mL, où on introduit 1g de GBL et 20mL d'éthanol absolu. On ajoute ensuite une petite quantité d'Amberlyst®15 et on ajoute 1mL d'acide sulfurique (H_2SO_4). On agite et on chauffe la solution à reflux pendant la nuit. Ensuite, le ballon et son contenu sont refroidis à température ambiante et on filtre la solution que l'on évapore à l'évaporateur rotatif. Cette solution incolore est analysée par RMN liquide.

II.3.2. Identification du 4-HBE par RMN et SM

Les spectres de résonance magnétique du proton (^{1}H) et du carbone (^{13}C) sont enregistrés sur un appareil Bruker Avance 250 (250 MHz pour ^{1}H). Les composés à analyser sont solubilisés dans du $CDCl_3$ (pureté isotopique de 99,96 atome % D). Les spectres obtenus sont les suivants (figures 76 et 77) :

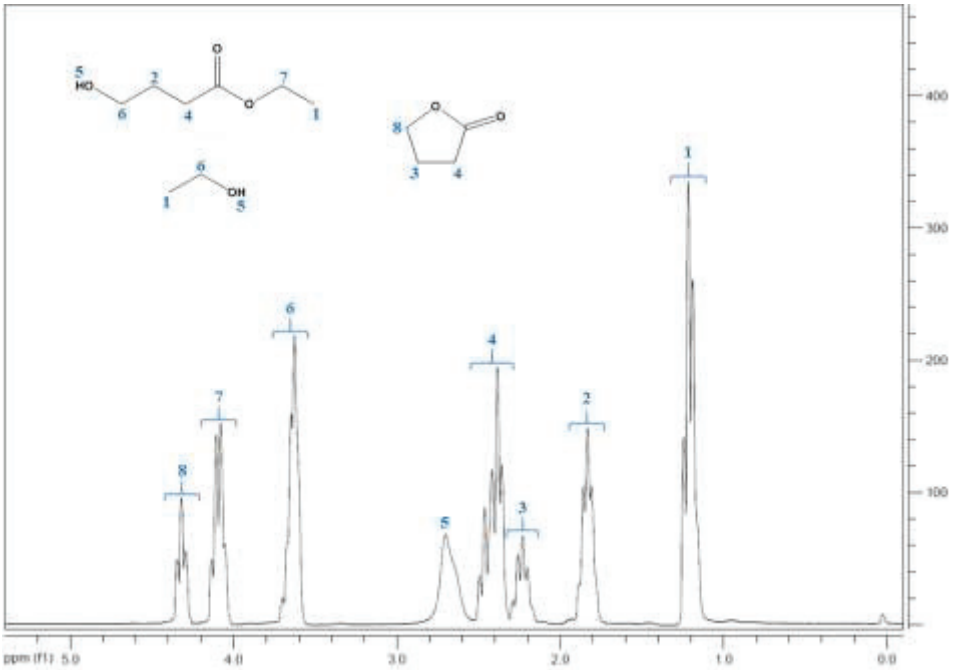


Figure 76 : Spectre RMN du proton ^{1}H du mélange 4-HBE, GBL et EtOH

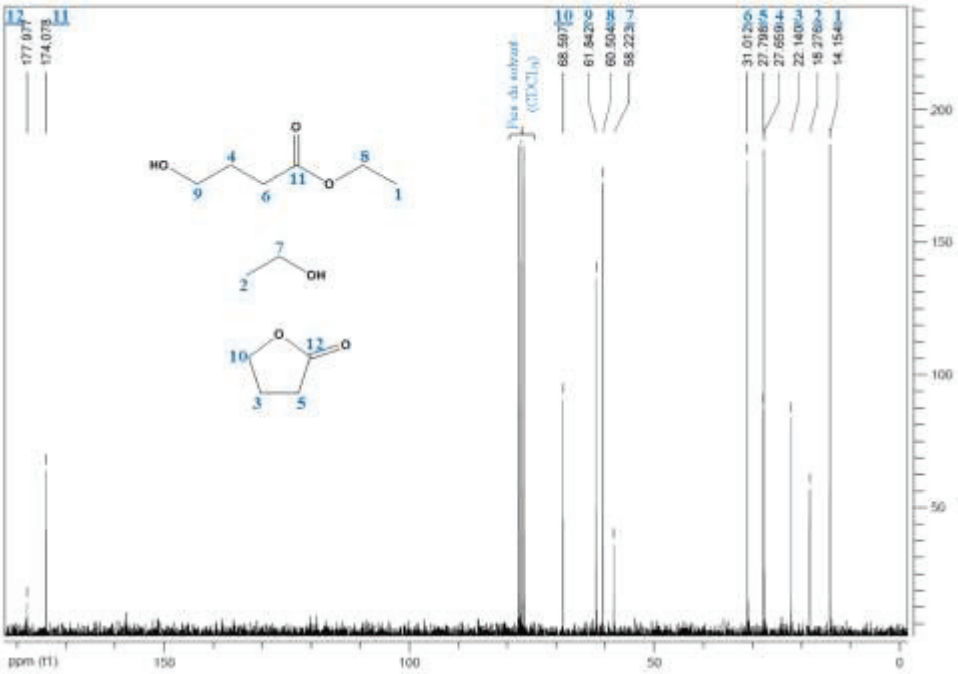


Figure 77 : Spectre RMN du carbone ^{13}C du mélange 4-HBE, GBL et EtOH

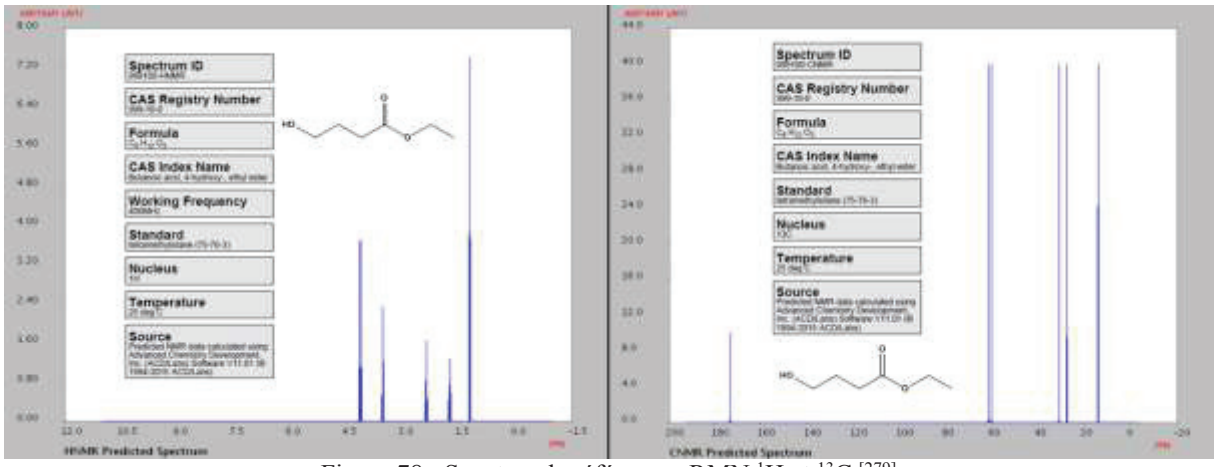


Figure 78 : Spectres de références RMN ^{1}H et ^{13}C [279]

Cette solution analysée par RMN contient en plus du 4-HBE, de la lactone GBL qui est le réactif de départ et de l'éthanol qui est le solvant utilisé et aussi réactif. Après l'analyse RMN, on effectue l'analyse de la solution en GC-MS pour comparer avec celle obtenue après réaction, afin d'être sûr de l'identification du produit 4-HBE. Donc, la comparaison du temps de rétention du 4-HBE et de son spectre de masse obtenu (de la synthèse et celui obtenu après hydrogénation du AS), permet de confirmer la formation du 4-HBE durant l'hydrogénation de l'acide succinique. Ces résultats sont représentés dans la figure 79 ainsi que le spectre de masse de référence du 4-HBE (Figure 80) :

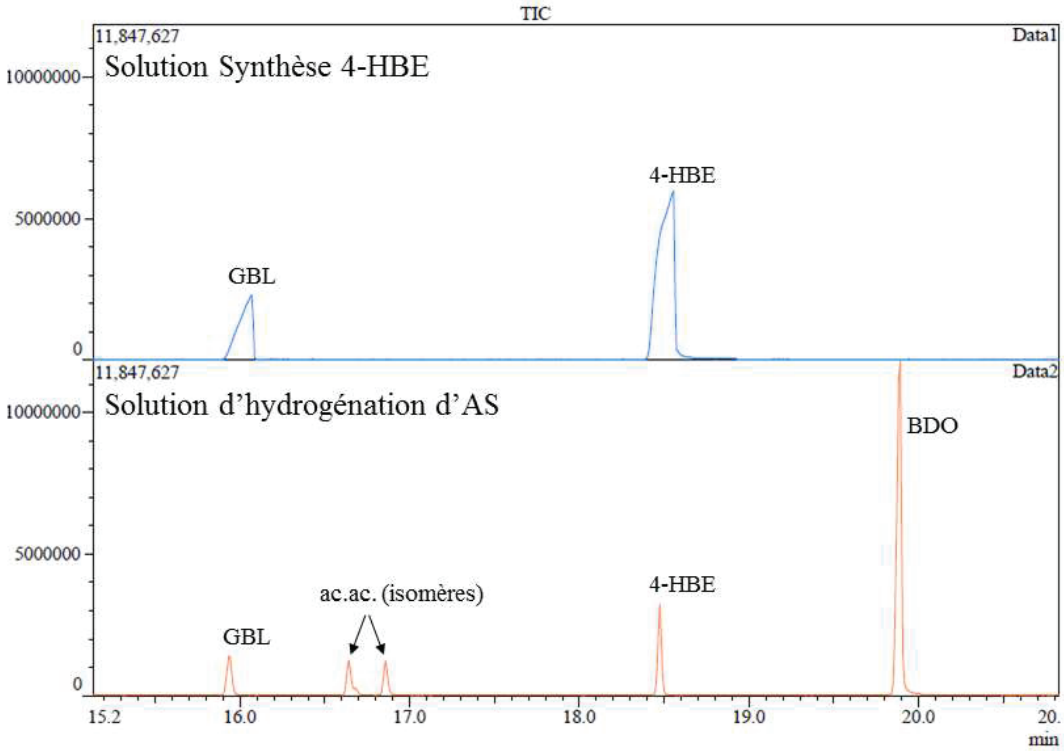


Figure 79 : Chromatogramme d'analyse GC-MS des solutions

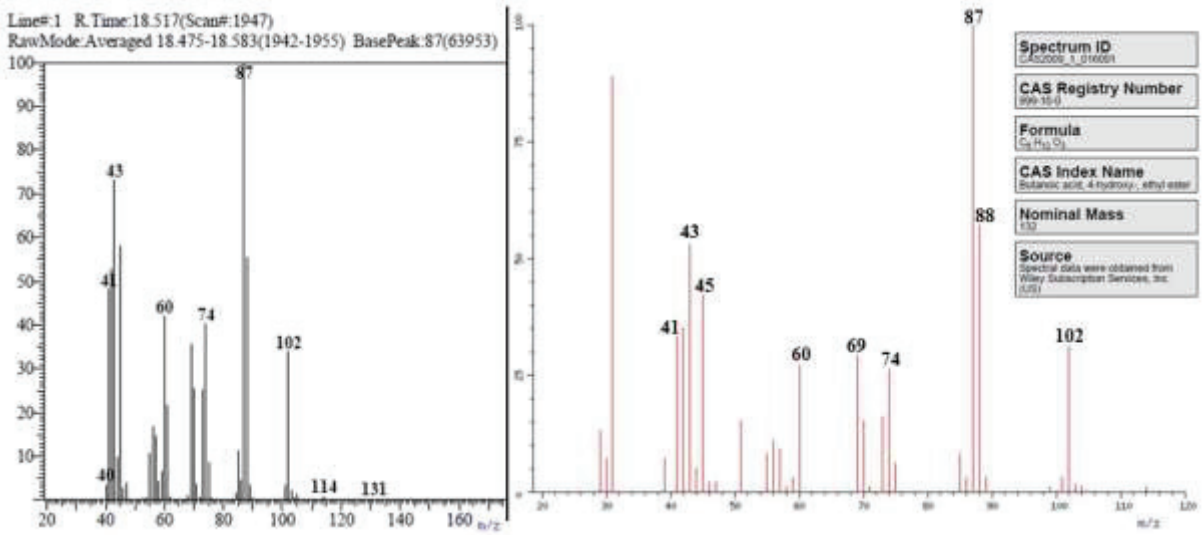


Figure 80 : Spectres de masse (m/z) du 4-HBE : expérimental (gauche) et référentiel [280] (droite)

II.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Certaines réactions d'hydrogénation ont permis de récupérer de petits cristaux jaunes qui ont été récupérés et séchés sur papier filtre, puis observés au microscope (Figure 81).

Figure 81 : Cristaux Jaune récupérés après réaction

Certains cristaux ont permis d'effectuer une analyse par diffraction des rayons X réalisée par Erwan Jeanneau au service de cristallographie de l'Institut des Sciences Analytiques à Villeurbanne (ISA-Lyon). Cette analyse a permis de déterminer la structure des cristaux qui correspond bien à un complexe dihydrure Ru-Triphos [(TriPhos)Ru(CO)$(H)_2$] présenté dans la figure 82 et tableau 18. Cette structure de forme octaédrique avait été décrite par Vladimir I. Bakhmutov en 2001 [281] comme étant le complexe à 18 électrons stabilisé par la présence d'un ligand CO (figure 83).

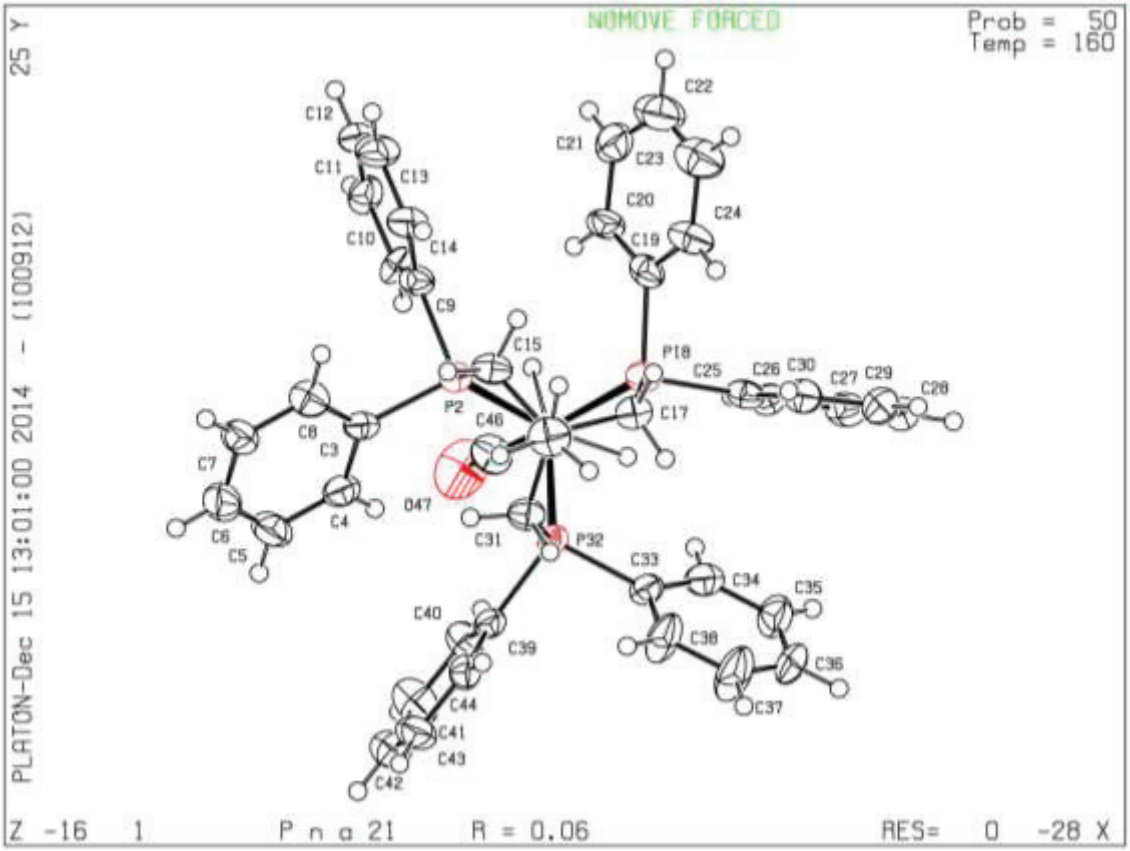


Figure 82 : Structure des cristaux obtenus par Diffraction de Rayon X (Ru au centre)

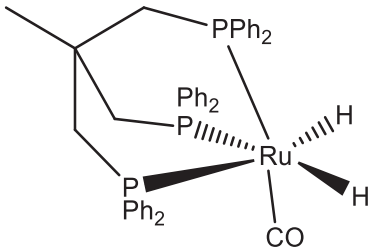


Figure 83 : Complexe Dihydrure de Ruthénium [(TriPhos)Ru(CO)$(H)_2$]

Tableau 18 : Données du Cristal et affinement de la structure

Bond precision:	**C-C = 0.0159 A**		**Wavelength=0.71069**
Cell:	a=20.811(4)	b=10.216(2)	c=16.727(4)
	alpha=90	alpha=90	gamma=90
Temperature:	160 K		
	Calculated		Reported
Volume	3556.3(13)		3556.2(9)
Space group	P n a 21		P n a 21
Hall group	P 2c -2n		?
Moiety formula	C42 H41 O P3 Ru		C42 H41 O1 P3 Ru1
Sum formula	C42 H41 O P3 Ru		C42 H41 O1 P3 Ru1
Mr	755.73		755.78
Dx,g cm^{-3}	1.411		1.412
Z	4		4
Mu (mm^{-1})	0.609		0.609
F000	1560.0		1560.0
F000'	1556.62		
h,k,lmax	29,14,23		28,13,23
Nref	10179[5253]		7959
Tmin,Tmax		0.813,0.947	
Tmin'		0.775	
Correction method= Not given			
Data completeness= 1.52/0.78		Theta(max)= 29.805	
R(reflections)= 0.0637(5037)		wR2(reflections)= 0.1931(7950)	
S = 1.070		Npar= 542	

B. HYDROGENATION DE L'ACIDE SUCCINIQUE PAR CATALYSE HOMOGENE

I. Étude préliminaire

En se basant sur l'état de l'art de l'hydrogénation des acides carboxyliques, nous avons remarqué que certaines études utilisent les esters des acides comme substrats en espérant qu'ils seront plus réactifs et en supposant que l'étape d'estérification se fait thermiquement [116]. Nous avons donc repris quelques expériences d'hydrogénation du di-éthyl succinate (Figure 84) afin de pouvoir les comparer avec celles de la bibliographie, et nous avons ensuite poursuivi l'étude avec l'acide succinique.

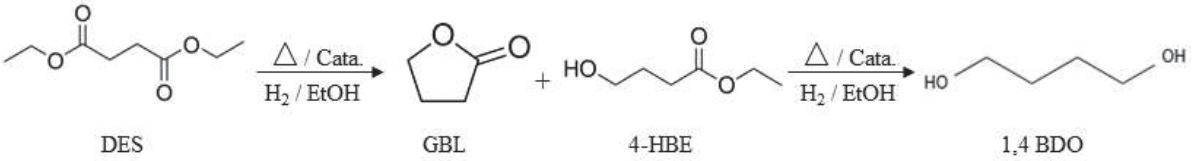


Figure 84 : Réaction d'hydrogénation du di-éthyl succinate en 1,4 Butanediol

Dans ce but, nous avons commencé à tester les conditions les plus douces reportées dans la bibliographie : 80 bars d'hydrogène, à 120°C, 2,5% catalyseur et durant 20h. Dans ces conditions nous avons déterminé une conversion presque totale de 98% du DES avec un rendement de 63% en 1,4 BDO, 25% en GBL, et 11% en 4-HBE. Ces résultats détaillés sont comparables au point de vu de différence du substrat du départ (DMO chaine C_2/DES chaine C_4: 2 carbones en plus) et du solvant EtOH ou MeOH. Ces conditions ont été variées afin d'augmenter la sélectivité en diol et d'essayer de travailler avec des conditions plus douces. Certaines conditions sont fixées comme la quantité du précurseur du Ru (2,5% molaire/substrat), la quantité du ligand triphos (1,4:1/Ru) et en utilisant du Zinc comme additif. Les conditions qui ont été variées sont : la température de 95 à 130°C, et la pression de 80 à 120 bars d'H_2. Les meilleurs résultats obtenus de cette étude étaient : une conversion de 88% du DES avec un rendement molaire de 78% en 1,4 BDO, 7% GBL, et 2% 4-HBE. Autrement dit, 90% de sélectivité en diol sont obtenus sous 100 bars d'H_2, à 110°C, et durant 20 heures de réaction, donc une augmentation d'environ 30% de sélectivité en diol par rapport aux conditions de départ (63%). Les résultats dans ces deux conditions sont montrés dans la figure 85.

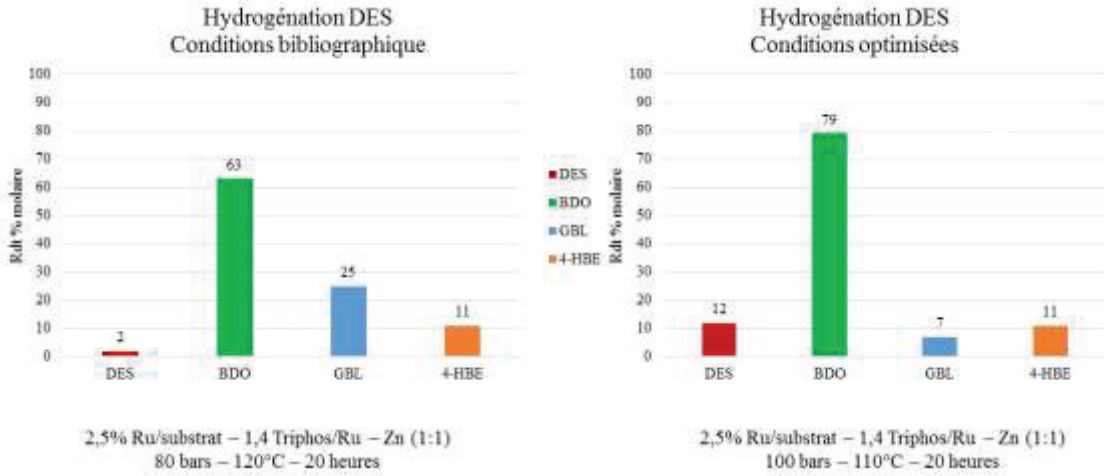


Figure 85 : Rendements (% molaires) : Résultats d'hydrogénation du DES sous conditions bibliographiques et conditions optimisées

D'après cette étude, on a eu plusieurs informations sur les conditions réactionnelles, comme par exemple la température doit être élevée afin d'obtenir une sélectivité élevée en diol ; la conversion du DES dépend d'avantage de la température de la réaction que la pression en hydrogène et que la GBL se forme comme intermédiaire principal.

Après différents tests d'hydrogénation du DES, l'étude des conditions réactionnelles de cette réaction, et l'obtention de résultats encourageants, on a décidé de changer le substrat vers l'acide succinique.

II. Hydrogénation de l'acide succinique

L'hydrogénation par catalyse homogène de l'acide succinique (noté AS par la suite) en utilisant un complexe du ruthénium/triphos comme catalyseur est peu étudiée dans la littérature. Afin d'optimiser les conditions de cette réaction nous avons étudié différents paramètres, tels que la nature du solvant, la température, la pression d'hydrogène et la présence de Zinc. Une étude de suivi au cours du temps des composés formés a permis une approche du mécanisme réactionnel. Enfin, des tests de réutilisation du catalyseur ont été réalisés.

II.1. Effet du Solvant

La nature du solvant présente une grande influence dans ce système d'hydrogénation, du fait de sa capacité à dissoudre l'hydrogène, le précurseur de ruthénium et le ligand phosphine. Ainsi, il a été signalé que le méthanol permet de meilleurs résultats que le THF et H_2O [116]. En outre, l'éthanol a été utilisé dans cette étude, en tant qu'alcool respectueux de l'environnement et disponible dans les procédés sucriers et qui n'est pas encore étudié dans la littérature. Le tableau 19 présente les résultats obtenus avec une quantité de catalyseur de 2,5% molaire par rapport à l'acide. Il est à noter que la nature du solvant influence à la fois, la conversion de l'acide succinique et la formation de diol. De ce fait, le méthanol est le seul solvant qui a conduit à une conversion complète de AS (entrée 2), mais le meilleur rendement en BDO a été obtenu dans de l'éthanol (entrée 3). Les solvants non alcoolisés (THF et H_2O) ne favorisent pas la formation de diols.

Tableau 19 : Effet du solvant sur la conversion de l'acide succinique et la sélectivité des produits obtenus

Entrée	Solvant	Conversion d'AS (%)	Rendement [a] [% molaire]		
			1,4 BDO	GBL	Autres[b]
1	THF	59	5	7	-
2	MeOH	100	23	18	59
3	EtOH	69	40	10	19
4	H_2O[c]	15	8	7	-

[a] Conditions de la réaction : AS (2540.10^{-3} mmol), $Ru(acac)_3$ (2,5% mol, 64.10^{-3} mmol), Triphos (90.10^{-3} mmol), Zn (1 equiv/Ru), 80 bars H_2, 120°C, 72 h. [b] Produits dérivés de AS: monométhyl et monoéthyl succinate (MMS et MES) , Succinate de Di méthyl et de Diéthyl (DMS et DES), Méthyl et Éthyl 4-hydroxyButanoate (4-HBM et 4-HBE). [c] Conditions : AS (2540.10^{-3} mmol), $Ru(acac)_3$ (3% mol, 77.10^{-3} mmol), Triphos (1,4/Ru, 108.10^{-3} mmol), Zn (1 équiv/Ru), 60 bars H_2, 150°C, 20 h.

Comme l'eau est présente dans l'éthanol recueilli par distillation dans les procédés sucriers (50-95%), divers mélanges H_2O/EtOH ont été testés pour l'hydrogénation de l'AS. Les résultats obtenus en utilisant un pourcentage allant de 5 à 50% d'eau dans de l'éthanol, en utilisant 3%

du catalyseur, sont représentés dans la figure 86. L'eau a été ajoutée après la complexation de la phosphine sur le précurseur Ru dans de l'éthanol juste avant les essais d'hydrogénation. L'augmentation de la quantité d'eau provoque une légère diminution des rendements en BDO (figure 86), accompagnée d'une augmentation des rendements en GBL. La symétrie des courbes de la figure 86 montre que la formation de diols est directement liée à la transformation de la lactone (GBL). Les rendements en BDO restent supérieurs à 80% y compris dans l'éthanol ayant 20% d'eau, ce qui est très important, puisqu'il permet d'envisager l'utilisation directe de l'éthanol produit par les industries sucrières.

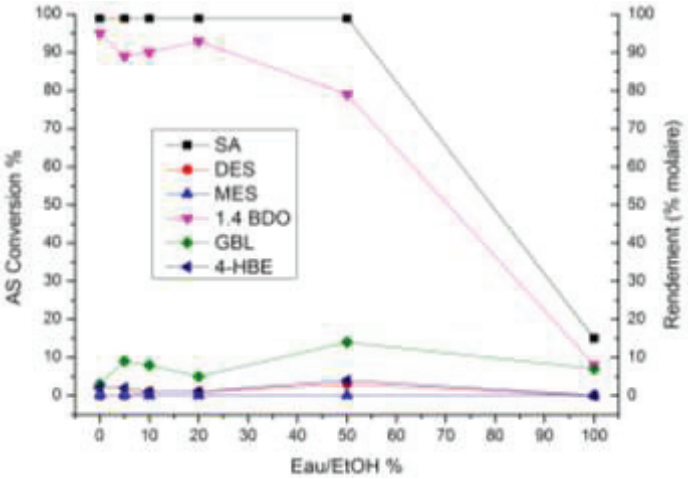


Figure 86: Effet du solvant % Eau/Ethanol

Conditions de la réaction : Acide Succinique (2540.10^{-3} mmol), $Ru(acac)_3$ (3% mol, 77.10^{-3} mmol), Triphos (1,4/Ru, 108.10^{-3} mmol), 150°C, 60 bar H_2, 20 h, V_{EtOH} = 25 mL.

II.2. Effets de la température et de la pression

Le second facteur étudié est la température de la réaction. Différentes températures ont été étudiées en utilisant l'éthanol absolu comme solvant. Le tableau 20 montre que 45% de conversion d'AS est observée à 90°C, et cette conversion devient complète à des températures supérieures à 110°C. La sélectivité en BDO s'améliore avec la température pour atteindre un rendement de 91% à 170°C (entrée 6). La même sélectivité en diol a été obtenue à 150°C pour une durée plus longue (entrée 5). Afin d'obtenir des rendements en diol supérieurs à 90% et à températures inférieures à 170°C, nous avons fait varier d'autres paramètres influents comme l'utilisation du zinc. Selon M.C. Van Engelen [282] l'ajout de Zinc favorise la formation de l'espèce active par la réduction du Ru(III) en Ru (II), et qu'il affecte le groupement carbonyle de l'acide en le rendant plus réactif [282]. Mais dans notre système catalytique le Zinc n'était pas nécessaire (entrée 7), l'hydrogénation est ralentie par un excès de zinc (entrée 8). Ceci suggère que le précurseur de ruthénium (III) est réduit directement en une espèce active Ru (II) dans le milieu de réaction H_2/EtOH [283]. La réaction a donné de meilleurs résultats en aboutissant à un rendement de 95% de 1,4-BDO à 150 °C (entrée 7), le même effet de l'absence du zinc est remarqué par W. Leitner *et al.* [115, 283].

Tableau 20 : Etude de l'effet de température et l'ajout du Zinc (additif)

Entrée	Zn/Ru[a] Eq. molaire	T [°C]	Conversion d'AS (%)	Rendement [b] [%]				
				1,4 BDO	GBL	MES	DES	4-HBE
1	1	90	45[c]	-	13	14	6	-
2	1	110	>99	9	81	3	2	5
3	1	130	>99	27	57	-	2	14
4	1	150	>99	69	25	-	1	5
5[d]	1	150	>99	91	6	-	1	2
6	1	170	>99	91	7	-	-	2
7	0	150	>99	95	3	-	-	2
8	10	150	>99	67	25	-	1	7

[a] rapport molaire Zinc/Ru(acac)$_3$. [b] Conditions de la réaction: Acide Succinique (2540.10^{-3} mmol), Ru(acac)$_3$ (3% mol, 77.10^{-3} mmol), Triphos (1.4/Ru, 108.10^{-3} mmol), 100 bars H_2, 20 h. [c] avec rendement de 10% d'anhydride succinique [d] 72 h.

L'étude de la pression est présentée dans la figure 87, avec des tests standards à droite (20h) et des plus courts à gauche (4h). Comme les hydrogénations standard reportées pour une durée de 20 heures ne montrent aucune influence significative de la pression d'H_2 (≈ 2% de différence), des essais plus courts de 4 heures ont été effectués. Dans ce cas, les rendements en BDO augmentent rapidement avec la pression au contraire des rendements du GBL, tandis que les rendements des autres produits sont presque inchangés. Cette tendance suggère que le BDO est directement produit par hydrogénation de la GBL. Alors, la vitesse de la réaction de formation du diol dépend fortement de la pression. Dans la suite de cette étude et pour des raisons économiques, une pression de 60 bars de H_2 conduisant à un rendement de 74% de 1,4-BDO après seulement 4h de réaction a été choisie.

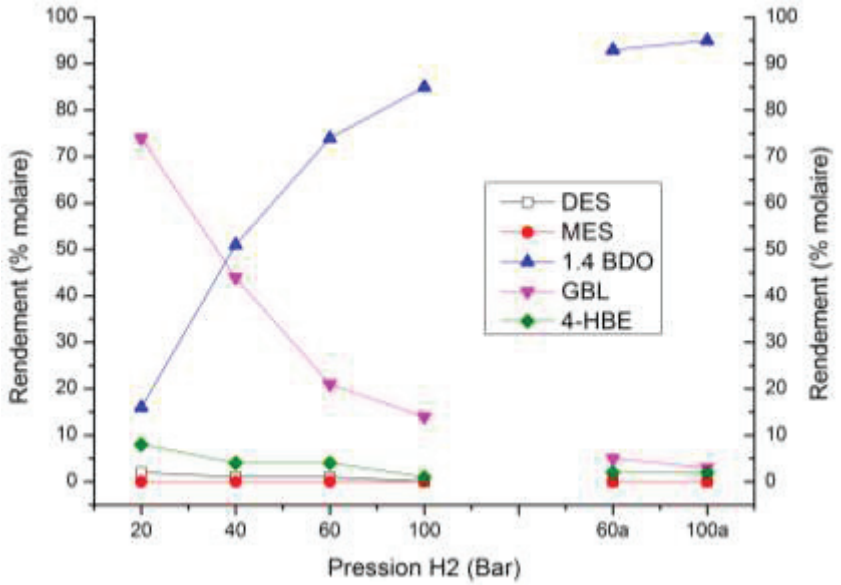


Figure 87: Influence de la pression de H_2 sur l'hydrogénation de l'Acide Succinique

Conditions de la réaction: Acide Succinique (2540.10^{-3} mmol), Ru(acac)$_3$ (3% mol, 77.10^{-3} mmol), Triphos (1,4/Ru, 108.10^{-3} mmol), 150°C, 4 h. [a] 20h. La conversion de l'acide succinique est totale.

II.3. Effet de la quantité du Ruthénium et du Triphos

Dans le tableau 21 divers tests utilisant différents rapports molaires de AS/Ru(acac)$_3$/Triphos sont représentés. Le catalyseur est nécessaire pour réaliser la réaction d'hydrogénation d'AS en 1,4-BDO et GBL. Sa quantité dans la solution a été étudiée. Dans l'essai à blanc sans Ru, la conversion de l'AS donne uniquement du DES et MES, les deux esters de l'AS sont formés sous l'effet de la température et du solvant réactionnel (entrée 1). En outre, avec 1% ou plus de complexe Triphos/Ru (entrée 3-6), une bonne sélectivité de 1,4BDO (> 80%) est toujours atteinte, en utilisant un léger excès de phosphine (rapport molaire de 1,4/1 Triphos/Ru). Le fait de réduire le rapport à 1/1 permet aussi de bons résultats (entrée 7) mais avec un taux inférieur de phosphine, la sélectivité de 1,4-BDO est trop faible, et des particules grises de Ru(0) se trouvent au fond du réacteur en fin de réaction. Ceci montre que la Triphos stabilise les espèces actives au cours de la réaction et doit être en quantité suffisante voire en léger excès.

Tableau 21 : Pourcentage de Ru(acac)$_3$/AS et rapports molaires du Ligand Triphos/Ru(acac)$_3$

Entrée	Ru(acac)$_3$/AS (mol %)	Triphos/Ru (équivalent)	Conversion d'AS (%)	Rendement[a] [%]				
				1,4 BDO	GBL	MES	DES	4-HBE
1 [b]	0	0	>99	-	-	49	51	-
2	0,75	1,4	>99	67	25	-	2	6
3	1	1,4	>99	84	11	-	1	4
4	1.5	1,4	>99	82	14	-	1	3
5	2	1,4	>99	87	10	-	-	3
6	3	1,4	>99	95	3	-	-	2
7	3	1	>99	90	8	-	-	2
8	3	0,5	>99	25	55	4	2	14
9[c]	3	0	>99	4	19	3	14	60

[a] conditions de la réaction: 150°C, 60 bars H_2, 20 h, 25 mL EtOH ; [b] Réaction sans catalyseur ; [c] Réaction sans ligand pour 72h.

II.4. Suivi des réactions et approche du mécanisme de la réaction

Une approche du mécanisme de formation des produits peut être établie par le suivi de l'évolution de ces différents composés sur une période de temps de 20 heures, comme montré dans la figure 88. Au cours de la durée de chauffage du réacteur, une conversion complète de l'acide succinique se produit, conduisant à son ester mono éthylique (MES) et son dérivé lactone (GBL). Dans les deux heures suivantes, le MES se transforme totalement, la GBL diminue légèrement, tandis que le BDO se forme. A ce stade, le BDO et la GBL présentent le même rendement: 48%. Ensuite, la courbe de formation du diol se trouve presque symétrique à la consommation de lactone, ce qui est conforme à la formation directe de BDO à partir de l'hydrogénation du GBL. Ensuite, le rendement en BDO atteint 90% en 6 heures seulement, et 93% en 8 heures, et atteint une valeur maximale de 95% après une hydrogénation d'une durée de 20 heures. Cette étude suggère une estérification rapide des AS en MES comme premier produit (figure 89, eq.1), puis une cyclisation rapide de cet ester en GBL (eq.2) avec des produits secondaires en quantité négligeable, le MES et le 4-HBE (équations 1 et 2), et finalement une hydrogénation directe de la GBL en 1,4 BDO (eq.3). La cyclisation du BDO en THF n'est pas observée dans notre milieu réactionnel qui favorise la formation du diol. Nous pouvons également observer que la réaction d'hydrogénation est presque terminée après 8h.

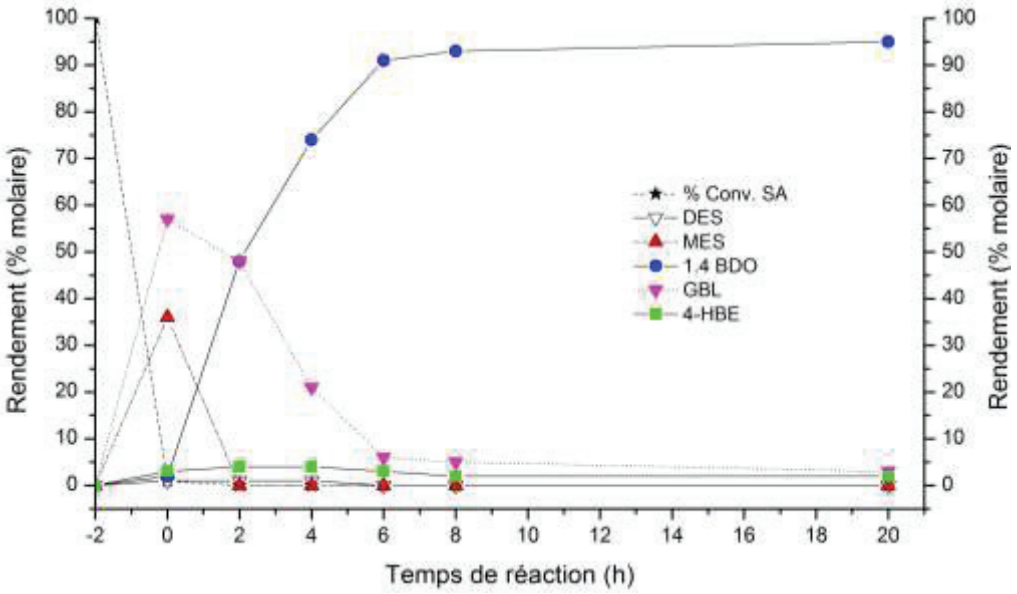


Figure 88: étude de suivi de réaction

Conditions de la réaction: Acide Succinique (2540.10^{-3} mmol), Ru(acac)3 (3% mol, 77.10-3 mmol), Triphos (1,4/Ru, 108.10-3 mmol),150°C, 60 bars H2, 25 mL EtOH

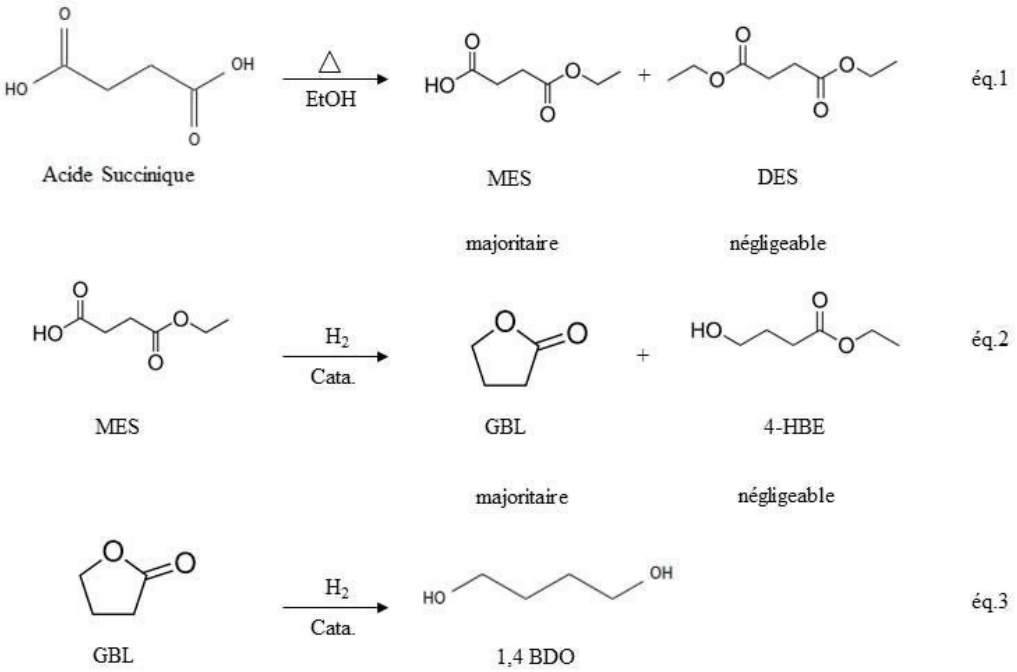


Figure 89 : Suite des réactions d'hydrogénation d'Acide Succinique

II.5. Tests avec Différents substrats et test sans Hydrogène

Afin de compléter ce travail, plusieurs tests ont été effectués en utilisant d'autres substrats comme DES ou GBL. Une expérience sans H_2, en utilisant un gaz inerte (argon) a aussi été faite, ces expériences sont représentées dans le tableau 22. Comme prévu, l'utilisation de GBL comme substrat aboutit à plus de 1,4-BDO par comparaison à l'utilisation de l'acide succinique: un rendement de 84% contre 74% (entrée 2 et 6) est obtenu après 4 heures de réaction

seulement. Inversement, l'hydrogénation de DES diminue la formation de diol à un rendement de 18% en 4 heures, et le taux de conversion chute à 50%. Ce qui montre que le di-ester est plus stable que l'AS dans la solution. Il est à noter que, après 20 heures tous les substrats utilisés, AS, DES et GBL aboutissent presque au même rendement en 1,4-BDO (entrées 1, 3, 5). Sans hydrogène et sous gaz inerte comme l'argon (entrée 7), la réaction a conduit à une bonne conversion de l'acide vers les esters sans aucune formation de diol, ce qui est similaire à la réaction sans catalyseur (tableau 21, entrée 1), résultat attendu.

Tableau 22 : Tests variés avec différentes combinaisons substrat/ molécule précurseur

Entrée	Substrat	Temps (h)	Gaz de la réaction	Conversion (%)	Rendement[a] [%]				
					1,4 BDO	GBL	MES	DES	4-HBE
1	AS	20	H_2	>99	95	3	-	-	2
2	AS	4	H_2	>99	74	22	1	-	3
3	DES	20	H_2	98	89	8	-	2	1
4	DES	4	H_2	46	18	18	-	54	10
5	GBL	20	H_2	95	92	5	-	-	3
6	GBL	4	H_2	88	84	12	-	-	4
7	AS	20	Argon	94	-	7	54	31	2

[a] conditions de la réaction: Acide Succinique (2540.10^{-3} mmol), $Ru(acac)_3$ (3% mol, 77.10^{-3} mmol), Triphos (1,4/Ru, 108.10^{-3} mmol),150°C, 60 bars H_2, 20 h, 25 mL EtOH, sans Zn.

II.6. Tests de réutilisation du catalyseur

Comme pour toute étude catalytique, il est nécessaire de connaître, si possible, la capacité de recycler ou de réutiliser le catalyseur, et surtout si ce dernier concerne un métal cher comme le Ru. Le complexe Ru est dans la phase liquide qui contient aussi les produits d'hydrogénation, il est donc difficile de le récupérer du milieu réactionnel. Dans ce contexte, 4 essais (de 20h/essai) de réutilisation du catalyseur ont été effectués de la façon suivante : Cette étude est réalisée avec 1,5% molaire du Ru/AS dans un volume total d'éthanol de 25 mL, pendant 20h de réaction, et cette première expérience aboutit à la formation de 83% de 1,4-BDO et 15% de GBL. Ensuite le réacteur est refroidi, dégazé, et ouvert pour prélever un échantillon de 1 mL de volume et une nouvelle quantité d'acide succinique (0,3g) est ajoutée. De nouveau, le réacteur sera fermé, purgé avec de l'argon suivi d'hydrogène, mis sous pression et le chauffage est relancé. Les résultats ont montré que l'activité du catalyseur diminue d'environ 20% en rendement de 1,4-BDO (rendement 57%) contre la GBL qui augmente à un rendement de 34%. En plus, d'après l'équation 3 de la figure 89 on remarque qu'un excès du BDO dans le milieu aboutit à l'équilibre entre les espèces GBL-BDO, ce qui explique l'augmentation de la quantité du GBL dans le milieu après chaque test de réutilisation.

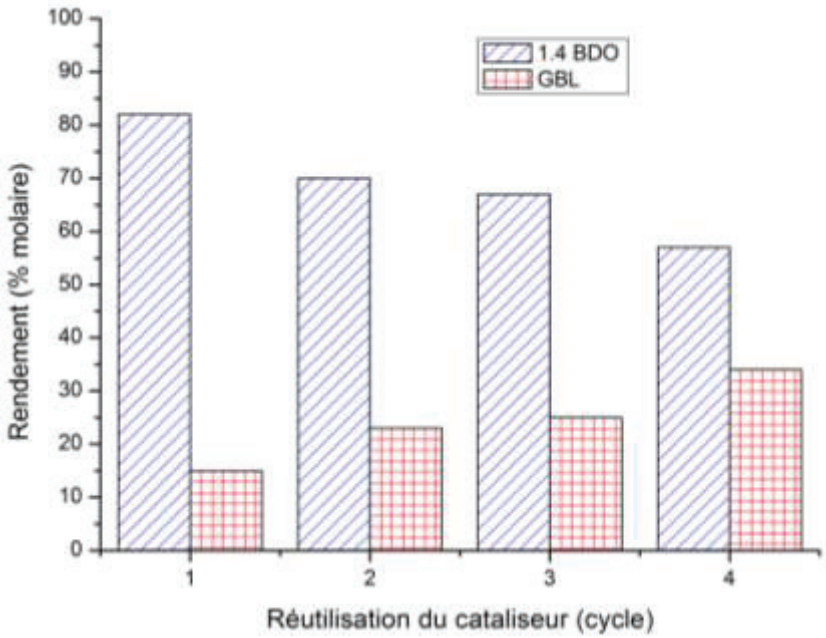


Figure 90: Essais de réutilisation du catalyseur

Conditions de la réaction: AS (1270.10^{-3} mmol), $Ru(acac)_3$ (1,5% mol, 39.10^{-3} mmol), Triphos (1,4/Ru, 54.10^{-3} mmol),150°C, 60 bars H_2, 20 h, 25 mL EtOH

Cette étude de recyclage semble intéressante, elle permet de prévoir la préparation d'un catalyseur Ru/Triphos recyclable, surtout en essayant d'hétérogénéiser ce catalyseur. Des travaux faits par Bianchini [284] montrent que l'on peut greffer le ligand Triphos sur la silice. Un complexe de Ru/Triphos greffé sur silice (figure 91) pourrait être appliqué pour l'hydrogénation de l'acide succinique, en flux continu.

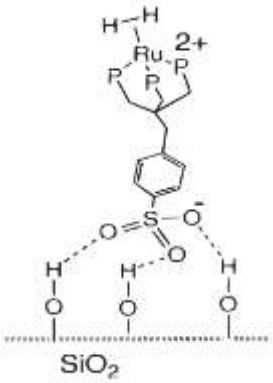


Figure 91 : Complexe Ru-Triphos supporté [284]

C. HYDROGENATION DE L'ACIDE ACONITIQUE PAR CATALYSE HOMOGENE

Après avoir étudié l'hydrogénation catalytique de l'acide succinique en diol par le complexe de Ru/triphos, les paramètres réactionnels optimisés vont être appliqués afin de réaliser la transformation de l'acide aconitique en polyols ou d'autres composés d'intérêts. Les composés envisagés sont divers, en plus des esters on trouve des anhydrides, des lactones, des hydroxy-acides, des alcools furaniques, mais aussi des mono-alcools, des diols et du triol issus de l'acide aconitique. La figure 92 représente quelques composés qui peuvent se former durant la réaction d'hydrogénation et la diversité de ces produits est due à la structure de l'acide aconitique : non linéaire, insaturée et présentant trois fonctions carboxyliques.

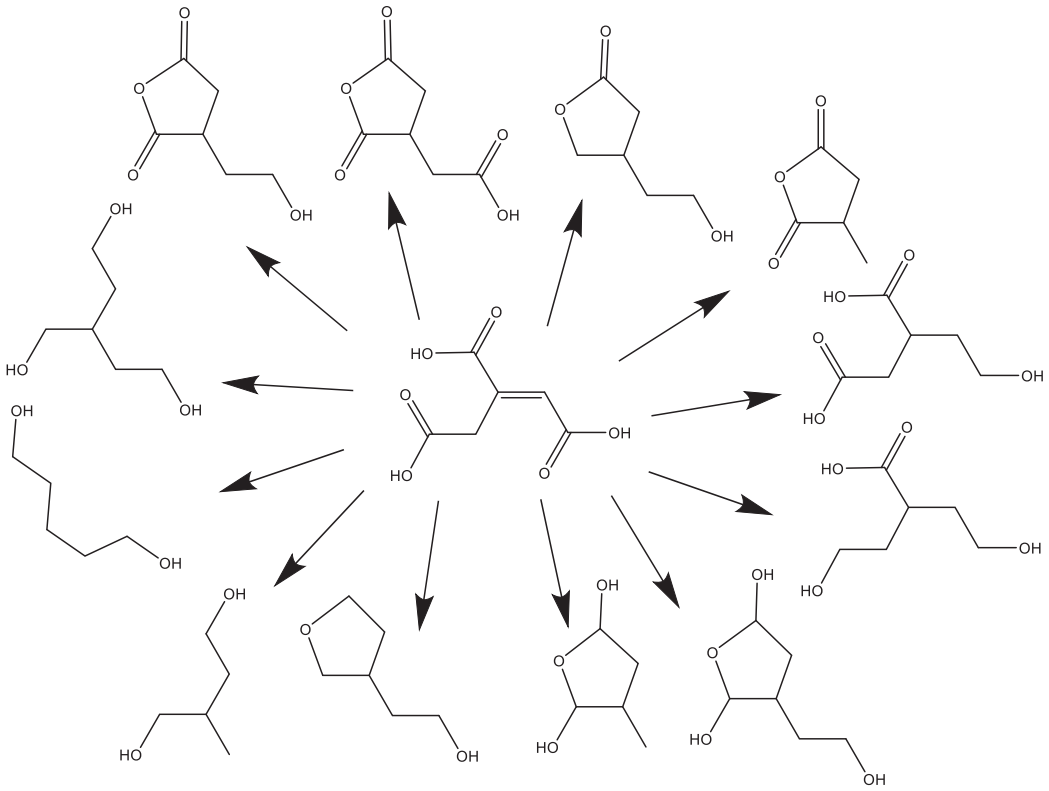


Figure 92 : Exemples des composés possibles de la conversion de l'acide aconitique

L'hydrogénation de la double liaison dans cet acide à l'aide de catalyseurs au Ru n'est pas un obstacle car elle est rapide et ne demande pas des conditions réactionnelles sévères. En plus, l'acide aconitique se transforme thermiquement en acide itaconique au-delà de 140°C. Aussi, la sélectivité vers l'un des produits dépend de conditions réactionnelles, qui peuvent être différentes et c'est là que réside l'enjeu de l'étude décrite dans ce chapitre, sans oublier la complexité des mélanges obtenus en fin de réaction.

I. Etude analytique de la solution après réaction

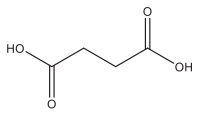
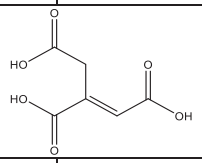
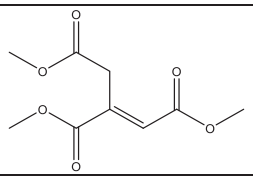
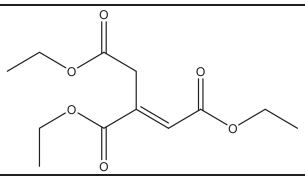
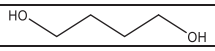
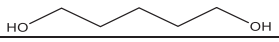
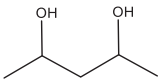
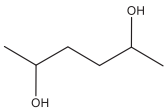
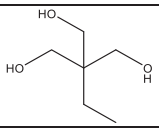
La mise en œuvre analytique est importante afin de pouvoir identifier les différents composés obtenus après réactions. L'analyse des solutions avec la GC-MS nous permet d'avoir le spectre de masse de chaque composé mais ceci ne permet pas de les identifier tous. L'analyse par GC-FID permet en plus de séparation des composés dans la solution, de déterminer leurs

sélectivités, mais de même sans pouvoir tous les identifier par manque de structures. L'analyse par HPLC nous permet uniquement de déterminer la conversion de l'acide aconitique, qui est totale dans le milieu réactionnel et les conditions utilisées. On a aussi analysé par GC-FID quelques composés similaires à ceux envisagés pour pouvoir les comparer avec ceux obtenus après réaction. En plus, d'autres efforts ont été réalisés dans le but d'identifier ces composés, par LC-MS, ESI-MS et séparation sur colonne de silice.

I.1. Analyse GC-FID

Dans le but d'avoir plus d'information sur la nature des composés obtenus, on a proposé des produits qui peuvent se former à partir de l'acide aconitique, et on a cherché des produits commerciaux dont la structure est proche et on les a analysés par GC-FID. Ces composés sont des diols, des acides, et des esters. Les informations obtenues par l'analyse de ces composés nous permettent de connaître le temps de rétention de chacun, ce qui va nous aider, à l'identification des produits formés après réactions par comparaison. Le tableau 23 montre les résultats de ces analyses en fonction de leurs temps de rétention.

Tableau 23 : Composés analysés par GC-FID et leurs Temps de rétention correspondant

Composé	**AS**	**AA**	**AA eRcane**
structure			
Tr (min)	10,6/22,5	8,4/11,8	8,4/11,8
Composé	**TMA**	**TEA**	
structure			
Tr (min)	23,7	25,8	
Composé	**BDO**	**1,5-PDO**	
structure			
Tr (min)	5,7	14,2	
Composé	**2,4-PDO**	**2,5-Hexandiol**	**Triol Commercial 77-99-6**
structure			
Tr (min)	8,4	14,0	21,1

AS : Acide succinique AA : Acide Aconitique BDO : 1,4-Butanediol
TMA : Triméthyl Aconitate TEA : Triéthyl Aconitate 1,5-PDO : 1,5-Pentanediol
2,4-PDO : 2,4-Pentanediol Triol Commercial : 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propane

Ce tableau nous permet de savoir que les esters et le triol commercial ont des temps de rétention de plus de 20 min. On a pu aussi déterminer le pic correspondant au 2,4-pentanediol (acac) qui provient du précurseur du ruthénium ($Ru(acac)_3$). Les acides aconitique et succinique se

divisent en plusieurs pics lors de l'analyse en GC (décarboxylation possible), cette décomposition partielle est due à la température d'injection du GC (250°C).

La figure 93 représente les résultats des analyses sur GC-FID pour tous les tests catalytiques d'hydrogénation de l'acide aconitique, chaque point représente la sélectivité en un produit formé en fonction de son temps de rétention, chaque test analysé est représenté par plusieurs points selon les composés formés lors de chaque réaction. On observe la formation de 14 composés différents, mais on peut identifier 3 composés principaux, dont la sélectivité est supérieure à 50%. Ces composés ont des temps de rétention de 18,8 min, 23,7 min et 25,6 min. Par comparaison aux temps de rétention de ces produits avec les analyses des différents composés du tableau 23, on peut proposer que le composé à 25,6 min est un ester et que les 2 autres composés semblent être des alcools (mono-alcool ou polyols). Le produit le plus souvent obtenu et ayant le plus grand rendement (≥80% de sélectivité) est celui à 23,7 min et qui ne peut pas être du TMA car on n'a pas du méthanol dans le milieu.

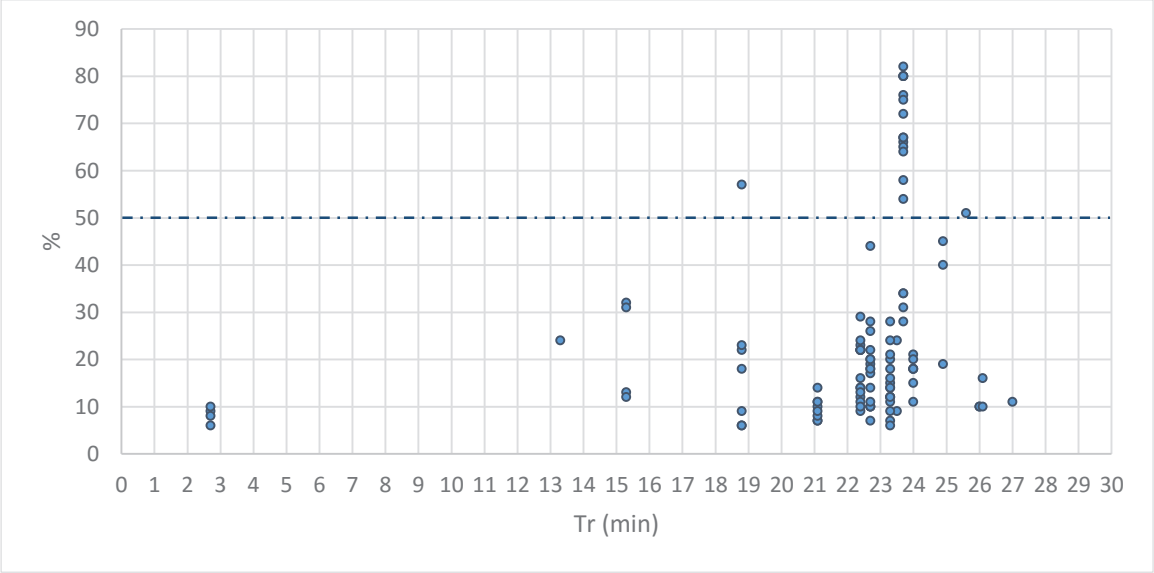


Figure 93 : Temps de rétention des composés formés après réaction (GC-FID)

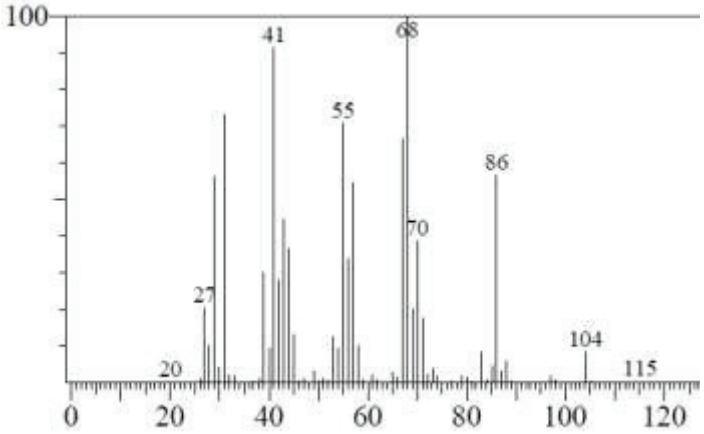


Figure 94 : Spectre de masse du composé majoritaire (23,7 min)

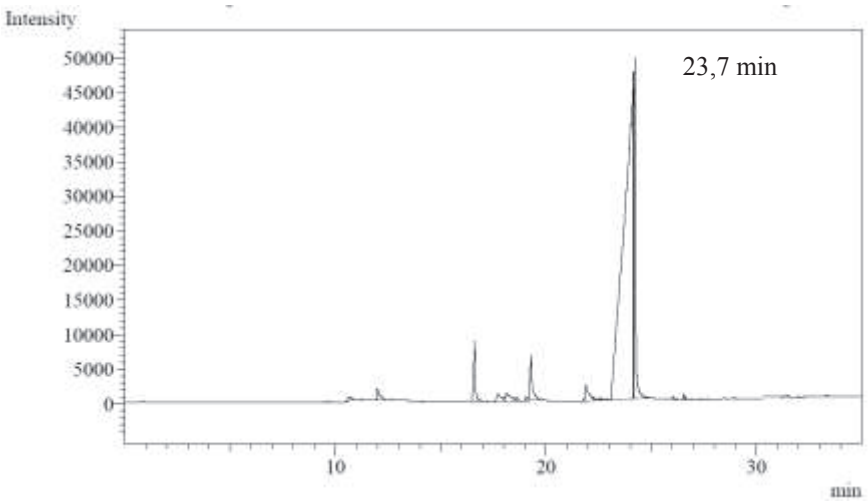


Figure 95 : Chromatogramme d'analyse GC-FID de la réaction AA, 150°C, 60 Bar H_2

L'analyse des produits de la réaction d'hydrogénation par GC-MS nous permet d'obtenir les fragments principaux de ce composé (23,7 min.), qui sont classés dans le tableau 24, et on remarque que son pic moléculaire est m/z = 104. Dans la figure 96, on propose un mécanisme réactionnel montrant divers produits formés lors de l'hydrogénation de l'acide aconitique. La séquence d'étapes proposées, conduit à deux produits ayant une masse moléculaire de 104 g/mol : le 2-méthyl 1,4-Butanediol (MBDO) et le 1,5 Pentanediol (1,5-PDO) de formule $C_5H_{12}O_2$.

Tableau 24 : Les fragments principaux du composé majoritaire à 23,7 min

m/z.	Intensité Relative
29.00	56.32
31.00	73.14
41.00	91.53
55.00	70.65
57.00	54.41
67.05	66.63
68.05	100.00
86.05	56.49
104.05	8.16

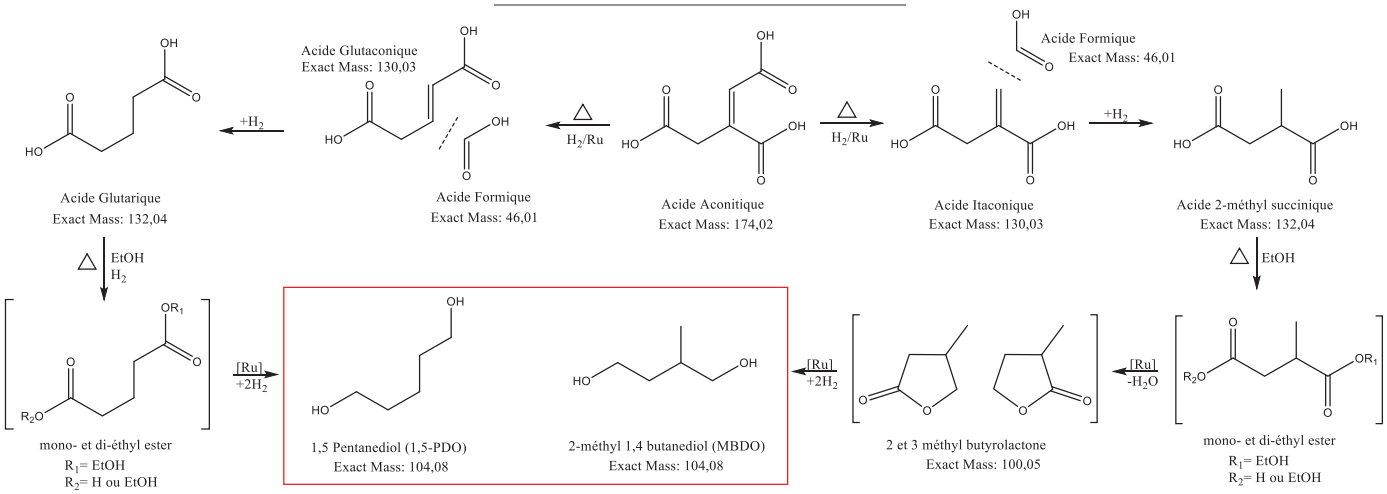


Figure 96 : Séquence de la réaction d'hydrogénation/déshydratation de l'acide aconitique (AA) menant aux diols correspondants.

La comparaison du spectre de référence bibliographique du 1,5 pentanediol (figure 97) avec le spectre expérimental (figure 94), montre une différence dans les fragmentations. Donc, il est fortement possible que le composé recherché soit le MBDO, en accord avec le fait que la décomposition de l'acide aconitique en acide itaconique est observée à T>140°C contrairement à la formation de l'acide glutaconique.

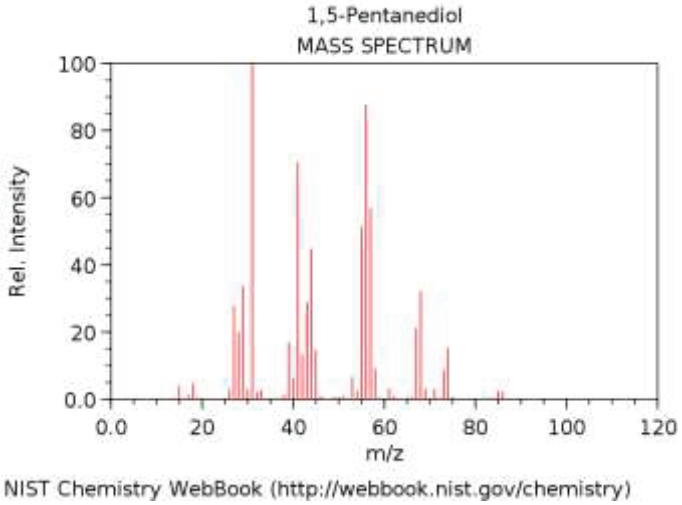


Figure 97 : Spectre de masse du 1,5-Pentanediol (NIST MS numéro : 229403)

Afin de vérifier l'identification de ce diol, on a proposé sa fragmentation (figure 98) : au départ, le diol $[M]^{+\bullet}$ de m/z = 104, et qui a une fonction alcoolique à chaque extrémité de la molécule, peut perdre une molécule d'eau à chaque extrémité, et générer les fragments: $[M - H_2O]^{+\bullet}$ m/z = 86 (M_1) et $[M - 2H_2O]^{+\bullet}$ m/z = 68 (M_2). Un réarrangement de la molécule M_2 lui permet de perdre un atome H pour former le fragment de m/z = 67. De même la molécule M_1 se fragmente en $[M_1 – CH_2OH]^+$ m/z = 55 (M_3), $[M_1 – CH_4]^+$ m/z = 70 (M_4), et $[M_1 – CH_3]^+$ m/z = 71 (M_5). Le fragment M_4 perd alors un $-CH_3$ pour donner le fragment m/z 57. Les deux fragments M_3 et M_5 perdent respectivement une fonction $-CH_2OH$ et $-CH_3$ pour former le fragment m/z = 41. Finalement, les fragments formés $-CH_2OH$ (m/z = 31) perdent une molécule de H_2 pour donner le fragment m/z = 29.

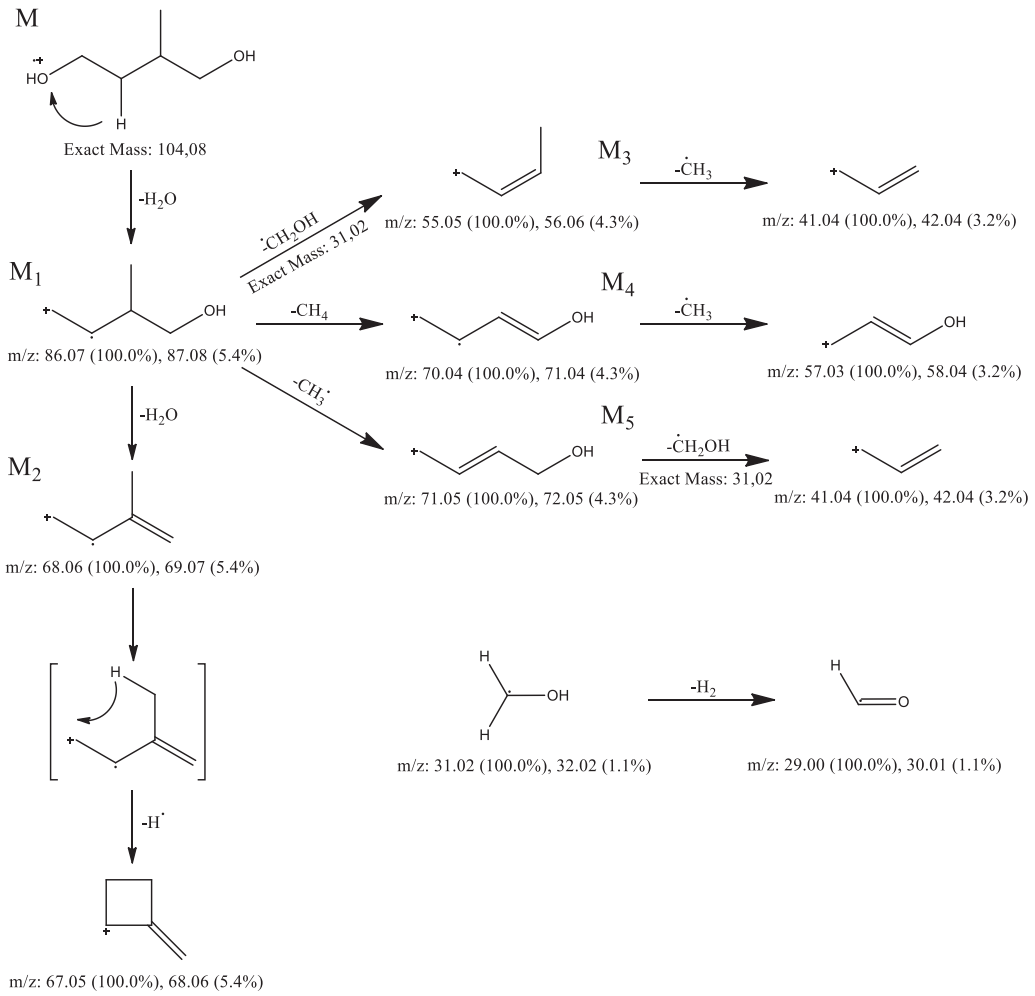


Figure 98 : étude de la fragmentation du 2-méthyl 1,4-Butanediol

D'après la figure 98, on peut dire que le diol formé serait le MBDO, mais une confirmation est nécessaire par l'analyse de ce composé pur, commercial ou purifié au laboratoire puis analysé par d'autres techniques que la chromatographie.

D'autres conditions réactionnelles conduisent à un autre produit majoritaire, de temps de rétention de 18,8 min. Ces chromatogrammes obtenus par l'analyse GC-MS et GC-FID sont présentés dans les figures 99 et 101 respectivement. Le spectre de masse de ce produit majoritaire est présenté dans la figure 100, ainsi que ses principales fragmentations dans le tableau 25.

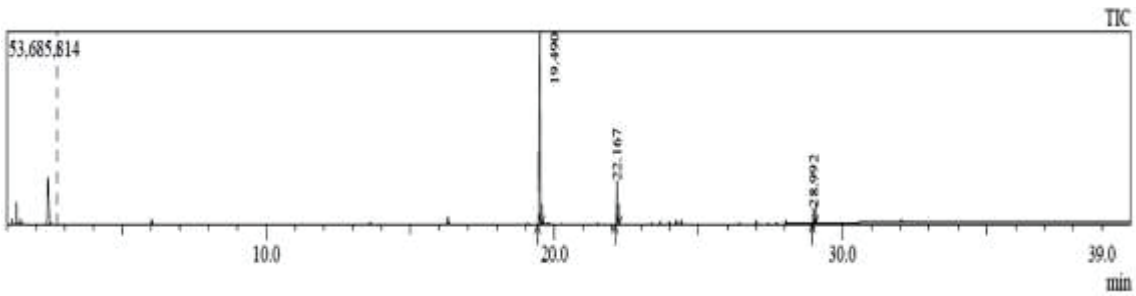


Figure 99 : Chromatogramme d'analyse GC-MS de la réaction AA, 200°C, 60 Bar H_2

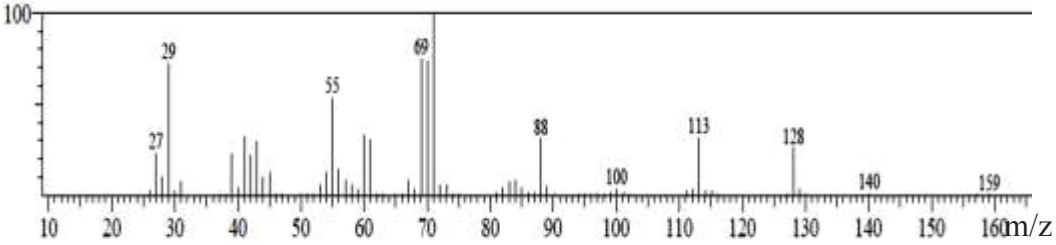


Figure 100 : Spectre de masse du composé majoritaire 18,8 min

Tableau 25 : Les fragments principaux du composé majoritaire 18,8 min

m/z.	Intensité Relative
29.00	71.90
41.00	32.39
55.00	53.64
60.00	33.08
61.00	30.48
69.05	74.70
70.05	73.81
71.05	100.00
88.05	30.91
113.10	31.46
128.10	25.57

D'après l'analyse des résultats il semble que le composé à 18,8 min est produit à partir du MBDO. Mais le spectre de masse indique que ce composé a une masse moléculaire plus grande que celle du MBDO. Plus d'informations sur ce composé peut être obtenue d'une étude de suivi cinétique de la réaction qui peut donner des renseignements sur le mécanisme réactionnel. Aussi une analyse plus poussée de la solution et la séparation de ce composé du milieu réactionnel ont été mises en œuvre.

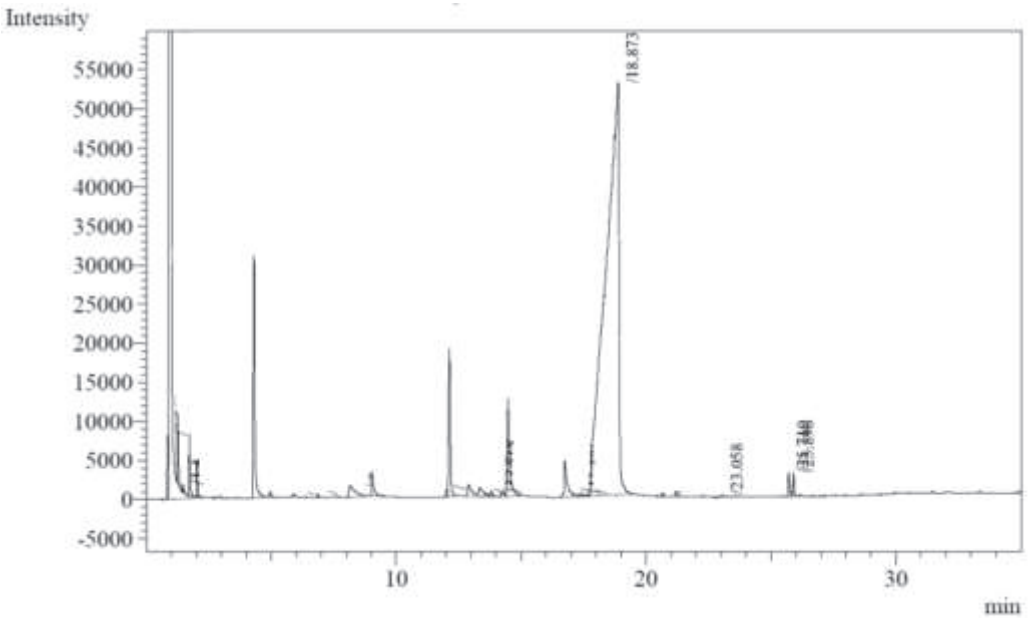


Figure 101 : Chromatogramme GC-FID de la réaction d'hydrogénation de l'AA, 200°C, 60 bars H_2

I.2. Analyse LC-MS

L'analyse LC n'altère pas les structures des composés durant leurs séparations, car l'injection se fait à température ambiante et la température de la colonne est basse dans notre cas 40°C. D'où l'importance de cette technique surtout qu'elle est couplée à un spectromètre de masse comme détecteur qui peut permettre d'identifier ces composés.

L'appareil utilisé est une LC-MS Shimadzu (LCMS-2020), équipée d'une colonne C18 maintenue à une température de 40°C. Deux méthodes sont utilisées pour essayer de séparer et détecter les différents composés de la solution. L'éluant de départ est l'eau et un gradient de méthanol est utilisé pour la première méthode et à base d'acétonitrile pour la deuxième méthode. Dans les deux cas les éluants sont acidifiés avec 0,1% (v/v) d'acide formique.

Un exemple d'analyses des solutions d'hydrogénation de l'acide aconitique réalisées par LC-MS est présenté dans les figures 102 et 103, ainsi que les spectres de masse obtenus pour quelques composés de la solution (figure 104).

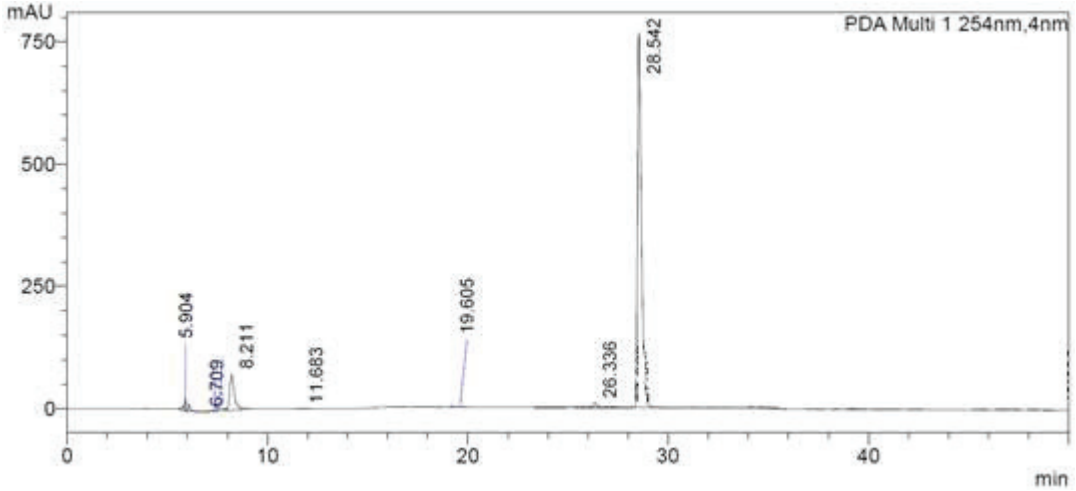


Figure 102 : Chromatogramme LC-MS de la solution issu de l'hydrogénation de l'AA, entée 8 -tableau 26, détecteur PDA

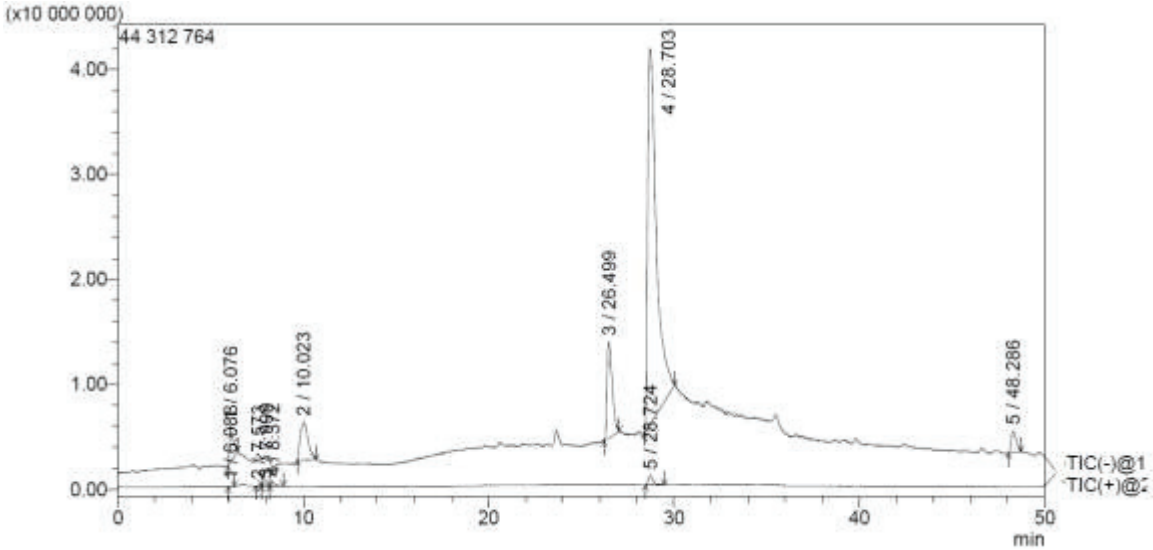


Figure 103 : Chromatogramme LC-MS de la solution issu de l'hydrogénation de l'AA, entée 8-tableau 26, détecteur MS (mode + et -)

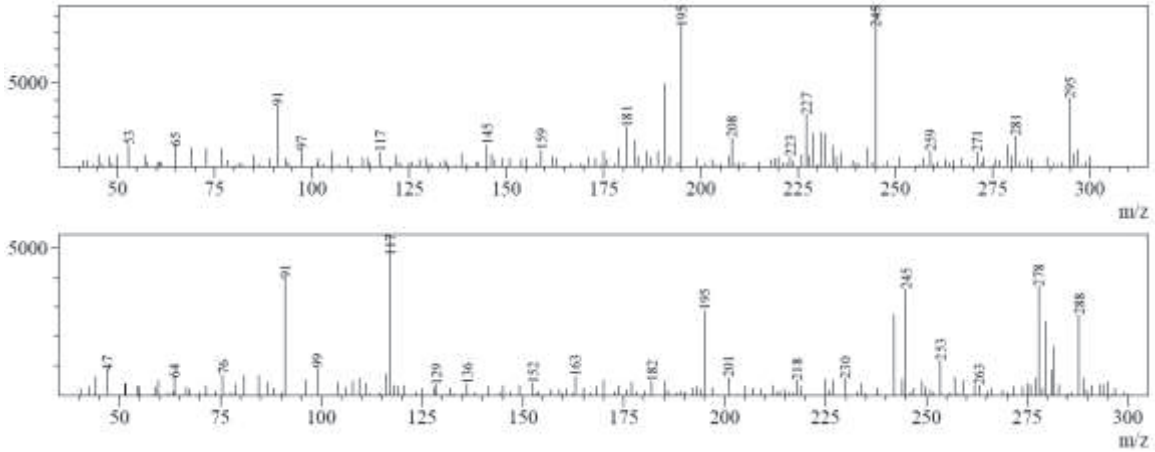


Figure 104 : Exemple de fragmentations du SM du pic à 28,7 min.

Les analyses des solutions avec cette technique n'ont pas permis l'identification du composé élué à 28,7 min. Les spectres de masse n'étaient pas fiables à cause des interférences dans les spectres obtenus, et d'une dépendance non contrôlée des spectres de masse avec le mode de détection.

I.3. Autres essais d'analyse

Toujours dans le but d'identifier les produits de la réaction d'hydrogénation de l'acide aconitique et de confirmer l'identification du MBDO, on a essayé de séparer ces produits formés par la méthode de séparation sur colonne afin de pouvoir les identifier par différentes techniques analytiques comme RMN, ESI-MS, UV, IR…

Des essais préliminaires ont été effectués avec la technique de la chromatographie sur couche mince, pour avoir une idée de la possibilité de séparation de ces produits. Ensuite, des essais de séparation sur colonne chromatographique de silice sont réalisés avec les solutions des réactions d'hydrogénation, contenant les produits majoritaires. Les fractions collectées sont évaporées et concentrées pour pouvoir les analyser.

Cette technique est laborieuse et les fractions obtenues, le sort en faible quantité. Cette technique mériterait d'être approfondie afin d'atteindre une bonne séparation des produits en quantités suffisantes pour réaliser les analyses avec différentes analyses. Nous avons manqué de temps pour approfondir les séparations sur colonne de silice.

II. Etude des conditions réactionnelles d'hydrogénation de l'acide aconitique

Les conditions réactionnelles optimisées avec l'étude d'hydrogénation de l'acide succinique sont adoptées pour l'hydrogénation de l'acide aconitique. D'après l'étude bibliographique, on a remarqué qu'en changeant le substrat, les conditions réactionnelles optimales varient aussi. Donc, on va étudier les paramètres suivants : la pression d'hydrogène, la température de la réaction, la quantité du catalyseur, ainsi que la durée de la réaction.

II.1. Effet de la pression

La pression de dihydrogène a été variée de 20 à 100 bars pour des réactions à courte et longue durée. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 26, les composés formés sont identifiés par leurs temps de rétention en chromatographie gazeuse, sauf pour le composé possible, le MBDO ayant le temps de rétention de 23,7 min. L'utilisation d'une GC-FID pour les analyser, a permis de déterminer la sélectivité de chaque composé (leurs coefficients de réponse ont été considérés égaux). La conversion de l'acide aconitique est totale, il est transformé en esters et d'autres composés issus de son hydrogénation.

Tableau 26 : Effet de la pression (analyse GC-FID)

Entrée	Pression (Bar)	Temps (h)	Résultats	
			% Sélectivité	Tr (min)
1	20	65	54	MBDO
2	60	20	76	MBDO
3	80	20	65	MBDO
4	100	20	72	MBDO
5[b]	100	20	67	MBDO
6[c] (en présence de Zn)	100	20	24	13,3
			14	22,4
			15	23,3
			34	MBDO

[a] Conditions de la réaction: AA (1730.10^{-3} mmol), $Ru(acac)_3$ (3% mol, 52.10^{-3} mmol), Triphos (1,4/Ru 72.10^{-3} mmol), 150°C
[b] Acide Aconitique fourni par eRcane [c] Avec du Zinc (nZn=nRu)

Ces résultats nous montrent que la pression a probablement un effet sur la vitesse de formation du MBDO mais pas sur sa sélectivité. On remarque (entrées 1 à 5) que l'augmentation de la pression accélère la réaction. Après 20 heures de réaction, les mêmes rendements de formation du MBDO peuvent être atteints à pression plus basse mais avec des réactions de longue durée. Au-delà de 60 bars, la pression ne montre aucun effet sur la sélectivité. L'utilisation de l'acide aconitique commercial ou de celui extrait par eRcane donne presque les mêmes résultats, la petite différence observée peut être attribuée à une moins bonne pureté de l'acide aconitique isolé par eRcane (AA du Sigma-Aldrich 98% poids ; AA du eRcane 92% poids). L'ajout de zinc dans la solution disperse la sélectivité de la réaction, même si le MBDO reste majoritaire (entrée 6).

II.2. Effet de la température

Le second paramètre étudié est la température de la réaction. Le tableau 27 résume les résultats obtenus en variant la température de 100 à 200°C sous différentes pressions : 60 (entrées 1-4), 80 (entrées 5-9) et 100 (entrées 10-12) bars d'H_2, étant donné que la pression n'a pas trop d'effet sur la sélectivité, mais plutôt sur la vitesse de la réaction. Les analyses HPLC montrent que la conversion de l'acide aconitique est totale dans les conditions réactionnelles utilisées pour tous ces tests.

Tableau 27 : Effet de la température (analyse GC-FID)

Entrée	Pression (Bar)	T °C	Temps (h)	Résultats % sélectivité	Résultats Tr (min)
1	60	120	20	22	22,4
				19	22,7
				18	23,3
				18	24
2		150	20	76	MBDO
3		150	64	82	MBDO
4		200	66	10	2,7
				12	15,3
				57	18,8
5	80	100	20	14	23,3
				45	24,9
				11	27
6		110	20	13	22,4
				22	22,7
				11	23,3
				18	24
				10	26
7		120	20	11	21,1
				29	22,4
				14	22,7
				24	23,3
				11	24
8		150	20	65	MBDO
9		170	20	6	18,8
				7	21,1
				10	22,7
				58	MBDO
10	100	120	20	10	21,1
				23	22,4
				11	22,7
				7	23,3
				34	MBDO
11		150	20	72	MBDO
12[b]		150	20	67	MBDO

[a] Conditions de la réaction: AA (1730.10^{-3} mmol), $Ru(acac)_3$ (3% mol, 52.10^{-3} mmol), Triphos (1,4/Ru, 72.10^{-3} mmol) [b] Acide Aconitique fourni par eRcane.

Dans notre étude, on cherche à maximiser le rendement du composé souhaité (MBDO) avec les conditions les plus douces possibles. En plus, comme on sait par ailleurs que l'acide aconitique se décompose à une température >140°C, on a essayé de diminuer la température : à 150°C la sélectivité est la plus élevée en MBDO (entrées 2-3-8-11 et 12, Tableau 27), mais à des températures inférieures on obtient un mélange de plusieurs composés (entrées 1-5-6-7 et 10, Tableau 27) des esters et des anhydrides. L'augmentation de la température à plus de 150°C

oriente la sélectivité vers la formation d'un autre composé de temps de rétention de 18,8 min ; de rendement élevé, 57% à 200°C (entrée 4).

L'étude de la température permet d'obtenir deux composés majoritaires différents : à 150°C on obtient le MBDO avec un rendement de 82% et à 200°C un autre composé ayant un temps de rétention de 18,8 min qui reste à identifier.

II.3. Effet de la durée de la réaction

Pour comprendre l'influence de la durée de réaction et obtenir plus d'informations sur le mécanisme de formation des différents composés, on a étudié ce facteur à une température inférieure à 150°C pour éviter la décarboxylation thermique de l'acide aconitique, l'objectif étant de formés des polyols. Les résultats présentés dans la figure 105 montrent l'évolution des composés formés au cours du temps à 120°C. D'après les résultats on observe que le MBDO se forme à partir de 20h pour atteindre 80% à 65h. Les trois produits ayant le temps de rétention de 24-24,9 et 26 min ont été observés au bout de 4h, mais plus après. Ceci pourrait suggérer que ce sont des esters éthyliques de l'acide aconitique (mono, di). Les produits ayant le temps de rétention 22,7 min (orange) et 23,3 min (gris) semblent liées : celui à 23,3 min se transforme en produit à 22,7 min qui conduit à la formation du MBDO.

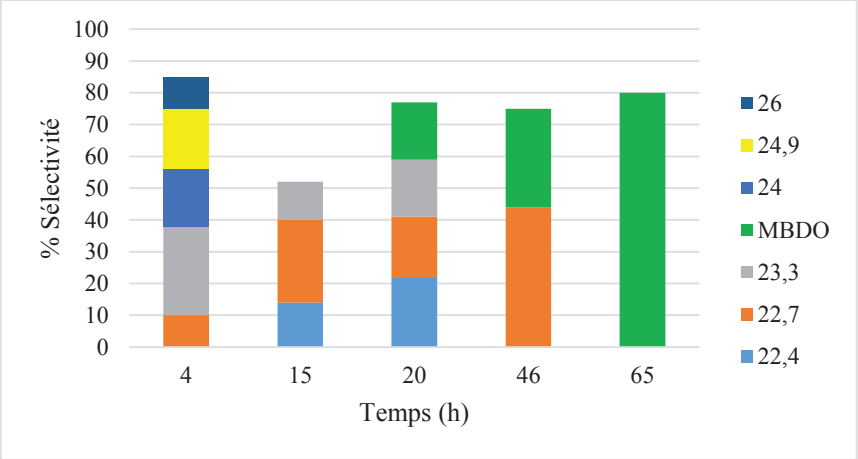


Figure 105 : Effet de la durée de la réaction (analyse GC-FID)

Conditions de la réaction: AA (1730.10^{-3} mmol), $Ru(acac)_3$ (3% mol,52.10^{-3} mmol), Triphos (1,4/Ru, 72.10^{-3} mmol), 120°C, 60 bars de pression H_2

Selon le chemin de la réaction déjà proposé (figure 96) on remarque que les temps de rétention de tous ces produits ne correspondent pas à ceux des produits formés (figure 105). Les esters mono- et di-éthylique de l'acide 2-méthyle succinique et les lactones sont bien identifiables et quantifiables sur la GC-MS (figure 106).

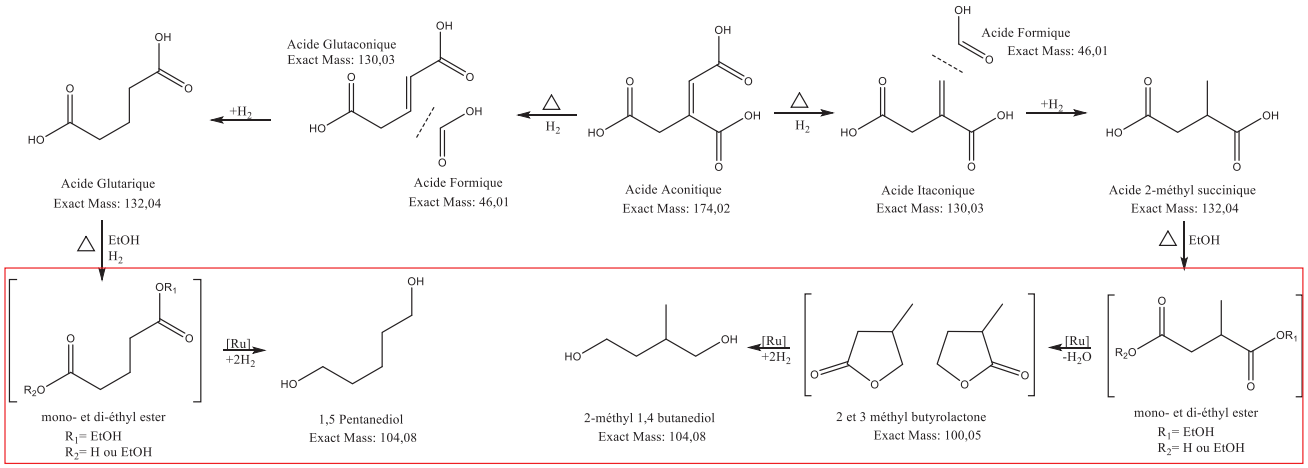


Figure 106 : Ensemble des composés identifiables par analyse GC-MS.

II.4. Effet de la quantité du catalyseur de Ruthénium

Le tableau 28 montre les résultats obtenus en faisant varier la quantité de catalyseur. A 150°C et sous 60 bars d'hydrogène, on observe la formation majoritaire d'un ester éthylique de l'acide aconitique en absence de catalyseur (entrée 1, tableau 28). L'entrée 2 du tableau 28 représente les résultats obtenus en utilisant la moitié de la quantité habituelle de catalyseur (1,5% molaire) ; et 49% de rendement en MBDO est alors obtenu.

Concernant les entrées de 3 et 4, elles montrent l'obtention de presque les mêmes rendements en MBDO (72-76%) en utilisant 60 ou 100 bars d'hydrogène mais après 20 heures de réaction, en accord avec les résultats précédents. L'emploi de l'acide aconitique fourni par eRcane, donne une quantité inférieure en MBDO ce qui est dû à sa pureté légèrement inférieure à l'acide commercial (entrée 5). On remarque enfin que l'ajout du zinc, et l'augmentation du complexe de Ru à 4,5% molaire et de la température à 170°C diminue la sélectivité en MBDO (entrées 6 et 7, tableau 28).

Tableau 28 : Effet de la quantité du catalyseur (analyse GC-FID)

Entrée	% mol cata Ru/AA	Pression (Bar)	Résultats	
			% sélectivité	Tr (min)
1	0	60	56	25,6
2	1,5	100	49	MBDO
3	3	60	76	MBDO
4	3	100	72	MBDO
5[b]	3	100	67	MBDO
6[c]	3	100	24	13,3
			14	22,4
			15	23,3
			34	MBDO
7[d]	4.5	80	6	18,8
			7	21,1
			10	22,7
			58	MBDO

[a] Conditions de la réaction: 150°C, réaction de 20h [b] Acide Aconitique fourni par eRcane [c] Avec du Zinc (nZn=nRu) [d] 170°C.

II.5. Réactions diverses

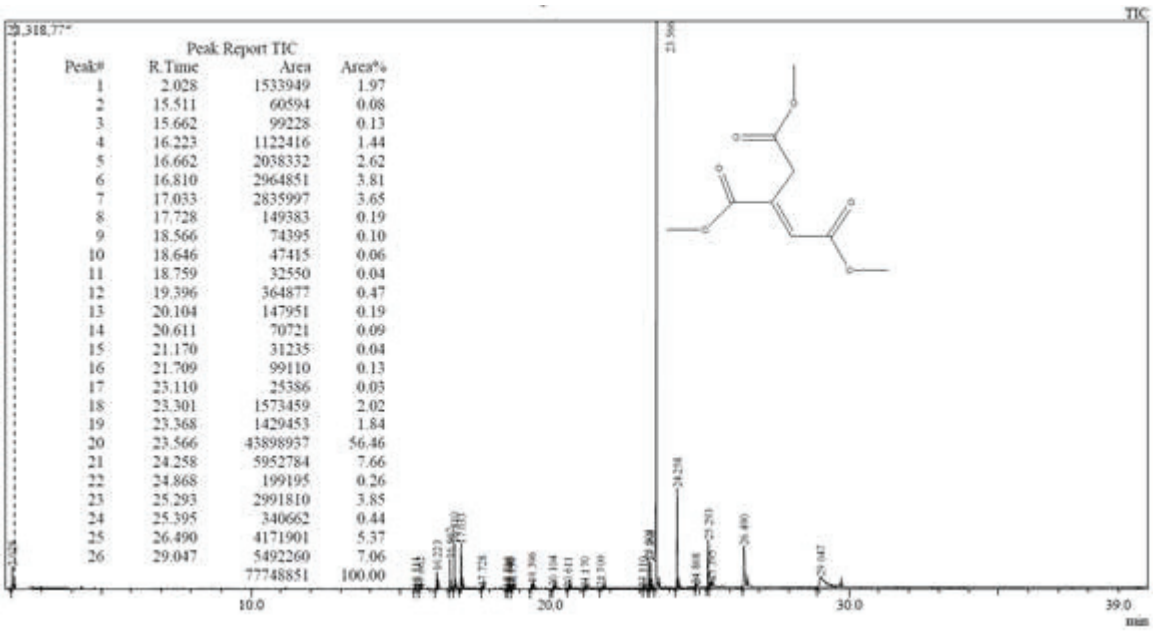
Finalement, divers tests ont été effectués pour valider certaines hypothèses dont la formation intermédiaire d'esters avec le tri-méthyl aconitate (l'ester commercial de l'acide aconitique). Le tableau 29 présente les résultats de ces tests. En comparant les résultats des entrées 1 et 2 on conclut que la présence de Zn diminue la formation du diol MBDO (comme dans le cas de l'acide succinique). L'hydrogénation de l'acide aconitique en diol est très sensible à la température, car à 170°C la sélectivité diminue.

La réaction avec l'ester, avec ou sans zinc, aboutit à des composés différents de ceux obtenus avec de l'acide et le MBDO n'est pas formé. En plus on remarque que la conversion ne dépasse pas les 25%. En augmentant la température et sans zinc presque les mêmes produits sont formés mais avec des pourcentages plus importants. Un exemple de chromatogramme obtenu en analyse GC-MS de la réaction de l'ester tri méthylique de l'acide aconitique est représenté dans la figure 107, et l'ensemble des composés détectés avec leurs temps de rétention est présenté.

Tableau 29 : Résultats de la réaction sans Hydrogène, et les réactions avec de l'ester méthylique de l'acide aconitique (analyse GC-FID)

Entrée	Substrats	% mol cata Ru/substrat	Pression H_2 (Bar)	T °C	Divers conditions	Résultats	
						% sélectivité	Tr (min)
1	AA	3	60	150	-	76	MBDO
2	AA	3	100	150	+ Zn nZn=nRu	24	13,3
						14	22,4
						15	23,3
						34	MBDO
3	AA	4.5	80	170	-	6	18,8
						7	21,1
						10	22,7
						58	MBDO
4	TMA*	3	100	150	+ Zn nZn=nRu	7	21,1
						11	22,4
						7	22,7
						12	23,3
						51	25,6
5	TMA*	4.5	80	170	-	14	21,1
						12	22,4
						10	22,7
						20	23,3
						9	23,5

Conditions de la réaction: AA ou TMA (1730.10^{-3} mmol), $Ru(acac)_3$ (3% mol, 52.10^{-3} mmol), Triphos (1,4/Ru, 72.10^{-3} mmol), 20h, TMA : ester triméthyl aconitique ; *conversion du TMA < 25%



Peak#	R.Time	Area	Area%
1	2.028	1533949	1.97
2	15.511	60594	0.08
3	15.662	99228	0.13
4	16.223	1122416	1.44
5	16.662	2038332	2.62
6	16.810	2964851	3.81
7	17.033	2835997	3.65
8	17.728	149383	0.19
9	18.566	74395	0.10
10	18.646	47415	0.06
11	18.759	32550	0.04
12	19.396	364877	0.47
13	20.104	147951	0.19
14	20.611	70721	0.09
15	21.170	31235	0.04
16	21.709	99110	0.13
17	23.110	25386	0.03
18	23.301	1573459	2.02
19	23.368	1429453	1.84
20	23.566	43898937	56.46
21	24.258	5952784	7.66
22	24.868	199195	0.26
23	25.293	2991810	3.85
24	25.395	340662	0.44
25	26.490	4171901	5.37
26	29.047	5492260	7.06
		77748851	100.00

Figure 107 : Chromatogramme d'analyse de la solution d'hydrogénation de l'ester TMA par GC-MS

La figure 108 présente quelques composés de la réaction d'hydrogénation de l'ester qui ont été identifiés : l'ester itaconique et les esters méthyliques de l'acide 2-méthyl succinique, ainsi que son anhydride.

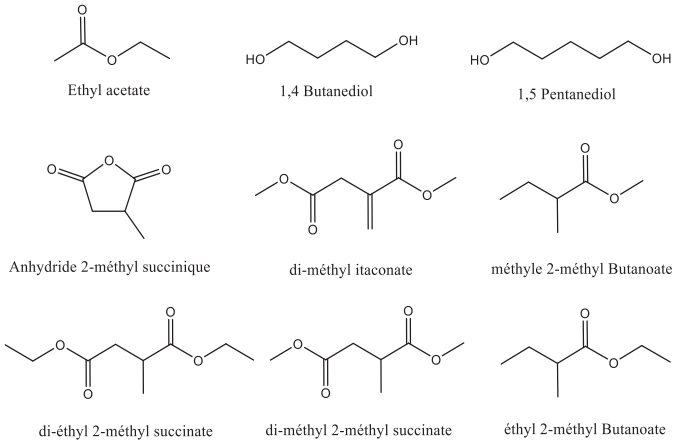


Figure 108 : les composés identifiés de la réaction d'hydrogénation de l'ester tri-méthyl aconitique

A partir de ces tests, il est clair que la réaction d'hydrogénation avec de l'acide aconitique est différente à celle de son ester méthylique. L'acide aconitique conduit à la formation d'un diol C5 ramifié, le MBDO. Tandis que la réaction avec de l'ester méthylique conduit probablement a des produits avec des chaînes linéaires de C4 et C5 (1,4-BDO et 1,5-PDO). La figure 109 propose la formation de ces divers diols.

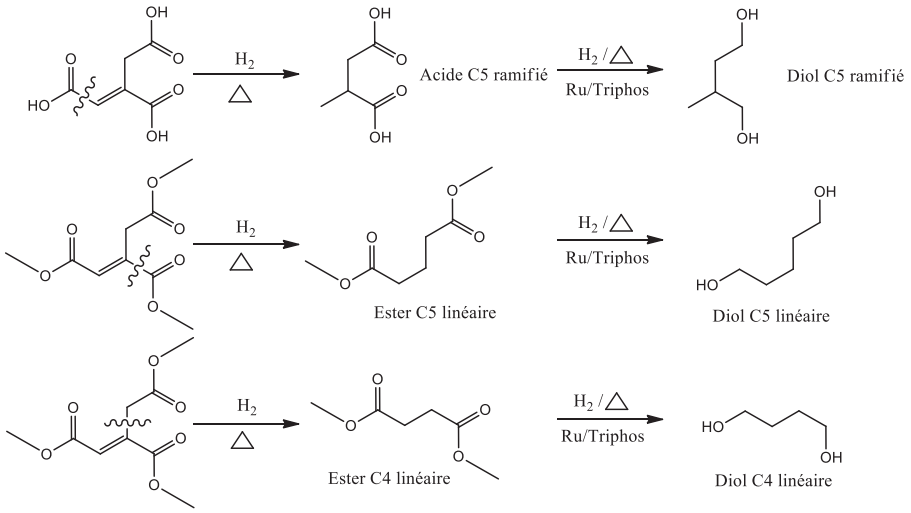


Figure 109 : Hypothèse de formation des diols à partir de l'AA ou du TMA

III. Conclusion sur la valorisation des acides succinique et aconitique par catalyse homogène

L'hydrogénation de la molécule modèle, l'acide succinique, en 1,4-BDO avec un complexe Ru-Triphos a été optimisée. Le suivi de réaction nous a permis de déterminer les intermédiaires de la réaction. Un rendement >90% en 1,4-BDO obtenu pour une durée de réaction réduite à 6h avec 1% molaire de catalyseur, sous 60 bars d'hydrogène, 150°C, dans l'éthanol. Tous les produits intermédiaires ont été identifiés. L'étude de recyclage du système catalytique par ajout de nouvelles charges de substrat est encourageante et optimisée, en particulier avec un complexe de Ru pourra être supporté sur silice par le ligand Triphos.

Concernant la valorisation de l'acide aconitique par hydrogénation, elle a abouti à la formation de deux produits majoritaires, ce qui est intéressant, étant donné la variété de produits pouvant se former au cours de la réaction. Le produit formé avec des sélectivités de plus de 55% à 200°C, présente un temps de rétention de 18,8 min. mais il n'a pas pu être isolé des mélanges réactionnels pour compléter son identification. Le deuxième produit majoritaire formé par hydrogénation de l'AA a pu être identifié, comme étant un diol, le MBDO (2-méthyl 1,4-butanediol) avec un rendement de plus de 75% pour 20 heures de réaction, en utilisant 3% de catalyseur dans l'éthanol, sous 60 bars d'hydrogène, et à température de 150°C.

Du point de vu de l'intérêt industriel de cette voie de valorisation de l'acide aconitique issu du procédé sucrier et extrait par eRcane, il est important de travailler dans un solvant facilement accessible, ce qui est le cas de l'éthanol et éthanol/eau qui a permis une hydrogénation efficace de l'AS. Nous avons également validé au cours de ce travail l'utilisation de l'acide extrait par eRcane et qui donne aussi un rendement élevé en diol (67% MBDO) en soulignant la possibilité d'utiliser de l'acide aconitique d'une pureté ±90%.

Chapitre III : Valorisation de l'acide aconitique par catalyse hétérogène

A. PARTIE EXPERIMENTALE

I. Produits chimiques utilisés

La plupart des produits chimiques utilisés ont été achetés de chez Sigma-Aldrich : nitrate de cuivre (semi penta-hydraté) [$Cu(NO_3)_2$, 2,5 H_2O ≥98%], nitrate de zinc hexa-hydraté [$Zn(NO_3)_2$, 6 H_2O 98%], nitrate d'aluminium nona-hydraté [$Al(NO_3)_3$, 9 H_2O ≥98%], nitrate de fer (III) nona-hydraté [$Fe(NO_3)_3$, 9 H_2O ≥98%], sulfate d'étain [$SnSO_4$ ≥95%], Acide citrique mono-hydraté [$HOC(COOH)(CH_2COOH)_2$, H_2O ≥99%], éthylène glycol anhydre [$HOCH_2CH_2OH$ 99,8%], éthanol absolu [CH_3CH_2OH 99.8%], catalyseur commercial CuO,ZnO (Cu/Zn:70/30; de % en poids).

D'autres produits ont été utilisés (provenant de Sigma-Aldrich) pour l'identification et la quantification des produits de réaction: l'acide Trans-aconitique (98%), l'acide itaconique (≥99%), l'anhydride itaconique (95%), le 2-méthyltetrahydrofurane (≥99%), la gamma valerolactone (≥98%). Des produits ont été achetés de chez TCI AMERICA comme l'itaconate de diéthyle (≥98%), le 3-MTHF (>95%). Le carborundum (SiC), de diamètres 0.037mm et 1.680 mm, a été obtenu de VWR International.

II. Préparation et caractérisation des catalyseurs

II.1. Catalyseurs utilisés et procédures de préparation

Nous avons préparé les catalyseurs au laboratoire par deux méthodes; la première est par co-précipitation[285], la deuxième est une méthode utilisant des précurseurs polymériques (Pechini) [286-287]. En parallèle, un catalyseur commercial été utilisé à titre de comparaison.

II.1.1. Catalyseur commercial

C'est un matériau à base de cuivre et de zinc, acheté chez Sigma-Aldrich (CAS Number 63338-02-3), avec un pourcentage de 70% Cu contre 30% Zn en poids. D'après Aldrich, ce catalyseur est un alliage de cuivre-zinc métallique de masse molaire 128,9 g/mol.

II.1.2. Préparation des catalyseurs

a. Méthode de co-précipitation

Cette méthode consiste à réaliser la co-précipitation des hydroxydes de Cu et de Zn à pH 7 en utilisant des solutions de nitrate de cuivre et de zinc, ajoutées lentement, par une pompe péristaltique à une solution de Na_2CO_3, introduite au moyen d'une seconde pompe asservie à une régulation du pH. Une agitation est requise afin d'homogénéiser la solution. Ensuite, une étape de vieillissement est réalisée pendant 16 heures à température ambiante ou à 55°C. D'après les travaux de D. Waller, cette étape de vieillissement conduit à des catalyseurs de type oxyde Cu/Zn ayant une activité plus élevée par rapport à ceux non vieillis [288]. Puis, le précipité solide est filtré, lavé et séché à une température de 110°C pendant 2 heures. Enfin nous le calcinons à 400°C dans une cellule sous flux d'air pendant 6 heures, avec un gradient de température de 1°C/min. D'après la littérature, les hydroxydes précipités seraient, en général, très inhomogènes et ne donneraient naissance qu'exceptionnellement à de vrais oxydes mixtes [289].

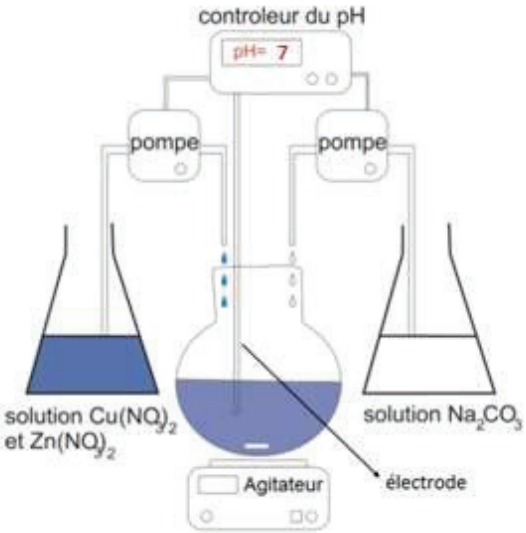


Figure 110 : Montage de co-précipitation des hydroxydes de cuivre et de zinc à pH contrôlé

b. Méthode à partir de précurseurs polymériques (Pechini)

Cette méthode de préparation a été décrite en 1966 par M. P. Pechini [286]. L'objectif de cette méthode de synthèse est d'obtenir des matériaux contenant différents oxydes distribués de façon homogène dans le matériau. L'acide citrique, Figure 111, un triacide hydroxylé, forme des chélates avec les ions métalliques tels que le cuivre, le zinc, ou l'aluminium. En chauffant une solution d'acide citrique et d'ions métalliques en présence de polyols, comme l'éthylène glycol, des gels sont obtenus par polyestérification des chélates. Ce phénomène lie les ions métalliques par des chaînes polymériques et aboutit à une distribution homogène des ions métalliques (Figure 112) [290-292]. Cette polyestérification aboutit à la formation d'une résine solide (Figure 113). Finalement, la calcination de la résine, permettant d'éliminer les constituants organiques, conduit à la composition désirée du catalyseur, à base d'oxydes mixtes de différents éléments.

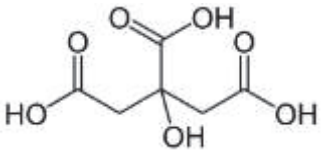


Figure 111 : Acide citrique

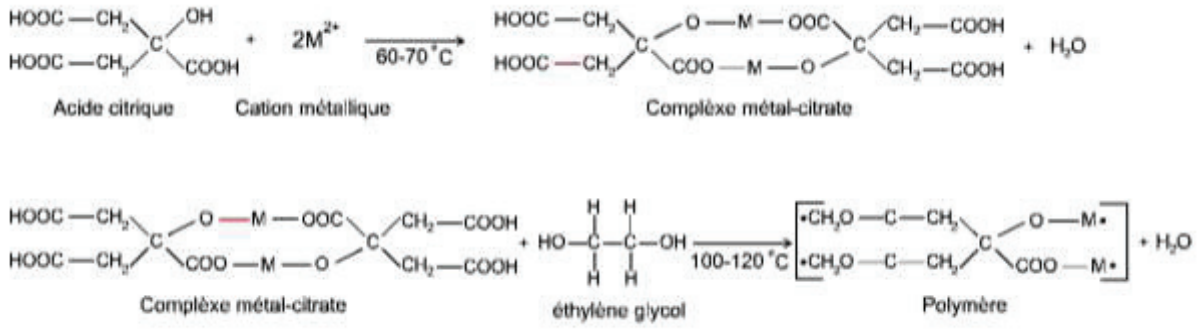


Figure 112 : Principe de la méthode Pechini

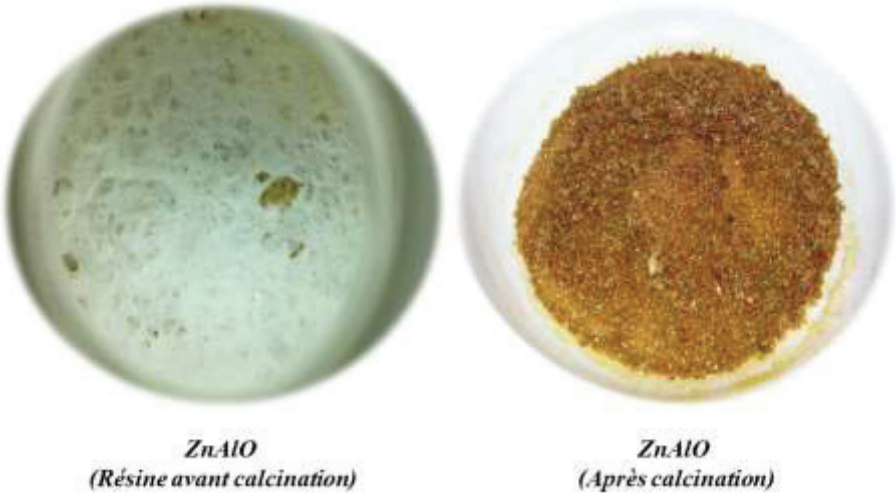


Figure 113 : Résine obtenu après séchage du gel préparé par la méthode Pechini : avant et après première calcination à 250°C

Etapes de préparation : Description détaillée

Chauffage sous agitation de la solution aqueuse d'acide citrique contenant les précurseurs métalliques (nitrates Cu, Zn, Al) à 70°C pendant 1h à pression atmosphérique, puis addition de l'éthylène glycol. La synthèse se fait dans le ballon d'un évaporateur rotatif, avec une rotation de 110 tr/min en suivant le gradient de température suivant, après addition de l'éthylène glycol :

70°C pendant 30 minutes (P atmosphérique)
90°C pendant 30 minutes (P atmosphérique)
100°C pendant 30 minutes (P atmosphérique)
110°C pendant 30 minutes (P atmosphérique)
On augmente finalement la température à 120°C et on applique le vide contrôlé (jusqu'à 100 mbar) jusqu'au séchage complet de la résine (le vide est appliqué lentement pour éviter la remontée du gel dans l'évaporateur rotatif)

Durant l'étape de chauffage à 110°C et à P atmosphérique, la décomposition des nitrates se réalise (formation de vapeur nitreuse marron).

La calcination de la résine se fait en deux étapes : une pré-calcination à 250°C pendant 1 heure sous air dans un four à moufle, et la deuxième à 500°C pendant 1 heure (gradient de température de 2°C/min). Ceci permet d'éliminer totalement les constituants organiques et conduit à la composition souhaitée des oxydes.

c. Imprégnation à humidité naissante du Cuivre (incipient wetness impregnation)

L'imprégnation à humidité naissante consiste à mettre en contact un solide avec un liquide contenant les ions métalliques que l'on souhaite disperser à la surface d'un support. Le volume de la solution est déterminé expérimentalement et correspond au volume nécessaire pour mouiller le support et qu'il prenne l'aspect d'une pâte fluide en fin d'imprégnation. L'imprégnation se fait dans l'évaporateur rotatif de la façon suivante: le support du catalyseur (ZnAlO), placé dans le ballon, est séché à l'évaporateur rotatif sous vide à 80°C pendant 2 heures. Ensuite, il est refroidi à la température ambiante tout en le maintenant sous vide. La solution de nitrate du cuivre (précurseur métallique) est alors mise en contact du support par

aspiration, puis le support imprégné reste sous agitation à pression atmosphérique pendant 4 heures. Le solide est ensuite séché sous vide à 80°C. Finalement, le catalyseur sera calciné dans le four à moufle sous air à 350°C pendant 1 heure (rampe 2°C/min.).

II.2. Techniques de caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

Afin de comprendre le fonctionnement de nos catalyseurs, plusieurs techniques de caractérisations physico-chimiques ont été utilisées dans le but d'obtenir des informations sur la structure, la texture, la composition et les états chimiques des éléments des catalyseurs.

II.2.1. Isotherme d'adsorption d'azote et surface spécifique (BET)

La méthode d'analyse BET permet de déterminer la surface spécifique. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un appareil ASAP 2020 Micrometrics au sein de l'IRCELYON. Une désorption préalable de l'échantillon est réalisée à 250°C et sous vide (< 10^{-3} Pa) pendant 2 h.

Cette technique se base sur un phénomène physique par adsorption d'un gaz sur la surface du solide et en calculant la quantité de gaz adsorbé correspondant à une monocouche à la surface (Surface spécifique = la surface totale par unité de masse accessible aux molécules du gaz). Les données sont traitées selon l'équation d'adsorption isotherme de Brunauer, Emmett et Teller (BET)[293]:

$$\frac{P}{V.(P°-P)} = \left(\frac{C-1}{Vm.C}\right).\frac{P}{P°} + \frac{1}{Vm.C} \qquad (1)$$

Où :
- *P : pression d'adsorption*
- *C : constante*
- *P°: pression de saturation*
- *V : volume de gaz adsorbé*
- *V_m : volume équivalent à une monocouche de gaz adsorbée à la surface du solide*

Les déterminations du coefficient directeur ainsi que de l'ordonnée à l'origine grâce au tracé de $\frac{P}{V.(P°-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P°}$ permettent d'accéder à la valeur de V_m. La surface totale du solide (S) est alors déduite en utilisant l'équation (5) dans le cas de l'azote.

$$S_{BET} = 4{,}35 \,.\, V_m \,.\, (m^2) \qquad (2)$$

Cette surface rapportée à la masse du solide dégazé utilisée lors de l'analyse est appelée surface spécifique (S_{BET}). Elle est exprimée en $m^2.g^{-1}$.

II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique usuelle, qui permet l'identification de la nature des phases minérales et la taille des différents cristallites présents au sein des échantillons étudiés [294-295].

Les analyses ont été réalisées par le service scientifique de diffraction des rayons X au sein de notre institut (IRCELYON) à l'aide d'un diffractomètre Bruker Advance D8A25. Le faisceau de rayons X, monochromatiques et parallèles, est généré par une anticathode en cuivre (λ = 1.54184 Å). Les échantillons ont été analysés de 4 à 80 degrés (2θ) avec un pas d'enregistrement de 0.02 degré et un intervalle d'une demi seconde, sous tension de 50kV et une intensité de 35mA. Les diffractogrammes sont enregistrés, sans traitement, à température ambiante et pression atmosphérique.

Cette analyse consiste à envoyer un faisceau de rayons X (avec une longueur d'onde λ connue) selon un angle θ sur l'échantillon à analyser. Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle 2θ si la loi de Bragg est satisfaite. La loi de Bragg est donnée par l'équation suivante :

$$n.\lambda = 2d \,.\, \sin\theta \quad (3)$$

Où :

- n = Ordre de réflexion
- λ = Longueur d'onde de la lumière incidente (Å)
- d = Distance inter-réticulaire (la distance entre deux plans cristallographiques)
- θ = Demi-angle de diffraction (degré)

II.2.3. Analyse élémentaire par ICP-OES

La technique analytique ICP, abréviation de l'anglais « *Inductively Coupled Plasma* » peut mesurer quantitativement la teneur en éléments d'un matériau, dans une fourchette allant du ppb (partie par billion) au % poids.

Les analyses élémentaires de nos catalyseurs ont été réalisées par le service d'analyse élémentaire de notre institut (IRCELYON) avec un appareil spectrophotomètre ACTIVA de marque Horiba JOBIN YVON.

Cette technique nécessite que l'échantillon soit solubilisé, le solvant principal étant l'eau. La mise en solution des échantillons solides se fait au moyen d'acides forts. La solution est transformée en aérosol fin et envoyée dans le nébuliseur où les ions à analyser subissent une excitation thermique. La lumière émise, à des longueurs d'onde caractéristiques, propre à un élément déterminé, permet l'identification et la quantification de cet élément. Cette excitation est réalisée à l'aide d'un plasma d'Argon maintenu par un champ magnétique inductif à haute fréquence, dont la température avoisine les 9000°C. Le détecteur est un système optique avec un spectromètre, abréviation OES : spectrométrie d'émission optique.

Le calcul des résultats sera issu d'une courbe de calibration effectuée avec des solutions étalons synthétiques reconstituant au mieux le milieu de l'échantillon.

II.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique de mesure de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps, dans une atmosphère contrôlée. Son utilisation permet de caractériser la stabilité thermique d'un échantillon et de déterminer les températures auxquelles ont lieu différents phénomènes thermiques.

Les analyses sont réalisées avec un équipement TGA/DSC1 STAR^{e} SYSTEM de la marque METTLER TOLEDO, équipé d'une microbalance de précision (0,5 µg) et d'un four supportant jusqu'à 1000°C. L'analyse thermique des catalyseurs a été réalisée jusqu'à 500°C ou 800°C sous air, avec une montée en température de 2°C/min.

II.2.5. Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet d'obtenir la composition chimique et l'environnement chimique des éléments à la surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm (selon élément). Tous les éléments peuvent être analysés sauf l'hydrogène et l'Hélium qui ne sont pas détectables. L'environnement chimique des éléments et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données.

Le principe de cette technique est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'impact d'un faisceau de photons X d'énergie hγ, ce qui rend cette technique d'analyse non destructive. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques (E_c). La relation $E_l = h\nu - E_c$ permet de déterminer l'énergie de liaison E_l des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent.

Après l'ionisation par émission photoélectronique, un électron de couche extérieure peut remplir la place vacante créée et l'énergie libérée peut entraîner l'émission d'un électron Auger. Le paramètre Auger est calculé par l'addition de l'énergie cinétique (émission Auger) et l'énergie de liaison d'un niveau d'énergie, et en utilisant un diagramme de référence du paramètre Auger, où l'énergie de liaison et l'énergie cinétique forment l'abscisse et l'ordonnée de ce diagramme qui est spécifique pour chaque élément. Le diagramme de référence du paramètre Auger du Cu pour déterminer les différents degrés d'oxydation de Cu est celui du Jhon F. Moulder *et al.* [296]. La figure 114 montre le diagramme du paramètre Auger du cuivre, où les zones de chaque état d'oxydation sont distinguées.

Les analyses sont réalisées avec le spectromètre AXIS ULTRA ^{DLD} KRATOS ANALYTICAL sous les conditions expérimentales suivantes :

<u>Conditions expérimentales</u> :
Source *: Al monochromatique (1486.6 eV) 150W*
Lens mode *: Hybrid*
Mode *: Slot (300 x 700µm)*
Pass energy *: 160 eV (spectre géné); 20 eV (régions)*
Dwell time *: 100ms (scan géné); 200ms (régions)*
Step size *: 1ev (scan géné) ; 0.1 eV (régions <50eV) ; 0.2 eV (régions > = 50eV).*
Neutralizer *: on*
Les niveaux d'énergie étudiés ont été les suivants *: Régions : C1s, O1s, Al2p, Zn2p, Cu2p, Zn LMM, Cu LMM*

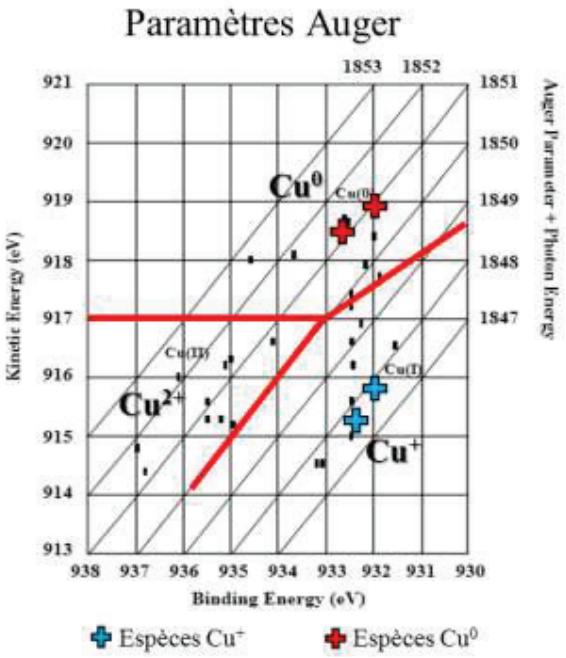


Figure 114 : Diagramme du paramètre Auger qui montre les zones des différentes espèces de cuivre

II.2.6. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission (MET) permet d'obtenir des images avec une résolution supérieure à 0,1 nm, essentielle pour des études structurales à l'échelle atomique, avec l'utilisation d'accessoires analytiques appropriés. Par exemple, la spectroscopie EDS (abréviation de l'anglais : « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ») permet la réalisation d'analyses élémentaires sur des particules de la taille du nanomètre et ainsi de contrôler localement la composition chimique à l'échelle nanométrique.

Préparation de l'échantillon :

L'échantillon est mis en suspension dans l'éthanol et dispersé aux ultrasons. Une goutte de cette suspension est disposée sur une grille de cuivre recouvert d'un mince film de carbone. L'ensemble est séché sous une lampe infrarouge.

L'analyse est effectuée à l'aide du microscope TITAN *ETEM* du CLYM qui a été installé début 2013 dans le laboratoire IRCELYON. Il s'agit de la dernière génération de microscopes "ETEM", pour "Environnemental Transmission Electron Microscope", produit par FEI Company sur une base TITAN G2 80-300 kV, et adapté pour travailler sous pression de gaz (3 entrées) jusqu'à 20 mbars (au niveau de la lentille-objectif). Le microscope est par ailleurs équipé d'un spectromètre de masse et d'un *plasma cleaner*. Il dispose d'un mode STEM permettant l'imagerie atomique garantie à 0,136 nm en mode HAADF, ADF et *bright field* [297].

III. Systèmes catalytiques et techniques Analytiques

III.1. Réacteur catalytique à flux continu: dispositif et protocole

III.1.1. Description du réacteur à flux continu

Les tests catalytiques sont réalisés dans un réacteur tubulaire à lit fixe à flux continu. Le système à flux continu présenté sur la figure 115 est constitué de trois parties distinctes : 1) l'alimentation des réactifs liquides, 2) le réacteur tubulaire à lit fixe, 3) un système de condensation/analyse.

Les réactifs liquides sont introduits à l'aide d'une pompe Eldex qui assure un débit continu et stable pendant la réaction de 0.01 cc à 10mL.min^{-1}. Une source d'hydrogène est nécessaire pour réaliser notre réaction, et mettre le système sous pression au début de test. Les réactifs liquides et gazeux sont introduits par la partie inférieure du réacteur en mode ''up- flow''. Le réacteur tubulaire en Hastelloy de volume de 28 cm^3, de diamètre interne de 1,5 cm et de longueur de 40 cm est rempli comme représenté dans la figure 116. Ce réacteur est placé dans un four régulé. Un thermocouple est placé au sein du lit catalytique pour suivre et régler la température au cours de la réaction. Les connections en amont et en aval du réacteur sont faites avec des tubes en inox de 1/16'' pour limiter les volumes morts. La sortie du réacteur est liée à un condenseur à eau, lequel est relié à un collecteur d'échantillons liquides. Le schéma du test continu est présenté dans la figure 115. Une analyse en ligne des gaz est possible par GC-TCD.

L'ensemble de l'appareillage est contrôlé par un boitier de régulation construit par Serv'instrumentation.

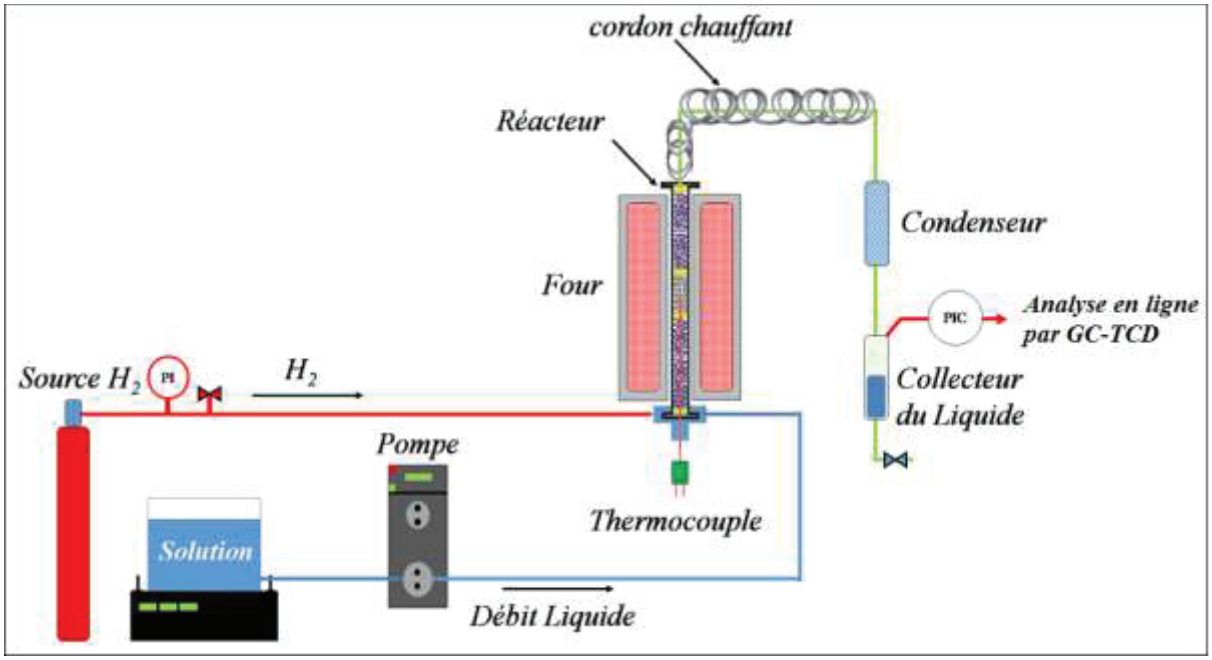


Figure 115 : Schéma du test catalytique à flux continu sous pression

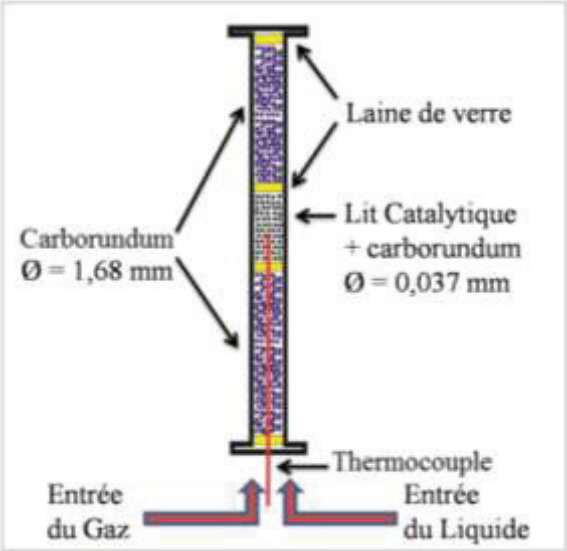


Figure 116 : Remplissage du réacteur tubulaire

III.1.2. Mode opératoire du test catalytique G/L/S sous pression à flux continu

Après le remplissage du réacteur comme décrit précédemment, il est installé au sein du four, puis l'ensemble du test est pressurisé sous hydrogène à la pression souhaitée et le test est isolé pour vérifier l'étanchéité. Puis un flux d'hydrogène est fixé, et le prétraitement du catalyseur est lancé pour assurer la réduction in-situ du catalyseur à 350°C durant 2h avec une rampe de température de 2°C/min, puis la température est ajustée à la température de la réaction. Ensuite, une solution de 1% d'acide aconitique dans l'éthanol est pompée à un débit de 0.05 mL/min. Le flux d'hydrogène et la solution de réactif rentrent par le bas du réacteur en mode ascendant, et traversant le lit catalytique maintenu à la température et pression souhaitées. En sortie du réacteur les produits de réaction traversant le condenseur à circulation d'eau à 12°C pour la récupération des produits liquides. Les produits gazeux sont analysés par GC-TCD en ligne.

III.2. Techniques analytiques : identification et quantification des produits de réaction

Les échantillons liquides collectés au cours de la réaction sont analysés par deux techniques chromatographiques : 1) la chromatographie gazeuse, couplée à la spectroscopie de masse pour identifier et quantifier les composés volatiles des échantillons liquides récupérés, et une autre GC équipée d'un détecteur TCD pour l'analyse en ligne des gaz produits durant la réaction. 2) la chromatographie liquide qui est essentiellement utilisée pour la détection et la quantification des différents acides dans la solution (composés non volatiles et non analysables par GC).

III.2.1. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC/MS

a. Méthode d'analyse

La technique d'analyse GC-MS a été utilisée afin d'identifier et quantifier les produits de réaction présents dans les échantillons liquides de la réaction. Les analyses ont été réalisées sur un appareil GC-MS Shimadzu QP2010S, l'injection des solutions se fait par un passeur d'échantillons (AOC-20i Shimadzu), en présence d'une colonne SLB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) avec l'hélium comme gaz vecteur. La méthode d'analyse a été développée pour

pouvoir bien séparer tous les composés. La détection des composés est réalisée par spectrométrie de masse.

La méthode GC-MS optimisée pour nos analyses est la suivante :

L'injection en mode split est utilisée avec un débit de purge de 3,0 mL/min et une température d'injection de 250°C. Le four fonctionne en utilisant la programmation de température suivante: 50°C pendant 2 minutes puis montée de 3°C/min pour arriver à 100°C, enfin, montée rapide de 20°C/min jusqu'à 320°C, puis pallier de 5 minutes à cette température.

Concernant la partie MS, la source d'ionisation est de type EI (electronic impact) et le détecteur est de type simple quadrupôle. La source d'ionisation a une température de 200°C, l'interface est à 250°C. L'acquisition est faite entre 2,25 et 34 minutes pour des masses de 35 m/z à 400 m/z. On coupe l'acquisition avant 2,25 minutes afin d'éviter la saturation du détecteur par la pic du solvant (l'EtOH) qui diminue sa sensibilité. La figure 117 présente un chromatogramme type d'un échantillon des produits liquides de la réaction.

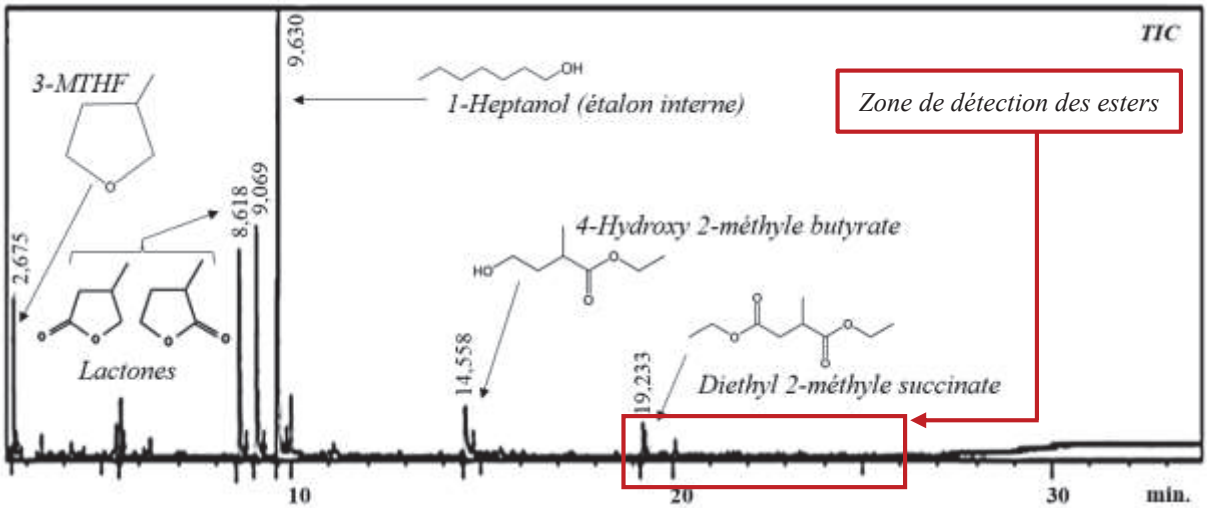


Figure 117 : Chromatogramme type des produits réactionnels

A la sortie du système, l'évacuation des gaz est liée à une GC-TCD en ligne pour l'analyse. Ces analyses ont été réalisées au moyen d'un chromatographe Shimadzu GC-2010plus, l'injection se fait par une vanne automatique d'injection, en présence d'une colonne carboPLOT P7 de la marque Agilent (27,5 m x 0,53 mm x 0,25 µm) avec l'hélium comme gaz vecteur/référence. La méthode d'analyse a été adaptée pour séparer les différentes molécules de gaz attendues pendant la réaction. La détection des composés analysés est réalisée par un détecteur TCD. Les composés détectés sont CO, CH_4, et CO_2.

b. Méthode de quantification

Les composés analysés par GC-MS sont quantifiés par étalonnage interne. Cette technique rend possible la quantification des composés d'intérêt par rapport aux quantités d'étalons ajoutées à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{Ai}{Ae} = K \cdot \frac{Cmi}{Cme} \quad (4)$$

Avec :

- *A_i : aire du composé à une concentration massique à déterminer*
- *A_e : aire de l'étalon à une concentration massique connue (C_{me})*
- *C_{mi} : concentration massique du composé ($g.L^{-1}$)*
- *C_{me} : concentration massique de l'étalon ($g.L^{-1}$)*
- *$K = \frac{Ki}{Ke}$: coefficient de réponse relatif au composé i par rapport à l'étalon (coefficient de réponse absolu du composé i/coefficient de réponse absolu de l'étalon e)*

On utilise des solutions de référence où la quantité du produit à analyser et de l'étalon interne sont connues pour déterminer le coefficient de réponse relatif K (k_i/k_e) du composé i par rapport à l'étalon. On utilise ensuite ce coefficient pour calculer la concentration du produit recherché dans les échantillons :

$$C_{mi} = \frac{Ai}{Ae} \cdot \frac{Cme}{K} \qquad (5)$$

L'étalon interne choisi est le 1-heptanol.

De même, le rendement et la sélectivité des composés se calculent de la manière suivante :

$$\text{Rendement (mol\%)} = \frac{n_{\text{Composé i}}}{n_{\text{AAi}}} \times 100 \qquad (6)$$

$$\text{Sélectivité (mol\%)} = \frac{Rendement}{Conversion} \times 100 \qquad (7)$$

Avec :

- $n_{\text{Composé i}}$: nombre de moles d'un produit i
- n_{AAi} : nombre de moles initiales de l'acide aconitique

* La conversion est calculée à l'aide d'analyse sur HPLC.

c. Les composés étalonnés par GC/MS

La majorité des produits de réaction est analysée par GC/MS, notamment, le 3-MTHF, le 2-MTHF, la γ-valerolactone, l'itaconate de diéthyle et le 2-méthyl succinate de diéthyle.

III.2.2. Analyse par Chromatographie Liquide (HPLC)

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un équipement HPLC Dionex (ICS-3000 Thermo Scientific), équipé d'une vanne d'injection automatique. La phase mobile, est une solution d'acide sulfurique de concentration 5.10^{-3}M dans l'eau ultra-pure (débit de 0,6 mL/min). La séparation se fait au moyen d'une colonne chromatographique (ICE-Coregel 107H) maintenue à 40°C. La détection se fait par un détecteur à indice de réfraction (RID Shodex RI-101).

La colonne utilisée peut supporter des échantillons avec un taux maximum de 10% de solvant organique, alors une dilution avec de l'eau (x10) est effectuée pour tous les échantillons avant analyse. La figure 118 présente un exemple d'un chromatogramme d'une solution après réaction (1) et celui de l'analyse d'un test à blanc (2).

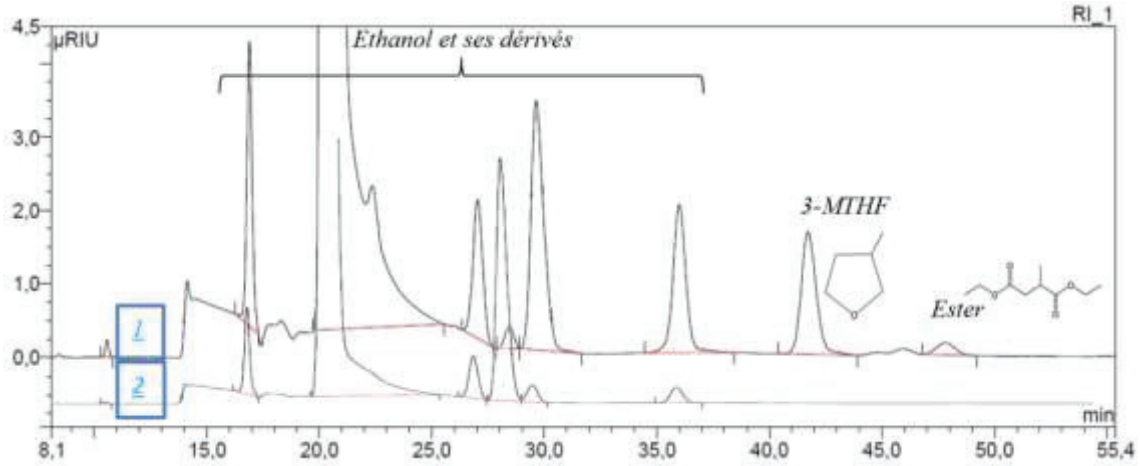


Figure 118 : Analyse HPLC-RID : 1) solution après réaction de l'AA et 2) analyse manip Blanc sans AA

La quantification passe par la détermination des coefficients de réponse absolus spécifiques de chaque composé selon l'équation suivante.

$$A = K \,.\, C_m \qquad (8)$$

Avec :

- *A : aire du composé à une concentration massique donnée*
- *K : coefficient de réponse absolu du composé*
- *C_m : concentration du composé ($g.L^{-1}$)*

De même, le taux de conversion de l'acide est calculé par l'équation suivante :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{Cmi - Cmt}{Cmi} \times 100 \qquad (9)$$

Avec :

- *C_{mi} : concentration initiale en acide aconitique*
- *C_{mt} : concentration en acide aconitique à un temps t de la réaction*

L'analyse HPLC est utilisée principalement pour la quantification des acides carboxyliques dans les échantillons, notamment l'acide aconitique et itaconique (figure 119), qui ne peuvent pas être analysés par GC.

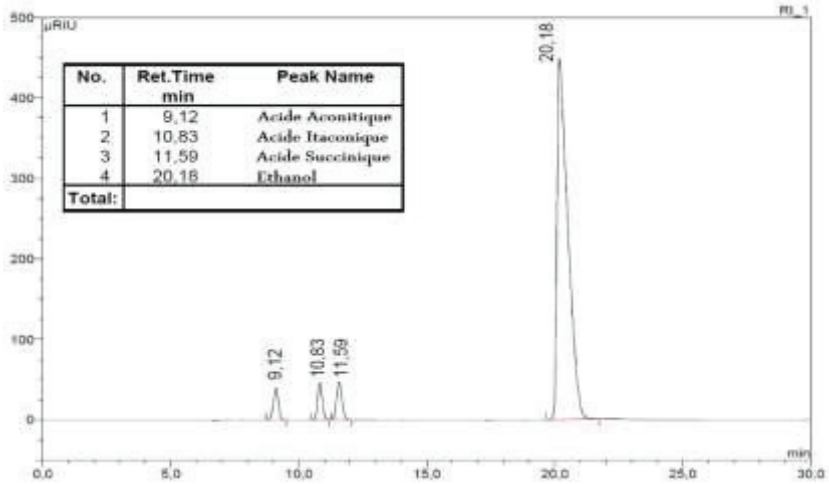


Figure 119 : Analyse des acides Aconitique, Itaconique et Succinique par chromatographie liquide

B. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS

Dans cette partie on exploite les caractéristiques des séries des catalyseurs préparés, par la méthode de co-précipitation, et surtout ceux préparés par la méthode Pechini. Les séries des catalyseurs sont les suivantes :

1) Catalyseurs Cu-Zn-Al avec le rapport molaire Zn/Al fixe et différentes teneurs en Cu.

2) Catalyseurs Cu-Zn-Al avec une teneur fixe en Cu (20%) et un rapport molaire Zn/Al variable.

3) Catalyseurs Cu-M-Al avec un métal associé à l'aluminium autre que le zinc et une teneur de 20% en Cu.

Ces trois séries de catalyseurs sont préparées par la méthode Pechini.

4) La quatrième série est constituée de divers catalyseurs au Cu (commercial, co-précipitation, sans zinc et Cu sur silice).

I. Analyses élémentaires et propriétés texturales des catalyseurs synthétisés

L'analyse élémentaire est essentielle pour vérifier la synthèse de nos catalyseurs et valider les quantités des précurseurs métalliques utilisées. Les résultats de l'analyse élémentaire par ICP de différentes séries de catalyseurs sont présentés dans le tableau 30, où on remarque une bonne cohérence des pourcentages réels et ceux calculés. L'analyse des solutions réactionnelles était importante également afin de détecter une éventuelle dissolution du catalyseur dans la solution durant la réaction, ce qui n'est pas le cas, on détecte moins de 3ppm pour chaque élément durant toute la réaction. Cette analyse est réalisée sur la somme de tous les échantillons collectés durant un test, avec le catalyseur le plus performant, CuZnAlO (Zn/Al=0,15-20%Cu) à 250°C et 40 bar d'H_2. A cette fin, la solution est évaporée à sec puis reprise par une solution acide pour l'analyse. Cela prouve que ce système catalytique est stable au cours du temps réactionnel sous haute température et pression.

Tableau 30 : Analyse élémentaire des catalyseurs et de la solution récupérée après réaction catalytique

Série	Echantillons références	R=Zn/Al (mol/mol)	Cu % poids	Zn % poids	Al % poids
1	ZnAlO	0,15	--	13,4	34
	CuZnAlO (7%Cu)	0,15	7,2	12,1	30,1
	CuZnAlO (13%Cu)	0,15	13,4	11,4	28,7
	CuZnAlO (20%Cu)	0,15	19,8	10,7	27,3
2	ZnAlO	0,07	--	6,7	37,8
	CuZnAlO (20%Cu)	0,07	19,2	5	28,7
	CuZnAlO (20%Cu)	0,3	18	16,2	22,2
	CuZnAlO (20%Cu)	0,5	19,1	23	17,8
3	*CuSnAlO* (20%Cu)	0,5	19,4	*(Sn)* 27,5	12,5
	CuFeAlO (20%Cu)	0,5	18,7	*(Fe)* 20,1	18,3
4	CuAlO	--	29,4	--	25,7
	Cu/SiO_2	--	19,9	--	--
	CuZnO co-précipitation	--	52,6	26,6	--
	CuZnO Pechini	--	13,2	64	--
	Analyse solution après réaction catalytique (Zn/Al=0,15-20%Cu)	--	<3ppm	<3ppm	<3ppm

* nomenclature : oxyde CuZnAlO, % Cu en poids par rapport au support (ZnAlO ou autre), R=rapport molaire M/Al

La surface spécifique des différentes séries de catalyseurs préparés a été mesurée. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 31. On remarque que le catalyseur commercial CuZn a la plus petite surface (S= 2 m²/g), en particulier par rapport à l'oxyde CuZnO de même rapport Zn/Al préparé par la méthode de co-précipitation (S= 43 m²/g). Concernant les catalyseurs CuZnAlO préparés par la méthode Pechini, on remarque que l'imprégnation du cuivre diminue la surface du catalyseur (série 1). L'oxyde ZnAlO, de surface égale à 187 m²/g subit une diminution de surface à 115 m²/g et 88 m²/g après imprégnation de 13% et 20% de Cu respectivement. De même l'augmentation du rapport molaire Zn/Al, pour une teneur constante en cuivre (20%), diminue la surface des catalyseurs (série 2): la S_{BET} diminue de 127 à 34 m²/g quand le rapport Zn/Al augmente de 0,07 à 0,5.

Tableau 31 : S_{BET} des différents catalyseurs

Série	Oxydes mixtes	R=M/Al (mol/mol)	Cu %	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
1	ZnAlO	0,15	---	187
	CuZnAlO	0,15	13%	115
	CuZnAlO	0,15	20%	88
2	CuZnAlO	0,07	20%	127
	CuZnAlO	0,15	20%	88
	CuZnAlO	0,3	20%	71
	CuZnAlO	0,5	20%	34
3	CuSnAlO	0,5	20%	154
	CuFeAlO	0,5	20%	108
4	CuZnO commercial	--	70%	2
	CuZnO Co-précipitation	--	66%	43
	CuAlO	--	30%	90
	CuO/SiO2	--	20%	17

* nomenclature : oxyde CuZnAlO, % Cu en poids par rapport au support (ZnAlO ou autre), R=rapport molaire M/Al

Par ailleurs, la substitution du zinc par de l'étain ou du fer, pour un même rapport molaire M/Al de 0,5, résulte en une forte augmentation de la surface BET, de 34 m²/g à 154 et 108 m²/g respectivement.

II. Analyses Thermogravimétriques (ATG)

La figure 120 représente l'analyse thermique sous air d'un catalyseur ZnAlO non calciné (Zn/Al=0,15) jusqu'à 500°C. Sur cette courbe, on distingue 3 zones: la zone (1) représente la déshydratation de l'échantillon entre 50 et 110°C, la zone (2) représente le début de décomposition de la phase organique du catalyseur, cette décomposition cause une diminution de presque 90% de la masse de l'échantillon jusqu'à une température voisine de 480°C. Au-delà de 480°C, commence la zone trois, où on remarque une stabilisation de la masse du catalyseur pendant le pallier de 2 heures à 500°C. Ceci est en accord avec les résultats rapportés par d'autres chercheurs [298-299], qui n'observent pas de perte de masse au-delà de 500°C. Donc, la température de calcination à 500°C paraît suffisante pour l'élimination totale de la phase organique, ce qui permet de limiter la température de calcination à 500°C afin de maintenir la plus grande surface possible pour les catalyseurs, en évitant la cristallisation poussée des éléments de la matrice ZnAlO.

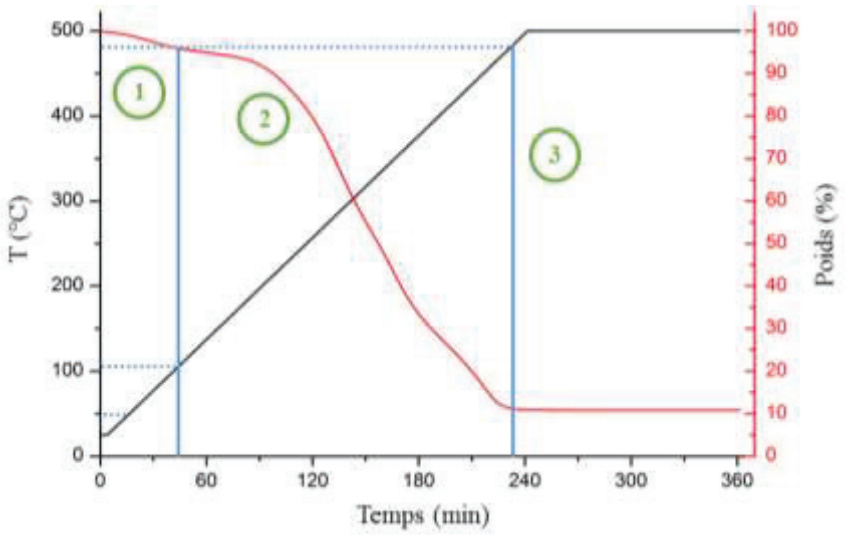


Figure 120 : Analyse ATG du catalyseur ZnAlO (Zn/Al=0,15)

III. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des catalyseurs CuZn commerciaux et synthétisés par co-précipitation sont présentés dans les figures 121 et 122 respectivement. La figure 120 confirme que le catalyseur CuZn commercial est un alliage de cuivre et de zinc, les pics de diffraction de l'oxyde simple ZnO sont cependant détectés. Les oxydes de cuivre (CuO) et de zinc (ZnO) sont clairement identifiés sur les catalyseurs préparés par co-précipitation, la figure 121 montre que ces phases CuO et ZnO sont relativement bien cristallisées.

Dans la figure 123 qui montre l'influence de teneurs croissantes en Cu sur CuZnAl avec Zn/Al=0,15, on remarque que les pics caractéristiques de l'oxyde de cuivre CuO augmentent avec l'augmentation du % en cuivre du catalyseur, CuO est la seule phase cristallisée. La phase amorphe obtenue du support ZnAlO peut signifier qu'il n'y a pas eu une ségrégation importante des éléments Zn et Al lors de la préparation par la méthode Pechini, ce qui ne conduit pas à la cristallisation des oxydes simples ZnO et Al_2O_3.

L'imprégnation du Cu à des teneurs croissantes, suivie de sa réduction à 350°C, ne semble pas modifier la nature de l'oxyde mixte amorphe ZnAlO obtenu par la méthode Pechini.

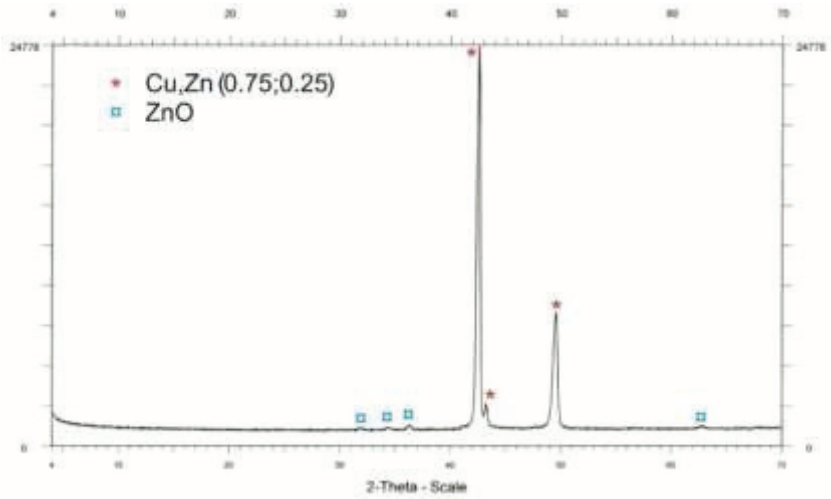


Figure 121 : Diffractogramme du catalyseur CuZn commercial

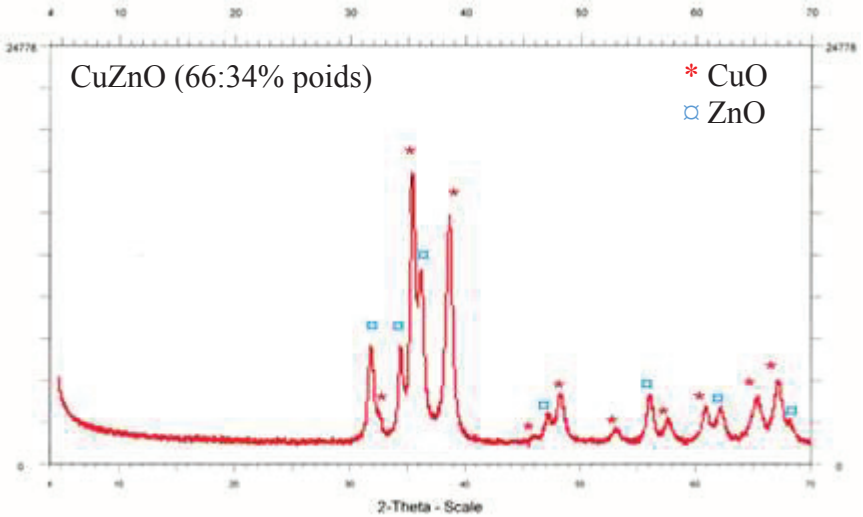


Figure 122 : Diffractogramme de catalyseur CuZnO préparé par co-précipitation (calcination à 400°C/6h)

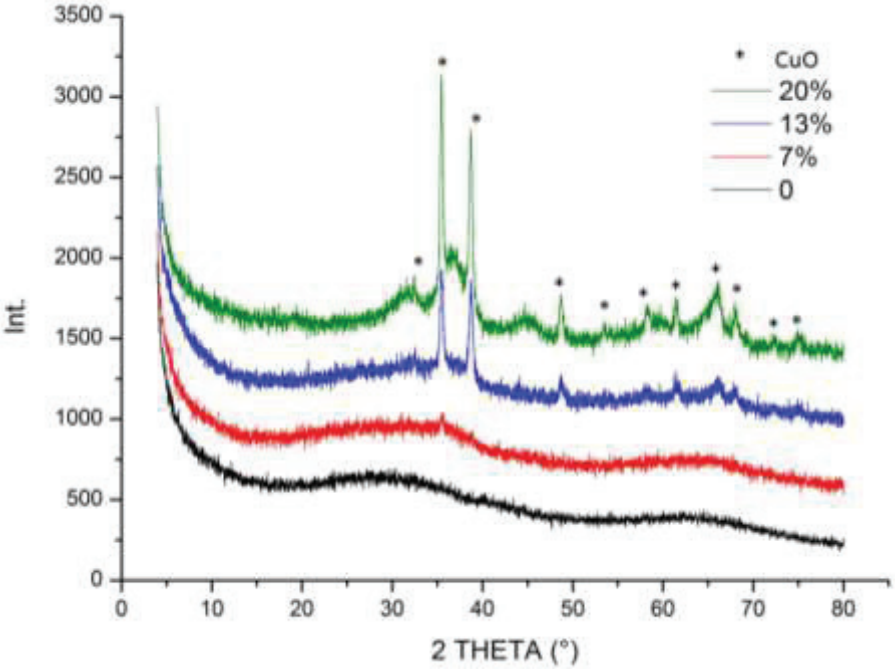


Figure 123 : Diffractogramme des catalyseurs CuZnAlO (Zn/Al = 0,15 préparés par la méthode Pechini et calciné à 500°C, suivi de l'imprégnation de Cu et réduction à 350°C/1h) Influence de la teneur en Cu

De façon identique, les oxydes mixtes ZnAlO obtenus par méthode Pechini, de différents rapports molaires Zn/Al, sont tous amorphes avant imprégnation de Cu. Après imprégnation du Cu (20%), seules les raies de diffraction du CuO sont observables.

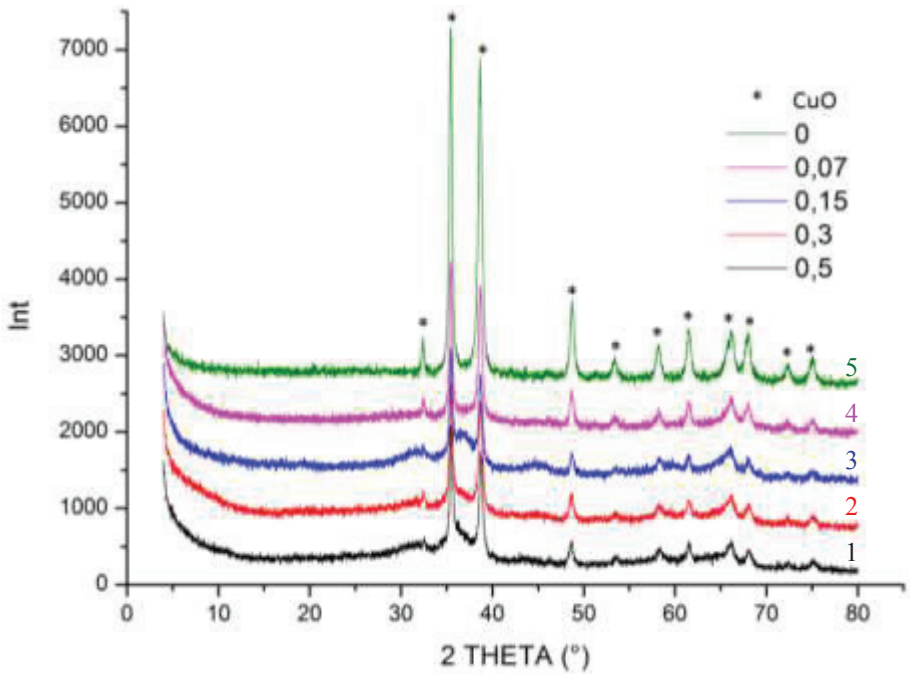


Figure 124 : Diffractogramme des catalyseurs CuZnAlO (20% Cu) de différents rapports Zn/Al (1: Zn/Al=0,5 - 2: Zn/Al=0,3 - 3: Zn/Al=0,15 - 4: Zn/Al=0,07 - 5 : Zn/Al=0, Cu/Al)

La calcination des catalyseurs préparés par la méthode Pechini à des températures au-delà de 500°C, aboutit à une meilleure cristallisation des particules CuO et à la formation des cristallites de structure spinelle de type $ZnAl_2O_4$ et $CuAl_2O_4$. La figure 125 montre la différence entre deux températures de calcination (500°C et 800°C), où à 800°C la formation des phases spinelles est bien claire.

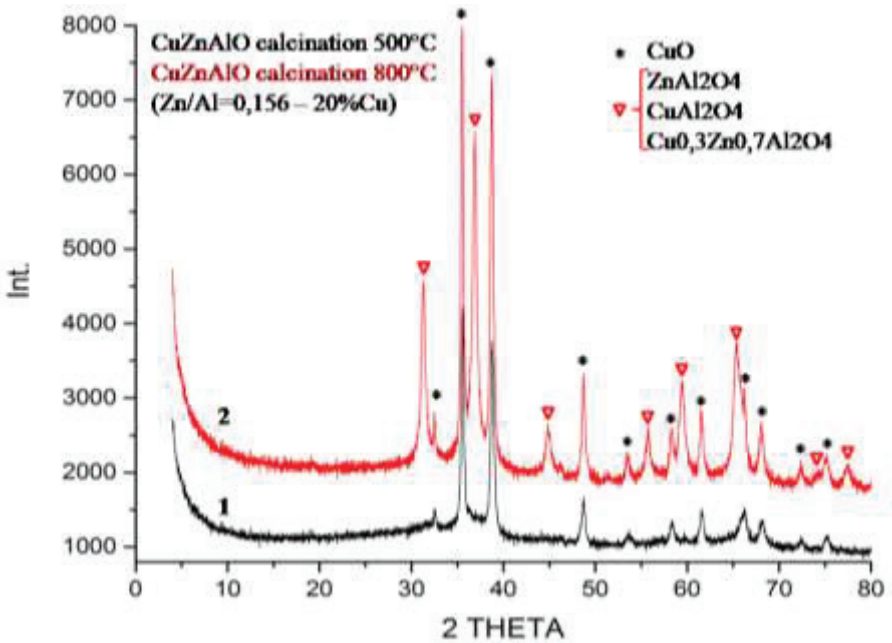


Figure 125 : Diffractogrammes du catalyseur CuZnAlO (R=0,15-20%Cu) calciné à (1) 500°C, (2) 800°C

La substitution du Zn par Sn ou Fe n'a pas changé la caractéristique amorphe du support M-AlO, et les particules CuO restent les plus détectées après imprégnation du cuivre comme montre la figure 126. Des pics caractéristiques des particules d'oxyde d'étain (SnO_2) sont cependant détectées.

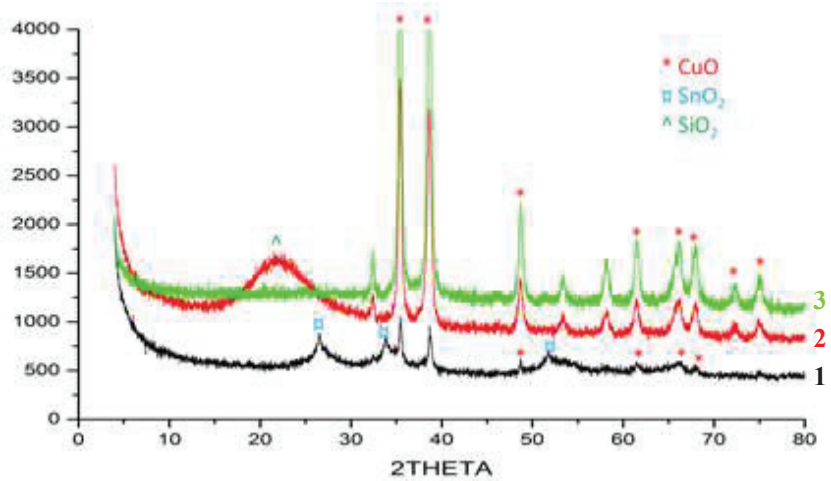


Figure 126 : Diffractogramme des catalyseurs (1) CuSnAlO, (2) CuO/SiO2 et (3) CuFeAlO

IV. Analyse par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayon X (XPS)

Les catalyseurs synthétisés sont répartis en 4 séries pour les analyses en XPS, afin d'obtenir le maximum d'informations sur les espèces présentes à la surface de ces catalyseurs. Les 4 séries sont: 1) le support ZnAlO préparé par la méthode Pechini, 2) les oxydes mixtes CuZnAlO avec différents rapports molaires Zn/Al (0,07, 0,15, 0,5), 3) les oxydes mixtes CuZnAlO avec différentes teneurs en Cu (7%, 13%, 20% en poids) et de rapport molaire Zn/Al=0,15, 4) les oxydes mixtes CuMAlO, obtenus en substituant le Zn par l'étain ou le fer.

IV.1. Analyse du support ZnAlO préparé par la méthode Pechini

L'analyse du support ZnAlO par XPS montre la stabilité de ce support, vis à vis de la réduction. Les éléments Zn et Al n'ont pas changé après réduction sous H_2 à 350°C pendant 2 heures, comme montré dans les figures 127 et 129 respectivement. La figure 128 représente l'analyse de la raie Auger du Zn avant et après réduction.

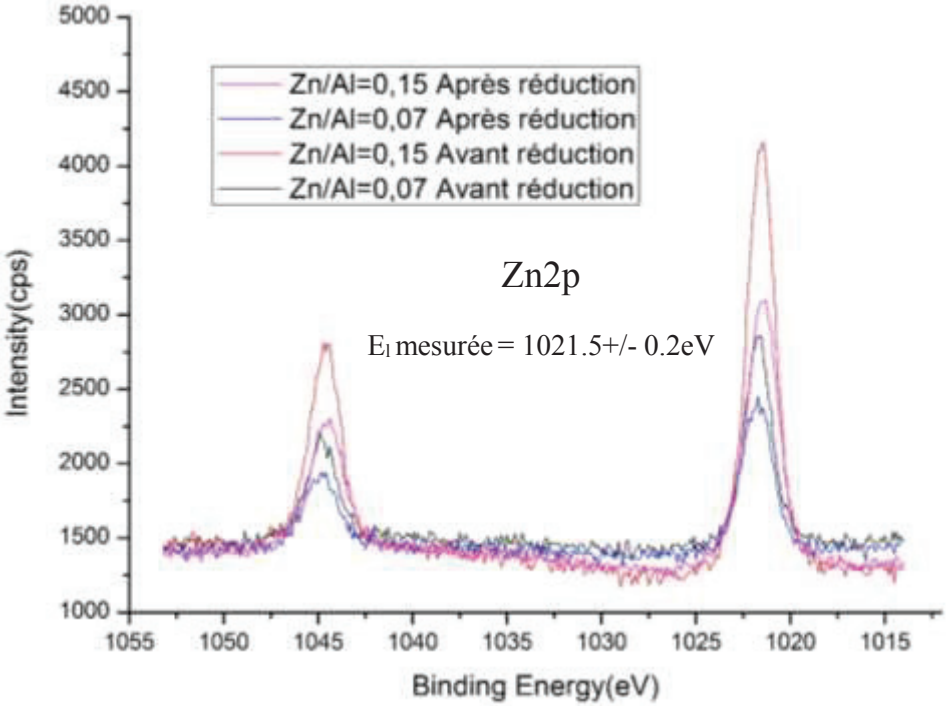


Figure 127 : Energie de liaison du Zinc avant et après la réduction du support ZnAlO

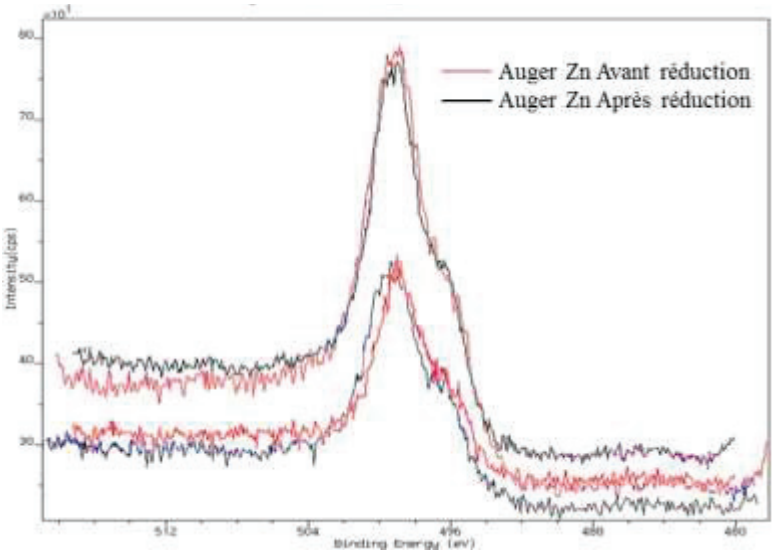


Figure 128 : Raie Auger du Zinc avant et après la réduction

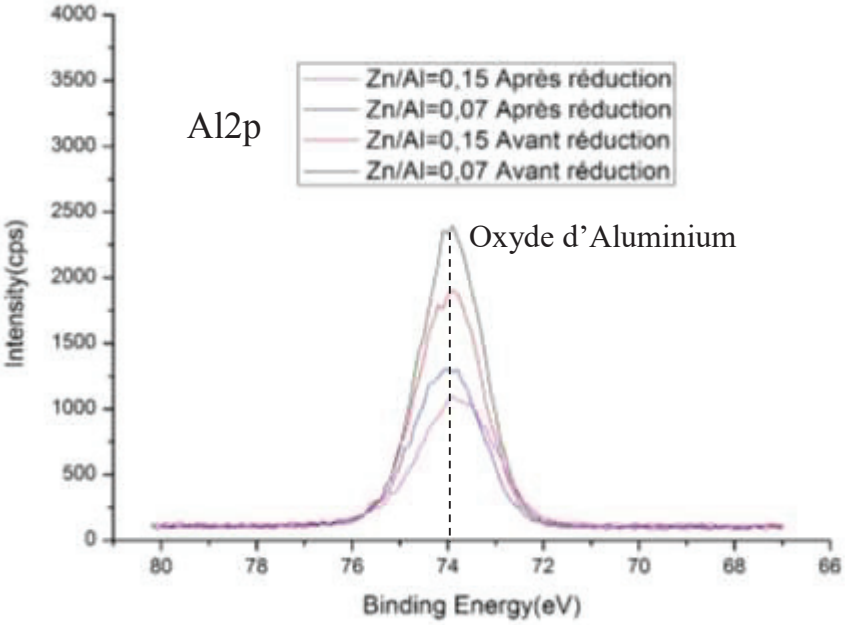


Figure 129 : Energie de liaison de l'aluminium avant et après la réduction du support ZnAlO

Les résultats obtenus après réduction sont présentés dans le tableau 32. De ces résultats on peut dire par comparaison aux références de l'énergie de liaison de l'aluminium, que la valeur mesurée correspond à de l'oxyde d'aluminium. Concernant le zinc, ses valeurs d'énergie n'ont pas trop variées après réduction à 350°C, et le calcul du paramètre Auger nous permet de déduire qu'on a de l'oxyde de zinc avec des espèces (Zn^{2+}).

Tableau 32 : Analyse XPS avant et après réduction des catalyseurs, énergie de liaison, et l'énergie cinétique du Zn et de l'Al (l'unité des valeurs est : e.v.)

Echantillon	Etat	Zn 2p3/2	ZnLMM (Ec)	Al 2p
ZnAlO (R=0,07)	Non réduit	1021,7	987,2	73,9
	Réduit	1021,7	987,3	74,0
ZnAlO (R=0,15)	Non réduit	1021,4	987,4	73,9
	Réduit	1021,4	987,5	73,8

L'analyse de l'oxygène nous montre la forme oxyde des espèces à la surface du support (figure 130), la diminution de l'intensité d'O_{1s} après réduction est attribuée à la décomposition du carbone de contamination dont les carbonates ; la figure 131 montre leurs décompositions (carbonates) après réduction à 350°C. Dans le cas du support avec le rapport molaire Zn/Al=0,15, la présence et la décomposition des carbonates est importante, ce qui est confirmé en analyse quantitative des catalyseurs par XPS montrée dans le tableau

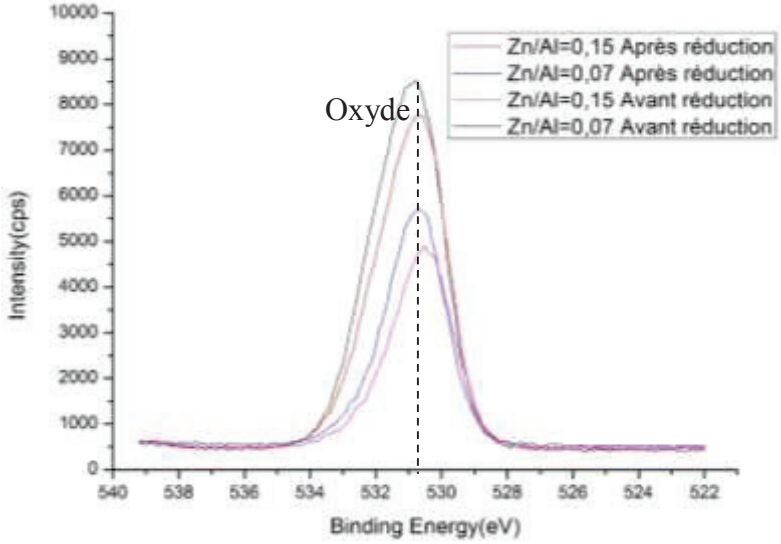


Figure 130 : Spectres O_{1s} du support ZnAlO, avant et après réduction

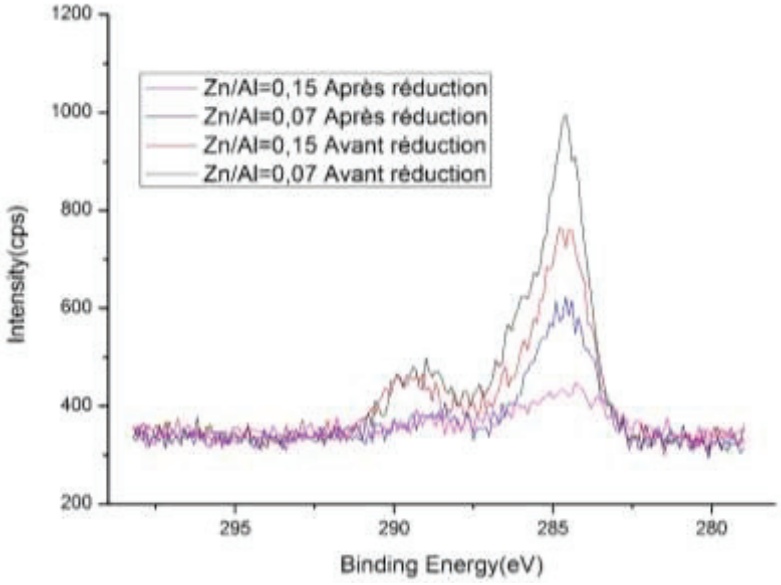


Figure 131 : Spectres C_{1s} du support ZnAlO, avant et après réduction

Tableau 33 : Analyse quantitative des éléments du support ZnAlO par XPS (% atomique)

Echantillon	Etat	Zn	Cu	O	C	Al
ZnAlO (R=0,07)	Non réduit	1.24	-	52.45	10.93	35.38
	Réduit	1.85	-	51.59	9.49	37.07
ZnAlO (R=0,15)	Non réduit	3.13	-	53.44	10.25	33.18
	Réduit	4.18	-	52.54	5.27	38.01

IV.2. Analyse des oxydes mixtes CuZnAlO de différents rapports molaires Zn/Al, avant et après réduction.

Les catalyseurs analysés sont ceux de rapports molaires Zn/Al : 0,07, 0,15 et 0,5. Par rapport à l'analyse du support seul, l'imprégnation du Cu aux supports ZnAlO n'affecte pas la nature des espèces de la surface du support (Zn et Al), avant réduction, comme montré dans les figures 132 et 133.

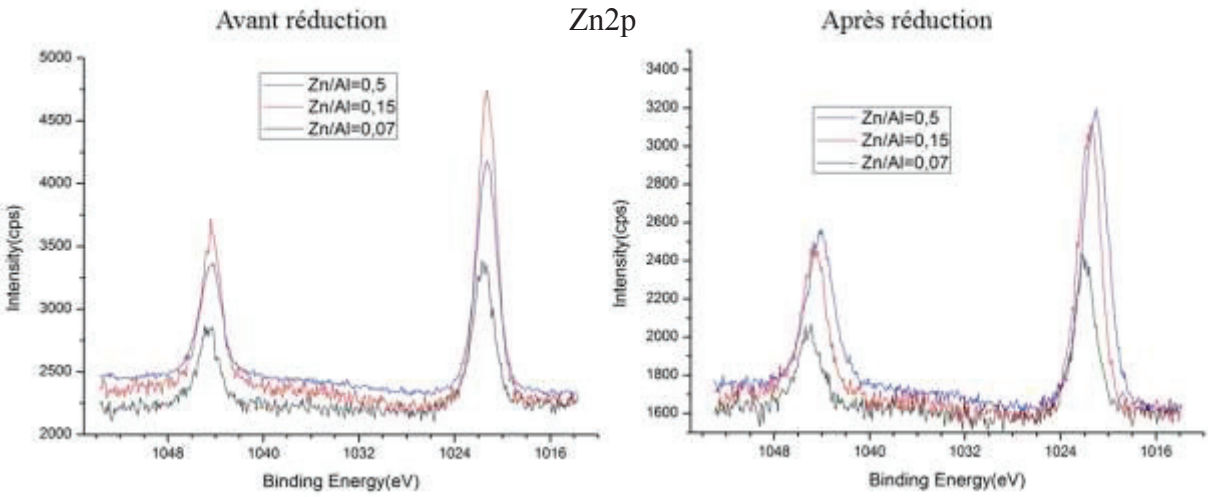


Figure 132 : Energie de liaison du Zinc avant et après la réduction des catalyseurs CuZnAlO avec différents rapport Zn/Al

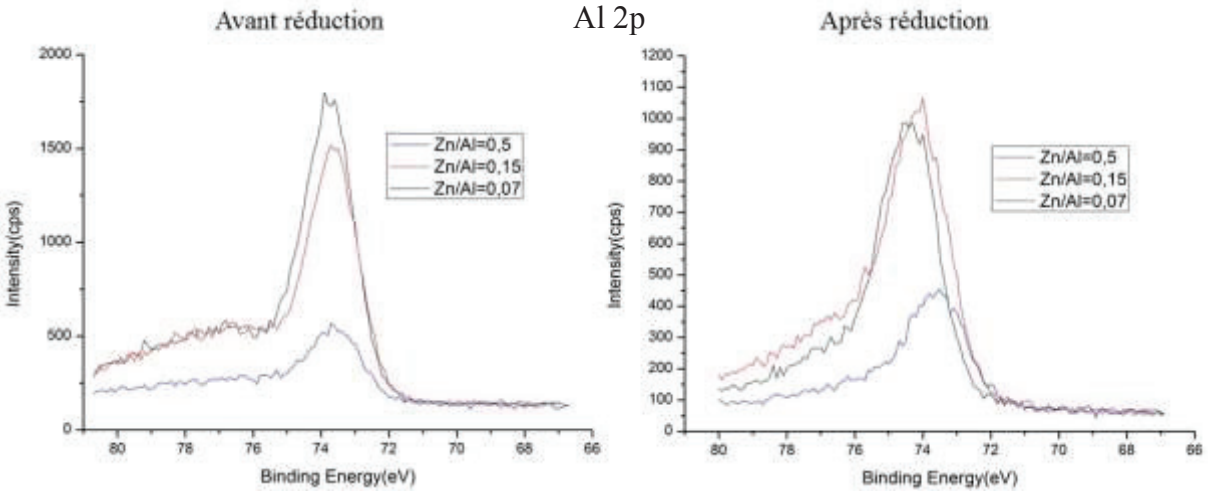


Figure 133 : Energie de liaison de l'Al avant et après la réduction des catalyseurs CuZnAlO avec différent Zn/Al

De ces résultats, on peut dire, par comparaison aux références de l'énergie de liaison de l'aluminium, que les valeurs mesurées peuvent correspondre aux valeurs d'Al_2O_3 (ref. 74,4) ou autres aluminates. Concernant le Zinc, les résultats pour l'Energie de liaison mesurée est égale à 1021.5+/- 0.2eV, et l'Energie cinétique mesurée de la raie Auger LMM = 987.6 +/- 0.5eV. La somme des deux énergies = 2009.1eV est similaire au référence du ZnO (Zn^{2+}) (2010.14eV).

Par contre, après réduction, on observe de légers shifts des photopics Al2p et Zn2p vers des valeurs d'énergies de liaison plus faibles pour les catalyseurs les plus riches en Zn, ce qui peut traduire la présence d'espèces plus réduites.

L'analyse de cuivre Cu2p des différents catalyseurs, montre, avant réduction, la présence des raies satellites qui traduit la présence des espèces Cu^{2+} quel que soit le rapport Zn/Al (figure 134). Après réduction, ces catalyseurs montrent des spectres différents suite à la diminution voire disparition des raies satellites en accord avec la réduction des espèces Cu^{2+} en Cu^{+} ou Cu0 (figure 134). A noter que les raies satellites sont encore détectées pour le rapport Zn/Al=0,15. Afin d'identifier la nature des espèces du cuivre à la surface suite à la réduction, on a enregistré l'émission de la raie Auger pour chaque catalyseur (figure 135).

D'après les calculs du paramètre Auger on a trouvé différentes espèces en accord avec l'évolution des spectres Auger suite à la réduction (figure 135). La figure 131 représente le diagramme d'Auger qui permet de déterminer l'espèce Cu majoritairement présente. Avant réduction des catalyseurs, le cuivre présente les caractéristiques de l'oxyde CuO (Cu^{2+}), ceci est indiqué par la présence des bandes satellites. L'énergie de liaison du Cu2p, l'énergie de liaison de la raie Auger du Cu (LMM) et l'absence de satellites permettent de dire que le cuivre devient Cu_2O (Cu^{+}) ou métallique en surface après réduction. La figure 135 présente les différents spectres Auger Cu avant et après réduction des oxydes de différents rapports Zn/Al.

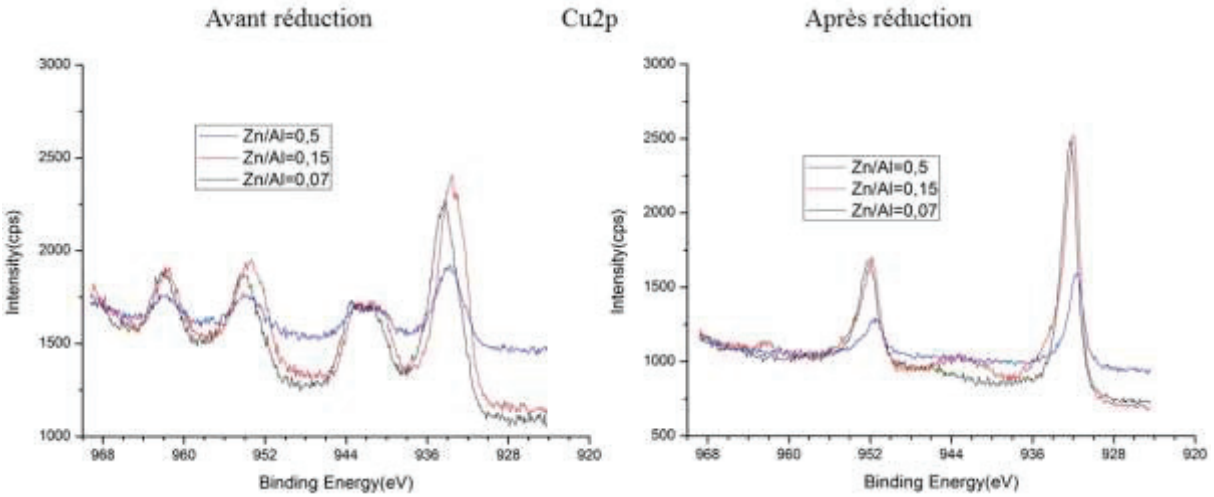


Figure 134 : Energie de liaison du Cu_2p avant et après réduction des catalyseurs CuZnAlO avec différents rapports Zn/Al

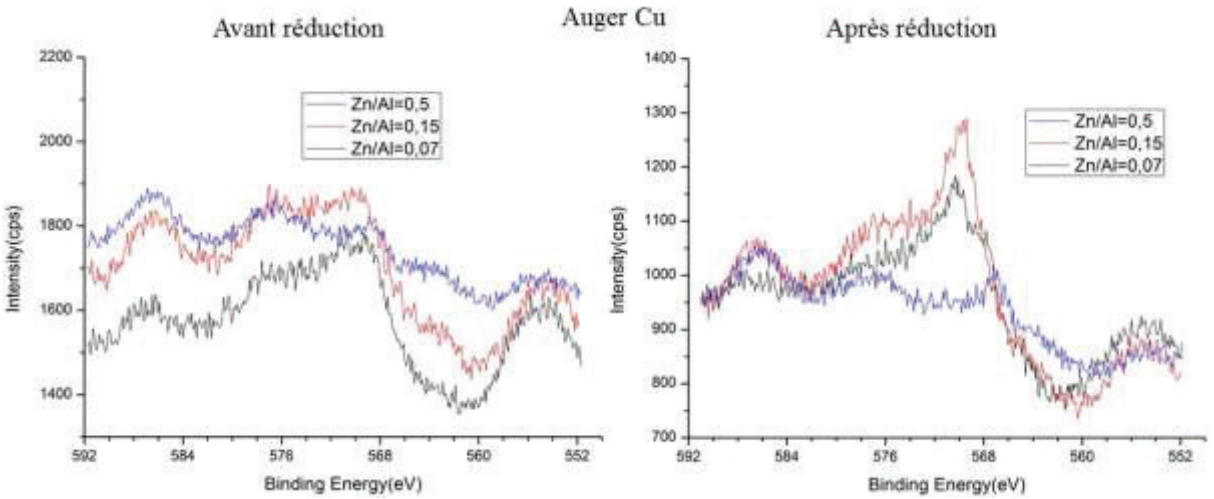


Figure 135 : Emission Auger du Cu avant et après réduction des catalyseurs CuZnAlO avec différents rapports Zn/Al

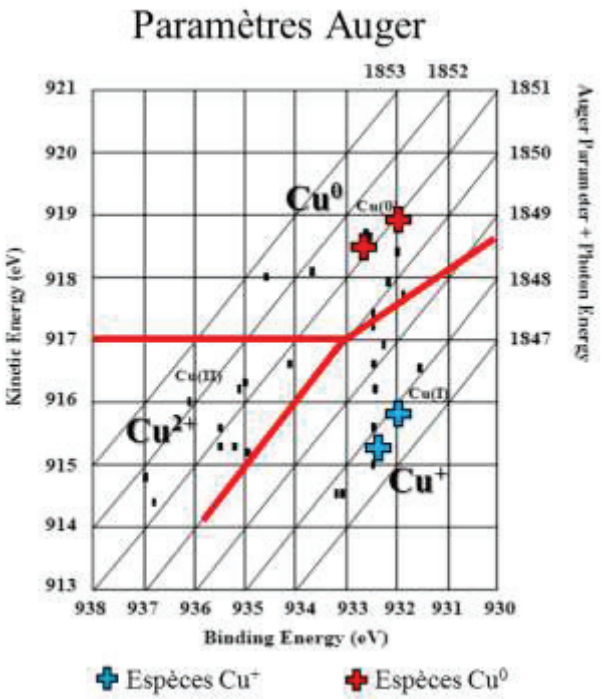


Figure 136 : Diagramme du paramètre Auger qui montre les zones des différentes espèces de cuivre

Avant réduction, l'existence des bandes satellites sont caractéristiques de l'espèce de Cu^{2+}, (figure 137) sans distinction entre les espèces Cu^{2+} de l'oxyde simple ou d'une phase spinelle, et ce qui est confirmé par l'analyse de raie Auger du Cu.

Après réduction on remarque que les spectres Cu2p des catalyseurs avec le rapport Zn/Al=0,07 et 0,5 sont identiques. Par contre, le spectre du catalyseur ayant un rapport Zn/Al=0,15 montre encore la présence des bandes satellites. Les spectres Auger de Cu montrent aussi des similitudes entre les catalyseurs du rapport Zn/Al=0,07 et 0,15.

Après l'analyse des raies Auger, on déduit qu'on a coexistence des différentes espèces de Cu, Cu^{+} et Cu^{2+}, à la surface du catalyseur de rapport Zn/Al=0,15. Les deux autres catalyseurs montrent une seule espèce de Cu, Cu^{+} avec le catalyseur de rapport Zn/Al=0,07 et Cu° avec celui de rapport Zn/Al=0,5. La figure 136 et le tableau 33 montrent ces résultats.

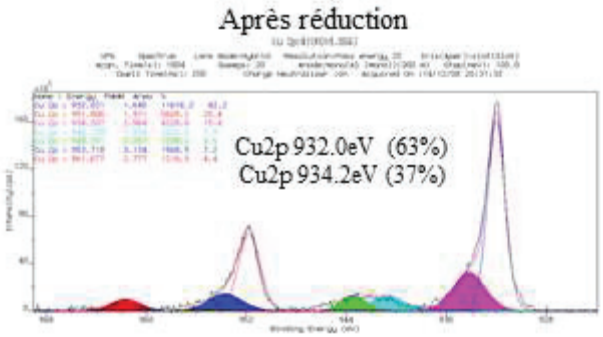


Figure 137 : Energie de liaison du Cuivre après la réduction CuZnAlO (20%Cu, Zn/Al=0,15)

Tableau 34 : Analyse XPS après réduction des catalyseurs, énergie de liaison, énergie cinétique et paramètre Auger pour Cu, Zn, Al (l'unité des valeurs est : e.v.)

Echantillon	Zn 2p3/2	ZnLMM (Ec)	Cu 2p3/2	CuLMM (Ec)	Paramètre Auger (Cu)	Degré d'oxydation du Cu	Al 2p
CuZnAlO (R=0,07-20%Cu)	1021,9	987,2	932,3	916,4	1848,7	Cu^{+}	74,4
CuZnAlO (R=0,15-20%Cu)	1021,5	987,7	932,0	916,8	1848,8	Cu^{+}/ Cu^{2+}	74,1
CuZnAlO (R=0,5-20%Cu)	1021,1	988,0	931,4	919,4	1850,8	Cu^{0}	73,5

On remarque que pour le rapport de Zn/Al le plus élevé, les espèces cuivre formées sont plutôt des espèces de Cu^{0}.

Tableau 35 : Analyse quantitative des éléments des catalyseurs CuZnAlO de différents rapports Zn/Al par XPS (% atomique)

Echantillon	Etat	Zn	Cu	O	C	Al
CuZnAlO (R=0,07-20%Cu)	Non réduit	1.55	3.63	56.44	10.10	28.28
	Réduit	2.06	3.87	47.88	10.97	35.22
CuZnAlO (R=0,15-20%Cu)	Non réduit	3.54	4.31	53.45	11.09	27.61
	Réduit	4.33	4.92	49.18	1.21	40.35
CuZnAlO (R=0,5-20%Cu)	Non réduit	8.03	5.16	53.52	10.75	22.54
	Réduit	11.20	3.42	50.05	-	35.34

L'analyse du C1s des catalyseurs CuZnAlO montre que la décomposition des carbonates et autres carbones de contamination après réduction des catalyseurs, sauf pour celui du rapport Zn/Al=0,07 (figure138).

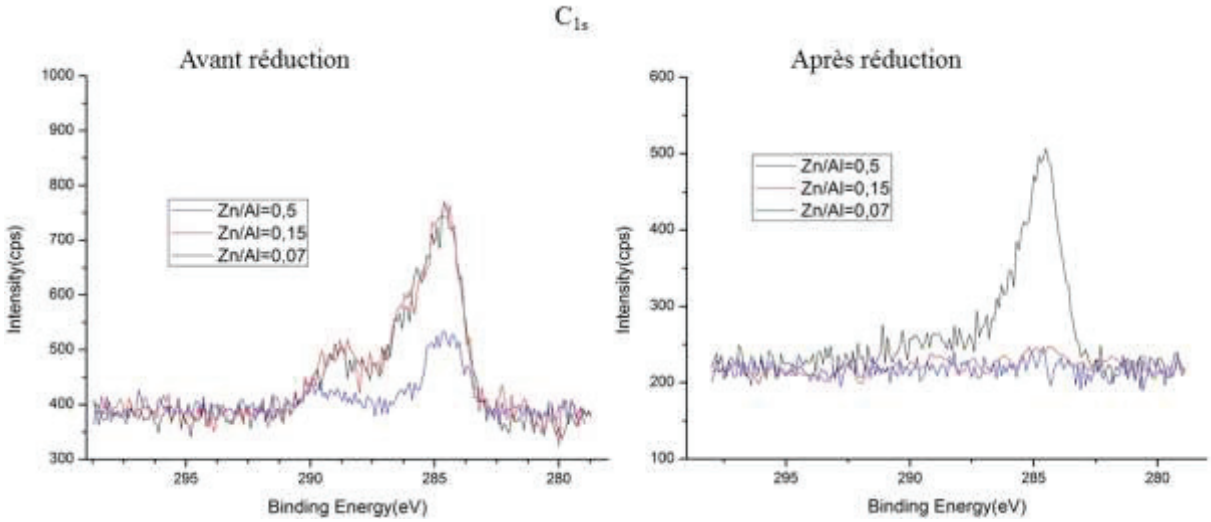


Figure 138 : Spectres C_{1s} des catalyseurs CuZnAlO de différents rapports molaires Zn/Al, avant et après réduction

IV.3. Analyse des oxydes mixtes CuZnAlO avec différentes teneurs en cuivre, avant et après réduction

Trois catalyseurs CuZnAlO de différentes teneurs en cuivre (7, 13 et 20%) et de rapport molaire Zn/Al=0,15 ont été analysés par XPS. Ces analyses avant réduction ne montrent pas des différences marquées.

Par contre, après réduction on remarque que l'augmentation de la quantité en cuivre conduit à l'obtention des espèces Cu^{+}, de caractéristiques identiques à Cu_2O. Les autres éléments (Zn et Al) ne montrent pas de changement significatif avant et après réduction des échantillons. La figure 139 montre les spectres Cu2p et l'émission Auger du Cu de ces catalyseurs, aussi les valeurs d'énergies de liaison et cinétiques sont représentées dans le tableau 36.

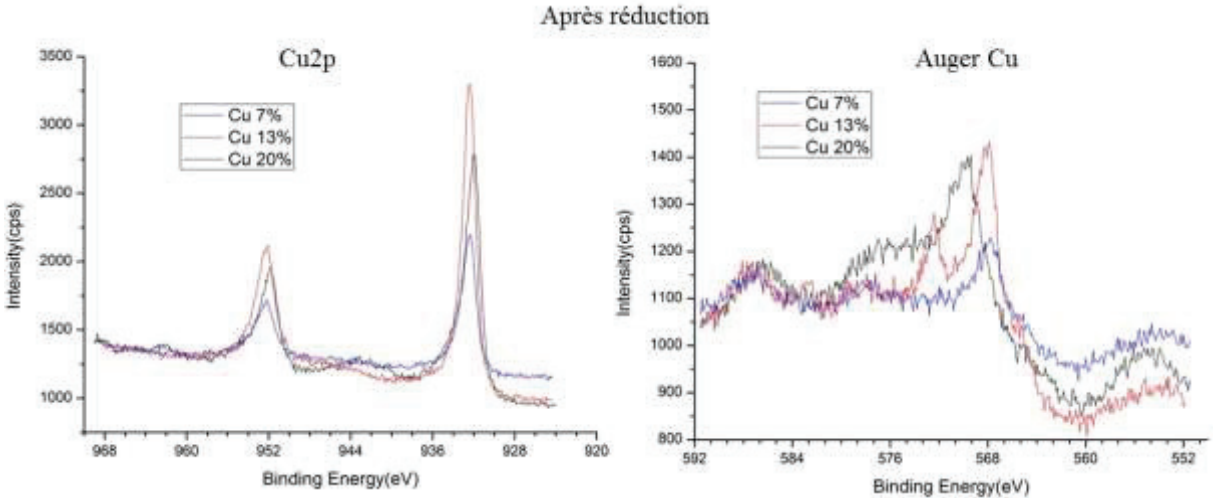


Figure 139 : Energie de liaison du Cu2p et l'émission Auger après réduction des catalyseurs CuZnAlO de différentes teneurs en Cu

Tableau 36 : Analyse XPS après réduction des catalyseurs de différentes teneurs en Cu, énergies de liaison, énergies cinétiques et paramètres Auger pour Cu, Zn, Al (l'unité des valeurs est : e.v.)

Echantillon	Zn 2p3/2	ZnLMM (Ec)	Cu 2p3/2	CuLMM (Ec)	Paramètre Auger (Cu)	Degré d'oxydation du Cu	Al 2p
CuZnAlO (R=0,15-7%Cu)	1022,3	986,9	932,4	918,5	1850,9	Cu^0	74,6
CuZnAlO (R=0,15-13%Cu)	1022,4	986,9	932,4	918,3	1850,7	Cu^0	74,6
CuZnAlO (R=0,15-20%Cu)	1021,5	987,7	932,0	916,8	1848,8	Cu^{+}/ Cu^{2+}	74,1

Dans cette série de catalyseurs, les carbonates et d'autres carbones de contamination sont totalement décomposés après réduction comme montre la figure 140. Le tableau 37 montre les % atomiques de chaque élément de ces catalyseurs.

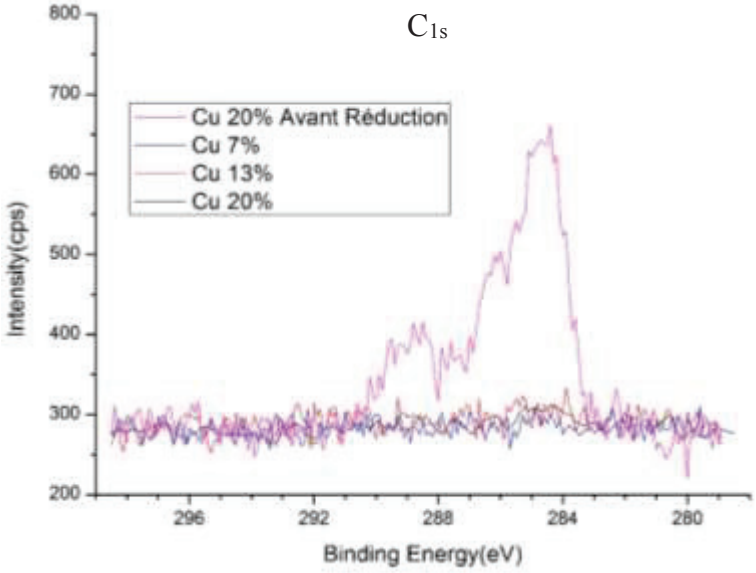


Figure 140 : Spectres C1s des catalyseurs CuZnAlO de différents teneurs en Cu, avant et après réduction

Tableau 37 : Analyse XPS quantitative des éléments des catalyseurs CuZnAlO de différentes teneurs en Cu (% atomique)

Echantillon	Etat	Zn	Cu	O	C	Al
CuZnAlO (R=0,15-7%Cu)	Réduit	5.67	3.39	52.49	-	38.45
CuZnAlO (R=0,15-13%Cu)	Réduit	5.25	5.04	45.5	-	44.21
CuZnAlO (R=0,15-20%Cu)	Non réduit	3.54	4.31	53.45	11.09	27.61
	Réduit	4.33	4.92	49.18	1.21	40.35

IV.4. Analyse des oxydes mixtes CuMAlO avec M=Zn, Sn ou Fe

Les catalyseurs analysés sont l'oxyde mixte CuAlO sans Zn, et ceux obtenus en substituant le Zn par Sn ou Fe, CuSnAlO et CuFeAlO, en conservant un même rapport molaire M/Al=0,5. Les valeurs pour le Cu, énergie de liaison Cu2p3/2 et énergie cinétique de l'émission Auger obtenues sont présentées dans le tableau 38. Les spectres XPS et Auger du Cu montrent que les espèces de cuivre sont similaires et qu'ils présentent les caractéristiques du Cu^0. Les spectres XPS et Auger du Cu sont montrés dans la figure 141.

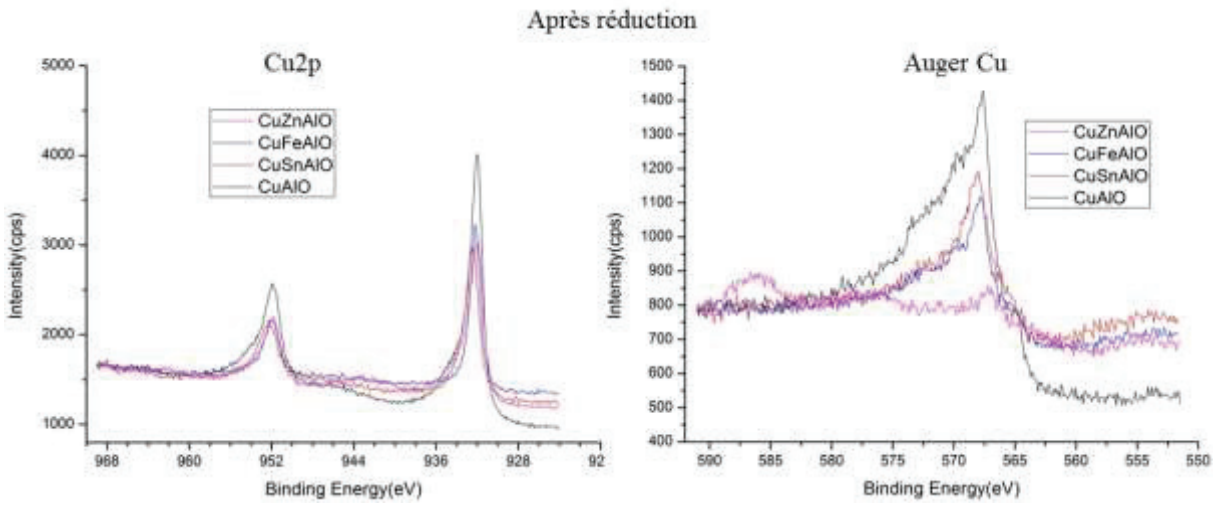


Figure 141 : Energie de liaison du Cu_2p et l'émission Auger après réduction des catalyseurs CuMAlO

Tableau 38 : Analyse XPS après réduction des catalyseurs CuMAlO avec M=Sn ou Fe, énergie de liaison, énergie cinétique et paramètre Auger pour Cu, Zn, Al (l'unité des valeurs est : e.v.)

Echantillon	Zn 2p3/2	ZnLMM (Ec)	Cu 2p3/2	CuLMM (Ec)	Paramètre Auger (Cu)	Degré d'oxydation du Cu	Al 2p
CuZnAlO (R=0,5-20%Cu)	1021,1	988,0	931,4	919,4	1850,8	Cu^0	73,5
CuAlO (30%Cu)	--	--	932,0	919,0	1851,0	Cu^0	74,5
CuSnAlO **(R=0,5-20%Cu)**	484,7		932,4	918,6	1851,5	Cu^0	74,6
CuFeAlO **(R=0,5-20%Cu)**	*710,8*	--	932,1	918,8	1850,9	Cu^0	74,2

L'analyse quantitative montre la décomposition des carbonates et autres carbones de contamination après réduction comme montré dans le tableau 39 et figure 142.

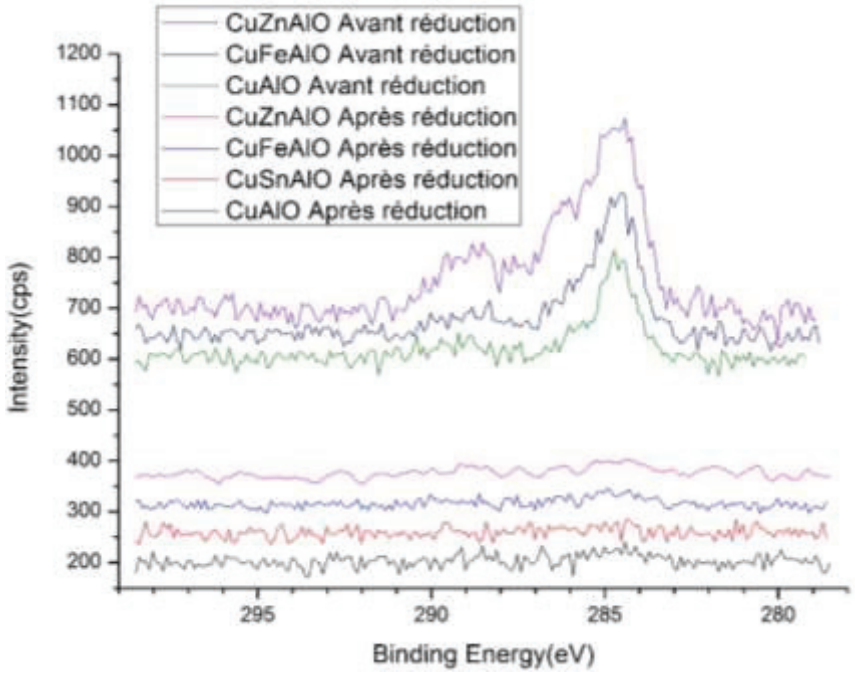


Figure 142 : Spectres C1s des catalyseurs CuMAlO (M=Zn, Sn, Fe), avant et après réduction

Tableau 39 : Analyse quantitative des éléments des catalyseurs CuMAlO par XPS (% atomique)

Echantillon	Etat	Zn	Cu	O	C	Al
CuAlO	Non réduit	-	14.34	45.88	9.79	29.99
(30%Cu)	Réduit	-	11.01	30.14	2.11	56.74
CuSnAlO **(R=0,5-20%Cu)**	Réduit	*9.8*	4.83	47.45	-	37.92
CuFeAlO	Non réduit	*5.37*	7.70	48.78	14.67	23.48
(R=0,5-20%Cu)	Réduit	*7.92*	6	44	2.44	39.63
CuZnAlO	Non réduit	8.03	5.16	53.52	10.75	22.54
(R=0,5-20%Cu)	Réduit	11.2	3.42	50.05	-	35.34

IV.5. Conclusion sur l'analyse des catalyseurs en XPS

L'analyse XPS nous permet de déterminer la nature des espèces du cuivre après réduction pour tenter de corréler l'activité catalytique de chaque catalyseur le cas échéant. On a remarqué qu'après réduction, on obtient deux espèces cuivre réduites: Cu^+ ou Cu^0. En absence de Cu, les éléments du support, Zn et Al, ne présentent pas de changement après réduction. En présence de Cu, la réduction semble modifier l'état électronique du Zn pour les catalyseurs les plus riches en Zn. Ceci se traduit par un shift du pic du Zn2p3/2 vers des valeurs plus faibles d'énergie de liaison, traduisant un enrichissement électronique. D'après l'étude bibliographique, Cu^0 est l'espèce active réduite la plus fréquemment identifiée, mais il est aussi décrit que l'existence de l'espèce Cu^+ peut favoriser les réactions d'hydrogénation, ainsi que la meilleure dispersion du Cu améliore l'activité catalytique.

Il a été observé que la dispersion du cuivre à la surface du support ZnAlO était dépendante du rapport Zn/Al: elle est meilleure pour les rapports Zn/Al plus faibles qui favorisent les espèces

Cu^{+} et Cu^{2+}, par rapport aux espèces Cu^{0}. La substitution du Zn par le Fe dans le support n'a pas changé significativement la nature des espèces Cu obtenues après réduction et l'espèce formée reste le cuivre métallique (Cu^{0}).

Globalement, l'analyse quantitative de la surface des catalyseurs par XPS montre des résultats qui semblent conformes à l'analyse chimique des catalyseurs.

V. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Cette technique de caractérisation a été mise en œuvre pour tenter de déterminer les structures des particules des catalyseurs à l'échelle nanométrique. Les catalyseurs analysés par microscopie sont présentés dans le tableau 40 suivant :

Tableau 40 : Catalyseurs analysés par microscopie électronique en transmission

Oxydes mixtes	R=Zn/Al (mol/mol)	Cu % (Poids)
ZnAlO	0,15	---
CuZnAlO	0,15	7%
CuZnAlO	0,15	13%
CuZnAlO	0,15	20%
CuZnAlO	0,5	20%
CuSnAlO	0,5	20%
CuFeAlO	0,5	20%

Cette sélection devrait permettre de déterminer l'influence de la teneur en Cu pour un rapport Zn/Al=0,15, puis de discuter de l'influence de rapports Zn/Al différents, de 0,15 à 0,5 à teneur identique en Cu, 20% et enfin d'évaluer les conséquences de la substitution du Zn par Sn et Fe.

V.1. Influence de la teneur en cuivre

En premier, on va étudier l'influence de la teneur en Cu ou de l'ajout de Cu: les catalyseurs étudiés sont $Cu_{x}ZnAlO$ avec Zn/Al=0,15 et x= 0, 7, 13 et 20% en poids.

Le premier échantillon analysé est le support ZnAlO préparé par la méthode Pechini avec un rapport molaire Zn/Al=0,15 pour pouvoir mettre en évidence les changements introduits suite à l'imprégnation du Cu.

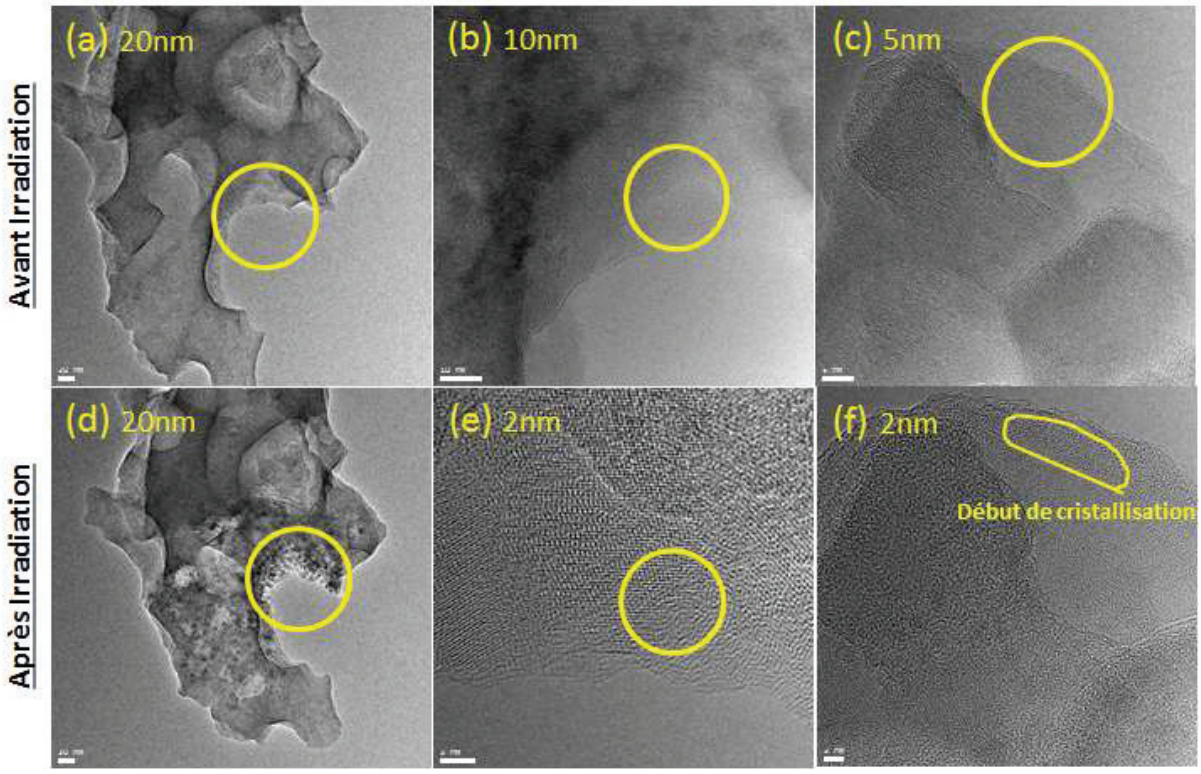


Figure 143 : Analyse MET de ZnAlO R=0,15 ; (a) échelle 20 nm, (b) échelle 10 nm, (c) échelle 5 nm, (d) échelle 20 nm, décomposition du catalyseur après irradiation, (e) échelle 2 nm après cristallisation, (f) échelle 2 nm début de cristallisation

L'interprétation de ces images nous permet de conclure que ce support ZnAlO a une forme amorphe comme le montre les images (b), et (c) (figure 143). Ceci est en bon accord avec l'analyse DRX. Par contre, cette phase amorphe n'est pas stable, sous le faisceau elle commence à cristalliser, comme le montre l'image (e) et (f) de la figure 143. L'image (e) montre une cristallisation totale de la zone sous faisceaux et l'image (d) montre la décomposition de la phase après cristallisation.

Après imprégnation du Cu sur le support ZnAlO R=0,15, suivie d'une calcination à 350°C pendant 1 heure, l'analyse microscopique montre une forme d'éponge des particules du catalyseur comme montré dans la figure 145 (cartographie). Les images obtenues à l'échelle de 1 nm sont les suivantes :

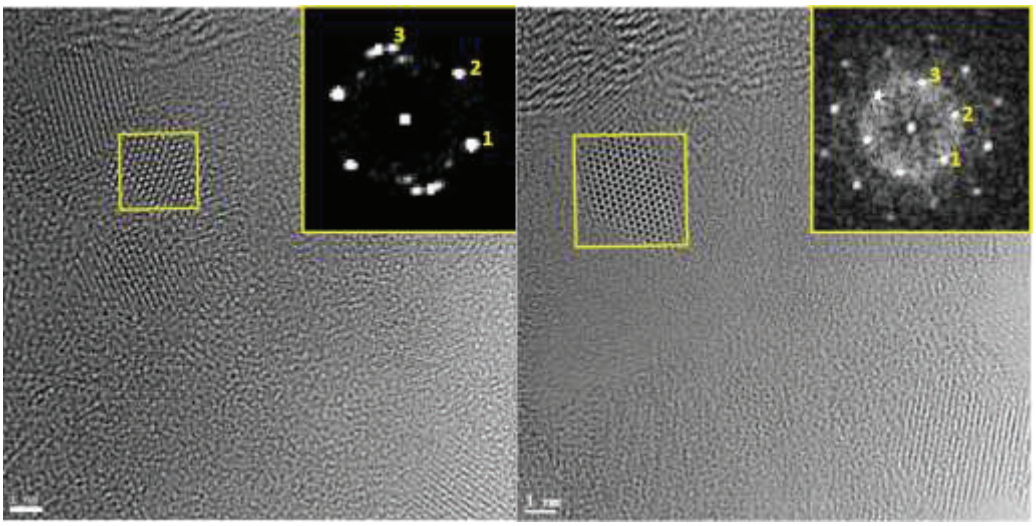


Figure 144 : Images MET montrant les zones cristallisées du catalyseur CuZnAlO (R=0,15-20%Cu) à l'échelle de 1 nm

On remarque sur ces images, la présence de particules cristallisées. L'analyse de ces cristaux au moyen des clichés de diffraction (figure 144) de ces 2 endroits suggère la possibilité de formation de deux phases spinelles différentes, dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau 41 ci-dessous :

Tableau 41 : Différentes hypothèses pour identifier la nature des cristaux du catalyseur CuZnAlO (R=0,15-20%Cu)

						Hypothèse 1 : $ZnAl_2O_4$		**Hypothèse 2 : $Cu_{0.6}Zn_{0.4}Al_2O_4$**	
spot n°	**h**	**k**	**l**	d(exp.) nm	α(exp.)	d(théo.) nm	α(théo.)	d(théo.) nm	α(théo.)
1	3	3	1	0.1918	0	0.1850	0	0.1924	0
2	1	3	-3	0.1935	60.38	0.1850	61.73	0.1924	61.73
3	-2	0	-4	0.1914	121.08	0.1804	180.86	0.1876	120.86

Note : d = la distance inter-réticulaire, α = l'angle d'orientation entre les plans

Les deux hypothèses proposées pour cette phase sont des phases aluminates ($A^{+II}B_2^{+III}O_4$), l'aluminate de Zinc $ZnAl_2O_4$ et l'aluminate mixte $Cu_{0.6}Zn_{0.4}Al_2O_4$, toutes les deux ont une géométrie cubique. La confrontation des caractéristiques théoriques de ces 2 phases possibles aux mesures expérimentales est plutôt en faveur de la formation de l'aluminate mixte $Cu_{0.6}Zn_{0.4}Al_2O_4$. Ces résultats montrent la très forte intéraction du Cu avec le support amorphe à base d'oxyde d'aluminium dopé par du Zn.

Une cartographie sur une zone de l'échantillon de 10 nm de diamètre montre une coexistence homogène à l'échelle nanométrique entre tous les éléments du catalyseur, en particulier, le Cu est dispersé de façon homogène sur le ZnAlO comme le démontre les images de la figure 145, malgré l'observation de raies de diffraction de CuO par DRX.

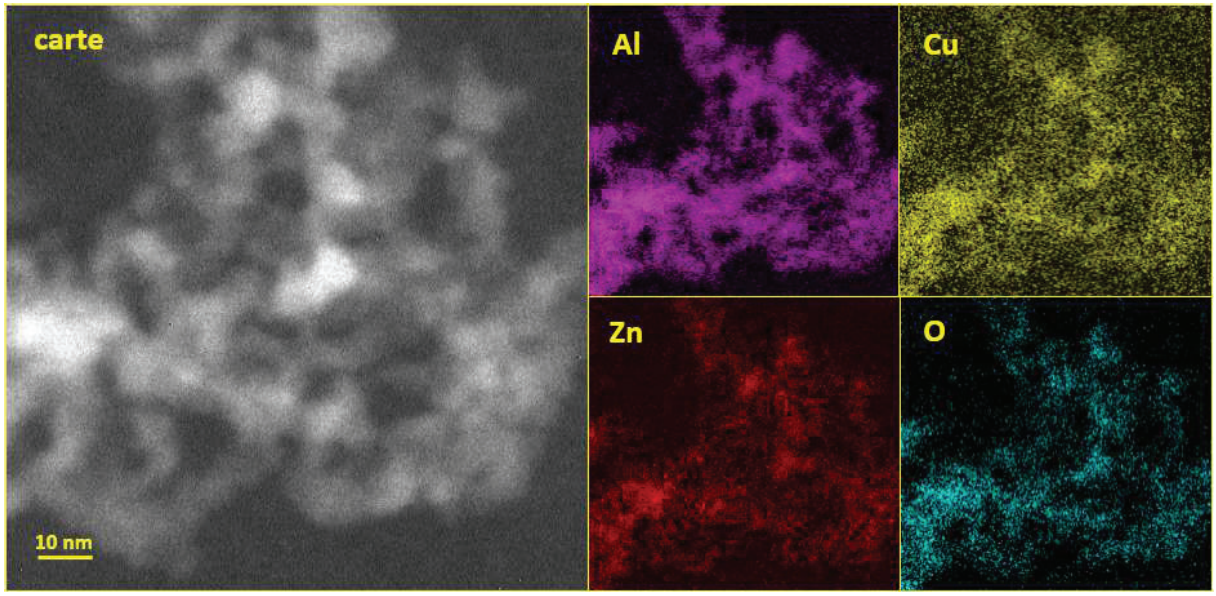


Figure 145 : Cartographie du catalyseur CuZnAlO (R=0,15-20%Cu)

V.2. Influence du rapport Zn/Al

Le catalyseur CuZnAlO avec un rapport Zn/Al égal à 0,5 et 20% Cu a été analysé et comparé au précédent de rapport Zn/Al=0,15. Les images obtenues ressemblent aux précédentes (Zn/Al=0,15), on note cependant que la distribution du zinc dans les particules n'était pas homogène, mais la présence de Zn et Al est systématiquement détectée dans toutes les particules. L'interprétation des clichés de diffraction des différentes zones de l'échantillon conduit à deux hypothèses pour identifier la structure des cristaux, et ce sont les mêmes phases retenues pour l'échantillon Zn/Al=0,15 : $ZnAl_2O_4$ et $Cu_{0.6}Zn_{0.4}Al_2O_4$. On note cependant une différence: ce catalyseur contient très clairement des cristaux $ZnAl_2O_4$, aluminate de Zn, de forme cubique, en cohérence avec la composition du support qui correspond à la stœchiométrie d'une phase spinelle puisque Zn/Al=0,5. La figure 146 représente les images des cristaux de deux zones différentes avec les clichés de diffraction correspondants.

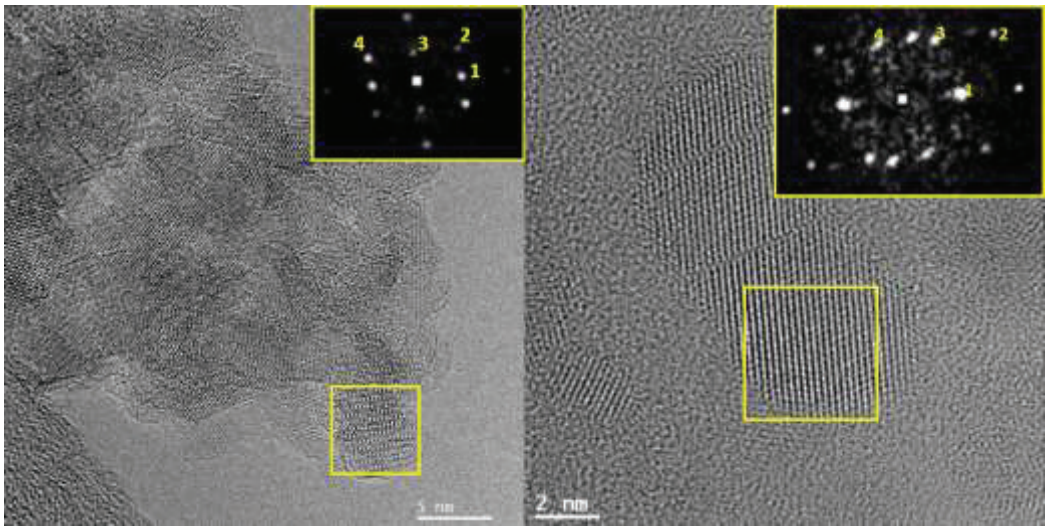


Figure 146 : Image MET de l'échantillon CuZnAlO (R=0,5-20%Cu) et les clichés de diffraction correspondants des cristaux; la figure de droite peut présenter les 2 phases, la figure de gauche présente la phase $ZnAl_2O_4$

Le tableau 42 ci-dessous indique les valeurs expérimentales calculées et les valeurs théoriques de la structure aluminate de zinc. Ces valeurs proches suggèrent la formation préférentielle de cette phase.

Tableau 42 : Paramètres cristallographiques des phases cristallisées du catalyseur CuZnAlO (R=0,5-20%Cu): les hypothèses et mesures expérimentales issues des clichés de diffraction des cristaux

						Hypothèse 1 : $ZnAl_2O_4$		**Hypothèse 2 : $Cu_{0.6}Zn_{0.4}Al_2O_4$**	
spot n°	**h**	**k**	**l**	d(exp.) nm	α(exp.)	d(théo.) nm	α(théo.)	d(théo.) nm	α(théo.)
1	2	2	0	0,286	0	0,2852	0	0.2966	0
2	3	1	1	0,247	32,85	0,2432	31,48	0,2529	31,48
3	1	-1	1	0,445	92,45	0,4657	90,00	0,4844	90,00
4	-1	-3	1	0,241	149,13	0,2432	148,52	0,2529	148,52

Note : d = la distance inter-réticulaire, α = l'angle d'orientation entre les plans

V.3. Influence de la substitution du Zinc par le Fer et l'étain (Sn)

Concernant le catalyseur à base de fer, on trouve en majorité des phases amorphes où les 3 éléments Cu, Al, Fe sont systématiquement détectés au sein des nanoparticules. Dans le cas du catalyseur oxyde mixte CuFeAlO, les seuls cristaux observés sont ceux à base de Cu qui ont été attribués à Cu_2O de forme cubique, le fer avec l'aluminium forment la phase amorphe du catalyseur. Les images de cette analyse sont présentées dans la figure 147.

Par ailleurs, le catalyseur CuSnAlO a des propriétés différentes, le soufre n'a pas été totalement éliminé du catalyseur et il forme des cristaux de la forme orthorhombique SnS qui semble avoir empêché la distribution homogène de l'étain avec l'aluminium. Les autres phases cristallisées identifiées dans ce catalyseur correspondent à des oxydes d'aluminium (figure 148). Cependant, toutes les zones nanométriques analysées ont montré la présence de Sn et d'Al mais dans un rapport Sn/Al inférieur à celui attendu.

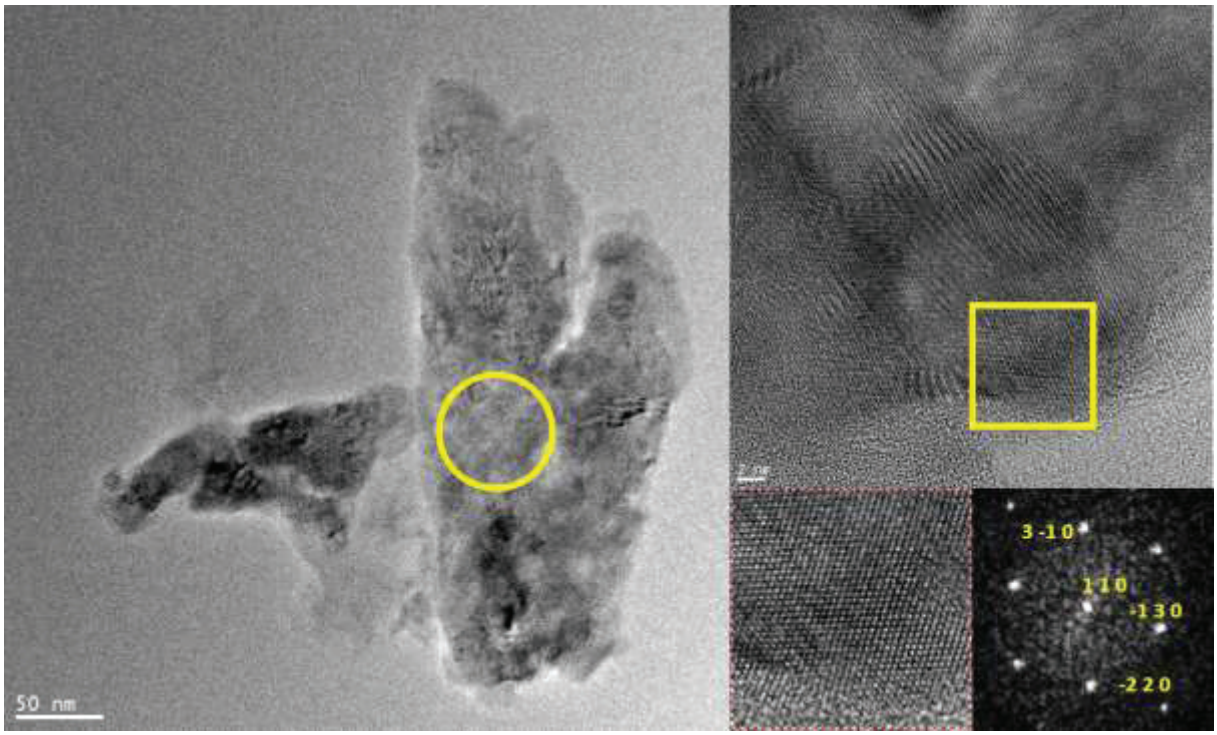


Figure 147 : Image MET de l'échantillon CuFeAlO (R=0,5-20%Cu) et les clichés de diffraction correspondants des cristaux

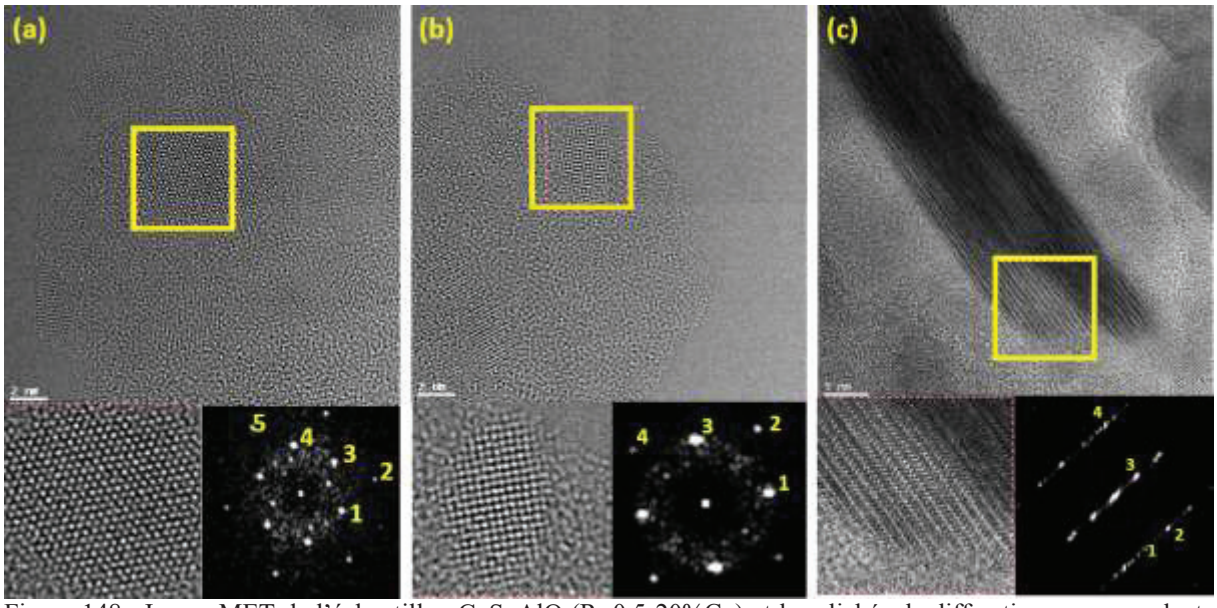


Figure 148 : Image MET de l'échantillon CuSnAlO (R=0,5-20%Cu) et les clichés de diffraction correspondants aux cristaux, (a) AlO ou $(Al_2O_3)_{1,333}$ cubique ; (b) AlO cubique ; (c) SnS orthorhombique

V.4. Conclusion sur l'analyse des catalyseurs par MET

L'analyse microscopique nous permet de confirmer la nature principalement amorphe des supports ZnAlO, FeAlO et SnAlO préparés par la méthode Pechini. De plus, ces supports sont homogènes en composition à l'échelle nanométrique dans les cas de ZnAlO et FeAlO.

VI. Conclusion

La caractérisation des différents catalyseurs préparés dans cette étude permet l'identification des caractéristiques de ces catalyseurs, surtout au niveau de leurs surfaces. La méthode de préparation Pechini permet l'obtention des catalyseurs avec des caractéristiques spécifiques distinctes des autres préparations, en particulier l'homogénéité de la répartition des éléments des oxydes mixtes à l'échelle nanométrique.

Les oxydes mixtes préparés par la méthode Pecchini, bien que calcinés possèdent une structure amorphe avec des surfaces >100 m²/g. L''imprégnation du cuivre dans une deuxième étape donne une bonne dispersion et homogénéité à la surface du support. Cette surface diminue après imprégnation du Cu et particulièrement en augmentant sa teneur. De même, la surface diminue avec l'augmentation du rapport molaire Zn/Al du support.

L'analyse des différentes séries de catalyseurs par XPS a permis d'identifier la présence de l'espèce Cu^+ sur certaine composition, et de montrer que la dispersion de cuivre est reliée à la nature des espèces à la surface et au rapport Zn/Al. Aussi, la substitution du Zn par Sn ou Fe ne modifie pas le caractère amorphe de la surface, et n'affecte pas la nature de l'espèce de Cu à la surface dans le cas du Fe.

En microscopie, on confirme l'obtention des supports amorphes et l'homogénéité de la répartition des éléments du catalyseur à l'échelle nanométrique.

Suite à l'imprégnation du Cu, la formation de phases spinelles cristallisées est montrée, des aluminates de Zn ou des aluminates mixtes de Zn et de Cu selon la composition du catalyseur.

C. CONVERSION DE L'ACIDE ACONITIQUE PAR CATALYSE HETEROGENE

I. Étude préliminaire

Dans ces travaux préliminaires nous avons testé différents solvants et plusieurs catalyseurs ayant des fonctions différentes (métal et/ou acide) dans le but d'identifier une voie de conversion de l'acide aconitique et la faisabilité de notre objectif de former des produits cycliques et en premier lieu du MTHF à partir de l'acide aconitique.

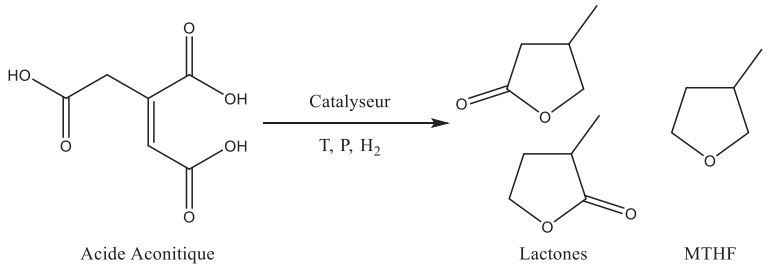


Figure 149 : Transformation catalytique de l'acide aconitique en produits cycliques (Lactones et MTHF)

I.1. Sélection du solvant

L'effet du solvant a été le premier paramètre étudié pour identifier un solvant adéquat pour cette réaction, qui réponde aux exigences de la chimie verte. Dans ce but, différents milieux réactionnels ont été testés, le milieu aqueux, des solvants organiques, et finalement des milieux biphasiques eau/solvants organiques. Tous ces milieux ont d'abord été évalués en absence de tout catalyseur. Puis les milieux sélectionnés ont été testés en présence de catalyseurs variés.

On a débuté nos tests en milieu aqueux, l'eau étant le solvant le plus « vert »[300]. Différentes températures ont été évaluées, ce qui nous a permis d'identifier les différents produits de conversion thermique de l'acide aconitique : l'acide itaconique est le produit principal obtenu, sauf à plus haute température (T>200°C), on détecte la formation d'acides méthacrylique et acétique. Une conversion thermique similaire a été observée avec le DMSO (diméthylsulfoxyde), et également en milieu biphasique qui pourraient permettre de séparer les produits cycliques de la conversion de l'acide aconitique qui sont potentiellement plus solubles dans la phase organique. L'effet thermique sur la conversion de l'acide aconitique était proche qualitativement, quel que soit le solvant, sauf avec l'éthanol qui aboutit comme attendu, à la formation des esters des deux acides, aconitiques et itaconique. Dans ce solvant, à température plus élevée, on a pu obtenir de l'anhydride itaconique, qui est le produit formé par cyclisation de l'acide itaconique. Les résultats sont résumés dans le tableau 43.

Essais préliminaires de conversion thermique de l'acide aconitique :

Tableau 43 : Effet du solvant et de la température sur les produits de conversion de l'acide aconitique

Solvant	Température °C	Conversion de l'AA %	Produits obtenus	Formule moléculaire
Eau	120[a]	30	Acide itaconique	$C_5H_6O_4$
	130[a]	84	Acide itaconique	$C_5H_6O_4$
	140[a]	100	Acide itaconique	$C_5H_6O_4$
	200	100	Acide itaconique (majoritaire) Acide méthacrylique Acide acétique	$C_5H_6O_4$ $C_4H_6O_2$ $C_2H_4O_2$
DMSO	120[a]	30-40	Acide itaconique	$C_5H_6O_4$
	200	100		
Éthanol	80[b]	--	Anhydride itaconique + Trace d'itaconate monoéthyle	$C_5H_4O_3$ $C_7H_{10}O_4$
	140[a]	100	Anhydride itaconique itaconate de diéthyle	$C_5H_4O_3$ $C_9H_{14}O_4$
	230	100	aconitate de triéthyle itaconate de Monoéthyle	$C_{12}H_{18}O_6$ $C_7H_{10}O_4$
Eau-MIBK[c]	200	--	Acides Aconitique Acide itaconique	$C_6H_6O_6$ $C_5H_6O_4$
Eau-Décane[c]	200	--		

Conditions : Réacteur Batch, 15 bars H_2, 10% AA/Solvant, a) 5 bars H_2, b) pression atmosphérique, c) rapport eau/solvant = 2.

D'après les différents types de solvants que nous avons testés, l'éthanol a été retenu en raison de la nature des produits obtenus dont un produit cyclique, l'anhydride itaconique. Par ailleurs, l'éthanol n'est pas toxique, peu coûteux, et il répond aux principes de la chimie verte.

I.2. Choix du catalyseur

Les catalyseurs potentiels pour atteindre notre objectif de transformation de l'acide aconitique en produits cycliques, pourraient présenter des propriétés complémentaires, à la fois acides, pour favoriser la formation des cycles impliquant un centre acide pour promouvoir les réactions de déshydratation et des propriétés hydrogénantes aptes à hydrogéner des doubles liaisons essentiellement formées sous l'action du catalyseur acide par déshydratation.

Deux types de réacteurs ont été utilisés (Batch/Continu) avec différents catalyseurs comportant des fonctions métalliques, et/ou acido-basiques comme le montre le tableau 44. Le premier est un réacteur batch, en une phase liquide, et le deuxième un test continu comportant un réacteur tubulaire à lit fixe.

Tableau 44 : Tests catalytiques avec différents types de réacteurs et de catalyseurs

Système	Catalyseur	Produits
Réacteur Batch [a]	Chromite de cuivre (M)	Mélange d'esters [c]
	Pd-Pt/SiO_2 (M)	
	Zircone Sulfatée (A)	
Réacteur continu [b]	Chromite de cuivre (M)	Mélange d'esters Éthyl-isobutyrate Éthyl-butyrate Acide Acétique Acide Isobutyrique 3 et 4-méthyl γ-butyrolactone Acide Butanoïque 3-méthyl tétrahydrofurane[d]
	Pd/SiO_2 (M)	
	Ru-HPA/SiO_2 (M+A)	
	Pd/SiO_2 + Zéolithe β (M+A)	
	CuZnO oxydes mixte (M+AB)	

Conditions : a) 250 mg du catalyseur, 5-15 bars d'H_2, 80-230°C 10% AA/Solvant. b) 0.4g catalyseur, 50 bars d'H_2, 250°C, 1-10% AA/Solvant. c) Mélange d'esters = itaconate de Mono et de Diéthyle, aconitate de tri-éthyle, glutarate de diéthyle. d) obtenu uniquement avec des oxydes mixtes CuZnO.

* M=pour fonction métallique ; A=pour fonction acide ; AB=pour fonction acido-basique

Les différents produits obtenus sont présentés dans la figure 150. Nous remarquons qu'avec le réacteur batch, en phase liquide, seuls les esters principaux ont été obtenus, notamment les esters itaconiques. Cependant, avec le système continu, nous détectons des produits différents: différents esters, des lactones (les 2 isomères de la γ-valerolactone) et le seul catalyseur qui permet la formation du 3-MTHF était un oxyde mixte du cuivre et du zinc préparé par co-précipitation. D'où le choix de continuer et d'étudier ce type de catalyseur, en réacteur continu, en utilisant comme substrat une solution de l'acide aconitique dans l'éthanol.

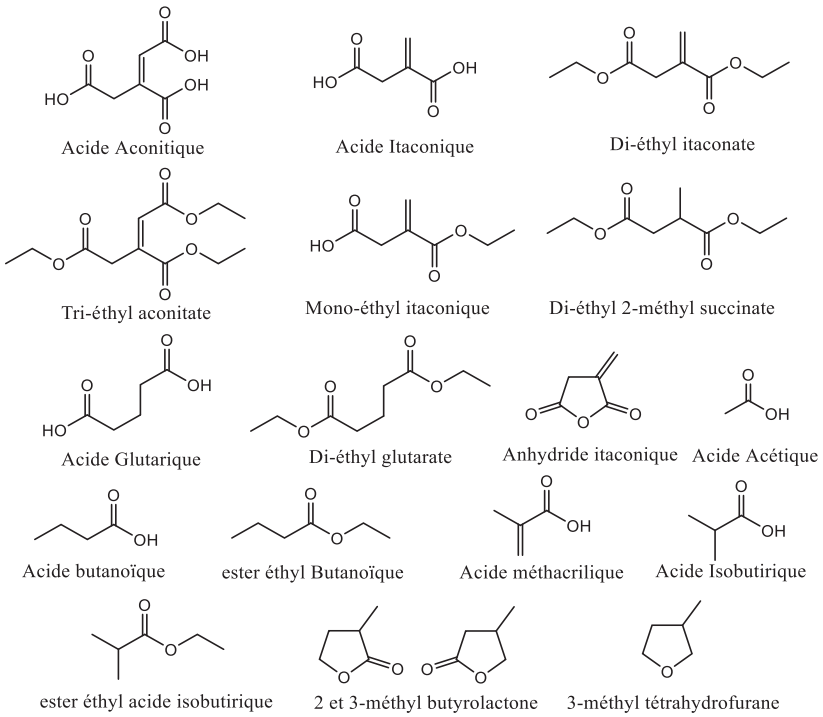


Figure 150 : Les différents produits formés durant les tests préliminaires

II. Tests à blanc (réacteur continu)

II.1. Tests sans catalyseur

Le test réalisé sans catalyseur nous a permis d'identifier les composés formés par conversion thermique de l'acide aconitique en solution dans l'éthanol. L'analyse de ces tests montre la formation des différents esters des acides existants dans le milieu notamment l'aconitique et l'itaconique, et seul l'acide itaconique est détecté dans les échantillons récupérés. Un exemple des chromatogrammes obtenus après analyse des produits de réaction du test à blanc, montre la formation des esters et l'absence d'autres produits (figure 151).

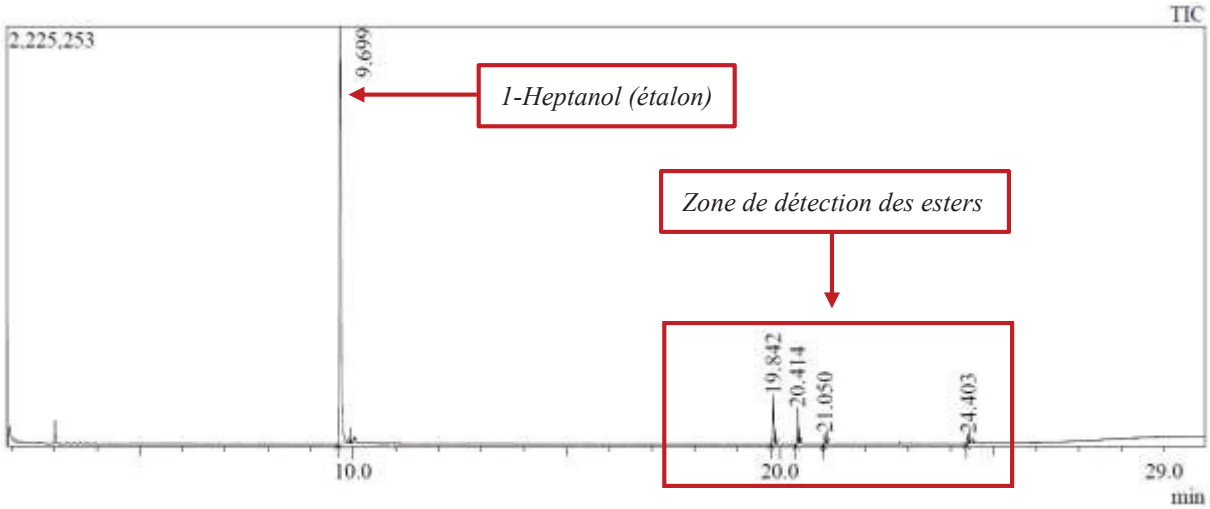


Figure 151 : Analyse GC-MS d'un test à blanc sans catalyseur
Conditions : Réacteur Continu, 250°C, 40 bars d'H_2, 1% AA/Ethanol, Débit liquide = 0,05 mL/min, Débit H_2 = 32 mL/min.

II.2. Test sans AA

Le test catalytique sans acide aconitique, mais en présence du catalyseur, permet d'identifier les composés issus à l'interaction de l'éthanol avec le catalyseur.

Ces tests blancs nous permettent de bien préciser les produits issus de la conversion de l'éthanol sur cette famille de catalyseur à base de Cu et de Zn. Le chromatogramme ci-dessous montre les produits dérivés de l'éthanol (Figure 152).

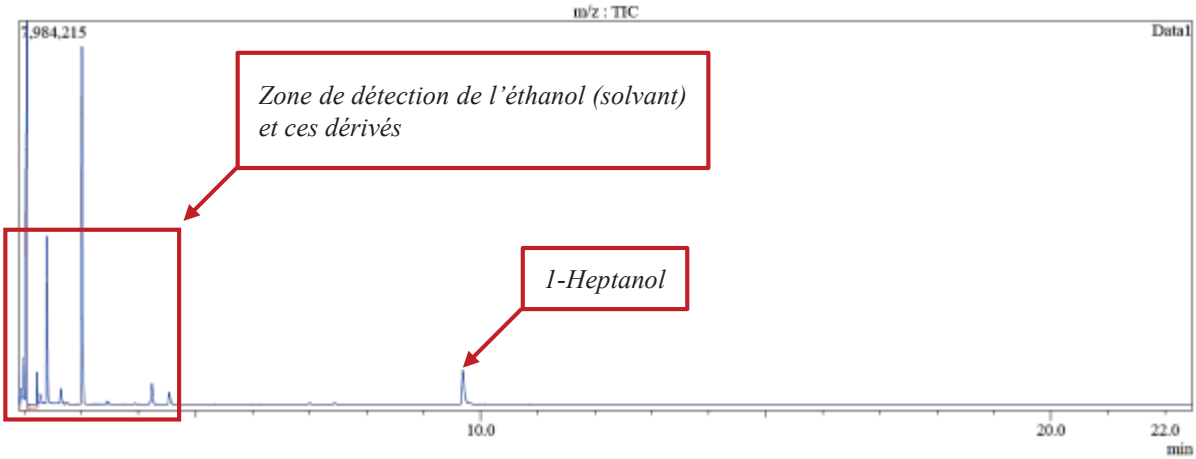


Figure 152 : Analyse GC-MS d'un test à blanc sans acide aconitique

Conditions : Réacteur Continu, 250°C, 40 bars d'H_2, 1g catalyseur CuZnAlO (Zn/Al=0,15-20%Cu), Ethanol, Débit liquide = 0,05 mL/min, Débit H_2 = 32 mL/min.

Les principaux produits dérivés de l'éthanol sont des produits légers qui sortent au début d'analyse : le 1-Butanol, l'éthylacétate, le butyl éthyl éther, et le 1,1 di-éthoxy éthane.

Les produits secondaires de transformation de l'éthanol en présence de catalyseurs à base de cuivre ont déjà été décrits dans la littérature et correspondent aux produits observés [268, 274, 301]. Des voies de formation ont été proposées comme le chemin réactionnel indiqué dans la figure 153.

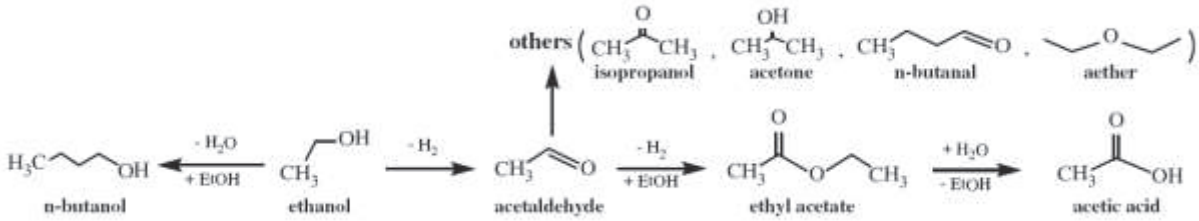


Figure 153 : Chemins réactionnels: déshydrogénation, condensation de l'éthanol catalysé par des catalyseurs à base de Cu[268]

III. Influence des principaux paramètres réactionnels (Pression, Température, Temps de contact) sur la nature des produits formés : Optimisation des conditions des tests catalytiques de conversion de l'acide aconitique en produits cycliques

Après avoir choisi le système catalytique et le solvant adaptés à nos objectifs, l'obtention de produits cycliques, nous avons commencé par étudier les principaux paramètres réactionnels influents sur le rendement et la sélectivité de nos produits, en utilisant les catalyseurs à base d'oxydes mixtes CuZnO préparés par Co-précipitation, décrits précédemment.

Les caractéristiques essentielles du catalyseur sont :

Catalyseur	Composition ($\frac{Cu}{Cu+Zn}$) %poids	S_{BET} (m^2/g)
CuZnO co-précipitation	Cu = 53% Zn = 27%	43

III.1. Influence de la température de la réaction

Comme décrit dans l'étude préliminaire, l'effet thermique est très important sur la nature des produits formés. Sur la base des essais préliminaires, des tests sont réalisés à 220, 250 et 280°C. Les résultats sont exposés dans le tableau 45 et figure 154.

D'une façon générale, l'obtention d'un état stationnaire dépend de la nature du catalyseur et des conditions globales de tests, principalement débit, température et pression. Pour cette raison les résultats de tests sont comparés à l'état stationnaire, atteint après 6h de tests.

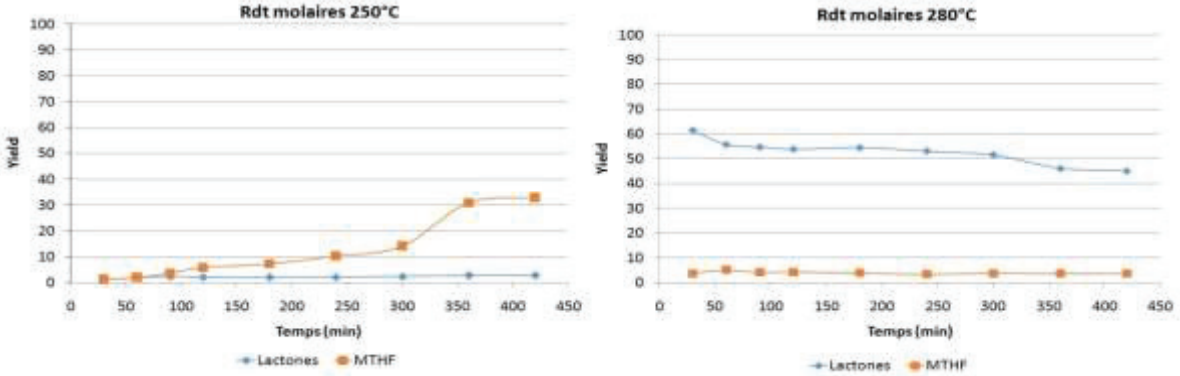


Figure 154: Rdt % molaires en produits cycliques (lactones et 3-MTHF) en fonction de la température
Conditions : Réacteur Continu, 40 bars d'H2, 1% AA/Solvant, 2g de catalyseur, Débit liquide = 0,1 mL/min, Débit H_2 = 32 mL/min.

Tableau 45 : Effet de la température : Rdt % molaire (6h) en lactones et en 3-MTHF

Rdt % molaires	Variation de la Température (°C)		
	220	250	280
Lactones	-	4	50
3-MTHF	-	30	5

Conditions : Réacteur Continu, 40 bars d'H_2, 1% AA/Solvant, 2g de catalyseur CuZnO co-précipitation, Débit liquide = 0,1 mL/min, Débit H_2 = 32 mL/min.

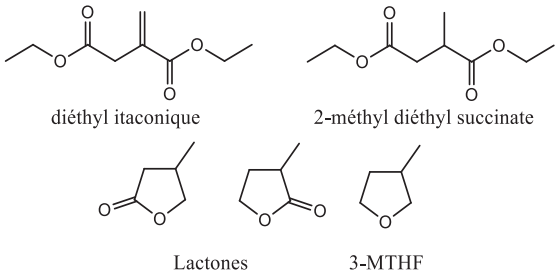


Figure 155 : Produits principaux formés durant le test catalytique

La réaction à plus haute température (280°C) aboutit à l'augmentation du rendement des lactones et est défavorable à l'obtention de MTHF. A basse température (220°C) les produits cycliques (lactones et MTHF) ne sont pas obtenus. Les autres composés obtenus sont des esters de l'acide itaconique et l'ester 2-méthyl succinate de diéthyle. A 250°C le rendement en MTHF est sensiblement plus important que le rendement en lactones. Pour favoriser l'obtention de MTHF, on a décidé de continuer à la température de 250°C, en optimisant les autres paramètres.

III.2. Influence de la pression

Le second facteur étudié est la pression d'hydrogène du système, l'étude de l'influence de la température ayant été réalisée à 40 bars d'H_2. L'étude de la pression est faite à 250°C, en variant la pression d'hydrogène de 5, 40, et 80 bars d'H_2. Le tableau 40 et la figure 155 présentent les résultats expérimentaux.

Tableau 46 : Effet de la pression : Rdt % molaires (6h) en lactones et en 3-MTHF

Rdt % molaires	Variation de la pression (bars)		
	5	40	80
Lactones	1	4	55
MTHF	1	30	8

Conditions : Réacteur Continu, T= 250°C, 1% AA/Solvant, 2g de catalyseur CuZnO co-précipitation, Débit liquide = 0,1 mL/min, Débit H_2 = 32 mL/min.

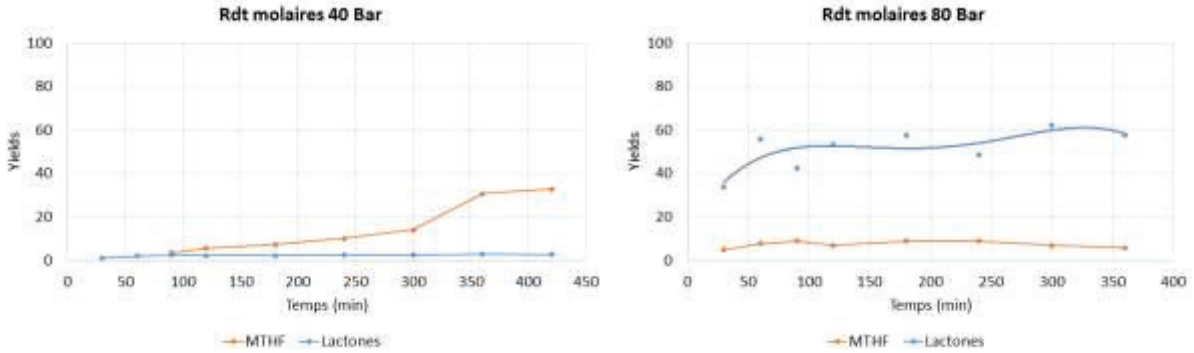


Figure 156: Rdt % molaires des lactones et du 3-MTHF en effet de la pression

Les résultats montrent qu'en augmentant la pression à 250°C la formation des lactones est sensiblement favorisée. Aucun produit cyclique n'est formé à basse pression d'hydrogène (5 bars).

III.3. Influence du temps de contact AA/catalyseur et de la pression d'H_2

L'augmentation du temps de contact a été étudiée par la diminution du débit de liquide de 0,1 mL/min à 0,05 mL/min. Cette étude est faite sous 5, 40 et 80 bars et à 250°C afin de pouvoir déterminer les conditions favorables à l'obtention de lactones ou de MTHF. Les résultats obtenus montrent qu'en diminuant le temps de contact, sous pression de 80 bars, le rendement en lactones augmente systématiquement et atteint 80%. Le rendement en MTHF tend à diminuer avec l'augmentation du temps de contact, en particulier à 40 bars d'H_2 où son rendement baisse de 35 à 0% en diminuant le débit des réactifs liquides de 0,1 à 0,05 mL/min, donc à temps de contact plus court. Ces résultats sont montrés dans la figure 156.

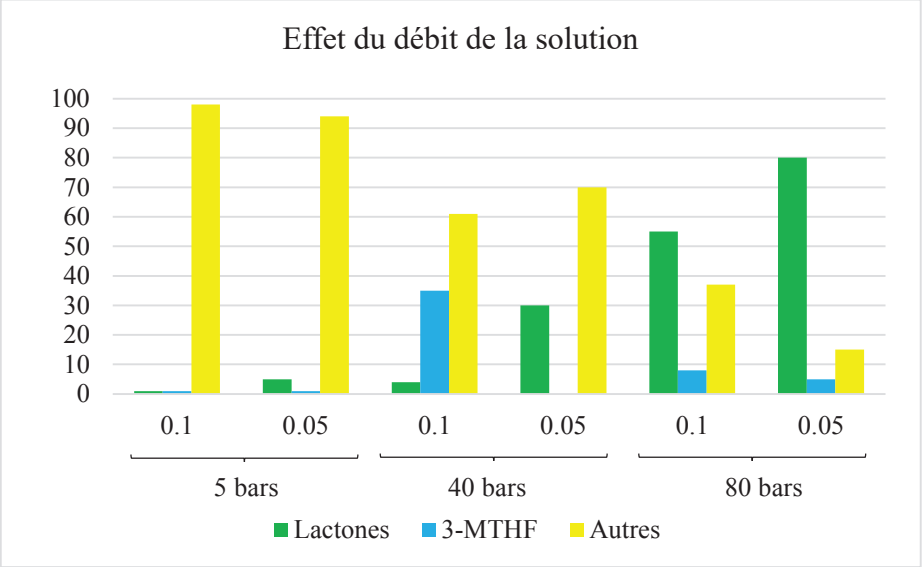


Figure 157 : Rendement % molaires (6h) des lactones et du 3-MTHF

Conditions : Réacteur Continu, T= 250°C, 1% AA/Solvant, 2g de catalyseur, Débit H_2 = 32 mL/min.

IV. Influence de la nature du catalyseur à base de cuivre

IV.1. Influence de la méthode de préparation des oxydes à base de Cu et Zn

Les tests précédemment décrits, sur l'optimisation des conditions réactionnelles ont été faits avec le catalyseur CuZnO préparé par co-précipitation. Les conditions favorables à l'obtention de MTHF ont été identifiés : T = 250°C, P = 40 bars et débit de la solution de 0,1 mL/min.

Une méthode de préparation de catalyseurs à base de Cu dispersé sur oxydes mixtes était utilisée dans notre équipe de recherche, elle a abouti à des catalyseurs homogènes, de grandes surfaces spécifiques[291]. Par ailleurs le mode d'introduction du Cu, par imprégnation avait été optimisé[302]. Ce mode de synthèse combine la méthode Pechini qui est utilisée pour l'obtention des oxydes mixtes de type ZnAlO, méthode connue pour la synthèse de matériaux très homogènes, suivie par l'ajout de Cu par imprégnation et calcination à une température modérée, car cet élément est connu pour sa sensibilité au frittage.

On a décidé de préparer, par la méthode Pechini, des oxydes mixtes ZnAlO en insérant de l'aluminium pour tenter d'exalter la surface de ces catalyseurs, cet effet de l'aluminium sur la texture des oxydes CuZnAlO ayant déjà été décrit[303]. Le Cu a été introduit dans une deuxième étape par imprégnation sur l'oxyde mixte. Les séries de catalyseurs CuZnAlO préparés par la méthode Pechini sont les suivantes:

1) Catalyseurs Cu-Zn-Al de rapport molaire Zn/Al fixe (0,15) et avec différentes teneurs en Cu (7, 13 et 20% en poids).

2) Catalyseurs Cu-Zn-Al avec une teneur fixe en Cu (20% en poids) et un rapport molaire de Zn/Al variable (0,07, 0,15, 0,3 et 0,5).

En premier lieu, une comparaison des oxydes à base de Cu et Zn, préparés par co-précipitation et par la méthode Pechini est donnée dans le tableau suivant (tableau 47). La figure 158 montre l'évaluation des rendements en lactones et en MTHF au cours du temps.

Tableau 47 : Comparaison de catalyseurs à base de Cu et de Zn préparés par co-précipitation et par la méthode Pechini : Rdt % molaires (6h) des lactones et du 3-MTHF

Catalyseurs				Rendement % molaire	
	R = Zn/Al	% Cu pds	S_{BET} (m^2/g)	Lactones	MTHF
CuZnO [a] Co-précipitation	---	53	43	4	30
CuZnAlO Précurseur polymérique	0.15	13	115	-	60
	0.2	20	44	-	4
	0.3	20	55	5	15

Conditions : Réacteur Continu, T= 250°C, P= 40 bars, 1% AA/Solvant, 1g de catalyseur, Débit liquide = 0,05 mL/min, Débit H_2 = 32 mL/min. [a] Débit liquide = 0,1 mL/min

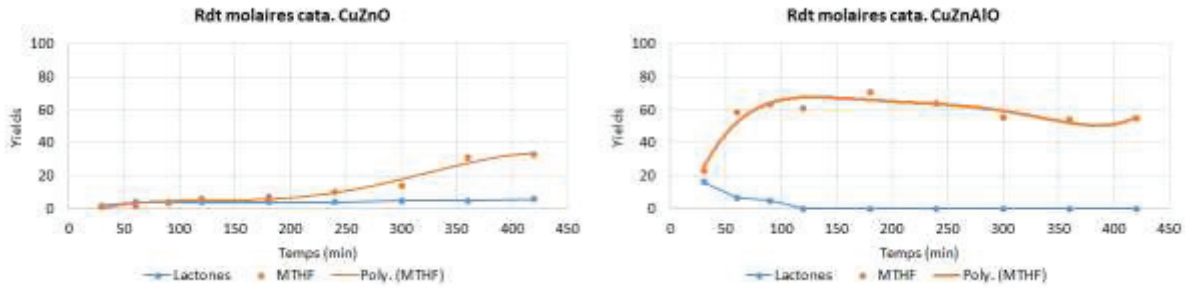


Figure 158: Comparaison de l'évolution des Rdt % molaires en lactones et en 3-MTHF au cours du temps (CuZnO co-précipitation et CuZnAlO Pechini)

Ces premiers résultats montrent qu'en modifiant la composition du catalyseur à base de Zn et de Cu et son mode de synthèse, il est possible d'influencer significativement la formation de MTHF, un rendement en MTHF de l'ordre de 60%, stable au cours du temps, est obtenu. Il est cependant difficile d'interpréter ce résultat car de nombreux paramètres ont été modifiés comme la présence de l'aluminium, la teneur en cuivre, des surfaces BET différentes, etc…). On ne peut que conclure que les propriétés superficielles de cette famille de catalyseurs vont dépendre étroitement de sa composition et qu'il est justifié d'étudier l'influence du rapport Zn/Al tout comme la teneur en Cuivre.

IV.2. Etude des principales caractéristiques des catalyseurs CuZnAlO sur la conversion de l'acide aconitique en MTHF

L'optimisation des paramètres réactionnels pour l'obtention du MTHF ont été réalisée dans la partie précédente, ces conditions seront appliquées dans cette partie qui porte sur l'étude de l'influence de la composition des catalyseurs, afin d'essayer de mettre en évidence des corrélations entre propriétés de surface et propriétés catalytiques.

IV.2.1. Influence du rapport molaire Zinc/Aluminium

Pour rappel, la préparation de nos catalyseurs se fait en deux étapes : dans un premier temps la préparation du support à base d'oxydes de zinc et d'aluminium par la méthode Pechini, suivie d'une calcination à haute température. Dans une seconde étape, l'imprégnation du cuivre est réalisée sur ce support (imprégnation à humidité naissante réalisée à l'évaporateur rotatif) suivie d'un traitement thermique à une température douce pour éviter le frittage du cuivre. La comparaison entre CuZnO préparé par co-précipitation et CuZnAlO préparé par la méthode

Pechini a montré l'obtention de MTHF en présence des deux catalyseurs, ce qui tend déjà à montrer que l'aluminium n'est pas directement impliqué mais joue probablement un rôle au niveau de la texture et de la structuration des autres phases comme suggéré dans la littérature [ ]. Pour cette raison, nous nous sommes surtout intéressés à l'effet du Zn en variant le rapport molaire Zn/Al entre 0 et 0,5, à iso teneur en Cu, 20% en poids (tableau 48). Les résultats sont présentés dans la figure 159.

Tableau 48 : Effet du rapport Zn/Al des oxydes mixtes préparés par la méthode Pechini

Cata. Utilisé			**Rdt MTHF % molaire**
Composition du catalyseur	Rapport Zn/Al (mol/mol)	% Cu pds	
ZnAlO	0,15	-	-
CuZnAlO	0,07	20	37
	0,15	20	92
	0,3	20	51
	0,5	20	42
CuAlO	sans Zn	50	12

Conditions : Réacteur Continu, T= 250°C, P= 40 bars, 1% AA/Solvant, 1g de catalyseur, Débit liquide = 0,05 mL/min, Débit H_2 = 32 mL/min. *Rendement de MTHF après 6h de réaction

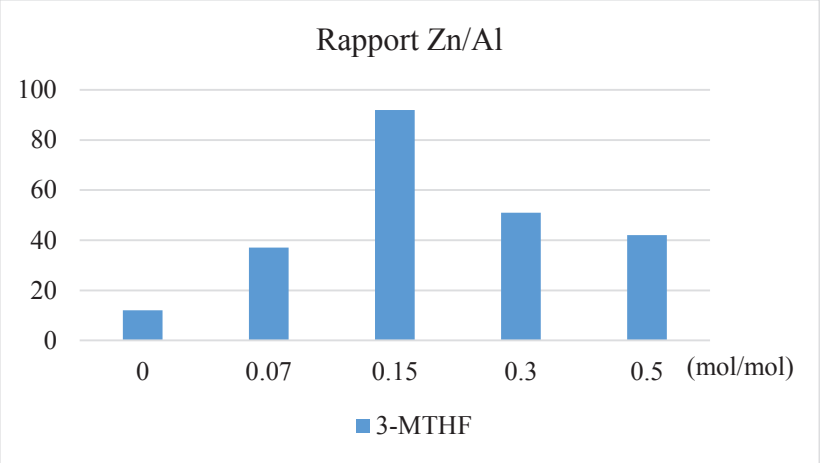


Figure 159 : Influence du rapport molaire R=Zn/Al sur le rendement en 3-MTHF

Conditions : Réacteur Continu, T= 250°C, P= 40 bars, 1% AA/Solvant, 1g de catalyseur, Débit liquide = 0,05 mL/min, Débit H_2 = 32 mL/min. *Rendement de MTHF après 6h de réaction

Comme le montre les résultats, la quantité de zinc a un effet important sur le rendement en MTHF. En particulier, on note qu'en absence de zinc, le catalyseur forme peu de MTHF (Rdt = 12%).

Le rendement du MTHF en fonction du rapport zinc sur aluminium passe par un optimum de 92% de rendement avec R=0,15 et avec 20% de cuivre en poids. On peut aussi souligner qu'en absence de Cu, ce catalyseur (ZnAlO) ne produit pas de MTHF. Ainsi l'absence de Cu ne permet pas la conversion de l'acide aconitique en MTHF et les résultats sont similaires à ceux du test blanc sans catalyseur, seuls des esters sont formés.

En reliant ces résultats aux caractérisations physico-chimiques de ces catalyseurs, on remarque que le rendement maximum est obtenu avec le catalyseur ayant une répartition très homogène du zinc et d'aluminium au sein du matériau avec la dispersion la plus élevée du cuivre. En plus, c'est le seul catalyseur où on trouve la coexistence des deux espèces Cu^0 et Cu^+, et cette dernière (Cu^+) pourrait influencer positivement cette réaction. En effet, il est rapporté dans quelques études sur la nature des espèces actives des catalyseurs à base de cuivre pour des réactions d'hydrogénation, que l'existence de l'espèce Cu^+ en présence du Cu^0 augmenterait l'activité du catalyseur selon le rapport Cu^0/Cu^+[266-267, 304-306]. En outre, la proximité du Zinc et d'aluminium à l'échelle nanométrique influencerait la dispersion et la stabilité des espèces actives cuivre déposées à la surface du support $ZnAlO_x$.

IV.2.2. Influence du rapport Cuivre/Support $ZnAlO_x$

Le cuivre est l'élément essentiel pour la conversion de l'acide aconitique en MTHF comme déjà vu précédemment. Il paraît indispensable d'optimiser la quantité de cuivre dans le catalyseur. A cette fin, on a préparé des catalyseurs ayant des pourcentages différents de Cu : 7%, 13% et 20% de cuivre en poids par rapport au support ZnAlO (de rapport optimisé Zn/Al=0,15).

Les résultats montrent que la quantité de cuivre influe directement sur le rendement en MTHF comme présenté dans le tableau 49. Il est probablement responsable de l'hydrogénation des lactones voire d'un produit autre, détecté mais non identifié, qui sont probablement des intermédiaires de la conversion de l'acide aconitique en MTHF. On remarque aussi que l'augmentation de la quantité du cuivre dans le catalyseur permet d'atteindre plus rapidement un état stationnaire avec un rendement élevé en MTHF, >90% après 2h de réaction (figure 160). La stabilisation des propriétés catalytiques est d'autant plus lente que la teneur en cuivre est faible. Le rendement en MTHF est en relation directe avec la teneur et la dispersion du cuivre dans le catalyseur.

Tableau 49 : Influence de la quantité du cuivre dans le catalyseur

Catalyseur utilisé			**Dispersion du Cu** à la surface du support ZnAlO (XPS rapport atomique)	**Rdt MTHF % molaires (à 4h)**
CuZnAlO	R= 0,15	Cu= 20%	0,11	92
CuZnAlO	R= 0,15	Cu= 13%	0,10	50
CuZnAlO	R= 0,15	Cu= 7 %	0,07	36

Conditions : Réacteur Continu, T= 250°C, P= 40 bars, 1% AA/Solvant, 1g de catalyseur, Débit liquide = 0,05 mL/min, Débit H_2 = 32 mL/min.

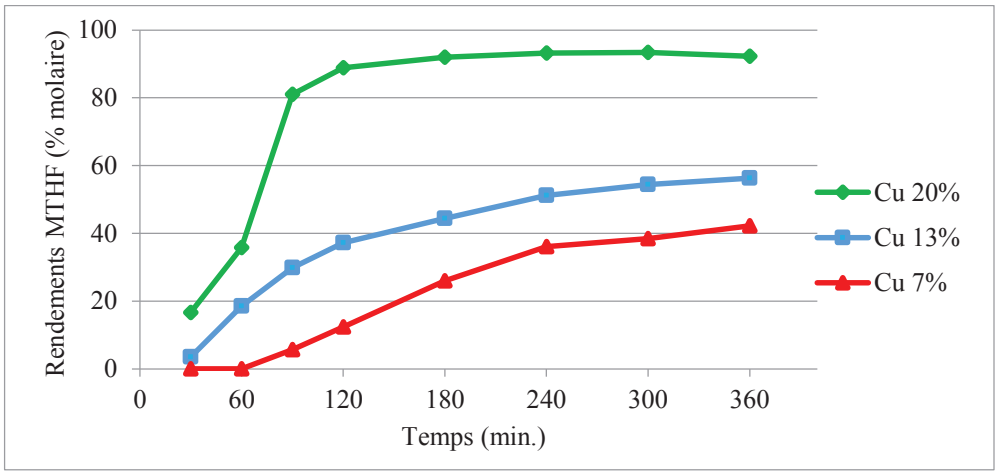


Figure 160: Influence de la quantité de Cu sur le rendement en MTHF
Conditions : Réacteur Continu, T= 250°C, P= 40 bars, 1% AA/Solvant, 1g de catalyseur, Débit liquide = 0,05 mL/min, Débit H_2 = 32 mL/min.

IV.3. Performances catalytiques des oxydes Cu-M-AlO (M=Zn, Fe, Sn)

Dans le but de mieux comprendre le rôle du Zn sur les performances catalytiques, plusieurs autres formulations catalytiques ont été synthétisées et étudiées. On a changé la source potentielle de sites acide de Lewis (Zn) avec d'autres métaux comme l'étain et le fer. Les performances catalytiques de ces matériaux sont présentées dans le tableau suivant (50). Elles peuvent être comparées à la référence 20% en poids de Cu sur SiO_2, la silice étant considérée comme un support neutre au niveau propriétés acido-basique.

Tableau 50 : Tests avec différents catalyseurs à base de cuivre

Cata. utilisé	Rdt molaire % MTHF	Rdt molaire % Lactones
Imprégnation CuO/SiO_2 Cu= 20%	5	25
Précurseur polymérique (Pechini) *CuSnAlO* R= 0,5 Cu= 20%	-	-
Précurseur polymérique (Pechini) *CuFeAlO* R= 0,5 Cu= 20%	33	12
CuZnAlO R= 0,5 Cu= 20%	42	-

Conditions : Réacteur Continu, T= 250°C, P= 40 bars, 1% AA/Solvant, 1g de catalyseur, Débit liquide = 0,05 mL/min, Débit H_2 = 32 mL/min. Temps = 6h.

Le cuivre sur silice ne donne que 5% de rendement en MTHF mais plus de lactones 25%, ce qui peut signifier que les étapes de conversion des lactones en MTHF sont lentes sur un catalyseur ne présentant que des espèces Cu réduites, comme centre actif.

Le catalyseur au fer permet d'obtenir 33% de rendement en MTHF avec 12% de rendement en lactones. Le rapport des différents éléments Cu/Fe/Al est identique à celui Cu/Zn/Al (Zn/Al=0,5), ce dernier donnant 42% de rendement en MTHF dans des conditions identiques. En comparant la S_{BET} spécifique de ces deux catalyseurs, on constate que la surface de celui au Fer est presque le triple de celui au Zinc (108 contre 34 m^2/g), en accord avec l'analyse XPS qui montre que le Cu est mieux dispersé sur le support FeAlO. En analyse microscopique on a

pu identifier des phases spinelles $ZnAl_2O_4$ et $Cu_{0.6}Zn_{0.4}Al_2O_4$ pour le catalyseur CuZnAlO mais aucune phase cristallisée pour le catalyseur au Fer. Il aurait été intéressant d'étudier d'autres proportions Fe/Al pour avoir une meilleure compréhension des phases, espèces actives du catalyseur CuFeAlO au regard de l'étude plus approfondie du système CuZnAlO. Concernant le catalyseur préparé avec de l'étain, malgré sa grande surface BET (>150 m^2/g), sa capacité à promouvoir la formation de MTHF ou autres Lactones est négligeable, seuls des esters sont formés. Ceci peut être expliqué par l'existence de plusieurs phases isolées au sein du catalyseur, de l'oxyde d'étain et de l'oxyde d'aluminium, ceci est montré par l'analyse microscopique (MET) et en DRX.

Mais aussi, pour rappel, dans le cas du catalyseur à l'étain, la présence du Souffre et la formation de SnS empêchent probablement la dispersion homogène de l'étain dans le matériau.

IV.4. Influence des principaux paramètres réactionnels sur le catalyseur optimisé CuZnAlO

IV.4.1. Influence de la température de la réaction

Il paraissait important d'étudier à nouveau les différents paramètres réactionnels influant sur la réaction en présence d'un catalyseur optimisé pour la formation de MTHF. Le tableau 51 montre l'influence de la température sur la variation du rendement en MTHF, après 6 heures de réaction, c'est à dire après atteinte d'un état stationnaire.

Tableau 51 : Effet de la température : Rdt % molaires (6h) en 3-MTHF

	Pression H_2	**Variation de la Température (°C)**		
	(bars)	220	250	280
Rdt MTHF % molaire	40	33	92	50

Conditions : Réacteur Continu, 1% AA/Solvant, 1g de catalyseur CuZnAlO (R= 0,15 ; Cu= 20%), Débit liquide = 0,05 mL/min, Débit H_2 = 32 mL/min. rendements à 6h de la réaction.

Le rendement en MTHF passe par un optimum à la température de réaction de 250°C comme l'indiquent les résultats expérimentaux, les autres produits étant un mélange d'esters. A 40 bars de pression et 250°C la réaction a lieu en phase gaz, en accord avec les conditions réactionnelles des brevets qui revendiquent l'obtention de MTHF (ou THF) à des rendements élevés en présence de catalyseurs à base de cuivre en utilisant différents acides en solution dans l'éthanol comme substrat (acides succinique et lévulinique principalement).

IV.4.2. Influence de la pression

La pression est un autre paramètre réactionnel influant sur la réaction. On l'a étudiée à 250°C, la température la plus favorable pour notre étude, les pressions testées sont : 5, 20, 40, 60 et 80 bars.

Rappelons que le milieu est très dilué, le rapport des flux molaires des différents réactifs est le suivant: $F_{AA}/ F_{EtOH}/ F_{H_2}$ = 1 $mol.h^{-1}$/ 378 $moL.h^{-1}$/ 567 $mol.h^{-1}$.

Les résultats obtenus lors de cette étude nous permettent de déterminer la pression optimum favorable pour la formation du MTHF, qui est 40 bars dans notre cas (tableau 52). A basse pression, 5 bars, la réaction n'aura pas lieu. L'interprétation de l'effet de la pression sur la formation de MTHF n'est pas triviale.

La pression partielle de l'éthanol est 2, 8, 16, 24 et 32 bars, valeurs bien inférieures à sa pression critique de P_c=63,8 Bar et T_c=243°C mais aussi bien inférieure à sa pression de vapeur saturante de 61 bars à 240°C. Donc, les milieux réactionnels correspondent à des phases type gaz de différentes densités. Les différences de rendements obtenus pourraient être liées à ces variations de densités.

Tableau 52 : Effet de la pression à 250°C : Rdt % molaire à 6h en 3-MTHF

	Variation				
Pression (bars)	5	20	40	60	80
Rdt MTHF % molaires	x	9	92	38	48

Conditions : Réacteur Continu, T= 250°C, 1% AA/Solvant, 1g de catalyseur CuZnAlO (R= 0,15 ; Cu= 20%), Débit liquide = 0,05 mL/min, Débit H_2 = 32 mL/min. * F_{AA}/ F_{EtOH}/ F_{H2} = 1 mol.h^{-1}/ 378 moL.h^{-1}/ 567 mol.h^{-1}

IV.4.3. Détermination du chemin réactionnel

A la fin de notre étude il semble important de tester les performances du catalyseur le plus performant CuZnAlO (20% Cu, Zn/Al=0,15) en utilisant l'ester de l'acide itaconique (itaconitate de diéthyle) comme substrat, pour vérifier qu'il est bien l'intermédiaire de cette conversion directe de l'acide aconitique en 3-MTHF. En utilisant l'ester itaconique comme substrat, un rendement de 80% en 3-MTHF est atteint après 6h de réaction. A noter qu'en partant de l'acide aconitique ce niveau de rendement est atteint également mais après 90 min de réaction.

On remarque, dans les 2 cas une période transitoire avant stabilisation du rendement en MTHF. Cette période est plus courte, en partant de l'acide aconitique. Elle pourrait s'expliquer par une évolution distincte des propriétés superficielles du catalyseur sous flux réactionnel liée à l'affinité différente des deux substrats avec la surface catalytique en solvant éthanol.

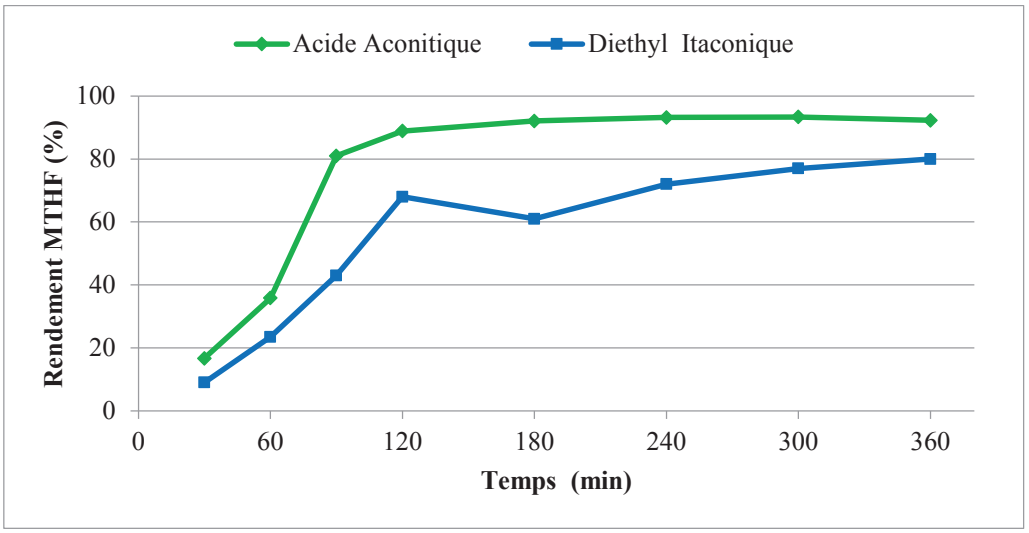


Figure 161: Conversion du DEI et du l'acide aconitique

Ces résultats consolident l'hypothèse que l'ester, de di-éthyl-itaconitate est un produit intermédiaire. Sur cette base, la nature des produits de conversion de l'ester itaconique, un chemin réactionnel est proposé. Ce chemin est présenté dans la figure suivante (162) :

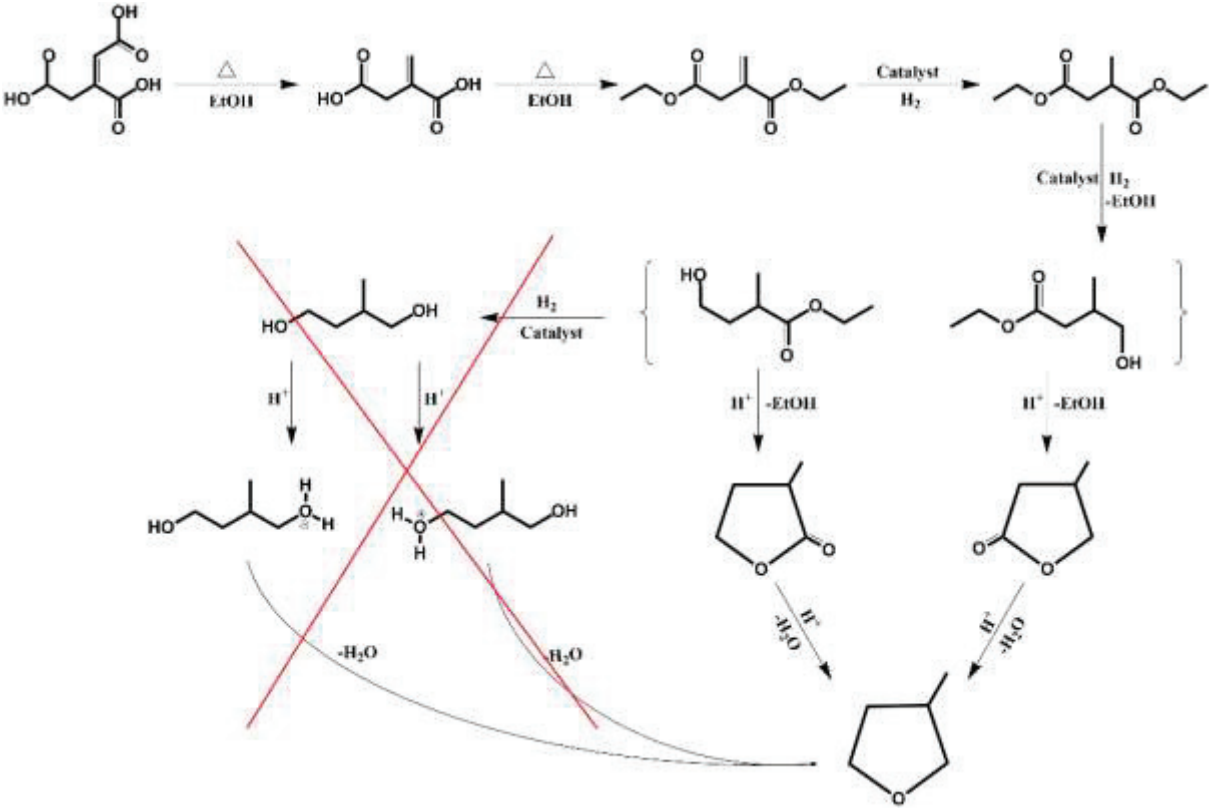


Figure 162: Chemin réactionnel proposé de la conversion de l'Acide Aconitique en 3-MTHF

La conversion de l'acide aconitique en 3-MTHF nécessite le passage de l'acide aconitique vers l'acide itaconique. Cette étape est purement thermique, elle peut se réaliser avec un simple chauffage à haute température, sans l'intervention d'un catalyseur. De même pour l'étape qui

suit, l'estérification de l'acide itaconique, qui se fait thermiquement en présence de l'éthanol. Ensuite, l'intéraction de l'ester avec le catalyseur aboutit probablement aux deux intermédiaires, les deux isomères hydroxy-ester (le 2 ou 3-méthyl, 4-hydroxy butyl ester), cet intermédiaire serait instable sous nos conditions et en présence du catalyseur avec des sites acides de Lewis apportés par le Zn et Al, il se cycliserait pour donner le α- et β-valerolactone.

Normalement, la formation des intermédiaires hydroxy-ester, issus de la réduction du di-ester, pourrait s'accompagner de la formation du diol correspondant, et ce diol, par catalyse acide pourrait se cycliser pour former le 3-MTHF. Nous écartons la voie de formation de diols comme intermédiaire car aucune détection de diols n'est observée pour tous les tests catalytiques réalisés, même en présence du catalyseur Cu sur SiO_2 qui ne présente qu'une fonction métallique apportée par le Cu. Finalement, la dernière étape, qui sous certaines conditions ne peut pas être réalisée, c'est l'hydrogénation/déshydratation de ces lactones pour former le 3-MTHF qui requière une succession d'étapes élémentaires catalytiques comme: un site métallique (Cu^0) pour hydrogéner la fonction C=O, suivie d'une étape de déshydratation promue par catalyse acide et une dernière étape, d'hydrogénation de la double liaison formée (figure 163). L'étape de passage de la lactone vers le produit furanique pourrait dépendre de l'existence des espèces Cu^0 et Cu^+ en surface du catalyseur [154, 304].

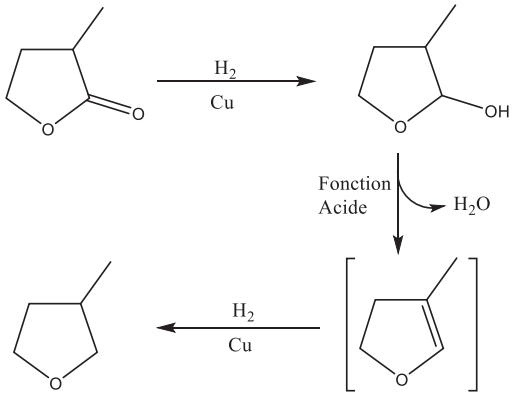


Figure 163 : succession possible d'étapes d'hydrogénation/déshydratation permettant la transformation de la lactone en MTHF

V. Conclusion sur la valorisation de l'acide aconitique par catalyse hétérogène

La conversion de l'acide aconitique en 3-MTHF ou en Lactones a été étudiée, et les différents paramètres réactionnels ont été optimisés, aussi que la meilleure composition des catalyseurs.

Les meilleurs rendements en MTHF ont été obtenus avec un catalyseur oxyde mixte CuZnAlO préparé par la méthode Pechini, de rapport molaire Zn/Al=0,15 et avec 20% en poids de Cu. Les conditions réactionnelles optimales étaient : 250°C de température, 40 bars de pression d'H_2, avec un débit de 0,05mL/min de la solution du réactif (1% en poids de l'acide aconitique dans l'éthanol) et un débit d'H_2 de 32 mL/min.

D'autres conditions permettent la formation des lactones avec un rendement molaire de 80%. Le catalyseur utilisé est un oxyde mixte CuZnO préparé par co-précipitation. Les conditions réactionnelles optimales étaient : 2g de catalyseur, 250°C de température, 80 bars de pression d'H_2, avec un débit de liquide de 0,05 mL/min de la solution à 1% en poids de l'acide aconitique/éthanol et un débit d'H_2 de 32 mL/min.

L'efficacité de l'utilisation de l'éthanol comme solvant pour réaliser la réaction ciblée a été démontrée.

La caractérisation des catalyseurs synthétisés a permis de déterminer les propriétés superficielles de ces catalyseurs et l'influence de chaque élément sur lpropriétés physico-chimiques ainsi que sur leurs influences au niveau des propriétés catalytiques. La surface spécifique est affectée négativement par l'augmentation de : 1) la température de calcination ; 2) la quantité du Cu imprégné ; 3) le rapport de Zn/Al. La nature amorphe des différents supports est confirmée par les analyses DRX et MET. L'oxyde de cuivre est la seule phase clairement détectée en analyse DRX. Par ailleurs, les spectroscopies XPS et Auger ont permis d'identifier les espèces cuivre actives présentes après réduction en surface des catalyseurs les plus performants, un mélange d'espèces Cu^+/Cu^0. Le cuivre apparaît être l'élément essentiel au niveau réactionnel.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier des voies catalytiques de transformation de l'acide aconitique en molécules d'intérêt industriel, notamment des polyols et des dérivés cycliques. En faisant appel à :

1) la catalyse homogène, par l'hydrogénation de l'acide aconitique pour former des polyols ayant des applications diverses, notamment comme monomères et agents de réticulation pour former des polymères biodégradables.
2) La catalyse hétérogène, par hydro-cyclisation de l'acide aconitique en molécules cycliques, lactones et MTHF.

Dans la première partie, on a réalisé l'hydrogénation d'une molécule modèle, choisie pour débuter notre étude d'hydrogénation, l'acide succinique en 1,4-Butanediol, par un complexe de Ru/Triphos. Ce complexe est connu pour sa capacité à hydrogéner les fonctions acides.

Les conditions réactionnelles ont été optimisées afin d'obtenir de plus de 90% de rendement en diol. Le temps de la réaction est relativement court (6h), en utilisant 1 à 3% de catalyseur et sans additif, sous 60 bars d'hydrogène, et 150°C.

L'intérêt de l'utilisation de l'éthanol comme solvant, est son origine biossourcée, de plus, il est produit dans l'industrie sucrière par une étape de fermentation et distillation des jus résiduels de l'extraction du sucre. L'éthanol n'est pas encore utilisé pour cette réaction d'hydrogénation avec le complexe Ru/Triphos. De plus, l'étude de l'utilisation de l'éthanol de différentes teneurs en eau, permet encore l'obtention d'un rendement élevé >80% en diol avec un mélange eau/éthanol (50/50). Ceci permet l'utilisation de l'éthanol brut produit par l'industrie sans besoin de traitement de déshydratation.

Une étude cinétique de la réaction a permis de déterminer le mécanisme réactionnel de la transformation de l'acide en alcool. Par ailleurs, les essais de recyclage du complexe sont encourageants. Des rendements proches de 60% en diol sont encore obtenus après la quatrième utilisation, cette étape pourrait être optimisée pour donner des meilleurs résultats.

Concernant l'acide aconitique, son hydrogénation a abouti à la formation de deux produits majoritaires, ce qui est intéressant, malgré la difficulté d'identifier tous les produits formés pendant la réaction. Le premier produit formé présente un temps de rétention de 18,8 min, sous 60 bar d'hydrogène et à 200°C, mais il n'a pas pu être identifié, bien que des essais de purification et d'isolement de ce composé du mélange réactionnel aient été faits. Le second produit majoritaire est identifié comme étant un diol, le MBDO (2-méthyl 1,4-butanediol) avec un rendement de plus de 75% après 20 heures de réaction, en utilisant 3% de catalyseur dans l'éthanol, sous 60 bars d'hydrogène, et à une température de 150°C.

De plus, l'hydrogénation de l'acide aconitique extrait par eRcane, donne aussi un bon rendement en diol (67%) en soulignant l'importance de la pureté de l'acide aconitique.

D'autre part, la possibilité d'hétérogénéiser ce complexe de Ru par l'utilisation de ligand triphos greffé sur silice, est intéressante d'un point de vue industriel, pour pouvoir hydrogéner les acides en continu et obtenir un catalyseur stable et régénérable.

Dans la deuxième partie de ces travaux de thèse, la valorisation de l'acide aconitique a été étudiée par catalyse hétérogène, en utilisant des catalyseurs à base de Cu et de Zn, afin de pouvoir former des dérivés cycliques, tels le MTHF et les lactones.

La synthèse de différentes séries d'oxydes mixtes CuZnAlO, a été réalisée essentiellement par la méthode Pechini, pour obtenir des oxydes mixtes ZnAlO, suivi par imprégnation du Cu. Les matériaux ont été caractérisés par différentes techniques complémentaires, en particulier par MET et l'XPS. Les oxydes mixtes obtenus ZnAlO sont amorphes, homogènes au niveau de la distribution des éléments Zn-Al et montrent des surfaces spécifiques relativement élevées, >100 m^2/g. L'analyse XPS permet de connaitre les différents états d'oxydation de cuivre existant avant et après réduction des catalyseurs, indiquant que les catalyseurs les plus actifs dans la formation du MTHF présente une dispersion élevée du cuivre, avec la présence des espèces Cu^+ associée au Cu^0, comme le cas du catalyseur CuZnAlO (Zn/Al=0,156 avec 20% Cu en poids) qui montre la meilleure activité catalytique pour convertir sélectivement l'acide aconitique en MTHF.

Les tests catalytiques sont réalisés dans un réacteur continu à lit fixe. Les conditions réactionnelles ont été optimisées pour la formation du 3-MTHF. Les rendements les plus élevés en MTHF (>90%) sont obtenus en utilisant le catalyseur CuZnAlO dont la composition a été optimisée (Zn/Al=0,156 avec 20% Cu) en utilisant une solution de 1% en poids d'acide aconitique/éthanol, sous 40 bar de pression d'hydrogène et à 250°C.

Par ailleurs, une autre famille d'oxydes de composition CuFeAlO s'est révélée performante. Il aboutit à 33% de rendement en MTHF et 12% en Lactones sous les conditions optimales d'obtention de MTHF contrairement au système CuSnAlO. Une étude approfondie du catalyseur CuFeAlO au niveau composition/caractérisation et optimisation des conditions réactionnelles font partie des perspectives de ce travail.

Références :

[1] A. M. E.-T. Shehata, *Applied Microbiology* **1960**, *8*, 73-75.
[2] F. Santos, A. Borém and C. Caldas, *Sugarcane: Agricultural Production, Bioenergy and Ethanol*, Elsevier Science, **2015**, p. 378.
[3] L. Corcodel and W. Hoareau, La bioraffinerie de canne à l'horizon 2020, 2008,
[4] M. Y. Naniwadekar, A. S. Jadhav, A. Ghosh and A. Sahu, *International Journal of Basic and Applied Chemical Sciences* **2013**, *3*, 79-87.
[5] FAO, Food And Agricultural Organization of United Nations: Economic And Social Department: The Statistical Division, consulté en Janvier 2016, http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E
[6] J. Chen and C.-C. Chou, *Cane Sugar Handbook, A manual for cane sugar manufacturers and their chemists*, **1993**, p.
[7] FranceAgriMer, Le marché du sucre, 2015,
[8] Tereos, Rapport annuel, un acteur mondial des sucres, des amidons et des alcools, Rapport annuel 2012,
http://tereos.com/sites/default/files/tereos_results_publications/tereos_results_publications/fr_tereos_ra2012.pdf
[9] J. Chen and C.-C. Chou, *Cane Sugar Handbook, A manual for cane sugar manufacturers and their chemists*, **1993**, p.
[10] P. Rein, *Cane Sugar Engineering*, Bartens, **2007**, p.
[11] P. C. Ivin and C. D. Doyle, *Proc. of Australian Society of Sugar Cane Technol.* **1989**, *V. 11*, 1-7.
[12] L. S. Birkett, *Proc. Int. Soc. Sugar Cane Technol.* **1965**, *V.12*, 1636-1642
[13] R. P. Scott, D. Falconer and G. R. E. Lionnet, *Proc. of the South African Sugar Technol. Association* **1978**, *V. 52*, 51-53.
[14] M. Bermudez in *Effect of Sugar on the Thickening Time of Cement Slurries*, *Vol.* Society of Petroleum Engineers.
[15] C. Edser, *Focus on Surfactants* **2013**, *2013*, 1-2.
[16] J. S. Han and J. S. Rowell, *Paper and Composites from Agro-based Resources* **1997**, 83-134.
[17] Tereos, Rapport annuel, un acteur mondial des sucres, des amidons et des alcools, Rapport annuel 2013, http://tereos.com/download/file/fid/242 ; http://tereos.com/nos-actualites/parution-du-rapport-annuel-2013
[18] FAO, 2005, www.fao.org
[19] Lsbio, La gamme pulpe de canne à sucre, http://www.lsbio.fr/notre-gamme/la-gamme-canne-a-sucre
[20] R. Ruggiero, A. E. H. Machado, C. Gardrat, W. Hoareau, S. Grelier, B. Siegmund and A. Castellan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2005**, *173*, 150-155.
[21] J. M. F. Paiva and E. Frollini, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *83*, 880-888.
[22] Tereos, Coproduits : ecumes de sucrerie, http://www.tereos-coproduits.com/fr/ecumes-de-sucrerie
[23] D. A. G. Aranda, M. V. M. Fagundes, L. B. Oliveira and E. De Castro Vieira in *Process for extraction and catalytic esterification of fatty acids found in sewage scum*, *Vol.* Google Patents, **2004**.
[24] Tereos, Rapport annuel, Un acteur mondial des sucres, des amidons et des alcools, Rapport annuel 2014, http://tereos.com/sites/default/files/ra2014_tereos_.pdf
[25] B. Payet, A. Shum Cheong Sing and J. Smadja, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2005**, *53*, 10074-10079.
[26] D. Pant and A. Adholeya, *Water, Air, and Soil Pollution* **2007**, *183*, 165-176.
[27] G. Nuissier, P. Bourgeois, L. Fahrasmane and M. Grignon-Dubois, *Chemistry of Natural Compounds* **2008**, *44*, 552-555.
[28] G. Nuissier, P. Bourgeois, M. Grignon-Dubois, P. Pardon and M. H. Lescure, *Phytochemistry* **2002**, *61*, 721-726.
[29] M. A. Godshall, *SPRI Conference* (Aguas de Sao Pedro, Brazil) **2006**, pp. 257-267.

[30] S. Tomic, *Aux origines de la chimie organique: Méthodes et pratiques des pharmaciens et des chimistes*, **2010**, p.
[31] C. Restino in *Production d'acide itaconique par des souches d'Aspergilli par fermentation en milieu solide*, *Vol.* Ecole doctorale Sciences, technologies, santé, Reims, **2012**.
[32] P. Honig, *Principles of Sugar Technology*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1963**, p.
[33] T. A. Bennet-Clark, *New Phytologist* **1933**, *32*, 37-71.
[34] W. B. Sinclair and D. M. Eny, *Botanical Gazette* **1945**, 231-242.
[35] L. F. Martin, C. A. Guilbeau, E. J. Fort, B. A. Roberts, E. E. Smith, J. T. Coll, J. J. Jackson, Friloux and N. A. Cashen, *Sugar Journal* **1960**, *22*, 11-20.
[36] R. E. Miller and S. M. Cantor in *Aconitic Acid, A by-Product in the Manufacture of Sugar*, *Vol. Volume 6* Eds.: S. H. Claude and M. C. Sidney), Academic Press, **1951**, pp. 231-249.
[37] L. Pfendt, B. Drazic, G. Popovic, B. Drakulic, Z. Vitnik and I. Juranic, *Journal of Chemical Research, Synopses* **2003**, 247-248.
[38] G. A. Burdock, *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, Fifth Edition*, CRC Press, **2004**, p.
[39] S. N. Walford, *South African Sugar Technologists' Association* (Durban) **1998**, pp. 234-241.
[40] S. N. Walford, *South African Sugar Technologists' Association* (Duban) **1996**, pp. 265-266.
[41] G. Montoya, J. Londono, P. Cortes and O. Izquierdo, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2014**, *62*, 8314-8318.
[42] R. R. Umbdenstock, *Industrial and Engineering Chemistry* **1945**, 963-966.
[43] N. N. Reece in *Optimizing Aconitate Removal During Clarification*, *Vol. Master of Science in Biological & Agricultural Engineering (M.S.B.A.E.)* Louisiana state university, Louisiana, United States, **2003**.
[44] J. A. Ambler and J. Roberts in *Process for the elimination of magnesium from insoluble alkaline earth aconitates*, *Vol.* Google Patents, **1947**.
[45] E. K. Venire in *Method for extracting aconitic acid from sugarcane and sorgo juices, sirups, and molasses*, *Vol.* Google Patents, **1955**.
[46] E. K. Ventre in *Extraction of aconitic acid from sugar cane*, *Vol.* Google Patents, **1949**.
[47] H. W. Haines and L. G. Joyner, *Industrial & Engineering Chemistry* **1955**, *47*, 178-186.
[48] H. Hanine, J. Mourgues, T. Conte, G. Malmary and J. Molinier, *International sugar journal.* **1991**, *93*, 232-237.
[49] A. S. Burns and F. C. A in *Recovering organic acids from fermentation wastes by iron salt precipitation*, *Vol.* Google Patents, **1955**.
[50] R. G. Harrison, *Bioseparations Science and Engineering*, Oxford University Press, **2003**, p.
[51] E. A. Regna and P. F. Bruins, *Industrial & Engineering Chemistry* **1956**, *48*, 1268-1277.
[52] G. H. Malmary, F. Monteil, J. R. Molinier, H. Hanine, T. Conte and J. Mourgues, *Bioresource Technology* **1995**, *52*, 33-36.
[53] G. v. Anon, *Chemie-Ing.-Techn.* **1957** *29*, 519.
[54] A.Hill and S.Kancharla, *Proc. Ontern. Conference on Value-Added Products for the Sugar Industry* (Baton Rouge) **1999**
[55] N. G. Barnes, M. B. Gramajo de Doz and H. N. Sólimo, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, *39*, 3364-3369.
[56] J.-A. Blinco in *Conversion of Sugar Industry By-Products to Value-Added Chemicals*, *Vol. Ph.D. Dissertation* J. Cook University, Townsville, Queensland, **2000**.
[57] S. H. McMurray and G. J. Griffin, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2002**, *77*, 1262-1268.
[58] T. V. A. F. De Dardel in *Ion Exchangers*, *Vol.* **2008**.
[59] J. A. L. Blinco and W. O. S. Doherty, *Australian Society of Sugar Cane Technologists in Australian journal of Sugar Cane Technologists* (Australia) **2005**, pp. 480-488.
[60] M. Kearney, *Int. Sugar. JNL.* **2002**, *104*, 1241
[61] M. Y. Naniwadekar, A. S. Jadhav, A. Ghosh and A. Sahu, *International Journal of Basic and Applied Chemical Sciences* **2013**, *3*, 79-87.

[62] L. Beljaars, R. Floris, B. Berkhout, C. Smit, D. K. Meijer and G. Molema, *Biochemical Pharmacology* **2002**, *63*, 1663-1673.
[63] C. Day, *British Homoeopathic journal* **1993**, *82*, 97-105.
[64] ACONITUM NAPELLUS POUR PRÉPARATIONS HOMÉOPATHIQUES, 2009,
[65] S. Kar, K. Kar, P. K. Bhattacharya and D. K. Ghosh, *Antimicrobial agents and chemotherapy* **1993**, *37*, 2459-2465.
[66] N. J. Ronde, *Catalysts for Continuous Homogeneous Catalysis*, **2004**, p.
[67] W. Piang-Siong, P. De Caro, C. Lacaze-Dufaure, A. S. C. Sing and W. Hoareau, *Industrial Crops and Products* **2012**, *35*, 203-210.
[68] G. W. Parshall and R. E. Putscher, *Journal of Chemical Education* **1986**, *63*, 189.
[69] C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. A. Daniels and M. T. Berard, *PVC Handbook*, Hanser, **2005**, p.
[70] M. Rahman and C. S. Brazel, *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 1223-1248.
[71] H. L. Treut, *Nouveau Climat sur la Terre: COMPRENDRE, PRÉDIRE, RÉAGIR*, Flammarion, Paris, **2009**, p.
[72] A. W. Hanson and W. C. Goggin, Stabilized vinylidene chloride compositions, Patent, 1942
[73] G. M. Walker, *Bioethanol: Science and technology of fuel alcohol*, **2010**, p.
[74] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach,* , **2015**, p.
[75] A. P. P. GOUZERH, F. AVERSENG, S. BLANCHARD, X. CARRIER, L. DELANNOY, Ch. DESMARETS, B. HASENKNOPF, S. GATARD, F. LAUNAY, C. ROUX, C., R. VILLANNEAU in *Introduction à la chimie organométallique*, *Vol.* Université Pierre & Marie Curie, **Année universitaire 2007-2008**.
[76] P. W. N. M. v. Leeuwen, *Homogeneous Catalysis Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, The Netherlands, **2004** p.
[77] L. S. Hegedus, *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis. In Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press: Oxford, **1995**, p.
[78] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, New York, **1994**, p.
[79] J. P. H. Collman, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. , *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, p.
[80] K. R. S. E. A. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam, **1984**, p.
[81] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, 3rd ed.*, John Wiley & Sons, New York, **1972**, p.
[82] F. G. A. S. E. W. Abel, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon Press, Oxford, **1987**, p.
[83] S. Siegel, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* John Wiley & Sons, Chichester, **1996**, p.
[84] B. R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New York, **1973**, p.
[85] P. S. Hallman, D. Evans, J. A. Osborn and G. Wilkinson, *Chemical Communications (London)* **1967**, 305-306.
[86] S. Nishimura, T. Ichino, A. Akimoto, K. Tsuneda and H. Mori, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1975**, *48*, 2852-2854.
[87] D. R. Fahey, *The Journal of Organic Chemistry* **1973**, *38*, 80-87.
[88] J. M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang and F. Grass, *Organometallics* **1991**, *10*, 2126-2133.
[89] W. M. Kruse in *Homogeneous hydrogenation process*, *Vol.* ICI United States Inc., Wilmington, DE, **1977**.
[90] K. Osakada, T. Ikariya and S. Yoshikawa, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, *231*, 79-90.
[91] R. A. Grey, G. P. Pez and A. Wallo, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 7536-7542.
[92] M. Bianchi, G. Menchi, F. Francalanci, F. Piacenti, U. Matteoli, P. Frediani and C. Botteghi, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *188*, 109-119.
[93] Y. Huang, Y. Ma, Y. Cheng, L. Wang and X. Li, *Applied Catalysis A: General* **2015**, *495*, 124-130.
[94] H. Kawano, Y. Ishii, T. Ikariya, M. Saburi, S. Yoshikawa, Y. Uchida and H. Kumobayashi, *Tetrahedron Letters* **1987**, *28*, 1905-1908.
[95] R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi and S. Akutagawa, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5856-5858.

[96] A. Charette and A. Giroux, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 6669-6672.
[97] G. J. Leigh and N. Winterton, *Modern Coordination Chemistry : The Legacy of Joseph Chatt*, Royal Society of Chemistry, Cambridge , UK **2002**, p.
[98] E. C. Alyea and S. Song, *Comments on Inorganic Chemistry* **1996**, *18*, 189-221.
[99] S. Song and E. C. Alyea, *Comments on Inorganic Chemistry* **1996**, *18*, 145-164.
[100] A. G. Orpen and N. G. Connelly, *Organometallics* **1990**, *9*, 1206-1210.
[101] D. H. Valentine and J. H. Hillhouse, *Electron-Rich Phosphines in Organic Synthesis II. Catalytic Applications*, Stuttgart, New York, **2003**, p. 2437-2460.
[102] S. P. Nolan, T. R. Belderrain and R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *16*, 5569-5571.
[103] K.-M. Sung, S. Huh and M.-J. Jun, *Polyhedron* **1998**, *18*, 469-479.
[104] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza and F. Zanobini, *Coordination Chemistry Reviews* **1992**, *120*, 193-208.
[105] T. Suarez and B. Fontal, *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, *32*, 191-199.
[106] E. Rocchini, A. Mezzetti, H. Rüegger, U. Burckhardt, V. Gramlich, A. Del Zotto, P. Martinuzzi and P. Rigo, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 711-720.
[107] C. Bianchini, C. Bohanna, M. A. Esteruelas, P. Frediani, A. Meli, L. A. Oro and M. Peruzzini, *Organometallics* **1992**, *11*, 3837-3844.
[108] C. Landgrafe, W. S. Sheldrick and M. Südfeld, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, *1998*, 407-414.
[109] D. V. Tyers in *The homogeneous hydrogenation of esters and related compounds by a ruthenium triphosphine complex*, *Vol. Doctor of Philosophy* Durham University, **2002**.
[110] B. J. Sarmah and D. K. Dutta, *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *695*, 781-785.
[111] S. Savourey, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre and T. Cantat, *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 10634-10638.
[112] M. C. van Engelen, H. T. Teunissen, J. G. de Vries and C. J. Elsevier, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *206*, 185-192.
[113] M. J. Hanton, S. Tin, B. J. Boardman and P. Miller, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, *346*, 70-78.
[114] F. M. A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer and W. Leitner, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 5510-5514.
[115] F. M. A. Geilen, B. Engendahl, M. Hölscher, J. Klankermayer and W. Leitner, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 14349-14358.
[116] L. Rosi, M. Frediani and P. Frediani, *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *695* 1314-1322.
[117] Bio-amber, consulté en septembre 2015, http://www.bio-amber.com/bioamber/fr/products
[118] G. W. Huber, S. Iborra and A. Corma, *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 4044-4098.
[119] WHO, Gammabutyrolactone (GBL), June 2014,
[120] H. Liu and T. Lu, *Metabolic Engineering* **2015**, *29*, 135-141.
[121] K. H. Kang, U. G. Hong, Y. Bang, J. H. Choi, J. K. Kim, J. K. Lee, S. J. Han and I. K. Song, *Applied Catalysis A: General* **2015**, *490*, 153-162.
[122] A. Cukalovic and C. V. Stevens, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2008**, *2*, 505-529.
[123] T. Haas, B. Jaeger, R. Weber, S. F. Mitchell and C. F. King, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *280*, 83-88.
[124] consulté en septembre 2015, www.orbichem.com
[125] in *Décision de la Commission du 11 juillet 2001 déclarant une concentration compatible avec le marché commun et le fonctionnement de l'accord sur l'Espace économique européen*, *Vol.* (Ed. CCE), Journal officiel des Communautés européennes, **17/05/2002**, pp. p. 0045 - 0064.
[126] C. Delhomme, D. Weuster-Botz and F. E. Kuhn, *Green Chemistry* **2009**, *11*, 13-26.
[127] C. PETITJEAN in *L'amidon : du champ ... aux matériaux de performance de demain*, *Vol.* (Ed. O. N. D. CHIMIE), CHIMIE ET AGRORESSOURCES - ROQUETTE, **2010**.
[128] J. M. Corkery, B. Loi, H. Claridge, C. Goodair, O. Corazza, S. Elliott and F. Schifano, *Neuroscience & Biobehavioral Reviews* **2015**, *53*, 52-78.

[129] J. Hiquet, N. Grosleron, R. Bédry, E. Christin, V. Dumestre Toulet and S. Gromb-Monnoyeur, *La Revue de Médecine Légale* **2013**, *4*, 197-202.
[130] E. K. Lee and Y. H. Baek in *Production of tetrahydrofuran from 1,4-butanediol*, *Vol.* Google Patents, **2008**.
[131] S. E. Hunter, C. E. Ehrenberger and P. E. Savage, *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 6229-6239.
[132] S. H. Vaidya, V. M. Bhandari and R. V. Chaudhari, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *242*, 321-328.
[133] S. Bhogeswararao and D. Srinivas, *Journal of Catalysis* **2015**, *327*, 65-77.
[134] V. M. Shinde, G. N. Patil, A. Katariya and Y. S. Mahajan, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2015**, *95*, 241-248.
[135] M. Mohsen-Nia, H. Modarress and F. Alimohammady, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *54*, 1375-1377.
[136] S. E. Hunter, C. E. Ehrenberger and P. E. Savage, *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71 IS*, 6229-6239.
[137] U. Limbeck, C. Altwicker, U. Kunz and U. Hoffmann, *Chemical Engineering Science* **2001**, *56*, 2171-2178.
[138] D. Mech, G. Pandey and J. S. Sangwai, *Fluid Phase Equilibria* **2015**, *402*, 9-17.
[139] A. H. Mohammadi and D. Richon, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 7838-7841.
[140] C. Naccache, Catalyse hétérogène dans les procédés industriels

2005, October 2015, http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/optimisation-des-modes-de-separation-d-activation-de-synthese-et-d-analyse-42493210/catalyse-heterogene-dans-les-procedes-industriels-j1255/
[141] J. A. Ambler, C. A. Laurence and J. Roberts, Production of itaconic acid, Patent, 1948
[142] T. Willke and K.-D. Vorlop, *Applied Microbiology and Biotechnology 56*, 289-295.
[143] From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals, April 2015, ^Final report for the European Commission Directorate-General Energy^, N° ENER/C2/423-2012/SI2.673791
[144] T. A. Werpy, J. E. Holladay and J. F. White, Top Value Added Chemicals From Biomass: I. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, 2004,
[145] V. Lamberti and E. N. Gutierrez, Chemical processes for preparing citric acid, Patent, 1977
[146] Citric acid and its salts, Patent, 1978
[147] E. Schuster, N. Dunn-Coleman, J. Frisvad and P. van Dijck, *Applied Microbiology and Biotechnology 59*, 426-435.
[148] G. S. Dhillon, S. K. Brar, M. Verma and R. D. Tyagi, *Food Chemistry* **2011**, *128*, 864-871.
[149] in *les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants*, *Vol. La Directive 95/2/CE* Journal officiel de l'Union européenne, **20 février 1995**, pp. p. 1-56.
[150] N. J. G. Zapata in *ACONITIC ACID FROM SUGARCANE: PRODUCTION AND INDUSTRIAL APPLICATION*, *Vol. PhD.* Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, **2007**.
[151] D. S. Franklin and S. Guhanathan, *Polymer Bulletin* **2013**, *71*, 93-110.
[152] D. S. Franklin and S. Guhanathan, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2015**, *121*, 80-86.
[153] K. Yan, J. Liao, X. Wu and X. Xie, *RSC Advances* **2013**, *3*, 3853-3856.
[154] K. L. Deutsch and B. H. Shanks, *Journal of Catalysis* **2012**, *285*, 235-241.
[155] C. Montassier, D. Giraud and J. Barbier in *Polyol Conversion by Liquid Phase Heterogeneous Catalysis Over Metals*, *Vol. Volume 41* Eds.: J. B. C. B. D. D. C. M. M. Guisnet and G. Pérot), Elsevier, **1988**, pp. 165-170.
[156] G. L. Castiglioni, M. Gazzano, G. Stefani and A. Vaccari in *Selective hydrogenation of maleic anhydride by modified copper chromite catalysts*, *Vol. Volume 78* Eds.: J. B. J. B. C. B. D. D. G. P. M. Guisnet and C. Montassier), Elsevier, **1993**, pp. 275-282.
[157] S. H. Bergens in *Catalyst systems for use continuous flow reactors and methods of manufacture and use thereof*, *Vol.* Google Patents, **2015**.

[158] G. Szöllősi, K. Balázsik and M. Bartók, *Applied Catalysis A: General* **2007**, *319*, 193-201.
[159] X.-X. Lu, A. P. Boyes and J. M. Winterbottom, *Chemical Engineering Science* **1996**, *51*, 2715-2720.
[160] One kind of itaconic acid hydrogenation catalyst and preparation method and use, as well as by the itaconic acid method of producing high value-added products, Patent, 2015
[161] S. Li, X. Wang, X. Liu, G. Xu, S. Han and X. Mu, *Catalysis Communications* **2015**, *61*, 92-96.
[162] R. A. Bourne, J. G. Stevens, J. Ke and M. Poliakoff, *Chemical Communications* **2007**, 4632-4634.
[163] L. Manzer and K. Hutchenson, Production of 5-methyl-dihydro-furan-2-one from levulinic acid in supercritical media, Patent, 2004
[164] P. P. Upare, J.-M. Lee, D. W. Hwang, S. B. Halligudi, Y. K. Hwang and J.-S. Chang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2011**, *17*, 287-292.
[165] L. Corbel-Demailly, B.-K. Ly, D.-P. Minh, B. Tapin, C. Especel, F. Epron, A. Cabiac, E. Guillon, M. Besson and C. Pinel, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 2388-2395.
[166] D. C. Elliott and J. G. Frye, Hydrogenated 5-carbon compound and method of making, Patent, 1999
[167] S. H. Cho, T. Kim, K. I. Kim, S. C. Cho, J. K. Park, H. D. Jeong and H. C. Bajaj, Preparation of gamma-butyrolactone by catalytic hydrogenation of maleic anhydride, Patent, 2002
[168] M. Kitson and P. S. Williams, Catalysts for the catalysed hydrogenation of carboxylic acids and their anhydrides to alcohols and/or esters, Patent, 1995
[169] Z. Shao, C. Li, X. Di, Z. Xiao and C. Liang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 9638-9645.
[170] D. D. C. Freudenberger and F. D. C. D. Wunder, 1,4-Butane-diol prodn. by hydrogenolysis of maleic anhydride - or maleic or fumaric acids, over a mixed metal catalyst on silico-acetate carrier, Patent, 1978
[171] S. H. Cho, T. Kim, K. I. Kim, S. C. Cho, J. K. Park, H. D. Jeong and H. Bajaj, Preparation of gamma-butyrolactone by catalytic hydrogenation of maleic anhydride, Patent, 2001
[172] A. Bertola, Procede de production de tetrahydrofurane, de gamma-butyrolactone, et de butanediol, Patent, 1999
[173] G. Michalczyk and K. H. Gluzek, Process for the production of gamma-butyrolactone and novel catalyst therefor, Patent, 1978
[174] Process for production of GBL From MAN, Patent,
[175] D. Freudenberger and F. Wunder, Process for the preparation of ethylene glycol, Patent, 1980
[176] H. J. D. Weyer, R. D. Fischer, F. D. Merger, J. D. Frank, J. D. Henkelmann, H. D. Siegel and T. D. Ruehl, Verfahren zur Herstellung von 2-Methyl-1,4-butandiol und 3-Methyltetrahydrofuran A process for the preparation of 2-methyl-1,4-butanediol and 3-methyltetrahydrofuran, Patent, 1994
[177] Method for hydrogenating itaconic acid, Patent, 2010
[178] A. P. Dunlop, Reduction of dicarboxylic acid esters, Patent, 1962
[179] C. V. Rode and A. M. Hengne, PROCESS FOR PREPARATION OF gamma-VALEROLACTONE VIA CATALYTIC HYDROGENATION OF LEVULINIC ACID, Patent, 2013
[180] W. HANS-JUERGEN, F. ROLF, S. CHRISTOPH, H.-J. WEYER, R. FISCHER and C. SIGWART, Hydrogenation of citric acid, Patent, 1995
[181] B. Putrakumar, N. Nagaraju, V. P. Kumar and K. V. R. Chary, *Catalysis Today* **2015**, *250*, 209-217.
[182] V. V. Kumar, G. Naresh, M. Sudhakar, J. Tardio, S. K. Bhargava and A. Venugopal, *Applied Catalysis A: General* **2015**, *505*, 217-223.
[183] P. P. Upare, M.-G. Jeong, Y. K. Hwang, D. H. Kim, Y. D. Kim, D. W. Hwang, U. H. Lee and J.-S. Chang, *Applied Catalysis A: General* **2015**, *491*, 127-135.
[184] U. Herrmann and G. Emig, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 2885-2896.
[185] U. Herrmann and G. Emig, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, *37*, 759-769.
[186] F. J. Broecker and M. Schwarzmann, Manufacture of butanediol and/or tetrahydrofuran from maleic and/or succinic anhydride via γ- butyrolactone, Patent, 1977
[187] Y. K. Hwang, J. S. Chang, J. H. Lee and J. M. Lee, Method for producing cyclicised compounds from organic acids having from 4 to 6 carbon atoms, Patent, 2011

[188] M. Roesch, R. Pinkos, M. Hesse, S. Schlitter, H. Junicke, O. Schubert, A. Weck and G. Windecker, Method for the production of defined mixtures of thf, bdo and gbl by gas phase hydrogenation, Patent, 2005
[189] M. M. G. C. C. I. Takemoto, Y. M. G. C. C. I. Shima and T. M. G. C. C. I. Abe, Process for preparing 3-methyltetrahydrofuran, Patent, 1997
[190] H. J. Weyer, R. Fischer, F. Merger, J. Frank, J. Henkelmann, H. Siegel and T. Ruehl, Preparation of 2-methyl-1,4-butanediol and 3-methyltetrahydrofuran, Patent, 1996
[191] S. Schlitter, H. Borchert, M. Hesse, M. Schubert, N. Bottke, R. H. Fischer, M. Roesch, G. Heydrich and A. Weck, Catalyst for the gas phase hydrogenation of dicarboxylic acids comprises copper oxide, palladium and/or a palladium compound and an oxide support, Patent, 2003
[192] P. D. Groll, M. D. Haubner, S. D. Käshammer, V. D. Menger, K. P. D. Pfaff, R. D. Pinkos and S. D. Schlitter, Continuous production of tetrahydrofuran (THF), useful for the production of poly-THF, comprises reaction of a 1,4-butanediol reaction mixture containing 2-(4-hydroxybutoxy)tetrahydrofuran at a non-predried heteropolyacid catalyst, Patent, 2004
[193] L. E. Manzer, Manufacture of 3-methyl-tetrahydrofuran from 2-methyl-gamma-butyrolactone, Patent, 2004
[194] T. Abe, F. Tanaka, H. Nitobe and M. Takemoto, Process for producing 3-methyltetrahydrofuran, Patent, 1997
[195] H. Mehdi, V. Fábos, R. Tuba, A. Bodor, L. Mika and I. Horváth, *Topics in Catalysis* **2008**, *48*, 49-54.
[196] X.-L. Du, Q.-Y. Bi, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He and K.-N. Fan, *Green Chemistry* **2012**, *14*, 935-939.
[197] F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Zhu, X. Li and Y. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, *398*, 140-148.
[198] M. G. Al-Shaal, A. Dzierbinski and R. Palkovits, *Green Chemistry* **2014**, *16*, 1358-1364.
[199] Z. Yang, Y.-B. Huang, Q.-X. Guo and Y. Fu, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 5328-5330.
[200] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur and C. Jarvis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *38*, 663-676.
[201] H. J. Weyer, R. Fischer, W. Schnurr, N. Goetz and T. Kuekenhoehner, Preparation of products of the reduction of 4-hydroxybutyric acid derivatives, Patent, 1994
[202] V. Pace, P. Hoyos, L. Castoldi, P. Domínguez de María and A. R. Alcántara, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1369-1379.
[203] S. Aldrich, Hydroxytoluène butylé - BHT, consulté en septembre 2015, http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/414247?lang=fr&region=FR
[204] K. Yan, T. Lafleur, G. Wu, J. Liao, C. Ceng and X. Xie, *Applied Catalysis A: General* **2013**, *468*, 52-58.
[205] D. F. Aycock, *Organic Process Research & Development* **2007**, *11*, 156-159.
[206] I. T. Horvath, H. Mehdi, V. Fabos, L. Boda and L. T. Mika, *Green Chemistry* **2008**, *10*, 238-242.
[207] Q. Xu, X. Li, T. Pan, C. Yu, J. Deng, Q. Guo and Y. Fu, *Green Chemistry* **2016**.
[208] D. M. Alonso, S. G. Wettstein and J. A. Dumesic, *Green Chemistry* **2013**, *15*, 584-595.
[209] J. Cui, J. Tan, T. Deng, X. Cui, H. Zheng, Y. Zhu and Y. Li, *Green Chemistry* **2015**, *17*, 3084-3089.
[210] V. Fabos, G. Koczo, H. Mehdi, L. Boda and I. T. Horvath, *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 767-769.
[211] K. Nasirzadeh, D. Zimin, R. Neueder and W. Kunz, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49*, 607-612.
[212] W. Luo, U. Deka, A. M. Beale, E. R. H. van Eck, P. C. A. Bruijnincx and B. M. Weckhuysen, *Journal of Catalysis* **2013**, *301*, 175-186.
[213] K. Yan and A. Chen, *Fuel* **2014**, *115*, 101-108.
[214] L. Deng, J. Li, D.-M. Lai, Y. Fu and Q.-X. Guo, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 6529-6532.
[215] K. Yan and A. Chen, *Energy* **2013**, *58*, 357-363.
[216] Y. Roman-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu and J. A. Dumesic, *Nature* **2007**, *447*, 982-985.
[217] H.-Y. Zheng, Y.-L. Zhu, L. Huang, Z.-Y. Zeng, H.-J. Wan and Y.-W. Li, *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 342-348.

[218] H.-Y. Zheng, Y.-L. Zhu, B.-T. Teng, Z.-Q. Bai, C.-H. Zhang, H.-W. Xiang and Y.-W. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *246*, 18-23.
[219] M. A. Al-Daous, A. A. Manda and H. Hattori, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *363–364*, 512-520.
[220] A. Saadi, R. Merabti, Z. Rassoul and M. M. Bettahar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *253*, 79-85.
[221] A. Saadi, Z. Rassoul and M. M. Bettahar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *164*, 205-216.
[222] M. M. Diaz-Requejo, T. R. Belderrain and P. J. Perez, *Chemical Communications* **2000**, 1853-1854.
[223] M. L. Kantam, R. Arundhathi, P. R. Likhar and D. Damodara, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2009**, *351*, 2633-2637.
[224] S. Reymond and J. Cossy, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 5359-5406.
[225] J. E. Hein and V. V. Fokin, *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1302-1315.
[226] D. Ma and Q. Cai, *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1450-1460.
[227] O. Daugulis, H.-Q. Do and D. Shabashov, *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1074-1086.
[228] A. E. Wendlandt, A. M. Suess and S. S. Stahl, *ChemInform* **2012**, *43*, no-no.
[229] Y. Liu and J.-P. Wan, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, *9*, 6873-6894.
[230] Y. Liu and J.-P. Wan, *Chemistry – An Asian Journal* **2012**, *7*, 1488-1501.
[231] S. Chassaing, A. Alix, T. Boningari, K. Sido, M. Keller, P. Kuhn, B. Louis, J. Sommer and P. Pale, *Synthesis* **2010**, 1557-1567.
[232] M. J. Climent, A. Corma and S. Iborra, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 1072-1133.
[233] E. D. Batyrev, N. R. Shiju and G. Rothenberg, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 19335-19341.
[234] L. Shi, R.-q. Yang, K. Tao, Y. Yoneyama, Y.-s. Tan and N. Tsubaki, *Catalysis Today* **2012**, *185*, 54-60.
[235] X. Guo, D. Mao, S. Wang, G. Wu and G. Lu, *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 1661-1664.
[236] H. Ren, C.-H. Xu, H.-Y. Zhao, Y.-X. Wang, J. Liu and J.-Y. Liu, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *28*, 261-267.
[237] J. Xiao, D. Mao, X. Guo and J. Yu, *Applied Surface Science* **2015**, *338*, 146-153.
[238] K. K. Bando, K. Sayama, H. Kusama, K. Okabe and H. Arakawa, *Applied Catalysis A: General* **1997**, *165*, 391-409.
[239] P. Gao, F. Li, H. Zhan, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, L. Zhong, H. Wang and Y. Sun, *Journal of Catalysis* **2013**, *298*, 51-60.
[240] J. Wu, M. Saito, M. Takeuchi and T. Watanabe, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *218*, 235-240.
[241] G. J. J. Bartley and R. Burch, *Applied Catalysis* **1988**, *43*, 141-153.
[242] M. Mrad, C. Gennequin, A. Aboukaïs and E. Abi-Aad, *Catalysis Today* **2011**, *176*, 88-92.
[243] Y. Choi, K. Futagami, T. Fujitani and J. Nakamura, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *208*, 163-167.
[244] J. C. J. Bart and R. P. A. Sneeden, *Catalysis Today* **1987**, *2*, 1-124.
[245] Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, M. Saito, J. Nakamura and T. Uchijima, *Catalysis Letters 27*, 67-78.
[246] R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, B. P. Finn, J. B. Bulko and T. P. Kobylinski, *Journal of Catalysis* **1979**, *56*, 407-429.
[247] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 041301.
[248] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov and R. Schlögl, *Science* **2012**, *336*, 893-897.
[249] Y.-m. Zhu and L. Shi, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20*, 2341-2347.
[250] S. Chinayon, O. Mekasuwandumrong, P. Praserthdam and J. Panpranot, *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 2297-2302.
[251] M. V. Twigg and M. S. Spencer, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 161-174.
[252] M. V. Twigg and M. S. Spencer, *Topics in Catalysis* **2003**, *22*, 191-203.

[253] M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen and M. Muhler, *Catalysis Letters* **2003**, *86*, 77- 80.
[254] M. Kurtz, N. Bauer, C. Büscher, H. Wilmer, O. Hinrichsen, R. Becker, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, R. A. Fischer and M. Muhler, *Catalysis Letters 92*, 49-52.
[255] C. Yang, Z. Ma, N. Zhao, W. Wei, T. Hu and Y. Sun, *Catalysis Today* **2006**, *115*, 222-227.
[256] E. K. Poels and D. S. Brands, *Applied Catalysis A: General* **2000**, *191*, 83-96.
[257] M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi and T. Watanabe, *Applied Catalysis A: General* **1996**, *138*, 311-318.
[258] J. A. Schwarz, C. Contescu and A. Contescu, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 477-510.
[259] A. A. Khassin, G. N. Kustova, H. Jobic, T. M. Yurieva, Y. A. Chesalov, G. A. Filonenko, L. M. Plyasova and V. N. Parmon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 6090-6097.
[260] J.A. Lercher, C. Colombier and H. Noller, *J.C.S. Faraday I* **1984**, *80*, 949
[261] H. Kurokawa, T. Kato, T. Kuwabara, W. Ueda, Y. Morikawa, Y. Moro-oka and T. Ikawa, *Journal of Catalysis* **1990**, *126*, 208-218.
[262] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez and C. R. Apesteguía, *Applied Catalysis A: General* **1996**, *137*, 149-166.
[263] X. Zhang, F. Zhang and K.-Y. Chan, *Materials Letters* **2004**, *58*, 2872-2877.
[264] L. Ji, J. Lin, K. L. Tan and H. C. Zeng, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 931-939.
[265] M. Trueba and S. P. Trasatti, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 3393-3403.
[266] X.-Q. Han, Q.-F. Zhang, F. Feng, C.-S. Lu, L. Ma and X.-N. Li, *Chinese Chemical Letters* **2015**, *26*, 1150-1154.
[267] Z.-Q. Wang, Z.-N. Xu, S.-Y. Peng, M.-J. Zhang, G. Lu, Q.-S. Chen, Y. Chen and G.-C. Guo, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 4255-4259.
[268] D. Gao, Y. Feng, H. Yin, A. Wang and T. Jiang, *Chemical Engineering Journal* **2013**, *233*, 349-359.
[269] P. Kasinathan, D. W. Hwang, U. H. Lee, Y. K. Hwang and J.-S. Chang, *Catalysis Communications* **2013**, *41*, 17-20.
[270] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. B. Balbuena and D. E. Resasco, *Journal of Catalysis* **2011**, *277*, 1-13.
[271] T. Hu, H. Yin, R. Zhang, H. Wu, T. Jiang and Y. Wada, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 193-199.
[272] Y. Yu, Y. Guo, W. Zhan, Y. Guo, Y. Wang, Y. Wang, Z. Zhang and G. Lu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, *337*, 77-81.
[273] Y. Yu, W. Zhan, Y. Guo, G. Lu, S. Adjimi and Y. Guo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, *395*, 392-397.
[274] D. Zhang, H. Yin, C. Ge, J. Xue, T. Jiang, L. Yu and Y. Shen, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2009**, *15*, 537-543.
[275] J. Wu, Y. Shen, C. Liu, H. Wang, C. Geng and Z. Zhang, *Catalysis Communications* **2005**, *6*, 633-637.
[276] J. Yang, H.-Y. Zheng, Y.-L. Zhu, G.-W. Zhao, C.-H. Zhang, B.-T. Teng, H.-W. Xiang and Y. Li, *Catalysis Communications* **2004**, *5*, 505-510.
[277] C. Wen, F. Li, Y. Cui, W.-L. Dai and K. Fan, *Catalysis Today* **2014**, *233*, 117-126.
[278] P. P. Upare , J.-M. Lee, Y. K. Hwang , D. W. Hwang, J.-H. Lee, S. B. Halligudi, J.-S. Hwang and J.-S. Chang *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1749-1752.
[279] I. ACD/Labs, Predicted NMR data calculated using Advanced Chemistry Development, 1994-2016,
[280] Wiley, Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US), consulté en Octobre 2015, https://scifinder.cas.org/scifinder/
[281] V. I. Bakhmutov, E. V. Bakhmutova, N. V. Belkova, C. Bianchini, L. M. Epstein, D. Masi, MaurizioPeruzzini, E. S. Shubina, E. V. Vorontsov and F. Zanobini, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 479-489.
[282] M. C. v. Engelen, H. T. Teunissen, J. G. d. Vries and C. J. Elsevier, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *206*, 185-192.
[283] F. M. A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer and W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5510 -5514.
[284] C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro and F. Vizza, *Organometallics* **2000**, *19*, 2433-2444.
[285] M. Kang, M. W. Song and C. H. Lee, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *251*, 143-156.

[286] M. P. Pechini, Barium titanium citrate, barium titanate and processes for producing same, Patent, 1966
[287] T. P. Braga, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *366*, 193-200.
[288] D. Waller, D. Stirling, F. S. Stone and M. S. Spencer, *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1989**, *87*, 107-120.
[289] F. Bouremmad in *Les manganites de type perovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques*, *Vol.* UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE, FACULTE DES SCIENCES EXACTES, DEPARTEMENT DE PHYSIQUE, **2010**.
[290] M. T. Hernández and M. González, *Journal of the European Ceramic Society* **2002**, *22*, 2861-2868.
[291] T. P. Braga, A. N. Pinheiro, C. V. Teixeira and A. Valentini, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *366*, 193-200.
[292] W.-D. Yang, Y.-H. Chang and S.-H. Huang, *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 3611-3618.
[293] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309-319.
[294] R. E. Dinnebier, *Powder Diffraction : Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, **2008**, p.
[295] R. Guinebretière, *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, John Wiley & Sons, **2013**, p.
[296] J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics, **1995**, p. 203.
[297] Environmental tomographic Transmission Electron Microscope, consulté en septembre 2015, http://www.clym.fr/fr/node/71
[298] Q. Zhang, Z. Wu and L. Xu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, *37*, 3525-3532.
[299] M. J. L. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde and C. R. Apesteguía, *Applied Catalysis A: General* **1995**, *131*, 283-296.
[300] T. W. Christian Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley, **2011**, p. 336.
[301] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa and K. Inui, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *212*, 197-203.
[302] D. Wu, J. Zhou and Y. Li, *AIChE Journal* **2008**, *54*, 3116-3123.
[303] T. P. Braga, N. Essayem and A. Valentini, *RSC Advances* **2015**, *5*, 93394-93402.
[304] F. Li, C.-S. Lu and X.-N. Li, *Chinese Chemical Letters* **2014**, *25*, 1461-1465.
[305] J. Gong, H. Yue, Y. Zhao, S. Zhao, L. Zhao, J. Lv, S. Wang and X. Ma, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 13922-13925.
[306] A. Yin, X. Guo, W.-L. Dai and K. Fan, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 11003-11013.