

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité
Chimie

École doctorale
Physico-chimie des matériaux

Présentée par
M. Damien Cornu

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Étude des paramètres influençant la réactivité de bases inorganiques faibles. Application à la catalyse hétérogène de transestérification.

soutenue le 25 septembre 2012

devant le jury composé de : (préciser la qualité de chacun des membres).

Mme Françoise Delbecq, <i>École normale supérieure de Lyon</i>	Rapporteur
M. François Jérôme, <i>Université de Poitiers</i>	Rapporteur
Mme Hazar Guesmi, <i>Université Pierre et Marie Curie</i>	Examineur
Mme Marie Jardat, <i>Université Pierre et Marie Curie</i>	Examineur
M Olivier Marie, <i>École nationale supérieure d'ingénieurs de Caen</i>	Examineur
Mme Hélène Lauron-Pernot, <i>Université Pierre et Marie Curie</i>	Directeur de thèse

Résumé

Les enjeux actuels pour la valorisation de dérivés de la biomasse donnent à la catalyse hétérogène basique un intérêt nouveau. Dans la mesure où des relations complexes peuvent exister entre la performance d'un catalyseur hétérogène basique et sa force déprotonante, une étude des critères qui influencent la réactivité des solides dans des réactions modèles de basicité et dans une réaction modèle de transestérification a été entreprise. Il apparaît que les réactions faisant intervenir des réactifs faiblement acides (dans notre cas, un alcène), ne peuvent être réalisées que sur des sites qui peuvent interagir fortement avec les acides de Brønsted. Ces sites ne peuvent pas être caractérisés par la force de leur interaction avec une sonde CO₂, car nous avons montré que les échelles de basicité selon Lewis et selon Brønsted étaient différentes.

En revanche, dans le cas de réactions faisant intervenir des acides plus forts, tels des alcools, plusieurs facteurs sont à considérer. Par exemple, dans la catalyse de la transestérification, la présence de sites pouvant réagir selon une voie acide peut augmenter la puissance catalytique des solides.

Par ailleurs, cette étude a permis de dégager des tendances générales sur la structure et la réactivité basique de l'oxyde de magnésium en fonction de son recouvrement en adsorbats hydroxyles et carbonates. Quatre types de carbonates adsorbés ont pu être identifiés, ce qui a permis de mettre en évidence la formation de plans (110) après certains prétraitements. Ces plans, très réactifs, sont particulièrement intéressants pour la catalyse hétérogène basique.

Mots clés

Catalyse hétérogène basique, bases faibles, réactions modèles de basicité, réaction modèle de transestérification, MgO, carbonate, DFT, spectroscopie infra-rouge

Title

Study of the parameters governing the reactivity of weak inorganic bases. Towards the transesterification reaction.

Abstract

The current challenges for the valorization of biomass derived products contribute to a growing interest for basic heterogeneous catalysis. Because of the complex connection between the catalytic performance of a basic heterogeneous catalyst and its deprotonating ability, a study of the parameters governing the reactivity of solids in model reactions of basicity and transesterification was undertaken. A reaction with slightly acidic reactants (in our case: an alkene) seems to be catalyzed only on active sites which can form strong interactions with Brønsted acids. These sites cannot be characterized by the interaction with CO₂ as a basic probe, because we have found that the Lewis basicity scale and the Brønsted basicity scale are different.

On the other hand, several parameters should be considered for reaction with stronger acids such as alcohols. For instance, in the catalysis of transesterification, active sites with an acidic behavior increase the catalytic performance of the solids.

Furthermore, this study permitted us to reveal some general trends for the structure and the basic activity of magnesium oxide covered with OH group and carbonates. Four different kinds of adsorbed carbonates were identified, which led us to bring to light the formation of (110) planes after some pretreatments. These planes are very promising for the basic heterogeneous catalysis due to their enhanced activity.

Keywords

Basic heterogeneous catalysis, weak bases, model reaction for basic characterization, transestérification, MgO, carbonate, DFT, Infra-red spectroscopy.

Laboratoire de rattachement

Laboratoire de réactivité de surface UMR- 7197 (CNRS-UPMC)
3 rue Galilée 94200 Ivry sur Seine

Remerciements

Cette thèse a été effectuée grâce au Laboratoire de Réactivité de Surface au sein de l'université Pierre et Marie Curie grâce à un financement du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche. Je tiens donc d'abord à exprimer ma reconnaissance envers ces institutions qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans des conditions optimales. En particulier, le LRS est un endroit chaleureux et scientifiquement performant. Je tiens à remercier tous ceux qui ont permis d'installer et de conserver ce climat propice à la recherche scientifique, et, en particulier, Claire-Marie Pradier, directrice du laboratoire.

Je tiens bien entendu à remercier ma directrice de thèse Hélène Pernot, qui a encadré l'ensemble de mes travaux. Certains affirment que les encadrants se répartissent en deux catégories : ceux qui ne sont pas suffisamment présents, et ceux qui le sont trop. Hélène inaugurerait une troisième catégorie : l'encadrante qui sait se rendre disponible lorsque l'on a vraiment besoin d'elle, faisant alors de son thésard une priorité face à d'autres dossiers tout aussi importants et urgents. Je tiens également à la remercier pour avoir su écouter les idées que j'avais du mal à formuler et les avoir magnifié en projet scientifiques sérieux. Enfin, je tiens à la remercier pour avoir cru en mon travail et de m'avoir toujours encouragé dans ce que je faisais depuis plus de trois ans.

Hazar Guesmi a eu également une participation importante dans cette thèse pour les travaux de modélisation. Merci à elle pour le temps qu'elle a consacré à me former à l'utilisation de la DFT et pour avoir répondu avec patience aux nombreuses interrogations que j'ai eues. Grâce à son dynamisme, au téléphone et au TGV, il a été possible de continuer à travailler ensemble malgré les centaines de kilomètres qui séparent Ivry sur Seine de Montpellier. Merci également à Frédéric Tielens pour ses précieux conseils à la fin de ma thèse.

Il est difficile de remercier Jean-Marc Krafft d'une manière originale, tellement ses qualités scientifiques et humaines sont louées dans la quasi-totalité des thèses présentées au laboratoire. J'ai pu moi-même vérifier sa grande maîtrise des appareils et sa bonne humeur dans le cadre des travaux en spectroscopie. Je remercie également Konstantin Hadjiivanov et Georgi Vayssilov de m'avoir de leurs précieux conseils sur l'attribution des bandes infra-rouge.

Je tiens à remercier Guillaume Laugel pour m'avoir permis de réaliser des études de cinétique dans un respect tout alsacien des conditions fondamentales indispensables pour avoir des résultats significatifs.

Merci à Aline Auroux de l'IRCE Lyon d'avoir accepté d'entreprendre dans son laboratoire des travaux de calorimétrie. Certaines expériences ont donné des résultats qui n'ont pas pu être utilisés dans cette thèse. Cela ne confère pas moins de mérite à ceux qui y ont œuvré. Merci à Virginie Herledan et France Costa-Torro de m'avoir aidé à employer la RMN pour sonder les espèces présentes en surface de l'oxyde de

magnésium. Merci à Christophe Calers d'avoir utilisé l'XPS pour décrire la surface de mes matériaux.

J'ai eu la chance de pouvoir travailler lors de cette thèse avec cinq stagiaires, Julien, Dimitri, David, Estelle et Hocine. Je les ai vus prendre leurs sujets à cœur et leur enthousiasme était souvent communicatif. Beaucoup des résultats de cette thèse ont été obtenus avec leur assistance. Je leur en suis très reconnaissant et je leur souhaite bonne chance dans la suite de leurs études.

Toute cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide de techniciens qui prennent soin des appareils et forment les personnes à leurs utilisations. Je les remercie d'autant plus qu'ils ont montré beaucoup de courage et de dévouement lors du délicat déménagement de Jussieu à Ivry. Merci à Carol, Vincent et Vincent pour tout cela. Merci également aux services de secrétariat, Fanny, Sabine et Sabine, et de comptabilité, Annie et Sonia, de permettre un traitement rapide et efficace des démarches administratives, ainsi qu'à Claudia pour son entretien du laboratoire. Merci à toutes pour leur gentillesse.

Dans une thèse, il est utile d'avoir les conseils et les avis de ses prédécesseurs : je remercie Céline et Hugo d'avoir assuré le « service après-vente » du sujet MgO. Je remercie également Charlotte et Asma de m'avoir appris l'essentiel du guide de survie du thésard, bien utile pour éviter les tracas en tous genres du laboratoire. Dans le même ordre d'idée, je remercie mon ex-colocataire Guillaume, qui a commencé sa thèse un an avant moi dans un autre laboratoire de chimie, et qui a pu me donner une idée, avec une année d'anticipation, de ce qui m'attendait dans ma propre thèse.

Parmi toutes les personnes, qui, sans avoir pris directement part aux travaux de thèse, ont eu une influence importante et bénéfique sur cette dernière, il y a bien évidemment les cinq autres doctorants qui vont achever leurs thèses cette année. En particulier, ma voisine de bureau depuis 3 ans et demi, Sarah, grâce à qui j'ai pu m'instruire et me divertir tous les jours avec des sujets aussi variés que l'étude des dinosaures ou la cuisine à partir d'amandes. Je n'oublie pas le reste de mes « collègues de fourchette » qui ont permis de faire des moments de repas et d'autres moments de pause des temps conviviaux et agréables.

Merci à ma famille et à mes amis de m'avoir soutenu pendant ces trois années. Merci à Maëlle, qui, même si elle ne veut pas le reconnaître, s'est investie dans ces travaux au point de connaître les détails de mon sujet au point de proposer des solutions à certaines de mes interrogations.

Enfin, cela paraîtra étrange, mais je tiens à préciser que les travaux de cette thèse ont bénéficié des liens vers des articles de recherche proposés par les auteurs des articles de l'encyclopédie en ligne « Wikipedia » pour soutenir leurs propos. Ces contributeurs bénévoles permettent de repérer rapidement les références de qualité dans un domaine, ce qui est précieux en recherche.

Sommaire

Résumé.....	1
Remerciements.....	3
Sommaire.....	5
Introduction générale.....	9

Chapitre 1

I. La catalyse hétérogène basique.....	11
I.1. Intérêt économique et scientifique pour la catalyse hétérogène.....	11
I.2. Enjeux de la catalyse hétérogène.....	11
I.3. La catalyse hétérogène basique.....	14
II. La réaction de transestérification.....	15
II.1. Caractéristiques thermodynamiques et cinétiques.....	17
II.2. Applications de la transestérification en phase liquide.....	17
II.3. Applications de la transestérification en phase gaz.....	22
II.4. Les catalyseurs revendiqués pour la réaction de transestérification.....	24
III. La mesure de la basicité.....	30
III.1. Définitions et présentation des moyens d'étude.....	30
III.2. Évaluation directe, sans utilisation de molécule sonde.....	31
III.3. Mesure grâce à l'interaction avec des molécules sondes acides.....	32
III.4. Mesure grâce à des réactions modèles.....	34
IV. Organisation de l'étude.....	37
IV.1. Objectif.....	37
IV.2. Démarche.....	37

Chapitre 2

I. Présentation des réactions modèles.....	46
I.1. Choix des réactions modèles.....	46
I.2. Décomposition du 2-méthylbut-3-yn-2-ol (MBOH).....	47
I.3. L'isomérisation d'un alcène terminal : l'hept-1-ène.....	48
II. Influence du taux de carbonatation sur la réactivité.....	51
II.1. Synthèse de MgO.....	51
II.2. Contrôle du taux de recouvrement en carbonates.....	51
II.3. Réactivité vis-à-vis d'un alcool : le 2-méthylbut-3-yn-2-ol.....	52
II.4. Vis-à-vis d'un alcène : l'hept-1-ène.....	53
II.5. Interprétation en terme de sites actifs.....	55
III. Etude infra-rouge des carbonates à la surface de MgO.....	56
III.1. Choix de ce type de spectroscopie.....	56
III.2. Critères de distinction des carbonates.....	57
III.3. Définition d'une nouvelle nomenclature.....	58
III.4. Résultats expérimentaux.....	59
IV. Modélisation de l'adsorption des carbonates à la surface de MgO.....	61
IV.1. Méthodes de calcul.....	61
IV.2. Surfaces modélisées.....	62
IV.3. Modélisation de carbonates et attribution des fréquences infra-rouge.....	65
IV.4. Thermodynamique de la désorption du CO ₂	71
IV.5. Effet du recouvrement.....	75
IV.6. Attribution des spectres infra-rouge de MgO carbonaté.....	77

V.	Étude de la déprotonation des alcools et des alcènes par DFT	78
V.1.	Résultats de l'adsorption du méthanol.....	79
V.2.	Résultats avec le but-1-ène et comparaison avec le méthanol.....	81
V.3.	Bilan sur l'adsorption d'alcool et d'alcène.....	86
V.4.	Comparaison adsorption du CO ₂ / adsorption des acides de Brønsted.....	86
VI.	Conclusions majeures de cette étude	88
VI.1.	Sur l'attribution des carbonates	88
VI.2.	Sur les sites sondés par les réactions modèles.....	88

Chapitre 3

I.	Influence du taux d'hydroxylation sur la réactivité	93
I.1.	Étude bibliographique dans l'isomérisation d'alcènes	93
I.2.	Prétraitement.....	95
I.3.	Résultats dans la conversion de l'hept-1-ène	96
I.4.	Principaux résultats spectroscopiques sur MgO partiellement hydroxylés	97
I.5.	Réactivité particulière de l'échantillon prétraité à 773 K.....	98
I.6.	Étude infra-rouge de la surface après réhydroxylation.....	107
II.	Étude de la surface naturelle de l'oxyde de magnésium	110
II.1.	Principe.....	110
II.2.	Résultats.....	111
II.3.	Étude par spectroscopie infra-rouge	113
II.4.	Étude par calorimétrie	117
II.5.	Bilan sur la surface naturelle de l'oxyde de magnésium	119
III.	Conclusions.....	119

Chapitre 4

I.	Choix des solides basiques :	125
I.1.	Choix du cation métallique.....	125
I.2.	Utilisation des bases faibles en catalyse basique.....	126
I.3.	Choix des bases faibles et classement du caractère basique.....	128
II.	Synthèses et caractérisations des matériaux à base de magnésium	130
II.1.	Enjeux.....	130
II.2.	Carbonate de magnésium.....	130
II.3.	Phosphate de magnésium.....	132
II.4.	Silicate de magnésium	133
II.5.	Acétate de magnésium.....	134
II.6.	Oxalate de magnésium.....	134
II.7.	Hydroxyde et oxyde de magnésium	134
II.8.	Récapitulatif.....	135
III.	Synthèses et caractérisations des matériaux à base de zinc	135
III.1.	Les matériaux massiques	135
III.2.	Les matériaux supportés	136
IV.	Catalyse de réactions modèles basiques	138
IV.1.	Protocole expérimental.....	138
IV.2.	Résultats et discussion pour les matériaux à base de magnésium	139
IV.3.	Résultats et discussion pour les matériaux à base de zinc	145
IV.4.	Conclusion : classement de la réactivité basique et acide des catalyseurs	146

V.	Mise au point des conditions expérimentales pour la transestérification	147
V.1.	Choix des concentrations relatives de réactifs.....	147
V.2.	Débits et volumes retenus pour les phases liquide et gaz.....	148
V.3.	Prétraitement du catalyseur	149
V.4.	Choix de la température et du temps de réaction en phase liquide.....	149
V.5.	Mise au point des conditions pour les tests en phase liquide	151
VI.	Résultats en phase liquide	153
VI.1.	Catalyse par les solides à base de magnésium.....	153
VI.2.	Catalyse par les solides à base de zinc	158
VI.3.	Bilan.....	161
VII.	Transestérification réalisée en phase gaz	161
VII.1.	Principe.....	161
VII.2.	Résultats.....	161
VII.3.	Bilan phase gaz.....	164
VIII.	Conclusions : principes de choix de catalyseurs pour la transestérification	164
VIII.1.	Les catalyseurs actifs et inactifs	164
VIII.2.	Rôle de l'acido-basicité	165
VIII.3.	Classement des solides purement basiques	165

Chapitre 5

I.	Etude de la conversion phase liquide et phase gaz par MgO.....	171
I.1.	Conversion en phase liquide.....	171
I.2.	Conversion en phase gaz	172
I.3.	Adsorption du méthanol	176
II.	Les mécanismes de la transestérification	178
II.1.	Présentation du mécanisme en catalyse homogène	178
II.2.	Le mécanisme en catalyse hétérogène.....	179
III.	Détermination des conditions opératoires pour la cinétique en phase gaz	182
III.1.	Principe de l'étude	182
III.2.	Contrôle des débits de réactifs.....	183
III.3.	Vérification du régime de l'écoulement	185
III.4.	Vérification de l'absence de limitation de la réactivité par la diffusion.....	188
III.5.	Valeurs des paramètres utilisés pour les tests.....	188
IV.	Résultats obtenus à débit de méthanol constant.....	189
IV.1.	Étude de la désactivation du catalyseur au cours de la réaction.....	189
IV.2.	Étude de la vitesse en fonction de la pression d'acétate d'éthyle.....	191
IV.3.	Calcul de l'ordre de la réaction en acétate d'éthyle.....	194
IV.4.	Interprétation de l'ordre partiel en ester	195
V.	Modélisation de l'adsorption de l'acétate d'éthyle sur l'oxyde de magnésium.....	200
V.1.	Intérêt.....	200
V.2.	Adsorption de l'acétate d'éthyle non déprotoné.....	201
V.3.	Adsorption déprotonante	208
VI.	Conclusions et perspectives	210
VI.1.	Un mécanisme lié à l'adsorption du méthanol en phase liquide	210
VI.2.	Un mécanisme complexe en phase gaz	210
VI.3.	Des moyens à mettre en œuvre pour déterminer le mécanisme en phase gaz.....	211
	Conclusion générale	215

Annexes :

Annexe 1	219
I. Mise en œuvre des réactions modèles de basicité	219
II. Mesure infra-rouge DRIFT	221
III. Mesure en infra-rouge par transmission	223
Annexe 2	225
I. Synthèses.....	225
II. Mesures de diffraction des rayons X.....	231
III. Caractérisation Infra-rouge	237
IV. Mesures de surfaces spécifiques	243
V. Mesure par spectroscopie de photoélectrons X.....	243
Annexe 3	245
I. En phase liquide	245
II En phase gaz.....	247
Annexe 4	249
I. Théorie de la fonctionnelle de densité périodique	249
II. Démarche	251
Annexe 5	255

Introduction générale

La biomasse, ensemble des matériaux produits par les micro-organismes, les végétaux et les animaux, est une source de matière organique qui devrait permettre de ne plus avoir à utiliser les réserves fossiles de carbone pour la production de molécules d'intérêt économiques. Pour parvenir à valoriser les molécules issues de la biomasse, il faut être capable de les transformer de manière efficace, économique et respectueuse de l'environnement. Cet objectif peut être réalisé grâce à la catalyse hétérogène, qui permet de réaliser des réactions chimiques à basse température et en temps limité. De plus, dans les procédés utilisant la catalyse hétérogène, le catalyseur peut être utilisé fixé dans un réacteur ouvert ou réutilisé plusieurs fois dans des réacteurs fermés.

La composition de la biomasse n'est pas du même type que celle du pétrole. Il s'y trouve beaucoup de molécules oxygénées présentant des fonctions alcools, aldéhydes, cétones, esters... Ces molécules peuvent être activées sur des sites basiques. De ce fait, les solides ayant une surface avec des propriétés basiques sont appelés à jouer un rôle de premier plan dans le défi de la conversion de la biomasse. Cela se concrétise par une augmentation rapide du nombre d'applications industrielles faisant appel à la catalyse hétérogène basique, il était fait mention de 10 procédés en 1999 ^[1] contre 23 recensés en 2010 ^[2].

Parmi les réactions utilisant la catalyse hétérogène basique pour transformer des molécules oxygénées, il y a la réaction de transestérification. Cette réaction permet de transformer les esters présents directement dans la biomasse ou dans des produits qui en sont dérivés en d'autres esters. Par exemple, les triglycérides peuvent être transestérifiés en esters méthyliques, qui peuvent être utilisés en complément ou en remplacement du diesel ^[3]. Les polyesters peuvent également être produits par cette réaction ^[4]. Surtout, de nombreux procédés utilisant la catalyse hétérogène basique sont en cours de développement pour valoriser les esters grâce à la transestérification. Le chapitre 1 permettra d'ailleurs d'illustrer la diversité des applications et des catalyseurs associés à cette réaction.

Ce contexte incite à développer notre compréhension du fonctionnement de la catalyse hétérogène basique et à utiliser les concepts fondamentaux développés pour ce domaine aux problématiques de la réaction de transestérification. En effet, depuis les années 70, de nombreuses avancées ont été faites dans la compréhension des mécanismes catalysés par les solides basiques. En particulier, les propriétés de réactivité dans les réactions basiques ont été dissociées de celles de force thermodynamique des bases. Un site actif peut avoir une activité de catalyse basique tout à fait intéressante sans être nécessairement un site réagissant fortement avec les acides. Cela a été observé dans le cas d'une réaction modèle utilisant un alcool (la décomposition du 2-méthylbut-3-yn-2-ol) et une surface d'oxyde de magnésium avec un recouvrement en hydroxyle variable ^[5].

L'objectif est désormais de savoir si ce phénomène peut être généralisable à d'autres bases et à d'autres réactions pouvant être catalysées par des bases. En particulier, il est intéressant de conserver, dans un premier temps, le type de solide (l'oxyde de magnésium) sur lequel ce phénomène a été

découvert et de changer le type d'adsorbat, en étudiant les propriétés catalytiques des carbonates qui s'y forment plutôt que des hydroxydes. Au niveau des réactions étudiées, utiliser des alcènes (qui peuvent se déprotoner en formant un anion allyl) plutôt que des alcools permet de changer l'acidité de la molécule s'adsorbant en surface, et permet donc d'étudier d'autres types de réactions catalysées par des solides basiques. Cette diversification sera l'objet des chapitres 2 et 3 de cette thèse.

Le chapitre 4 poursuivra cette démarche de diversification au niveau des solides utilisés et des réactions employées. En effet, au-delà des oxydes, différents matériaux comportant un cation métallique magnésium ou zinc et des anions basiques seront synthétisés, caractérisés et employés dans des réactions modèles de basicité. Par ailleurs, ces solides seront employés pour catalyser une réaction modèle de la transestérification afin de connaître les performances de ces différents solides dans cette réaction d'intérêt industriel et de les lier à leurs propriétés comparées. Du fait de l'intérêt de la transestérification en phase liquide et en phase gaz, la catalyse hétérogène de cette réaction sera effectuée dans les deux phases.

Afin de comprendre les phénomènes à l'origine des variations des réactivités des matériaux étudiés, il faut revenir à des études plus fondamentales. Le dernier chapitre de cette thèse sera consacré à l'étude du fonctionnement de la transestérification, en particulier en phase gaz, pour laquelle aucun mécanisme de réaction catalysée par un solide n'a été publié. Pour comprendre ce fonctionnement, l'étude sera recentrée sur la catalyse par l'oxyde de magnésium après différents prétraitements. Ce matériau modèle permettra de déterminer la cinétique de la transestérification en phase gaz.

Bibliographie

- (1) Tanabe, K. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *181*, 399-434.
- (2) Busca, G. *Chemical reviews* **2010**, *110*, 2217-49.
- (3) Ballerini, D.; Hillion, G. *L'Actualité chimique* **2002**, 64-69.
- (4) Habae, S. *Natural Science* **2010**, *02*, 557-562.
- (5) Bailly, M.-L.; Chizallet, C.; Costentin, G.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H.; Che, M. *Journal of Catalysis* **2005**, *235*, 413-422.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

I. La catalyse hétérogène basique

I.1. Intérêt économique et scientifique pour la catalyse hétérogène

La fabrication de plus de 80 % des produits chimiques dépend de réactions catalytiques ^[1]. Pour créer de nouveaux produits, ou pour utiliser de nouvelles matières premières, les chimistes doivent donc mettre au point de nouveaux catalyseurs. En particulier, l'un des enjeux actuels pour la chimie est de remplacer les molécules produites par la pétrochimie par des dérivés de la biomasse. La biomasse est l'ensemble des matériaux organiques produits par des micro-organismes, végétaux ou animaux ^[2]. Cet enjeu concerne des applications aux tonnages très importants : en 2010, 15% du pétrole extrait sur terre était utilisé en pétrochimie ^[3]. L'objectif est de parvenir à réaliser des bio-raffineries capables de produire, à partir de déchets végétaux, des molécules d'intérêt économique ^[4].

I.2. Enjeux de la catalyse hétérogène

Le développement industriel de ces réactions impose de remplacer les catalyseurs solubles, qui sont difficilement extraits du milieu réactionnel, par des catalyseurs solides qui peuvent être retirés par simple filtration dans un réacteur fermé ou d'être fixés dans le flux d'un réacteur ouvert. Cela permet de limiter les quantités de catalyseur utilisées et d'éviter des étapes de purification des produits.

Deux exemples de catalyseurs basiques permettront d'illustrer les apports de la catalyse hétérogène. Le premier, employé industriellement pour la synthèse d'un médicament, permettra de mettre en évidence la diminution du nombre d'étapes et l'économie d'atomes. Le second, en cours de développement, traitera des enjeux de la catalyse énantiosélective. Cela permettra également de présenter les enjeux de ce type de catalyse notamment par rapport aux critères de la chimie verte ^[5] qui seront définis et illustrés tout au long de ce paragraphe.

I.2.A. Réduction du nombre d'étapes

Chaque année, 15 000 tonnes d'Ibuprofen, un anti-inflammatoire présenté en figure 1, sont produites par l'industrie pharmaceutique ^[6]. En 1997, le « greener synthetic pathway award » a été attribué pour une synthèse permettant de réduire le nombre d'étapes de la synthèse de 6 (dans lesquelles seulement 40% des atomes introduits de manière stoechiométrique se retrouvaient dans la molécule finale) à seulement 3 étapes et 80% d'utilisation des atomes grâce à des procédés catalytiques ^[7]. En effet, l'économie d'atomes est le deuxième point énoncé dans les principes de la chimie verte et cet objectif est atteint grâce à la catalyse qui induit une autre voie d'activation des molécules.

La synthèse de la molécule d'isobutylbenzène, première étape intervenant dans la préparation de ce médicament, avait déjà été optimisée grâce à la catalyse hétérogène quelques années auparavant, par un procédé mis au point par la firme Sumitomo ^[8] (figure 2). Les réactions d'activation (passage par un chlorure d'acyle plus réactif qu'un alcène pour permettre une réaction avec le benzène) ont pu être évitées grâce à la catalyse, ce qui permet une meilleure économie d'atomes mais aussi une diminution du nombre d'étapes.

Deux autres critères de la chimie verte sont illustrés dans cet ensemble : le huitième qui précise que ces déviations dans le schéma de synthèse (comme l'ajout d'une fonction carbonyle qui doit être ensuite retirée) doivent être évitées. Par ailleurs, le neuvième critère ajoute que les procédés catalytiques sont préférables aux procédés stœchiométriques. Or le chlorure d'aluminium est utilisé dans le procédé classique de manière stœchiométrique.

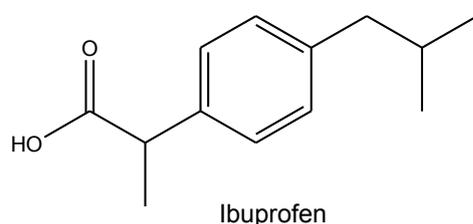


Figure 1 : Molécule cible

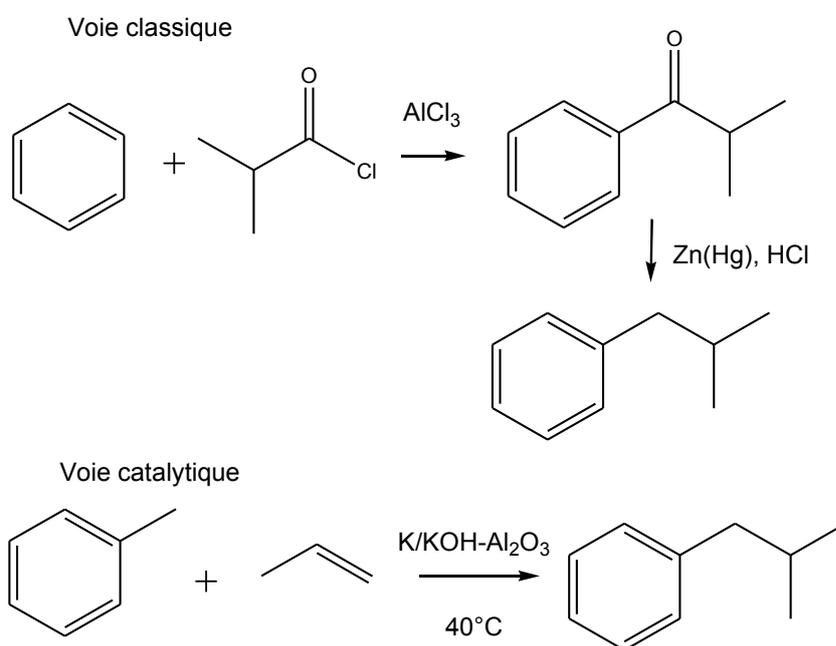


Figure 2 : Synthèse classique et synthèse catalytique de l'isobutylbenzène

Du point de vue de la catalyse, il faut signaler que, dans ce procédé, le catalyseur est une « super-base », à savoir une alumine successivement traitée avec un hydroxyde d'un métal alcalin puis par ce métal alcalin. Ces solides sont les plus fortement basiques actuellement connus d'après la mesure par les indicateurs de Hammett ^[9,10], avec un H_- supérieur à 35 ^[11].

D'autre part, avec un carbone asymétrique en α de la fonction acide carboxylique, l'ibuprofen (figure 1) est une molécule chirale. Elle est actuellement produite sous forme racémique, bien qu'un seul des deux énantiomères soit actif ^[12]. Dans le paragraphe suivant sera présenté un exemple de catalyse asymétrique. Cette méthode permet d'éviter de produire des molécules énantiomères des principes actifs qui peuvent être sans effet thérapeutique, voire contre indiquées. Des synthèses énantiosélectives de l'ibuprofen ont d'ailleurs été proposées ^[13].

1.2.B. Catalyse énantiosélective

Pour produire des molécules chirales à bas coût, il est plus avantageux d'utiliser la catalyse hétérogène. En effet, les molécules qui sont utilisées comme catalyseur asymétrique doivent présenter un fort excès énantiomérique : elles sont donc plus coûteuses que leurs homologues racémiques. Il serait judicieux de pouvoir les récupérer après réaction par simple filtration ou de les immobiliser dans un flux de réactif.

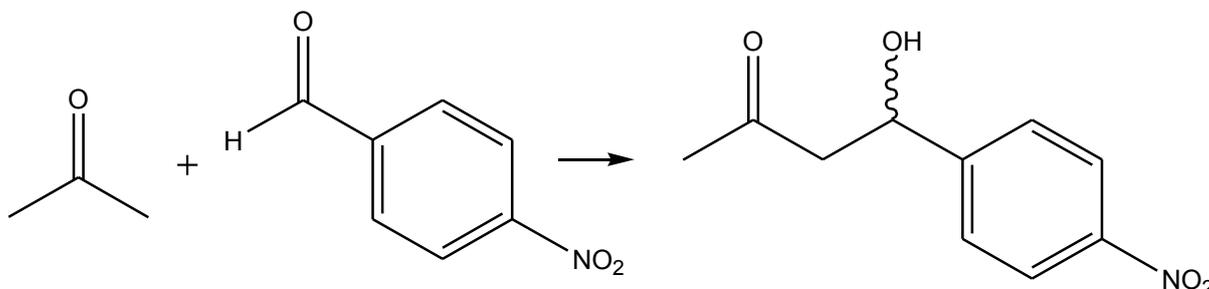


Figure 3 : Aldolisation croisée produisant une molécule chirale

L'aldolisation est une réaction qui est souvent catalysée par des solides basiques ^[14] comme dans l'exemple présenté en figure 3 développé par Zhong et collaborateurs. L'ajout d'une molécule chirale ayant des propriétés basiques, comme la L-proline, à la surface d'un oxyde (tel que l'alumine) permet de générer des catalyseurs d'aldolisation conduisant à des produits chiraux avec des excès énantiométriques de 68% ^[15]. En catalyse hétérogène, le catalyseur peut être récupéré par filtration et réemployé, ce qui permet d'éviter le gaspillage de molécules chirales onéreuses.

La catalyse hétérogène chirale est donc un moyen pour produire des molécules de manière stéréosélective.

Ces deux exemples, l'un utilisé industriellement, l'autre en développement, illustrent les enjeux de la catalyse hétérogène, qui augmente l'efficacité des réactions chimiques dans de nombreuses dimensions :

- réduction du nombre de molécules utilisées
- utilisation de conditions moins extrêmes en termes de température et de pression
- réduction du nombre d'étapes, qu'il s'agisse d'étapes de réaction ou de purification comme dans le cas de la catalyse énantiosélective.

1.3. La catalyse hétérogène basique

1.3.A. Un développement récent

Les molécules présentes dans le pétrole sont essentiellement des hydrocarbures (alcènes, alcènes et composés aromatiques) ne présentant pas l'élément oxygène dans leur composition. Au contraire, on retrouve majoritairement dans la biomasse des molécules possédant des fonctions oxygénées (alcools, acides carboxyliques, esters, éthers, aldéhydes, cétones...). Cela induit des choix de catalyseurs différents pour la conversion des molécules issues de ces deux sources : les réactions de base pour la pétrochimie (craquage, hydrocraquage et réformage) nécessitent des catalyseurs présentant un caractère de surface acide ^[16], en revanche, les réactions pour la transformation des molécules oxygénées issues de la biomasse peuvent être catalysées par des sites basiques ^[17,18].

Publications en catalyse hétérogène basique

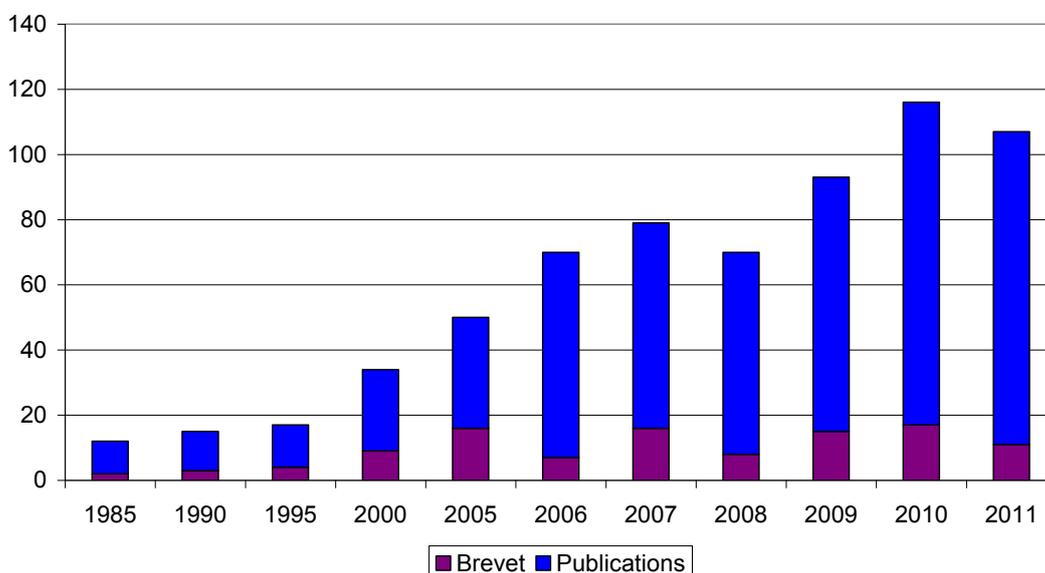


Figure 4 : Évolution de la production scientifique pour le mot-clé « basic heterogeneous catalysis »
Données relevées sur SciFinder ® le 27 février 2012

La catalyse de réactions par des solides basiques est donc un enjeu majeur de la recherche appliquée, comme le montre en figure 4 le nombre de brevets et de publications déposés chaque année dans ce domaine. Les utilisations industrielles de ces réactions sont en augmentation constante : de 10 procédés mettant en jeu des bases solides recensés en 1999 ^[19], il est fait état de 16 en 2001 ^[18] et de 23 en 2010 ^[10]. En plus de l'aldolisation et de l'alkylation d'alcènes déjà présentées, il faut citer les possibilités d'isomérisation d'alcènes utilisées par le consortium Sumimoto, l'emploi de la condensation de Guerbet pour transformer de l'éthanol en butanol ou encore la production de biodiesel à partir de triglycérides grâce à la réaction de transestérification.

I.3.B. Caractéristiques

L'une des caractéristiques principales des catalyseurs basiques solides est l'adsorption rapide des molécules acides que sont l'eau et le dioxyde de carbone présents dans l'air à leur surface. Leur présence influencera l'activité des solides. Le taux de recouvrement en adsorbats peut être modulé par des prétraitements en température.

Les aspects théoriques pour appréhender les surfaces basiques font défaut. Les principales interrogations autour de ces catalyseurs ont été résumées par le chimiste japonais Hideshi Hattori ^[18] : quels paramètres gouvernent la force d'un site basique ? Par quelles méthodes évaluer le nombre et la force des sites basiques ? Comment la basicité d'un solide, critère thermodynamique, est-elle liée à la cinétique d'une réaction nécessitant un catalyseur basique ?

Depuis plusieurs années, des travaux de recherches sont menés au laboratoire de réactivité de surface pour apporter des réponses à ces questions. Des études associant des tests catalytiques, des mesures spectroscopiques et des travaux de modélisations ont permis de découvrir une réactivité particulière des groupes hydroxyles à la surface de l'oxyde de magnésium dans une réaction modèle de basicité ^[20]. Cela permet d'apporter un élément de réponse à la dernière question d'Hattori. En effet, ces sites hydroxyles ne sont pas les plus forts d'un point de vue thermodynamique : la déprotonation du méthanol sur ces derniers n'est pas favorisée. Ils sont en revanche très efficaces pour la catalyse de cette réaction modèle. Ces travaux ont donc permis de distinguer les sites forts d'un point de vue thermodynamique (les ions oxygène) des sites réactifs dans une réaction modèle de basicité (les hydroxyles).

Dans le prolongement de ces travaux, nous allons chercher à vérifier si ce comportement particulier des hydroxyles peut être généralisé à d'autres bases faibles et à d'autres réactions. En particulier, nous allons nous intéresser à une autre réaction modèle de basicité, l'isomérisation d'alcène et à une réaction d'intérêt industriel, la transestérification. Dans ce cadre, nous retrouverons les vertus d'économie d'atomes et d'étapes présentées dans la première partie. En revanche, la transestérification ayant lieu sur un carbone sp^2 , il n'y aura pas, dans ce cadre, de catalyse énantiosélective.

II. La réaction de transestérification

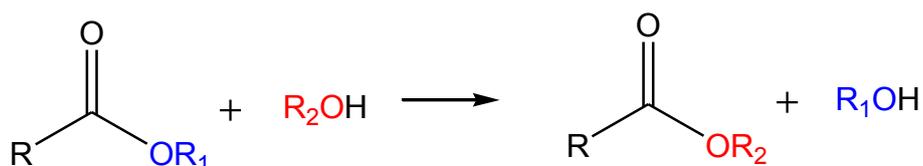


Figure 5 : Réaction de transestérification mettant en jeu un alcool

La réaction de transestérification est une réaction de chimie organique entre un ester et un alcool. Les produits de cette réaction sont un autre ester et un autre alcool, comme le montre la figure 5. Deux autres types de transestérification (entre un ester et un acide carboxylique et entre un ester et un autre ester) sont possibles ^[21]. Ces réactions sont présentées en figure 6. La réaction entre un ester et un autre ester peut également se nommer « interestérification » ^[22].

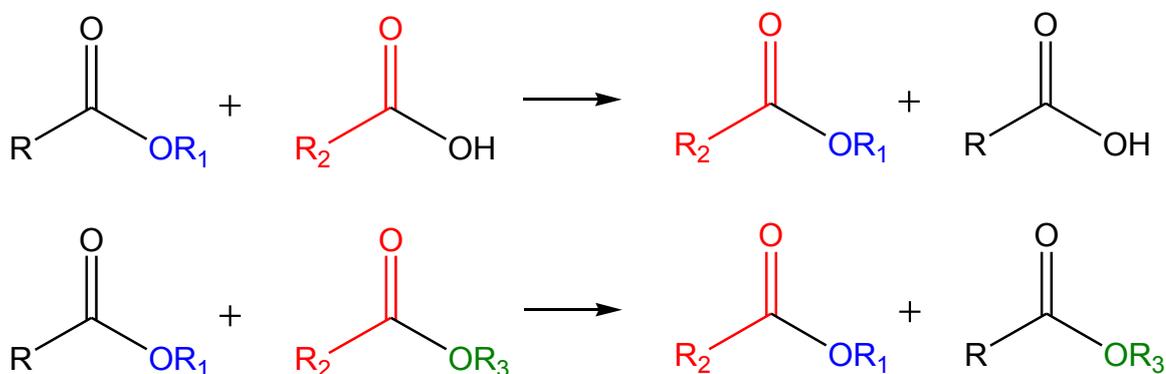


Figure 6 : Autres réactions possibles de transestérification

Les enjeux économiques et sociaux autour de la transestérification se concentrant plutôt sur la réaction entre un ester et un alcool, dans la suite de cette thèse le terme de « transestérification » renverra exclusivement à ce dernier type de réaction.

Il faut noter que dans cette réaction, les groupements R_1 et R_2 peuvent constituer une seule chaîne. L'ester de départ est alors un ester cyclique (ou lactone) et la réaction de transestérification est une ouverture de cycle. En revanche, lorsque ce sont les groupements R_2 et R qui forment une seule chaîne, la réaction de transestérification est une cyclisation.

Outre son intérêt pour la production de biodiesel, cette réaction est présente dans de nombreux procédés permettant de valoriser la biomasse, comme cela sera montré dans les paragraphes II.2 et II.3. Il est donc nécessaire de comprendre le fonctionnement de la catalyse de cette réaction pour permettre des améliorations des procédés industriels utilisés ou en développement. De plus, cette réaction peut être effectuée en phase liquide (cas le plus habituel avec des esters de grandes tailles) ou en phase gaz. Comparer la catalyse dans l'une ou l'autre de ces deux phases sera riche en enseignements sur la catalyse hétérogène basique.

L'adsorption des alcools sur des catalyseurs basiques a fait l'objet d'études approfondies au laboratoire de réactivité de surface, qu'il s'agisse du 2-méthylbut-3-yn-2-ol ^[23] ou du méthanol ^[24]. Ces études constitueront une base utile pour pouvoir comprendre la réaction entre ces alcools et les esters à la surface des solides basiques.

II.1. Caractéristiques thermodynamiques et cinétiques

La transestérification conserve le nombre et le type de liaisons entre les réactifs et les produits, ce sera donc une réaction relativement athermique et dont l'entropie de réaction, positive ou négative, ne sera pas non plus très élevée.

En revanche, ce sera une réaction cinétiquement difficile, les alcools étant de mauvais nucléophiles et les esters étant de mauvais électrophiles. Il faudra soit activer l'ester par des réactions préalables (par exemple, en formant un chlorure d'acyle) soit utiliser un catalyseur pour pouvoir réaliser la réaction en une seule étape. Cette catalyse se fera en activant soit l'alcool, soit l'ester, soit les deux molécules. La deuxième méthode est évidemment préférée car elle permet à la fois une économie d'atome (il aurait fallu utiliser, pour créer un chlorure d'acyle, du dichlorure de thionyle dont aucun atome ne se retrouve dans la molécule cible) et une diminution du nombre d'étapes, et donc une augmentation du rendement, en suivant les principes de la chimie verte.

La catalyse de cette réaction peut se faire de manière acide, basique ou enzymatique ^[21]. La catalyse acide de cette réaction menant à la formation de produits acides carboxyliques indésirables, la catalyse enzymatique étant trop onéreuse, nous allons surtout nous intéresser à la possibilité de catalyser cette réaction par des solides basiques.

Dans un premier temps, nous allons présenter l'importance des applications des esters et des réactions de transestérification.

II.2. Applications de la transestérification en phase liquide

La réaction de transestérification est surtout utilisée dans deux grands processus industriels : la production de polyesters et la production de biodiesel ^[21]. D'autres applications existent, en particulier dans la synthèse de molécules olfactives : les esters linéaires et les lactones ayant souvent des odeurs fruitées. Les esters ont néanmoins comme désavantage de pouvoir s'hydrolyser et fournir des acides carboxyliques aux odeurs désagréables. Ce dernier domaine ne nécessite pas les mêmes efforts de recherche et développement de catalyseurs efficaces, vues les quantités produites (moins d'une centaine de tonnes par an) et la grande valeur commerciale des produits vendus qui autorisent des procédés très peu économiques en atomes.

Dans cette partie seront présentées certaines des applications les plus importantes en termes de production actuelle ou de potentialités. Dans chaque cas, nous présenterons rapidement les catalyseurs associés à ces réactions. Un recensement des catalyseurs sera effectué dans la partie II.4.

II.2.A. Le polyéthylène téréphtalate

Le polyéthylène téréphtalate, plus connu sous l'acronyme « PET », est utilisé pour fabriquer des bouteilles de boissons gazeuses ou des fibres destinées à la fabrication de textiles.

Deux procédés sont couramment employés pour produire ce polymère : l'estérification du diacide téréphtalique et la transestérification du téréphtalate de diméthyle. Le sous-produit de la

réaction est le méthanol dans le cadre de la transestérification du diester de méthyle et l'eau dans le cas de l'estérification du diacide (figure 7). Ce sous-produit doit être retiré au fur et à mesure de la réaction pour déplacer les équilibres dans le sens de la formation du polymère. Le méthanol est plus volatil, il sera donc plus facilement retiré, ce qui a longtemps favorisé le procédé par transestérification. Ainsi, en 2004, la capacité mondiale de production de téréphtalate de diméthyle a été évaluée à 4,7 millions de tonnes par an ^[25].

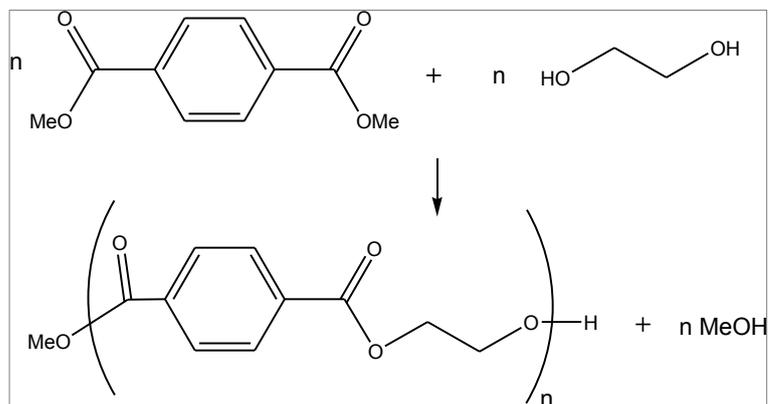


Figure 7 : Production de polyéthylène téréphtalate.

Cette polycondensation par transestérification utilise pour le moment des oxydes d'antimoine (SbO_3) comme catalyseur ^[26]. Des études sont actuellement menées pour remplacer cet oxyde, car il est toxique lorsqu'il est relargué hors de la matrice du polymère. De plus, dans la perspective du recyclage du polymère, préserver le catalyseur dans le matériau peut améliorer les possibilités pour la réaction de dépolymérisation, la transestérification inverse pouvant avoir lieu toujours sur le même catalyseur. Dans ce cadre, de nouveaux catalyseurs pour des procédés hétérogènes ont été proposés : des hydroxysilicates de magnésium ^[27] et des hydrotalcites, solides basiques, ont été brevetés ^[28]. Néanmoins, des travaux récents ont fait part d'une possible contamination de l'eau contenu dans des bouteilles en PET par des téréphtalates, qui agiraient comme précurseurs endocriniens ^[29]. Or, la présence de catalyseurs à l'intérieur des matériaux capables de réaliser la dépolymérisation accroît la possibilité de faire passer le téréphtalate en solution, ce qui n'est pas souhaitable.

La preuve de la toxicité de ce matériau reste néanmoins controversée. En particulier, les autorités sanitaires françaises doutent de la dangerosité de ces procédés et ont d'ailleurs autorisé en 2010 un nouveau procédé de recyclage du polyéthylène téréphtalate ^[30] basé sur le principe de la réversibilité de la réaction de transestérification.

Enfin, de nouveaux procédés mettent en jeu des étapes préalables de condensation du diméthyl téréphtalate avec le diéthylène glycol avant de réaliser la polycondensation par voie classique. Dans ce cas, la transestérification est réalisée sur des zéolithes basiques ^[31] ou sur des « superbases » solides telles que $\text{Na}/\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Cs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[11].

II.2.B. Production de polycaprolactone

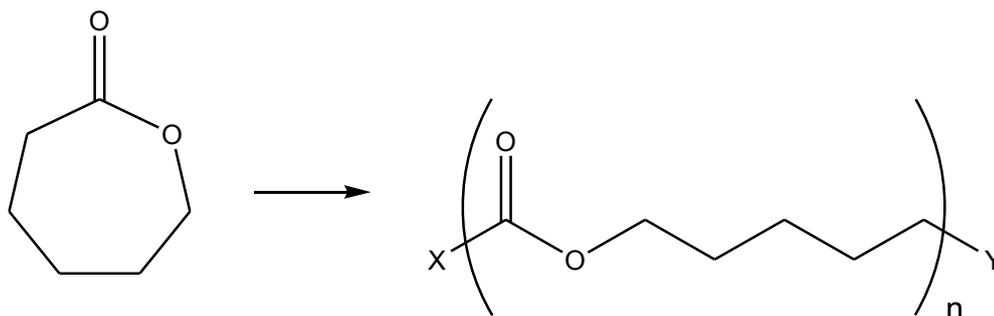


Figure 8 : Production de polycaprolactone par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone

La polycaprolactone est un polymère biodégradable qui peut être utilisé dans des domaines très divers tels que la micro-électronique, la diffusion de médicaments à l'intérieur de l'organisme sur de longues périodes (comme dans le cadre de la délivrance de molécules contraceptives) ^[32] ou encore le maquettisme. La faible température de transition vitreuse (60°C) fait de ce polymère un matériau plastique facilement déformable ^[33].

La majorité des synthèses utilise la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone (figure 8) et fait appel à des catalyseurs homogènes ou enzymatiques ^[32]. Cependant des synthèses utilisant des catalyseurs hétérogènes acides (des silices mésoporeuses de type MCM-41) ont montré de bons rendements ^[34]. La transestérification en jeu dans cette réaction est une réaction entre deux esters, qui peut également prendre le nom d'« interestérification ».

II.2.C. Le biodiesel

Depuis les années 80 et la mise en place d'une politique volontariste en faveur des agrocarburants, ce produit a suscité beaucoup d'engouement ^[35]. 3870 brevets déposés début 2012 comportent le terme « biodiesel » dans leur notice. Ce terme fait référence à la production à partir de végétaux, d'animaux ou d'algues de carburants constitués de longues chaînes alkyles. D'après la directive 2009/30/CE du Parlement européen du 23 avril 2009 (parue au Journal officiel de l'Union européenne du 5 juin 2009), les diesels peuvent comporter un taux de 7% en volume de biodiesel. Cette proportion est défiscalisée en France à hauteur de 8 € par hectolitre en 2012, selon les chiffres du ministère du développement durable ^[36], ce qui rend cet ajout compétitif par rapport au carburant entièrement d'origine fossile. En 2010, la production de biodiesel dans le monde a été de 335 692 milliers de barils par jours, à rapprocher de la production de 21 406 517 milliers de barils de carburants classiques produits chaque jour, selon le département américain de l'énergie ^[37].

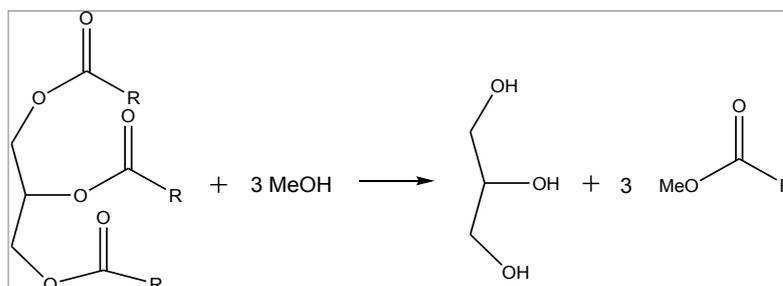


Figure 9 : Production de biodiesel. Le groupe R désigne une chaîne alkyl de 4 à 36 atomes de carbone, le plus souvent linéaire.

Afin de produire le biodiesel, la méthanolyse des huiles végétales (figure 9) est un processus connu depuis plus d'un siècle ^[35]. Ce processus permet de diminuer la viscosité des huiles et ainsi de pouvoir produire du biodiesel pouvant être utilisé dans les moteurs diesels classiques. De très nombreux procédés sont utilisés industriellement pour réaliser cette réaction de transestérification. La catalyse homogène est très employée : dans ce cas, les catalyseurs sont de l'hydroxyde de sodium ou du méthanolate de sodium en solution dans le méthanol. Utilisant ce type de catalyseurs, l'IFP-énergies nouvelles produit 100 000 tonnes de biodiesel par an sur une unité située à Compiègne, ouverte en 1992 grâce au procédé « EsterFip » ^[35].

Cependant, contrairement à ce qui est requis lors de l'utilisation de la catalyse homogène, les procédés employant la catalyse hétérogène permettent de s'affranchir des étapes de purification et de lavage à l'eau après la réaction. Cette catalyse semble donc plus prometteuse. Une unité pilote de production de biodiesel par catalyse hétérogène a d'ailleurs été ouverte en 2004 à Sète, toujours par l'IFP-énergies nouvelles, utilisant un aluminat de zinc. Ce procédé a été nommé « EsterFip-H ». Cette unité produit actuellement 160 000 tonnes de biodiesel par an. En 2012, il s'agit encore de l'unique unité de production de biodiesel par catalyse hétérogène.

En recherche et développement, de très nombreux catalyseurs ont été présentés dans des publications ou brevetés. Leur emploi a d'ailleurs fait l'objet de nombreuses revues, en 1999 ^[38], en 2004 ^[39] en 2006 ^[17], en 2008 ^[40] et deux fois en 2009 ^[41,42]. Ces catalyseurs seront présentés dans la partie II.4, qui recensera également les catalyseurs nécessaires aux autres applications de la transestérification.

II.2.D. Synthèse de lubrifiants

La majorité des lubrifiants utilisés industriellement sont produits à partir de dérivés du pétrole. Les esters d'un poids moléculaire suffisant sont de bons candidats pour les remplacer. Gryglewicz ^[43] propose, par exemple, de transestérifier un ester bon marché, l'adipate de diméthyle, avec des alcools relativement lourds pour produire des diesters voire des polyesters dont les propriétés de viscosité et les points d'écoulement en font des lubrifiants particulièrement intéressants, comme cela est montré en

figure 10 et 11. Les catalyseurs employés pour cette réaction sont des oxydes de magnésium, calcium et baryum.

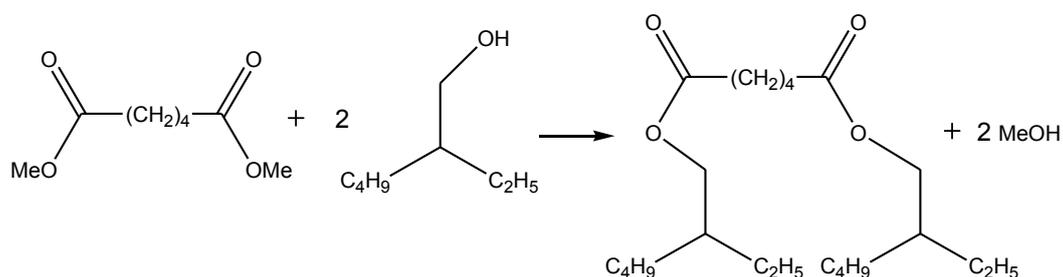


Figure 10 : Synthèse du l'adipate de di(2-ethylhexyl)

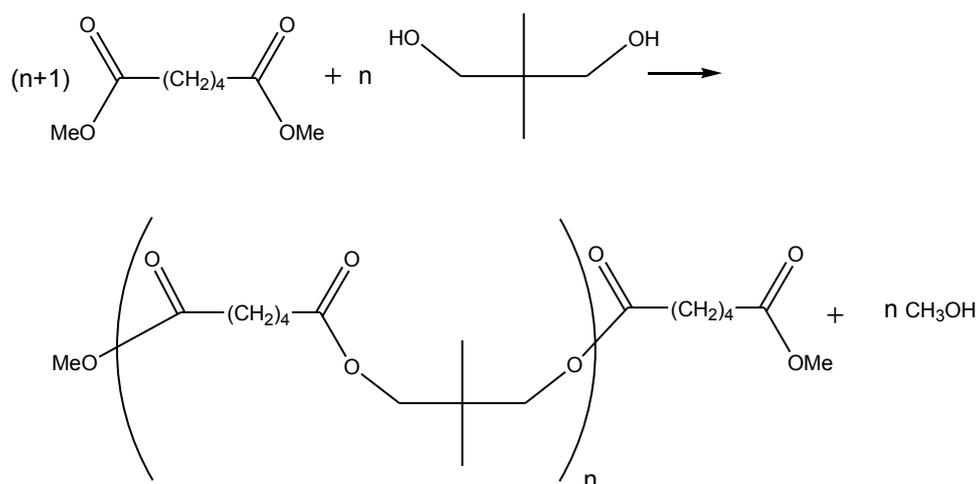


Figure 11: Synthèse de l'oligomère d'adipate de glycol de néopentyl

Le glycérol, sous-produit de la production du biodiesel, est une molécule produite en grande quantité qui peut être transformée, à l'aide de la catalyse basique, en diverses molécules d'intérêt économique ^[44]. Par exemple, en transestérifiant cette molécule avec des esters méthyliques, il est possible de générer des mono et di glycérides, décrits en figure 12, qui pourront, eux aussi, être utilisés comme lubrifiants ^[45-47]. La synthèse des mono et di glycérides est plus aisée lorsqu'elle est menée à partir du glycérol, progressivement transestérifié, plutôt qu'à partir du triglycéride, pour lequel il sera difficile de procéder à une hydrolyse partielle.

Le catalyseur hétérogène basique utilisé peut être un oxyde de lanthane ou de magnésium ^[46]. Pour ces catalyseurs, la réactivité est proportionnelle à la capacité des solides à adsorber le dioxyde de carbone. Des bases telles les dérivés de la guanidine ^[45], ont des activités importantes dans cette réaction. Des silices mésoporeuses contenant du magnésium rentrent dans la catégorie des bases faibles, peuvent être utilisées et avoir une sélectivité en monoglycérides importante du fait d'effet de confinements ^[47,48].

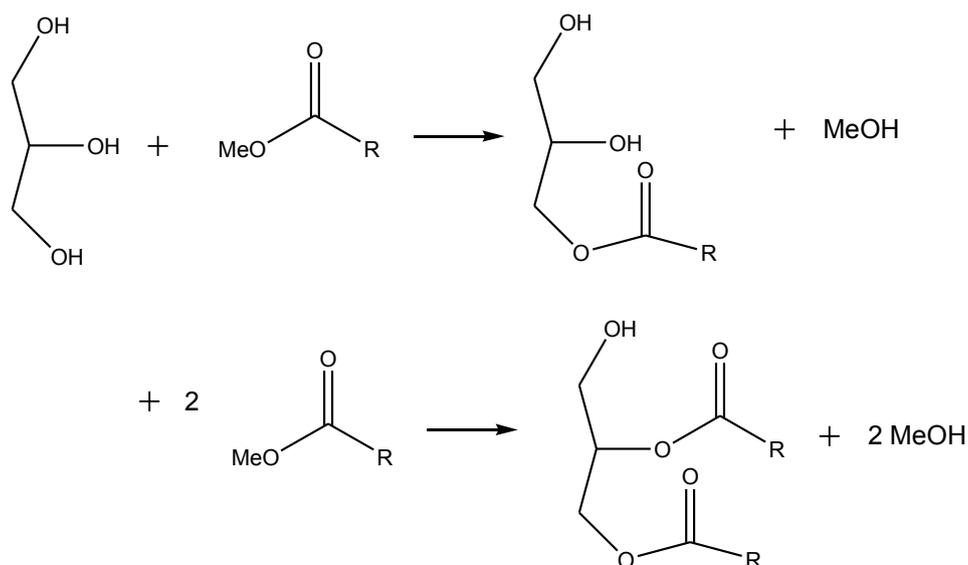


Figure 12 : Synthèse de mono et di glycérides à partir du glycérol et d'esters méthyliques

II.3. Applications de la transestérification en phase gaz

II.3.A. La chimie des dérivés de l'acide lévulinique

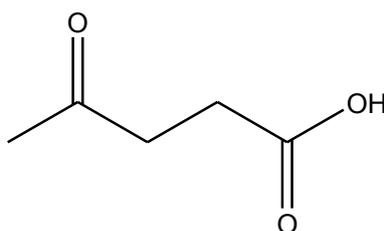


Figure 13 : Acide levulinique

L'acide lévulinique (présenté en figure 13) est un produit obtenu directement à partir de la cellulose à des prix compétitifs (10 \$ le kilo en 2011 ^[49]). Par réduction de la fonction cétone et estérification intramoléculaire, il est possible d'obtenir la γ -valérolactone. Si l'estérification n'est pas accompagnée d'une réduction, l' α -angelicalactone est obtenue. L'estérification avec l'éthanol produit, elle, le lévulinate d'éthyle (figure 14).

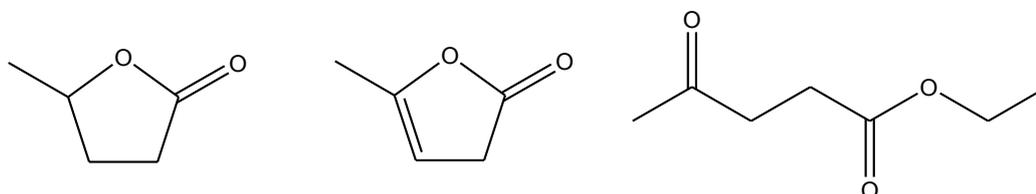


Figure 14 : Principaux dérivés de l'acide lévulinique : γ -valérolactone, α -angelicalactone et lévulinate d'éthyle

Si le lévulinate d'éthyle est souvent utilisé tel quel pour des applications dans les biocarburants, il n'en est pas de même pour l' α -angelicalactone. En effet, cette dernière, sur des

catalyseurs acides de type zéolithe, peut être transestérifiée par le méthanol puis être déshydratée, ce qui conduit au pent-3-énoate de méthyle, précurseur d'un des monomères du nylon 6-6 ^[50] (figure 15).

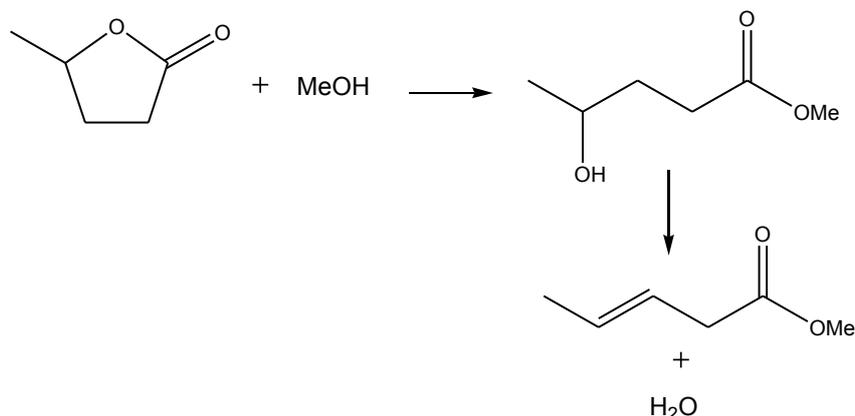


Figure 15 : Synthèse du pent-3-énoate de méthyle

Cette transestérification peut être catalysée par un acide, elle peut également l'être par des bases : la société DuPont de Nemours a breveté l'emploi de silicate de magnésium (et en particulier, le « Magnesol » produit par la société Dallas Corp), de carbonate et d'acétate de magnésium ou de baryum pour catalyser cette réaction ^[51].

L' α -angelicalactone est une molécule au parfum décrit comme proche de celui de la menthe ou de l'herbe. Elle peut être polymérisée par ouverture cycle pour produire des polyesters biodégradables, grâce à une catalyse à base d'étain ^[52].

II.3.B. Synthèse de solvants à partir de carbonates organiques

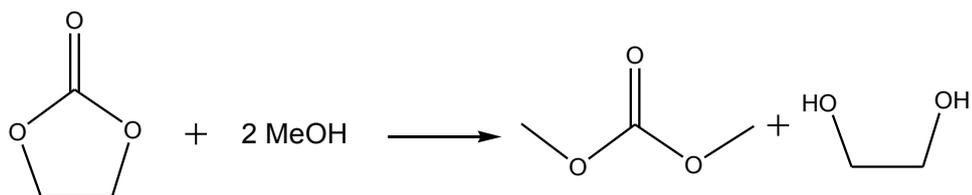


Figure 16 : Synthèse du carbonate de diméthyle à partir du carbonate d'éthylène

Le diméthyl carbonate est un solvant aux propriétés diélectriques intéressantes, en particulier dans les batteries au lithium. Sa synthèse à partir du carbonate d'éthylène peut être réalisée en phase gaz par transestérification avec du méthanol, comme présenté en figure 16, en jouant sur les températures d'ébullition des réactifs et des produits ^[53]. Cette réaction se fait sur des surfaces basiques, telles que les hydrotalcites ou l'oxyde de magnésium.

Il est également possible d'obtenir d'autres solvants à partir du carbonate de diméthyle avec des propriétés diélectriques particulières grâce à des transestérifications, toujours en phase gaz. Ces derniers permettront, dans des mélanges de carbonates organiques, d'ajuster la constante diélectrique globale du liquide. Par exemple, en transestérifiant le carbonate de diméthyle avec du propan-2-ol ^[54]

(figure 17), avec du phénol ^[55] ou avec de l'éthanol ^[56], des carbonates organiques asymétriques sont obtenus.

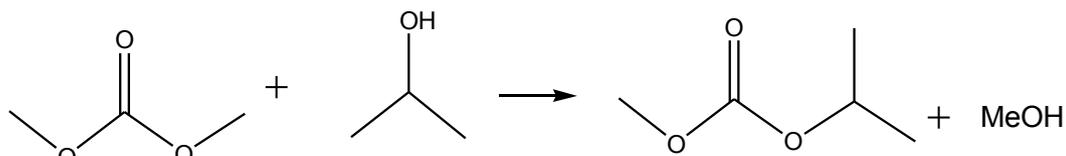


Figure 17 : Synthèse d'un carbonate asymétrique par transestérification en phase gaz avec du propan-2-ol

Pour cette réaction, les catalyseurs revendiqués sont l'oxyde de titane supporté ^[55], mais également du carbonate de potassium supporté ^[57], voire de l'oxyde de magnésium. Ce dernier est un catalyseur très actif lorsque la réaction est réalisée en phase gaz ou en phase liquide ^[56].

II.4. Les catalyseurs revendiqués pour la réaction de transestérification.

L'ensemble des publications et des brevets sur le sujet, en grande partie du fait de l'intérêt pour le biodiesel, est strictement croissant avec une très forte augmentation en volume depuis 2005, comme le montrent le graphique de la figure 18.

La littérature à ce sujet étant très abondante, nous ne prétendons pas à l'exhaustivité dans cette recherche bibliographique. Néanmoins, l'étude de tendances générales à propos de la nature des catalyseurs de la réaction de transestérification permet à la fois d'avoir une idée des caractéristiques qui permettent de distinguer les meilleurs catalyseurs de transestérification mais également de repérer les domaines dans lesquels les liens entre les caractéristiques chimiques et la réactivité sont mal connus.

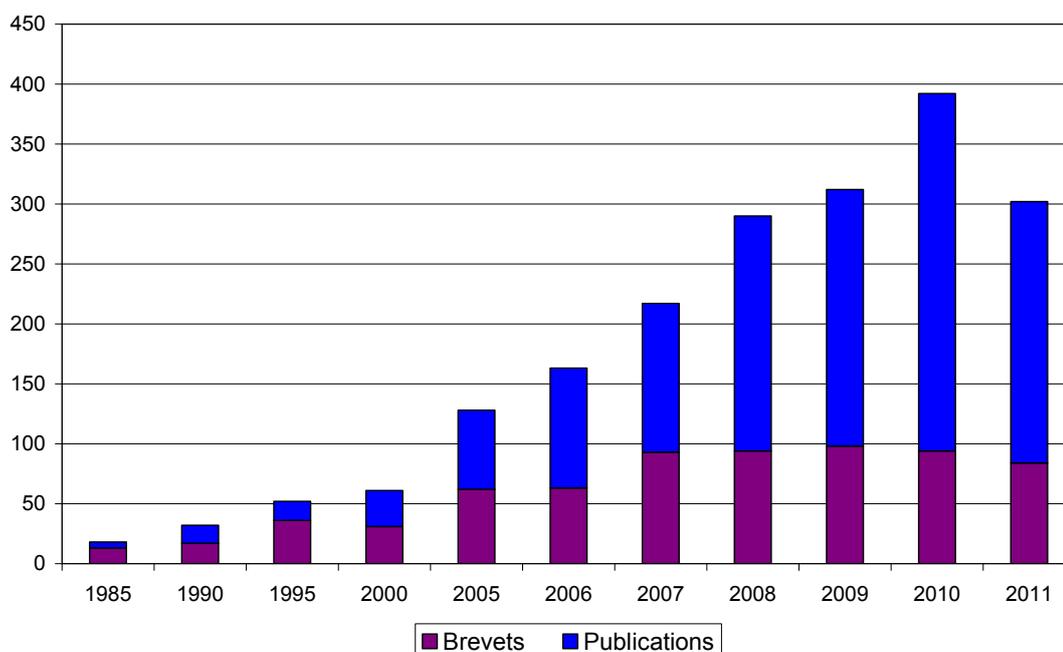


Figure 18 : Évolution de la production scientifique (publications ou brevet) avec les mots clés « catalysis » et « transesterification ». Données relevées sur SciFinder ® le 27 février 2012

II.4.A. Les oxydes

II.4.A.i. Les oxydes d'alcalino-terreux

Les oxydes d'alcalino-terreux sont les plus abondamment cités comme catalyseurs dans la réaction de transestérification, mais également pour de très nombreuses réactions catalysées par des bases. Il s'agit de l'oxyde de magnésium, de calcium, de strontium ou de baryum. Le béryllium, trop peu électropositif, forme des oxydes amphotères et n'est pas employé. L'oxyde de radium n'est pas employé non plus pour des raisons de radioactivité.

Il est instructif de comparer la réactivité de ces quatre oxydes alcalino-terreux. En effet, les différents oxydes d'alcalino-terreux ont tous une structure cristallographique de type chlorure de sodium, ce qui permet d'établir plus facilement des liens entre les propriétés chimiques et la catalyse. En particulier, l'électronégativité du métal est un critère important pour apprécier les propriétés de surface de l'oxyde. Dans l'échelle de Pauling, elle est de 1,35 pour le magnésium, 1,00 pour le calcium, 0,95 pour le strontium et 0,89 pour le baryum. La charge sur l'oxygène évolue de manière opposée à l'électronégativité du métal. Si l'on considère qu'un site est basique (d'après la définition de Lewis) lorsqu'il peut facilement partager des électrons, alors la propension à catalyser de manière basique la réaction de transestérification devrait évoluer selon le classement $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$. La basicité selon Brønsted évolue dans le même ordre. En effet, un solide basique dans l'acceptation de Brønsted est capable de déprotoner un acide de Brønsted, donc à capter un proton et à stabiliser la base conjuguée obtenue. Or, plus l'élément métallique sera électropositif, plus il sera chargé positivement et donc un meilleur acide de Lewis. Dans ce cas, la base conjuguée sera davantage stabilisée par l'interaction avec ce cation métallique comme cela est indiqué figure 19. Ainsi, grâce à cette paire acido-basique selon Lewis, l'ensemble du solide est une meilleure base de Brønsted.

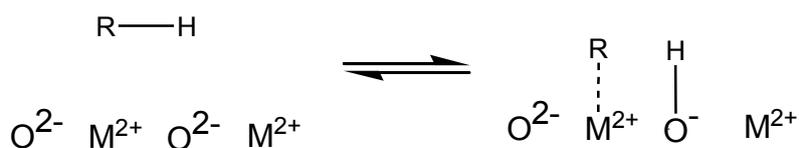


Figure 19 : Adsorption d'un acide de Brønsted sur un oxyde d'alcalino-terreux

Cependant, les synthèses classiques permettent de synthétiser de grandes surfaces spécifiques pour l'oxyde de magnésium (jusqu'à $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et des surfaces nettement moins importantes pour les autres solides ($60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour CaO, $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour SrO et $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour BaO) ^[58]. Or, bien évidemment, une surface spécifique plus importante induit un nombre de sites plus élevé. Il faut donc trouver un équilibre avec un oxyde ayant à la fois des sites suffisamment forts et suffisamment nombreux. De plus, la basicité dans l'acceptation de Lewis n'est pas nécessairement le paramètre clé pour évaluer la capacité d'un oxyde à catalyser la transestérification.

Il faut de plus noter que d'autres facteurs interviennent, qui peuvent changer complètement les réactivités comparées des oxydes.

- *Le prétraitement* : Ce terme désigne les opérations de traitements thermiques, sous flux, sous vide ou sous gaz statique, précédant immédiatement la réaction. Il existe une grande variété de prétraitements dans les différents travaux publiés, ce qui rend difficile une comparaison précise de la réactivité dans la réaction de transestérification : en 1984, Peterson et Scarrah ont affirmé que l'oxyde de magnésium n'était pas actif dans la réaction de transestérification des triglycérides avec du méthanol ^[59] car ils utilisaient un oxyde de magnésium non prétraité. En 2001, Leclercq, Finiels et Moreau ont montré que l'oxyde de magnésium permettait, au contraire, de catalyser cette même réaction, à condition de bien ajuster la température et le flux de prétraitement ^[60].
- *Le type de synthèse* : Avec le prétraitement, le type de synthèse est l'autre étape clé qui permet de déterminer la morphologie de l'oxyde et donc les plans exposés. D'ailleurs, dans l'ouvrage collectif « Metal oxide catalysis » publié en 2009 ^[61], les auteurs rapportent que l'influence de la morphologie des particules d'oxydes sur la réactivité basique n'a pas encore été suffisamment étudiée. En effet, les principales investigations sur la réactivité des sites de surfaces sont réalisées sur le plans (100) et ses défauts ^[62] or il apparaît que les surfaces actives des oxydes peuvent être tout à fait différentes, à l'instar des plans (111) qui peuvent apparaître, par exemple sur l'oxyde de magnésium ^[63].
- *Le type d'alcool utilisé pour transestérifier* : la nature des réactifs modifie les ordres de réactivités: l'équipe d'Hattori a montré que, pour la transestérification de l'acétate d'éthyle avec le propan-2-ol, les solides ont des réactivités croissantes pour des électronégativités décroissantes (l'ordre de réactivité est donc $MgO < CaO < SrO \sim BaO$), alors que cette corrélation n'est plus vraie pour le méthanol, les réactivités de l'oxyde de magnésium et de l'oxyde de calcium étant inversées ^[64].

Il faut noter que l'oxyde de calcium est le plus souvent cité pour la transestérification Une toute récente revue permet de s'apercevoir de l'étendue des travaux menés sur ce matériau ^[65], qui serait, selon les auteurs, l'oxyde le plus performant pour cette réaction. L'abondance de la littérature sur ce matériau se justifie par les très nombreuses manières de le synthétiser : il peut être obtenu de manière classique en calcinant des éléments minéraux obtenus à partir de roches, mais aussi en calcinant des carbonates produits par des animaux : des coquilles d'huîtres ^[66], de crabes ^[67] ou d'œufs ^[68]. L'oxyde de magnésium supporté sur une surface mésoporeuse a également été étudié pour la réaction de transestérification ^[69]. Toujours selon cette revue, une utilisation industrielle de l'oxyde de calcium en transestérification pourrait être prochainement mise en œuvre. Il reste à traiter la question de la dissolution de l'oxyde de calcium dans le milieu réactionnel, qui devra donc être retiré du produit fini.

II.4.A.ii. Espèces supportées sur des oxydes d'alcalino-terreux

Un grand nombre d'articles présentent des catalyseurs avec un ion alcalin (lithium, sodium, potassium ou césium) supporté sur un oxyde. Lorsque le support est un oxyde d'alcalino-terreux, la basicité résultante peut être liée à la phase supportée ou à l'augmentation du nombre de défauts dans l'oxyde support corrélée à la présence de ces ions dopants, comme cela a été reporté dans une revue rédigée par Arndt et collaborateurs ^[70]. Dans la réaction de transestérification, l'oxyde de calcium ^[71] ainsi que l'oxyde de magnésium ^[72,73], en particulier lorsqu'ils sont imprégnés avec du lithium, peuvent avoir de meilleurs rendements que les oxydes seuls, même si l'imprégnation s'accompagne d'une perte de surface spécifique. L'oxyde de magnésium est, par ailleurs, un meilleur support pour le lithium que l'oxyde de calcium en terme de rendement dans la réaction de transestérification des triglycérides ^[74]. Pour ce type de matériau, l'ajout d'alcalins en surface est considéré comme un élément faisant augmenter la basicité ^[70], il y a donc une adéquation entre l'augmentation de la basicité de surface et l'amélioration des performances en catalyse.

II.4.A.iii. Les oxydes à base de zinc

Lors du paragraphe sur la production du biodiesel (2.3.3) nous avons vu que l'unique raffinerie industrielle produisant du biodiesel par catalyse hétérogène utilise un catalyseur composé de zinc et d'aluminium. Comme les alcalino-terreux, le zinc forme des cations divalents possédant des sous-couches complètes. Son électronégativité est légèrement supérieure aux leurs (1,65 dans l'échelle de Pauling, contre 0,89 à 1,35 pour les alcalino-terreux précédemment cités) ce qui rend les composés à base de zinc *a priori* moins fortement basiques. L'oxyde de zinc seul ne semble pas avoir d'activité dans la réaction de transestérification des triglycérides, sauf lorsqu'il est dopé avec des alcalins ^[75] ou des alcalino-terreux ^[76]. De plus, lorsque l'oxyde de zinc est associé avec l'oxyde de plomb, l'oxyde mixte en résultant est plus actif que chacun des oxydes pris séparément dans la réaction en phase liquide entre le carbonate de diméthyle et le phénol. La phase active dans cette réaction semble être l'oxyde de plomb Pb_3O_4 ^[77].

II.4.A.iv. Les oxydes mixtes

À l'instar de l'oxyde de zinc et de plomb, les oxydes mixtes sont souvent cités comme étant très actifs dans les réactions de production de biodiesel. L'oxyde mixte de calcium et de magnésium, est par exemple plus efficace que chacun des oxydes purs toujours dans la même réaction ^[59]. Ils ont en revanche l'inconvénient d'être plus complexes pour la caractérisation de leur surface. Parmi ces oxydes, les zéolithes basiques, constituées d'oxyde de silicium, d'aluminium et d'un troisième cation, le magnésium par exemple, ont, selon la littérature, une faible activité en catalyse de la réaction de transestérification ^[40].

Les hydrotalcites calcinées sont un autre exemple d'oxyde mixte. Ce sont des matériaux lamellaires pour lesquels les cations métalliques naturels (calcium et aluminium) sont au milieu des

feuillet, recouverts de chaque côté par des ions hydroxyles. Entre les feuillets s'insèrent des carbonates pour compenser les charges positives introduites par l'aluminium au nombre d'oxydation +III. Des molécules d'eau de réseau complètent cette organisation ^[78]. Par synthèse, il est possible d'obtenir des matériaux incorporant d'autres cations, par exemple, le magnésium et l'aluminium. La calcination de ce dernier solide permet d'obtenir un oxyde amorphe ^[79] très actif dans la réaction de transestérification ^[80]. Une démarche similaire par calcination d'hydrotalcites de synthèse permet d'obtenir un oxyde mixte associant l'aluminium et l'étain qui catalyse la réaction de production du biodiesel ^[81]. Les hydrotalcites calcinées peuvent être réhydratées, ce qui permet de reconstituer une partie de la structure d'origine de l'hydrotalcite ^[80,82].

Les oxydes de métaux sont donc des matériaux de choix pour la catalyse de la transestérification, principalement celle, en phase liquide, de la production de biodiesel. Ils présentent en effet des ions oxygènes O^{2-} qui ont une forte charge négative, ce qui leur confère des propriétés basiques fortes au sens de Lewis. Par ailleurs, le cation métallique adjacent peut agir comme acide de Lewis, ce qui confère à l'ensemble un caractère basique au sens de Brønsted fort, la base étant à la fois capable de réaliser une réaction de déprotonation d'un acide et la stabilisation de la base conjuguée. Néanmoins, certains auteurs considèrent que la réhydratation de l'hydrotalcite, qui lui fait perdre ses propriétés d'oxyde mixte, permet d'obtenir un solide plus efficace dans plusieurs réactions nécessitant une catalyse basique, comme la réaction d'aldolisation ^[83], de Michael ^[84] ou dans la réaction de transestérification d'ester butyriques de glycérol ^[82]. Nous allons donc nous intéresser au paragraphe suivant à l'utilisation de ces matériaux ne comprenant pas d'ions oxygène mais conservant les mêmes cations métalliques, en catalyse hétérogène de la transestérification.

II.4.B. Catalyseurs associant des entités anioniques basiques et des cations métalliques

A côté des oxydes, de nombreux matériaux basiques ont été proposés pour catalyser des réactions de transestérification. La majorité de ces matériaux prend la forme d'un solide associant un cation métallique avec une entité anionique possédant des propriétés basiques. Le cation métallique est, le plus souvent, issu d'un métal en dehors des éléments de transition, comme cela était déjà le cas pour les oxydes. Il s'agit de métaux alcalins, d'alcalino-terreux, de zinc ou d'aluminium.

II.4.B.i. Les hydrotalcites

Les hydrotalcites synthétisées contenant de l'aluminium et du magnésium, lorsqu'elles ne sont pas calcinées (elles sont alors constituées d'anions hydroxyles et carbonates), sont plus réactives dans des réactions modèles de basicité (comme la réaction de décomposition du 2-méthylbut-3-yn-2-ol), que l'oxyde qui est formé en les calcinant ^[79]. De plus, comme cela a été montré au paragraphe

précédent, les hydrotalcites calcinées puis réhydratées sont des solides particulièrement intéressants en catalyse hétérogène basique.

Pour comprendre cette activité, Xi et Davis ^[82] ont montré que les hydrotalcites uniquement calcinées ou calcinées puis réhydratées adsorbent le phénol de la même manière, mais diffèrent au niveau de leurs propriétés structurales, ce qui permet d'expliquer la meilleure conversion obtenue par les catalyseurs réhydratés. Une étude de modélisation a permis de mieux comprendre ces différences, en analysant les espèces présentes en surface en fonction du prétraitement ^[85].

Ces exemples mettent en évidence que la présence d'hydroxyles sur des matériaux à base de magnésium peut augmenter la réactivité de ces derniers dans la réaction de transestérification. Néanmoins, $Mg(OH)_2$ est inactif dans la transestérification de l'acétate d'éthyle par le méthanol, alors que MgO est un bon catalyseur ^[64]. Il n'y a donc pas de tendance générale pour l'influence des hydroxyles sur la réactivité..

II.4.B.ii. Les solides à base d'alcalino-terreux

Il s'agit, par exemple, de l'hydroxyde de baryum ^[60] ou du méthanolate de calcium ^[86], chacun étant, dans ces études, un catalyseur plus efficace dans les réactions de transestérification en phase liquide que les oxydes d'alcalino-terreux auxquels ils étaient comparés. L'acétate de baryum a été breveté il y a quinzaine d'années dans la catalyse de réaction de production du biodiesel en phase liquide ^[87] et, plus récemment, dans la catalyse de la réaction de transestérification de lactone en phase gaz ^[88]. En phase gaz, il faut également mentionner les propriétés catalytiques d'un silicate de magnésium commercial : le Magnesol, produit par « the Dallas group of America, Inc » ^[89]. Il est donc déjà notable que les réactions de transestérification peuvent se produire sur des catalyseurs dans lesquels la charge basique est plus faible et plus dispersée que dans le cas des oxydes alors que ces matériaux (par exemple, l'acétate de baryum) sont alors considérés comme plus faiblement basiques, ce qui devrait faire d'eux de piètres catalyseurs.

II.4.B.iii. Les solides à base de zinc

Les hydroxy nitrates de zinc catalysent la réaction de transestérification ^[90,91]. Ce résultat est à rapprocher de ce qui a été montré au paragraphe précédent sur les hydrotalcites, les deux solides ayant des structures lamellaires faisant apparaître des ions hydroxyles.

Bilan

Cette rapide bibliographie des catalyseurs utilisés pour les différentes réactions de transestérification a permis de dégager des tendances communes de l'ensemble de la littérature par rapport au choix du type de structure, à savoir un cation métallique associé à une entité. Le cation est un alcalin, alcalino-terreux, zinc ou aluminium, voire plomb ou étain, dans de rares cas, et agira comme acide de Lewis.

En revanche, concernant l'entité basique, le choix est large, entre les hydroxydes, les carbonates, les oxydes, les acétates... La variabilité est grande au niveau de la basicité de chacune de ces bases. Pour comprendre les paramètres de choix des catalyseurs, il est important de savoir mesurer la basicité de chacun de ces supports.

III. La mesure de la basicité

Afin de connaître les propriétés basiques des différents solides utilisés en catalyse et comparer les catalyseurs entre eux d'après ces critères, il faut pouvoir définir la notion de basicité de la manière la plus précise possible. Les différentes méthodes d'étude de la basicité seront présentées dans ce paragraphe.

III.1. Définitions et présentation des moyens d'étude

La basicité est, dans la définition de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, la capacité d'une espèce chimique à partager un doublet électronique, que ce soit pour capter un cation hydrogène (ce sera la basicité au sens de Brønsted) ou pour former un adduit (ce sera la basicité au sens de Lewis)^[2]. Cette capacité est étudiée d'une manière thermodynamique, en attendant l'équilibre pour chacune des réactions chimiques. La basicité d'une espèce chimique n'est donc révélée qu'en présence d'une molécule acide, dite sonde, qui sera, selon le cas, acide de Brønsted ou acide de Lewis.

Comme évoqué précédemment, la basicité au sens de Brønsted sur un solide nécessitera à la fois la présence proche sur la surface d'un centre basique et un centre acide au sens de Lewis. De surcroît, la grande variété des acides de Lewis et de Brønsted engendre de grandes variations, soit dans la capacité des acides de Lewis à s'adsorber en réalisant des liaisons multiples avec la surface (jusqu'à trois pour le dioxyde de carbone sur l'oxyde de magnésium^[92]) ou dans la capacité à stabiliser les bases associées des acides de Brønsted. Les échelles de basicité au sens de Lewis et de Brønsted pourront donc évoluer en fonction de l'acide utilisé comme sonde. Il sera donc important d'utiliser des sondes représentatives d'une famille d'acides, de structures proches de celles des réactifs de catalyse

Il faut également noter que la basicité est définie comme un concept thermodynamique. Néanmoins, en catalyse, la « basicité cinétique » est un concept important. Elle est liée à la nucléophilie et évalue la réactivité de la surface basique via des acides. En effet, en catalyse, les équilibres thermodynamiques sont rarement atteints pour chacune des étapes élémentaires. Dans le cas de la catalyse basique, la capacité à réagir rapidement avec un acide est donc un paramètre fondamental. Cela peut se faire en étudiant la réactivité des solides dans des réactions modèles.

Le nombre et la force des interactions entre ces sondes et la surface à une température donnée peuvent être obtenus par l'étude de la position de l'équilibre d'adsorption. Plusieurs méthodes sont envisageables :

- la mesure directe de l'avancement de la réaction d'adsorption (tracé d'isothermes)
- l'analyse spectroscopique

- la mesure calorimétrique
- la modélisation, dans le cas où les sites de surface sont connus, afin de connaître l'énergie de l'interaction.

L'utilisation simultanée de plusieurs méthodes est préférable, car chacune peut ne permettre de mesurer qu'une partie des éléments importants pour évaluer la force et le nombre des interactions.

Par ailleurs, il est nécessaire, dans une première approche, de sonder les paramètres influençant la basicité de surface indépendamment de l'utilisation des acides en analysant la répartition de la densité électronique présente en surface : en effet, les sites basiques au sens de Lewis doivent être capables de partager leurs électrons. Il est donc nécessaire qu'ils possèdent des zones riches en électrons aisément déformables pour pouvoir former des liaisons covalentes avec les acides, ce qui correspond donc à une forte polarisabilité de la surface. Plusieurs méthodes permettent de quantifier cette aptitude.

III.2. Évaluation directe, sans utilisation de molécule sonde

III.2.A. Par spectroscopie : la basicité optique

Pour évaluer l'aptitude d'une surface à former une ou plusieurs liaisons covalentes avec un acide, il est possible de s'appuyer sur des données fournies par la spectroscopie de photoélectrons dans le domaine des rayons X ou par la spectrophotométrie dans l'ultra-violet et dans le visible. La basicité optique (notée Λ) est un nombre sans dimension lié à des propriétés spectroscopiques du solide à étudier qui renseigne sur la répartition des électrons autour des ions basiques. Par exemple, si on s'intéresse au cas de la basicité des oxydes, la charge et la coordinence des ions oxygènes peuvent être évaluées par cette spectroscopie ^[93,94]. De même, la spectroscopie de photoluminescence peut être employée pour étudier l'oxyde de magnésium et la coordination des ions oxygène ^[95]. Cela permet d'obtenir des informations utiles pour la mesure de la basicité thermodynamique mais pas sur la nucléophilie de la surface, et donc sur la basicité cinétique.

III.2.B. Évaluation par modélisation

Un autre moyen pour évaluer la structure électronique d'une surface d'oxyde est de procéder par modélisation à partir d'éléments de surface connus. Parmi les trois principales méthodes de simulation numériques de surfaces (méthode de Monte-Carlo, méthode de la dynamique moléculaire et théorie de la fonctionnelle de densité), seule la dernière est adaptée pour étudier les propriétés électroniques de surface, car elle est fondée sur la résolution de la distribution spatiale de la densité de charges à partir de l'équation de Schrödinger et permet donc une évaluation directe de la position et de la densité des nuages électroniques.

De cette manière, avec une idée de l'organisation spatiale des systèmes étudiés, la coordinence et la charge des ions oxygène, qui ont été obtenues de manière indirecte grâce à l'évaluation de propriétés spectroscopiques, peuvent être calculées directement par la modélisation de

systèmes reproduisant les sites à étudier. En l'occurrence, pour les oxydes, il sera possible de connaître plusieurs paramètres essentiels pour évaluer leur basicité thermodynamique ou cinétique :

- La charge portée par les atomes d'oxygènes, même si plusieurs modèles, donnant des résultats très distincts, peuvent être employés pour définir ce concept.
- Les potentiels électrostatiques en surface, directement corrélés à la charge, qui indiqueront l'attractivité de la surface pour les charges positives.
- La description des orbitales de l'oxygène, qui permettra de s'intéresser à la nucléophilie et la réactivité de l'oxyde.

De ces deux manières (spectroscopiques et théoriques) sont obtenus des indices sur la basicité potentielle de solides. Ces indices ont l'avantage d'être absolus (ils ne dépendent pas d'un type d'interaction acido-basique).

III.3. Mesure grâce à l'interaction avec des molécules sondes acides

Dans ce cas, la mesure sera alors, comme décrit au paragraphe III.1, dépendante de la sonde employée. Si la sonde utilisée est un acide de Lewis, la mesure sera bien évidemment la basicité de Lewis du support. De la même manière, un acide de Brønsted sondera la basicité dans l'acceptation définie par Brønsted. Certains acides (comme le CO₂) peuvent se combiner avec des atomes oxygènes de la surface et se désorber avec des atomes différents des atomes initiaux, ce qui peut être mis en évidence par des études isotopiques ^[96]. Cet exemple indique que la sonde modifie la surface qu'elle est censée étudier, ce qui complique l'interprétation que l'on peut faire de l'interaction acido-basique entre la surface et la sonde.

III.3.A. Détermination de la quantité de molécules adsorbées

Lors de l'introduction des molécules sondes acides auprès du solide basique, un équilibre thermodynamique va se mettre en place, entre les molécules non adsorbées (en solution ou en phase gaz) et celles qui resteront fixées au solide. En introduisant des quantités initiales de molécules sondes connues, et en mesurant la différence entre la quantité introduite et la quantité des molécules qui ne s'adsorbent pas (par des mesures de pression ou de concentration classiques), il est possible de déduire, si l'on reste à température constante pour chacun des ajouts, des courbes isothermes d'adsorption de ces molécules sondes. Ces courbes permettent d'indiquer la quantité de sites basiques pour un matériau donné. La forme de l'isotherme permet d'avoir des indications sur la force de l'interaction, et, en particulier, de distinguer la physisorption de la chimisorption ^[97].

III.3.B. Suivi de l'interaction par spectroscopie

Lors de la chimisorption des acides à la surface, qu'il s'agisse d'acide de Brønsted ou de Lewis, il y aura la formation d'une ou plusieurs liaisons covalentes. Les propriétés spectroscopiques

de ces acides vont donc être modifiées. Ce phénomène est utilisé dans plusieurs techniques de mesure de la basicité.

III.3.B.i. Adsorption d'indicateurs colorés

Les molécules acides de Brønsted qui présentent une absorption de la lumière UV-visible différente selon qu'elles sont sous forme déprotonée ou protonée peuvent être utilisées pour indiquer la basicité d'une surface, d'une manière analogue à ce qui est réalisé en solution aqueuse. Un suivi colorimétrique associé à un dosage permet d'évaluer la quantité de sites pouvant déprotoner les différents indicateurs colorés. Cependant, cette technique est tombée en désuétude du fait de la difficulté à interpréter les résultats qu'elle fournit mais aussi à cause de la dépendance du pKa de l'indicateur en fonction de la surface sur laquelle il s'adsorbe ^[58].

III.3.B.ii. Suivi par Infra-rouge de l'adsorption d'acides

La formation, la destruction de liaisons chimiques et la déformation de ces dernières modifient grandement les spectres infra-rouge des molécules. L'infrarouge est donc une technique de choix pour suivre les déformations des acides à la surface de sites basiques et déterminer certaines caractéristiques de ces surfaces.

En particulier, citons :

- La capacité à attirer un proton grâce au suivi de la liaison azote-hydrogène du pyrrole ^[98] : plus le site sera basique, plus la vibration de cette liaison se fera à bas nombre d'onde.
- La présence de paires base de Brønsted – acide de Lewis grâce à l'adsorption du méthanol ^[24,99], l'adsorption dissociative du méthanol ne se faisant que sur un site basique adjacent d'un acide de Lewis capable de stabiliser la base conjuguée. Il faut néanmoins noter que la rupture de la liaison O-H fait perdre le signal associé à la vibration de cette liaison. L'information donnée par cette adsorption sera donc limitée à la possibilité ou non d'une déprotonation et aucune information supplémentaire sur la force de l'interaction ne sera obtenue.
- La présence de sites basiques de Lewis grâce à l'adsorption de dioxyde de carbone qui va former différents types de carbonates à la surface des oxydes métalliques ^[100].

III.3.C. Suivi de l'interaction par calorimétrie

Lorsque des acides sont adsorbés sur des surfaces basiques, une quantité d'énergie est dégagée. En effet, l'adsorption étant une réaction entropiquement défavorisée, elle ne peut avoir lieu que si elle est exothermique. La calorimétrie permet de mesurer cette énergie et de connaître la quantité de sites basiques, mais également de donner une information sur la force de l'interaction avec la surface. Ainsi, les sites basiques de Lewis de l'oxyde de magnésium ont été sondés par Auroux et

Gervasini grâce à la mesure de l'énergie dégagée par l'adsorption de dioxyde de carbone ^[101], tandis qu'une publication de Petitjean et collaborateurs a étudié la présence de paires acides-bases sur ce même matériau grâce au méthanol ^[24]. Il faut néanmoins ajouter différents termes à l'énergie électronique obtenue par DFT pour obtenir l'enthalpie d'adsorption.

III.3.D. Suivi de l'interaction en fonction de la température

La calorimétrie ne permet d'accéder qu'à l'enthalpie de réaction. Une donnée plus importante pour la mesure de la basicité serait l'enthalpie libre de réaction. Pour avoir une idée de celle-ci, il est possible d'évaluer la température à laquelle cette valeur s'annule : il s'agit de la température de désorption de la sonde basique (TPD). Plus cette température sera élevée, plus l'interaction entre la sonde et la surface devrait être forte, même si cette corrélation n'est pas toujours vérifiée.

III.3.E. Étude de l'adsorption par modélisation

Parmi les différentes méthodes de modélisation, la théorie de la fonctionnelle de densité est de nouveau la meilleure méthode à employer pour étudier à la fois l'énergie et la géométrie de ces adsorptions. Les valeurs obtenues (correspondant à des énergies d'adsorption à 0 K) peuvent être utilisées afin de comprendre des valeurs expérimentales.

Par ailleurs, la modélisation permet d'accéder à différentes données spectroscopiques (fréquences de vibration de liaisons ^[102] ou déplacements chimiques en résonance magnétique nucléaire ^[103]) et peut donc être utilisée comme support pour analyser les résultats fournis par les techniques expérimentales d'analyse.

III.4. Mesure grâce à des réactions modèles

III.4.A. Principe

Contrairement aux techniques décrites au paragraphe précédent, qui donnaient une information sur la basicité thermodynamique du matériau, la mesure effectuée par les réactions modèles donne des informations sur la basicité cinétique du matériau, c'est-à-dire sa réactivité dans une réaction de catalyse basique.

De manière générale, une réaction mettant en jeu un acide de Brønsted R-H se produisant sur un site actif basique (S⁻) pourra être schématisée : $S^- + R-H \rightleftharpoons R^- + S-H \rightleftharpoons P + S^-$.

La première étape est une déprotonation d'un acide de Brønsted RH en deux entités R⁻ d'une part et H⁺ adsorbé sur le site S⁻ d'autre part. La seconde étape utilise la molécule déprotonée pour former un produit P. Le lien entre la vitesse de la réaction modèle et la basicité thermodynamique dépend du schéma cinétique de la réaction.

- *La déprotonation est l'étape cinétiquement déterminante* : dans ce cas, la cinétique de la réaction dépend de l'enthalpie libre d'activation, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le premier état de transition (celui de la déprotonation) et l'état initial, comme cela est présenté

en figure 20. La corrélation entre la vitesse de la réaction et la position de l'équilibre de déprotonation est alors la même que celle entre la nucléophilie et la basicité : les deux notions sont liées mais peuvent parfois ne pas évoluer de la même manière.

- *La déprotonation est l'étape précédant l'étape cinétiquement déterminante* : la cinétique dépend désormais de l'enthalpie d'activation de l'étape conduisant aux produits de réaction. Cependant, la vitesse va également être influencée par la quantité d'anions R^- présents, donc par la position de l'équilibre de déprotonation. Ainsi, un anion R^- relativement stabilisé va être présent en grande quantité sur la surface, et la vitesse de la réaction d'isomérisation sera d'autant plus élevée. Cependant, si la stabilisation est trop forte, la constante de vitesse de la reprotonation sera plus faible. La vitesse est ainsi un compromis entre la force du site basique et la réactivité de l'espèce déprotonée.

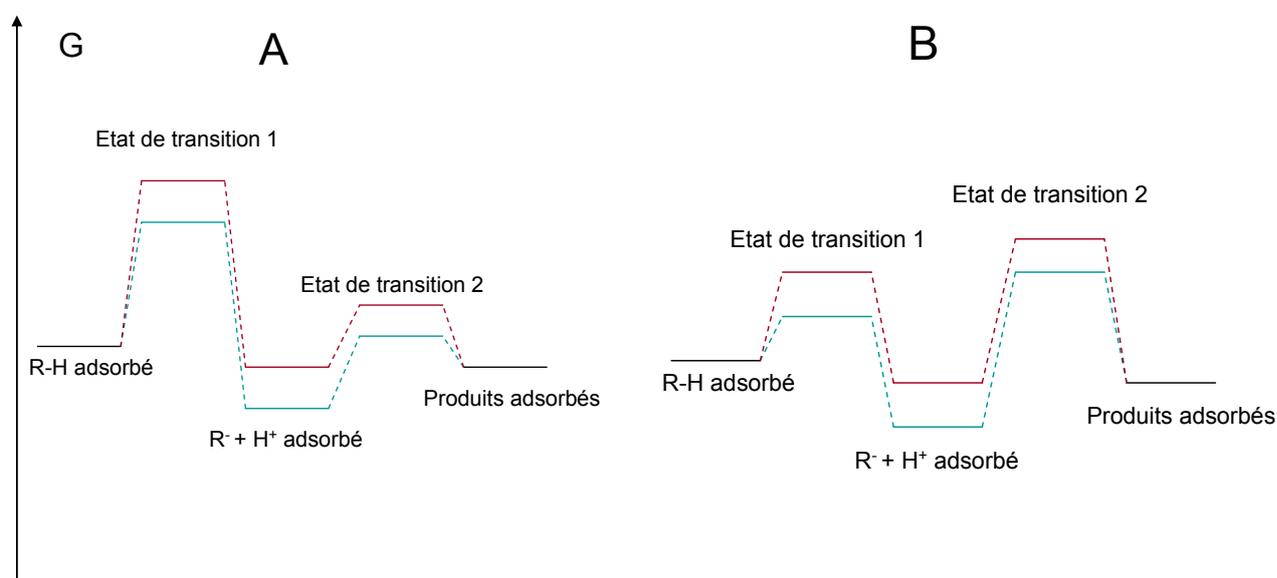


Figure 20 : Diagramme d'enthalpie libre d'une réaction modèle de basicité suivant que l'étape cinétiquement déterminante est la première étape (A) ou la deuxième (B)
Le chemin en vert a lieu sur une base thermodynamiquement plus forte que le chemin en rouge

Parmi toutes les réactions pouvant être catalysées par des bases, certaines d'entre elles ont l'avantage d'être monomoléculaires, ce qui permet à la fois de simplifier la cinétique de la réaction et de limiter le nombre de facteurs à considérer. Ces réactions n'ont pas nécessairement d'intérêt en tant que tels, mais elles sont importantes pour comprendre le fonctionnement de la catalyse basique.

III.4.B. Utilisation de deux réactions modèles

Les plus importantes des réactions modèles de la basicité utilisent soit des alcools, soit des alcènes (le proton arraché est alors en position α par rapport à la double liaison comme indiqué en figure 21).

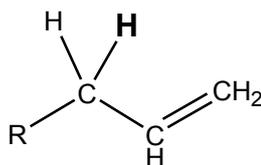


Figure 21 : Le proton en gras est le proton le plus acide de l'alcène

Ces deux acides de Brønsted n'ont pas la même acidité : les alcools, du fait de la plus faible énergie de la liaison O-H par rapport à la liaison C-H, sont déprotonés par davantage de bases que les alcènes comme l'indique la figure 22 basée sur des valeurs de pKa. Cette tendance est également vérifiée (tableau 1) en considérant l'affinité protonique, qui est considérée comme une mesure de l'acidité en phase gaz ^[2].

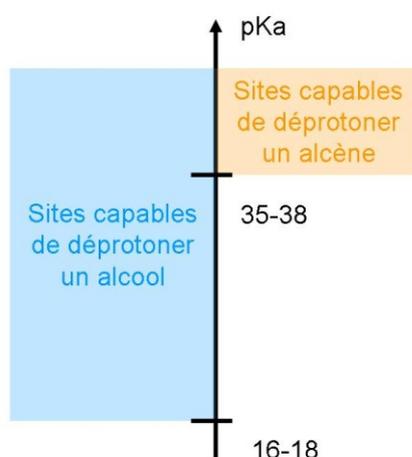


Figure 22 : Sites capables de déprotoner un alcool ou un alcène en fonction de leur basicité

Molécule	Alcools		Alcènes	
	MeOH	MBOH	Propène	Hept-1-ène
pKa	15,21 ^[104]	16 – 18 ^[105]	38 ^[106]	35 ^[107] < pKa < 38
Affinité protonique de la base conjuguée (kJ.mol ⁻¹)	1563 ^[104]		1636 ^[108]	

Tableau 1 : acidité de molécules en phase liquide (pKa) et en phase gaz (affinité protonique)
MBOH désigne la molécule de 2-méthylbut-3-yn-2-ol

Utiliser en parallèle deux réactions modèles offre deux avantages :

- Cela permet de faire une distinction entre les sites basiques de surface ^[109]. Les sites très forts réagiront avec l'alcool et l'alcène et les sites moins forts ne réagiront qu'avec l'alcool.
- Cela permet également de faire varier le niveau de stabilisation de l'intermédiaire réactionnel $R^- + H^+$. Ainsi, l'étape cinétiquement déterminante pourra en fonction de la réaction choisie être ou ne pas être l'étape de déprotonation.

Dans le cas des alcènes, le déroulement de la réaction en deux étapes similaires à celles indiquées en figure 20 a été démontré de manière expérimentale ^[110] et théorique ^[111]. Pour le MBOH, un mécanisme similaire sur surface oxyde a été proposé ^[112].

IV. Organisation de l'étude

IV.1. Objectif

Dans le prolongement des travaux portant sur la décomposition du MBOH, qui ont montré le rôle en catalyse des sites hydroxyles de MgO, l'objectif de cette thèse est de comprendre de quelle manière certaines bases faibles peuvent être efficaces en catalyse hétérogène basique d'un point de vue général et en particulier dans une réaction de type transestérification.

IV.2. Démarche

Dans un premier temps, un système proche de celui employé dans les études antérieures sera utilisé. Il s'agira d'employer des surfaces d'oxyde de magnésium recouvertes par un autre adsorbat naturel, base faible, par ailleurs : le carbonate. Par ailleurs, une autre réaction modèle de basicité sera employée : l'isomérisation de l'hept-1-ène, molécule très faiblement acide. Cette étude emploiera la spectroscopie infra-rouge pour déterminer l'état de la surface carbonatée et hydroxylée et la modélisation pour sonder l'interaction entre les sites actifs de la surface et le CO₂ mais aussi pour appréhender leur capacité à déprotoner des alcools et des alcènes. Cette étude sera présentée dans les chapitres 2 et 3 de cette thèse.

Ensuite, l'étude sera étendue à différentes bases faibles combinées à des cations magnésium ou zinc pour les catalyseurs. Les réactions catalysées seront les réactions modèles de basicité mais également une réaction simple de transestérification. En effet, d'après l'étude bibliographique, il apparaît que plusieurs bases faibles sont performantes pour la catalyse hétérogène de ce type de réactions. La transestérification de l'acétate d'éthyle en acétate de méthyle est choisie pour quatre raisons principales :

- Les températures d'ébullition de l'ester et de l'alcool réagissant et celles des produits sont comprises entre 55°C et 80°C ^[113], ce qui permet d'envisager des réactions en phase liquide et en phase gaz.
- Le nombre d'atomes de chaque molécule est faible (l'acétate d'éthyle en a 12, les autres en ont moins), ce qui permet une étude aisée en modélisation car les temps de calculs de structures augmentent rapidement avec le nombre d'atomes.
- Les molécules ont des signatures spectroscopiques connues et identifiables ^[99].
- Plusieurs études ont permis d'avancer des hypothèses de mécanismes pour cette réaction ^[64,114].

Le chapitre 4 va présenter les éléments obtenus dans les réactions modèles de basicité et dans cette réaction de transestérification.

Enfin, pour identifier les éléments, dans cette réaction modèle, qui permettent de comprendre les classements d'activité des solides en phase liquide et en phase gaz, une étude cinétique appuyée sur la modélisation de l'adsorption des réactifs sera présentée dans le dernier chapitre.

Références :

- (1) Direction Générale des entreprises In *Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, technologies clés 2010*; Éditions de l'Industrie, 2010; p. 125.
- (2) International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book") **2012**.
- (3) Barré, B.; Mérenne-Schoumaker, B. *Atlas des énergies mondiales*; 2011.
- (4) Braly, J.-P. *Le Journal du CNRS* **2011**, 252-253, 36.
- (5) Anastas, P.; Eghbali, N. *Chemical Society reviews* **2010**, 39, 301–12.
- (6) Pesterfield, L. *Journal of Chemical Education* **2009**, 86, 1182.
- (7) OPPTS US EPA 1997 *Greener Synthetic Pathways Award*; 1997.
- (8) Hagen, J. *WileyVCH* **2006**, 239–259.
- (9) Tanaka, K.; Yanashima, H.; Minobe, M.; Suzukamo, G. *Applied Surface Science* **1997**, 121-122, 461–467.
- (10) Busca, G. *Chemical reviews* **2010**, 110, 2217–49.
- (11) Gorzawski, H.; Hoelderich, W. F. *Applied Catalysis A: General* **1999**, 179, 131–137.
- (12) Reichel, C.; Brugger, R.; Bang, H.; Geisslinger, G.; Brune, K. *Molecular pharmacology* **1997**, 51, 576–82.
- (13) Oppolzer, W.; Rosset, S.; Brabander, J. De *Tetrahedron Letters* **1997**, 38, 1539–1540.
- (14) Cornils, B. *Catalysis from A to Z: a concise encyclopedia*; Wiley-VCH, 2003; p. 840.
- (15) Zhong, L.; Xiao, J.; Li, C. *Journal of Catalysis* **2006**, 243, 442–445.
- (16) Donk, S. van; Janssen, A.; Bitter, J.; Jong, K. de *Catalysis Reviews* **2003**, 45, 297–319.
- (17) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chemical reviews* **2006**, 106, 4044–98.
- (18) Hattori, H. *Applied Catalysis A: General* **2001**, 222, 247–259.
- (19) Tanabe, K. *Applied Catalysis A: General* **1999**, 181, 399–434.

- (20) Bailly, M.-L.; Chizallet, C.; Costentin, G.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H.; Che, M. *Journal of Catalysis* **2005**, *235*, 413–422.
- (21) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000.
- (22) Dijkstra, A. J.; Töke, E. R.; Kolonits, P.; Recseg, K.; Kővári, K.; Poppe, L. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2005**, *107*, 912–921.
- (23) Lauron-Pernot, H. Evaluation of Surface Acido-Basic Properties of Inorganic-Based Solids by Model Catalytic Alcohol Reaction Networks **2006**, *48*, 315–361.
- (24) Petitjean, H.; Tarasov, K.; Delbecq, F.; Sautet, P.; Krafft, J. M.; Bazin, P.; Paganini, M. C.; Giamello, E.; Che, M.; Lauron-Pernot, H.; Costentin, G. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 3008–3016.
- (25) Centi, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1547–1548.
- (26) El-Toufaily, F.-A.; Feix, G.; Reichert, K.-H. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 1049–1059.
- (27) Habaue, S. *Natural Science* **2010**, *02*, 557–562.
- (28) Wiegner, J.; Voerckel, V.; Runkel, D.; Feix, G.; Staeuber, H. Catalytic systems for polycondensation reactions **2003**.
- (29) Wagner, M.; Oehlmann, J. *Environmental science and pollution research international* **2009**, *16*, 278–86.
- (30) Agence française de sécurité sanitaire des aliments *Avis relatif au procédé de recyclage pour la production de polyéthylène téréphtalate*; 2010.
- (31) Meyer, U.; Hoelderich, W. . *Applied Catalysis A: General* **1999**, *178*, 159–166.
- (32) Labet, M.; Thielemans, W. *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 3484–504.
- (33) Sarasam, A.; Madihally, S. V. *Biomaterials* **2005**, *26*, 5500–8.
- (34) Foresti, M. L.; Ferreira, M. L. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 2025–2028.
- (35) Ballerini, D.; Hillion, G. *L' Actualité chimique* **2002**, 64–69.
- (36) Ministère du Développement durable La défiscalisation partielle des biocarburants en France (<http://www.developpement-durable.gouv.fr/La-defiscalisation-partielle-des.html>) dernière consultation le 10 avril 2012.
- (37) U.S. Energy Administration International Energy Statistics, (<http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=79&pid=81&aid=1&cid=ww,&syid=2006&eyid=2010&unit=TBPD>), dernière consultation le 21 avril 2012.
- (38) Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1–15.
- (39) Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J. *Bioresource technology* **2004**, *92*, 297–305.

- (40) Serio, M. Di; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 207–217.
- (41) Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Kim, J.; Fernando, W. J. N. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *363*, 1–10.
- (42) Zabeti, M.; Wan Daud, W. M. A.; Aroua, M. K. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 770–777.
- (43) Gryglewicz, S. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *192*, 23–28.
- (44) Barrault, J.; Jerome, F. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2008**, *110*, 825–830.
- (45) Jérôme, F.; Kharchafi, G.; Adam, I.; Barrault, J. *Green Chemistry* **2004**, *6*, 72.
- (46) Bancquart, S.; Vanhove, C.; Pouilloux, Y.; Barrault, J. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *218*, 1–11.
- (47) Barrault, J.; Bancquart, S.; Pouilloux, Y. *Comptes Rendus Chimie* **2004**, *7*, 593–599.
- (48) Jérôme, F.; Pouilloux, Y.; Barrault, J. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 586–613.
- (49) Rackemann, D. W.; Doherty, W. O. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2011**, *5*, 198–214.
- (50) Lange, J.-P.; Vestering, J. Z.; Haan, R. J. *Chemical communications* **2007**, 3488–90.
- (51) Manzer, L. E. *Synthesis Of Alkenoate Esters From Lactones And Alcohols* **2004**.
- (52) Chen, T.; Qin, Z.; Qi, Y.; Deng, T.; Ge, X.; Wang, J.; Hou, X. *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 1190.
- (53) Keller, N.; Rebmann, G.; Keller, V. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *317*, 1–18.
- (54) Yanmin, D.; Xingquan, C.; Chunxiang, Z.; Tiansheng, Z. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *331*, 125–129.
- (55) Kim, W. B.; Kim, Y. G.; Lee, J. S. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *194-195*, 403–414.
- (56) Shen, Z. L.; Jiang, X. Z.; Zhao, W. J. *Catalysis Letters* **2003**, *91*, 63–67.
- (57) Fan, M.; Zhang, P. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 633–635.
- (58) Corma, A.; Iborra, S. *Advances in Catalysis Volume 49*; Elsevier, 2006; Vol. 49.
- (59) Peterson, G. R.; Scarrh, W. P. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1984**, *61*, 1593–1597.
- (60) Leclercq, E.; Finiels, A.; Moreau, C. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2001**, *78*, 1161–1165.
- (61) Al Ghamdi, K.; Jackson, S. D.; Hargreaves, J. S. J. *Metal Oxide Catalysis*; Jackson, S. D.; Hargreaves, J. S. J., Eds.; Wiley-VCH, 2008; p. 819.

- (62) Ferretti, C. A.; Fuente, S.; Ferullo, R.; Castellani, N.; Apesteguía, C. R.; Cosimo, J. I. Di *Applied Catalysis A: General* **2012**, *413-414*, 322–331.
- (63) Pantazidis, A.; Burrows, A.; Kiely, C.; Mirodatos, C. *Journal of Catalysis* **1998**, *177*, 325–334.
- (64) Hattori, H.; Shima, M.; Kabasjima, H. *Studies in Surface Science And Catalysis 2000 3507* **2000**, *130D*, 3507–3512.
- (65) Kouzu, M.; Hidaka, J.-S. *Fuel* **2012**, *93*, 1–12.
- (66) Nakatani, N.; Takamori, H.; Takeda, K.; Sakugawa, H. *Bioresource technology* **2009**, *100*, 1510–3.
- (67) Boey, P.-L.; Maniam, G. P.; Hamid, S. A. *Bioresource technology* **2009**, *100*, 6362–8.
- (68) Wei, Z.; Xu, C.; Li, B. *Bioresource technology* **2009**, *100*, 2883–5.
- (69) Albuquerque, M. C. G.; Jiménez-Urbistondo, I.; Santamaría-González, J.; Mérida-Robles, J. M.; Moreno-Tost, R.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante Jr., C. L.; Maireles-Torres, P. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *334*, 35–43.
- (70) Arndt, S.; Laugel, G.; Levchenko, S.; Horn, R.; Baerns, M.; Scheffler, M.; Schlögl, R.; Schomäcker, R. *Catalysis Reviews* **2011**, *53*, 424–514.
- (71) Meher, L. C.; Kulkarni, M. G.; Dalai, A. K.; Naik, S. N. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2006**, *108*, 389–397.
- (72) MacLeod, C. S.; Harvey, A. P.; Lee, A. F.; Wilson, K. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *135*, 63–70.
- (73) Barrault, J.; Pouilloux, Y.; Clacens, J. ; Vanhove, C.; Bancquart, S. *Catalysis Today* **2002**, *75*, 177–181.
- (74) Lee, D.-W.; Park, Y.-M.; Lee, K.-Y. *Catalysis Surveys from Asia* **2009**, *13*, 63–77.
- (75) Xie, W.; Huang, X. *Catalysis Letters* **2006**, *107*, 53–59.
- (76) Yang, Z.; Xie, W. *Fuel Processing Technology* **2007**, *88*, 631–638.
- (77) ZHOU, W.; ZHAO, X.; WANG, Y.; ZHANG, J. *Applied catalysis. A, General* **260**, 19–24.
- (78) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. *Catalysis Today* **1991**, *11*, 173–301.
- (79) Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 883–892.
- (80) Navajas, A.; Arzamendi, G.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A.; Gandía, L. M. *Catalysis Communications* **2012**, *17*, 189–193.
- (81) Mello, V. M.; Pousa, G. P. A. G.; Pereira, M. S. C.; Dias, I. M.; Suarez, P. A. Z. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 53–57.
- (82) Xi, Y.; Davis, R. J. *Journal of Catalysis* **2009**, *268*, 307–317.

- (83) Roelofs, J. C. A. A.; Dillen, A. J. van; Jong, K. P. de *Catalysis Letters* **74**, 91–94.
- (84) Choudary, B. M.; Lakshmi Kantam, M.; Venkat Reddy, C. R.; Koteswara Rao, K.; Figueras, F. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *146*, 279–284.
- (85) Yu, K.; Schmidt, J. R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 1887–1898.
- (86) Gryglewicz, S. *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 249–253.
- (87) Basu, H.; Norris, M. E. Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst **1994**.
- (88) Manzer, L. E. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *272*, 249–256.
- (89) Manzer, L. E. *A.C.S. Symposium series* **2006**, *921*, 40–51.
- (90) Zieba, A.; Pacula, A.; Drelinkiewicz, A. *Energy & Fuels* **2009**, *24*, 634–645.
- (91) Cordeiro, C.; Arizaga, G.; Ramos, L.; Wypych, F. *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 2140–2143.
- (92) Cornu, D.; Guesmi, H.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 6645–6654.
- (93) Duffy, J. A.; Ingram, M. D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1976**, *21*, 373–410.
- (94) Mullins, W. M. *Surface Science* **1992**, *262*, L144–L146.
- (95) Bailly, M.-L.; Costentin, G.; Lauron-Pernot, H.; Krafft, J. M.; Che, M. *The journal of physical chemistry. B* **2005**, *109*, 2404–13.
- (96) Tsuji, H.; Shishido, T.; Okamura, A.; Gao, Y.; Hattori, H.; Kita, H. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1994**, *90*, 803.
- (97) Nishizawa, K.; Kodama, T.; Tabata, M.; Yoshida, T.; Tsuji, M.; Tamaura, Y. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1992**, *88*, 2771.
- (98) Tsuji, H.; Yagi, F.; Hattori, H. *Chemistry Letters* **1991**, *20*, 1881–1884.
- (99) Moulin, B.; Oliviero, L.; Bazin, P.; Daturi, M.; Costentin, G.; Maugé, F. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, *13*, 10797–807.
- (100) Saussey, J.; Lavalley, J.-C.; Bovet, C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **1982**, *78*, 1457.
- (101) Auroux, A.; Gervasini, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 6371–6379.
- (102) Chizallet, C.; Costentin, G.; Che, M.; Delbecq, F.; Sautet, P. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6442–6452.
- (103) Chizallet, C.; Petitjean, H.; Costentin, G.; Lauron-Pernot, H.; Maquet, J.; Bonhomme, C.; Che, M. *Journal of Catalysis* **2009**, *268*, 175–179.

- (104) Haas, G. W.; Giblin, D. E.; Gross, M. L. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1998**, *172*, 25–46.
- (105) Brei, V. V. *Theoretical and Experimental Chemistry* **2008**, *44*, 320–324.
- (106) Spivey, J. J.; Ono, Y.; Baba, T. *Catalysis*; Spivey, J. J., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2000; Vol. 15.
- (107) Bordwell, F. G.; Drucker, G. E.; Fried, H. E. *The Journal of Organic Chemistry* **1981**, *46*, 632–635.
- (108) Mackay, G. I.; Lien, M. H.; Hopkinson, A. C.; Bohme, D. K. *Canadian Journal of Chemistry* **1978**, *56*, 131–140.
- (109) Handa, H.; Fu, Y.; Baba, T.; Ono, Y. *Characterization of strong solid bases by test reactions*; Springer Netherlands, 1999; Vol. 59, pp. 195–200.
- (110) Lemberton, J.-L.; Perot, G.; Guisnet, M.; Maurel, R. *Bulletin de la Société chimique de France* **1976**.
- (111) Wang, C.-M.; Wang, Y.-D.; Dong, J.; Liu, S.; Xie, Z.-K. *Computational and Theoretical Chemistry* **2011**, *974*, 52–56.
- (112) Petitjean, H. De MgO à CaO: modélisation expérimentale et théorique des sites basiques de surface, Université Pierre et Marie Curie, 2009, p. 241.
- (113) Lide, D. R. 83th handbook of chemistry and physics **2003**.
- (114) Dossin, T. F.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *62*, 35–45.

Chapitre 2 : structure et rôle des carbonates à la surface de MgO

La surface des oxydes basiques est naturellement recouverte d'hydroxyles et de carbonates, issus de l'adsorption d'eau et de dioxyde de carbone présents dans l'atmosphère, et localisés sur les ions oxygène de surface du réseau cristallin, comme le présente la figure 1.

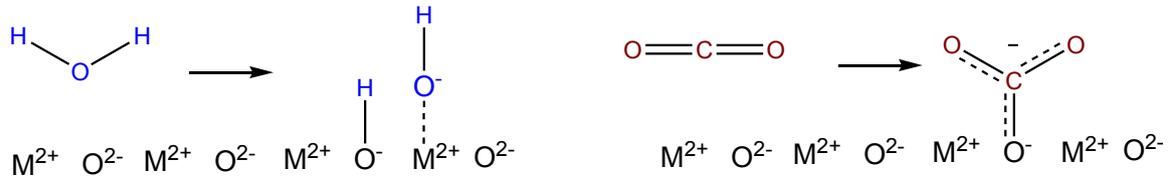


Figure 1 : Chimisorption de l'eau et du dioxyde de carbone à la surface d'un oxyde de type MO

Les bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge (figure 2) d'un oxyde de magnésium exposé à l'air pendant plusieurs jours après sa synthèse attestent de la formation de ces adsorbats.

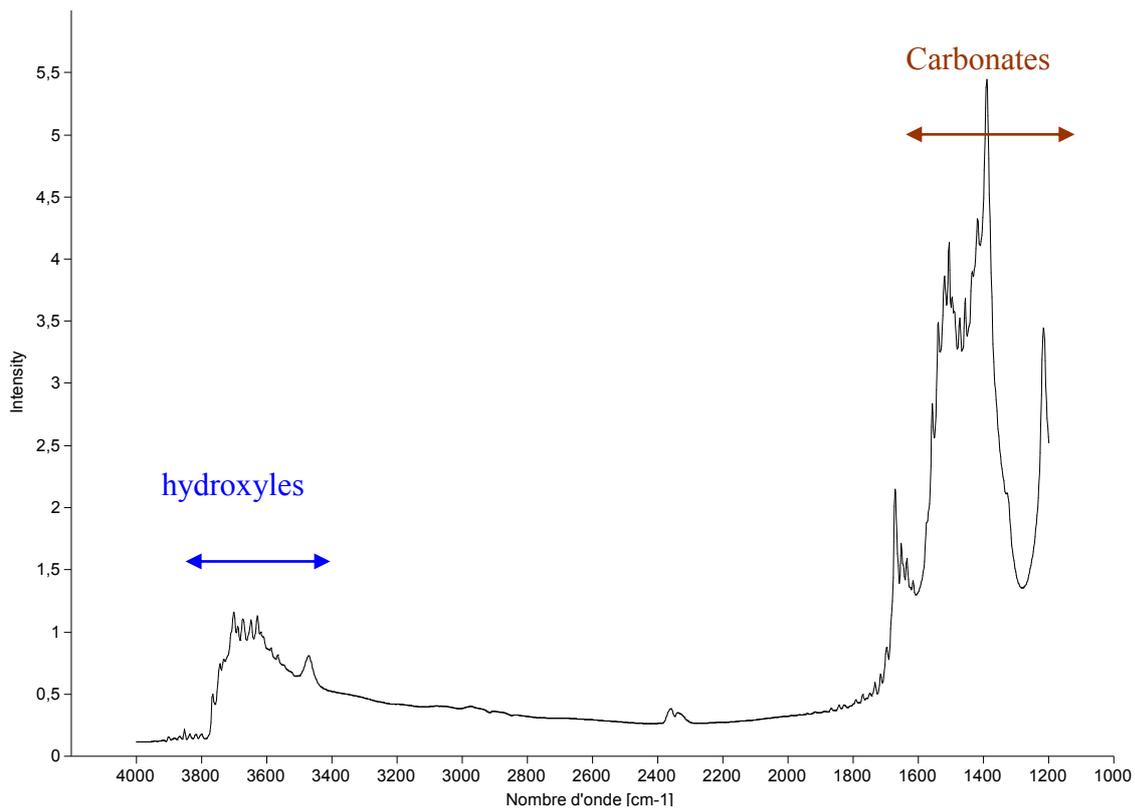


Figure 2 : Spectre DRIFT de l'oxyde de magnésium réalisé sous flux de diazote (20 mL.min⁻¹) à 50°C

Ces espèces peuvent être retirées de la surface grâce à un traitement thermique. Ce dernier est effectué dans des conditions anhydres et en l'absence de CO₂ pour éviter une nouvelle adsorption de ces deux molécules lors de la redescente en température.

Ces adsorbats modifient les propriétés physiques et chimiques des matériaux de deux manières :

- De manière directe, car les ions oxydes accessibles en surface seront recouverts de carbonates et d'hydroxydes.
- De manière indirecte en jouant sur la stabilité thermodynamique et sur la cinétique de reconstruction des plans exposés de l'oxyde de magnésium. En effet, la forme des particules visibles en microscopie, et donc les plans exposés de l'oxyde, sont modifiés par l'adsorption d'eau en surface ^[1].

Ces deux types de modifications vont donc influencer l'interaction entre la surface et les molécules qui s'y adsorbent ^[2] et, par conséquent, les propriétés catalytiques du matériau. Les réactions modèles permettent d'observer de quelle manière la réactivité basique de ces matériaux est affectée par ces adsorbats.

Ce chapitre est consacré aux conséquences sur la réactivité de la présence de carbonates à la surface de l'oxyde de magnésium.

I. Présentation des réactions modèles

I.1. Choix des réactions modèles

Dans le chapitre précédent, l'utilité de deux réactions modèles de basicité, l'une mettant en jeu un alcool, l'autre un alcène, a été présentée. Le choix d'un alcool ou d'un alcène particulier, parmi toutes les molécules disponibles, fait intervenir de nombreux facteurs. De manière non limitative, nous citerons :

- L'accessibilité du proton : les facteurs stériques ont un rôle important pour déterminer la vitesse de la réaction. Afin d'éviter les limitations de l'approche de la surface par l'acide du fait de contraintes stériques, nous choisirons les alcènes terminaux présentant des carbones en α peu encombrés. La gêne stérique est dans tous les cas moins importante dans le cas des alcools, le proton se situant sur un oxygène divalent.
- Le type de produit P obtenu.

Dans les réactions modèles classiques de basicité, il va s'agir de :

- *Aldéhyde ou cétone pour les alcools primaires ou secondaires.* Ce produit est formé par le départ d'un « hydrure H^- » qui va former une molécule de dihydrogène avec le proton H^+ issu de la formation de l'alcoolate. De ce fait, la réaction peut être influencée, lors de la seconde étape, par les propriétés d'oxydo-réduction de la surface.
- *Acétone et acétylène pour un alcool tertiaire particulier, le 2-méthylbut-3-yn-2-ol (MBOH).* Dans ce cas, ce n'est plus un hydrure qui est le groupement partant lors de la deuxième étape, mais un acétylène déprotoné. Les produits finals de la réaction seront donc, sur site basique, l'acétylène et l'acétone ^[3].
- *Alcène ayant une double liaison en position centrale pour les alcènes terminaux.* Le produit le plus stable pour cette réaction est donc un alcène reprotoné sur l'allyle mais en

position terminale, ce qui déplace la double liaison d'une position terminale à une position plus centrale, avec la possibilité de former des isomères Z ou E ^[3].

Ces deux raisons (accessibilité et type d'alcools) nous amènent à choisir un alcène terminal linéaire et le MBOH. Le choix particulier de l'hept-1-ène parmi tous les alcènes terminaux linéaires est lié au fait que cette molécule est moins réactive que le but-1-ène, ce qui permet de réaliser les réaction à une température supérieure à l'ambiante, plus facile à contrôler. De plus, l'hept-1-ène possède une très faible volatilité à pression et température ambiante, ce qui permet d'envisager son stockage plus aisément.

1.2. Décomposition du 2-méthylbut-3-yn-2-ol (MBOH)

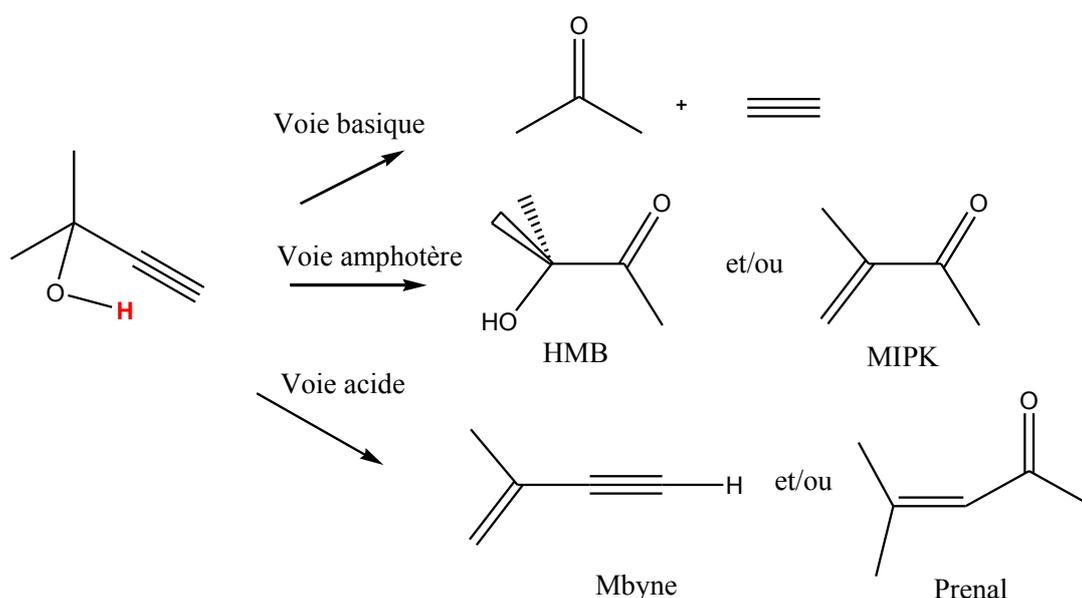


Figure 3 : Les différentes voies de réaction du MBOH

Proposée en 1991^[4] comme outil de caractérisation des propriétés acido-basiques, la réaction de décomposition du 2-méthylbut-3-yn-2-ol (MBOH) présentée en figure 3 permet de distinguer la nature acide ou basique d'un solide ^[3]. Cette réaction est très employée pour sonder la basicité de matériaux, car elle ne nécessite pas de propriétés rédox particulières.

Deux principaux résultats ont été obtenus grâce à l'utilisation de cette réaction modèle sur l'oxyde de magnésium :

- Sur de l'oxyde de magnésium déshydroxylé, préparé grâce à différentes voies de synthèse (et possédant donc différentes morphologies et surfaces spécifiques), il a été montré que ce sont les ions oxygène les moins coordonnés qui sont les plus réactifs en catalyse basique ^[5].
- Pour des surfaces présentant différents niveaux d'hydroxylation, il apparaît au contraire que ce sont les surfaces les plus hydroxylées qui ont la plus forte activité de conversion du MBOH alors qu'elles sont thermodynamiquement moins basiques ^[5] comme le montre l'étude thermodynamique de l'adsorption de méthanol ^[2].

Un mécanisme pour cette réaction a été proposé sur surface non hydroxylée en relation avec le mécanisme catalysé par des bases connu en catalyse homogène ^[4]. Il est présenté en figure 4.

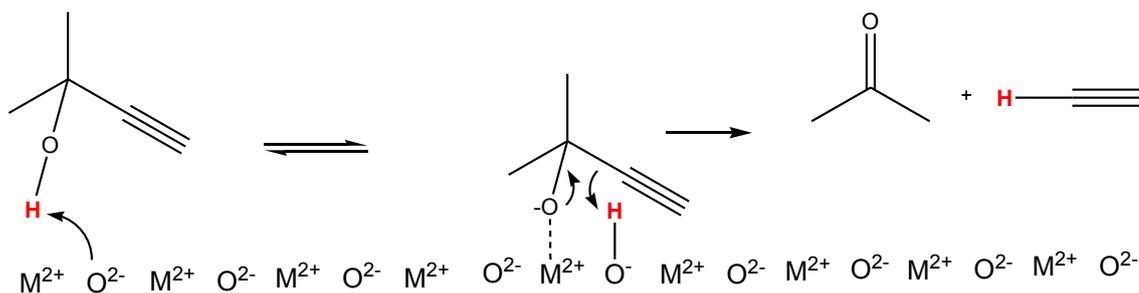


Figure 4 : Mécanisme proposé de décomposition du MBOH

Ce mécanisme en deux étapes pourrait expliquer pourquoi ce sont les surfaces les plus hydroxylées qui convertissent le mieux le MBOH ^[5] bien que l'hydroxyde soit une plus mauvaise base de Brønsted. En effet, si l'étape cinétiquement déterminante n'est pas l'étape de déprotonation, alors la vitesse de la réaction est liée aux deux facteurs aux influences contraires présentés au chapitre précédent, à savoir au taux de recouvrement (plus l'intermédiaire est stable, plus sa concentration à la surface est élevée et donc la réaction est rapide) et à la constante de vitesse de la deuxième étape (plus l'intermédiaire est stable, plus la deuxième étape sera difficile et la réaction lente).

Notons que la modélisation des intermédiaires de réaction ^[6] et des états de transitions est en cours dans le cadre d'une surface d'oxyde de magnésium recouverte d'ion hydroxydes pour tenter d'expliquer la meilleure activité de cette surface en catalyse. Plusieurs mécanismes sont envisagés, en deux étapes successives ou en une seule étape concertée.

Toutefois, même si le lien entre la basicité thermodynamique et la réactivité n'est pas évident, la déprotonation de l'alcool est nécessaire à la décomposition du MBOH : il faut donc des sites basiques en surface pour que la réaction produise acétone et acétylène. L'équipe de Handa indique d'ailleurs que le MBOH est une méthode idéale pour caractériser les sites modérément basiques. Pour des sites plus forts, cette équipe recommande d'utiliser l'isomérisation d'alcènes ^[7].

1.3. L'isomérisation d'un alcène terminal : l'hept-1-ène

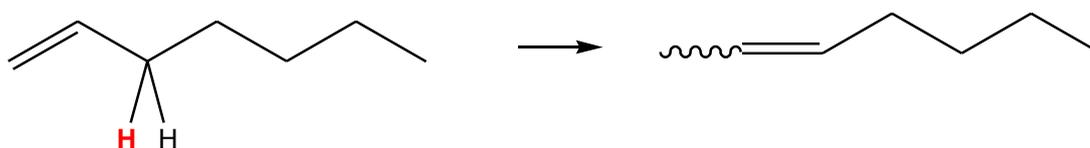


Figure 5 : la réaction d'isomérisation de l'hept-1-ène

La réaction d'isomérisation fait intervenir un alcène linéaire d'une longueur de 7 carbones présenté en figure 5, ayant une double liaison entre les deux carbones terminaux. Du fait de la relative acidité de l'hydrogène en alpha de cette liaison (présenté en rouge), cette molécule peut être réactive dans

une réaction de catalyse basique et produire un alcène plus stable dans lequel la double liaison, sous forme Z ou E (figure 6), est davantage substituée.

I.3.A. Le mécanisme de l'isomérisation d'un alcène terminal catalysée par une base

L'isomérisation de l'hept-1-ène est une réaction assez marginalement utilisée comme réaction modèle pour sonder la basicité de solides. En revanche, il a été démontré que l'isomérisation de l'hept-1-ène suit la même tendance que l'isomérisation du but-1-ène ^[8], qui, elle, a été très étudiée. Les propositions de mécanisme pour cette isomérisation seront donc réalisées à partir de la littérature disponible sur toutes les isomérisations d'alcènes terminaux linéaires, en particulier sur l'isomérisation du but-1-ène.

Ces études ont été entreprises depuis les années 50 ^[9] pour une isomérisation ayant lieu sur les sites basiques (le but-1-ène s'isomérisait également sur les sites acides). Elles cherchent en particulier à identifier les propriétés chimiques des matériaux qui gouvernent la formation des isomères Z ou E. Ainsi, une sélectivité élevée en isomères Z témoigne généralement du caractère basique de la catalyse, même si cela n'est pas toujours le cas ^[10], en particulier à cause de l'intervention de paires acides-bases. L'activité de la réaction permet d'estimer la quantité et la force de sites basiques présents à la surface d'oxydes, par exemple de l'oxyde de magnésium ^[11].

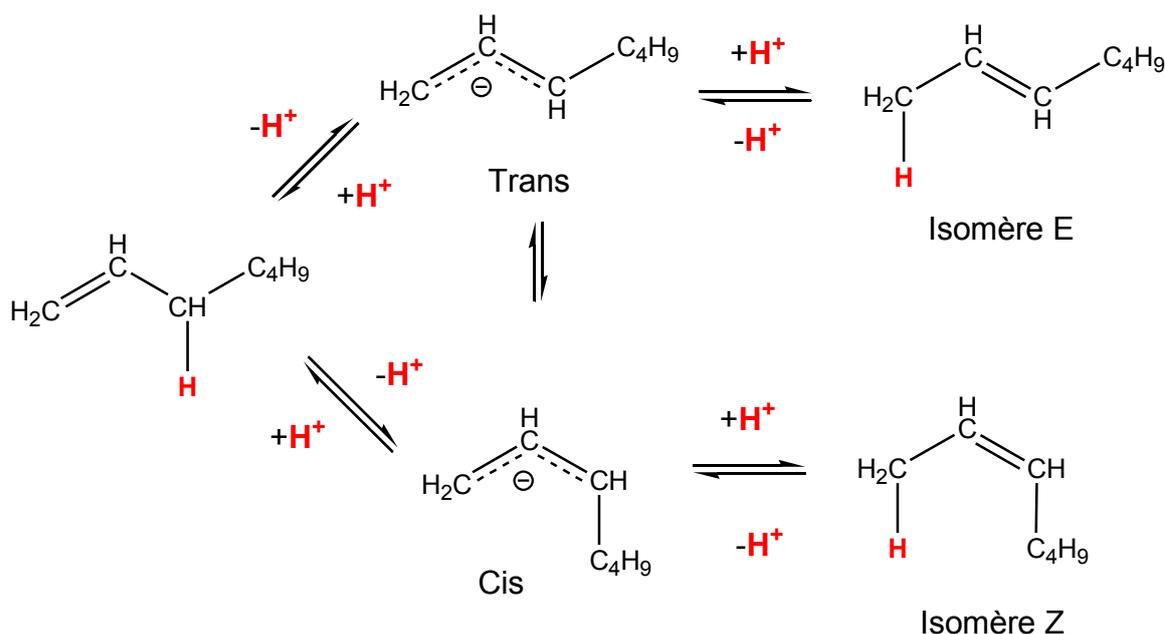


Figure 6 : Mécanisme de l'isomérisation des alcènes

Le mécanisme présenté en figure 6 a été proposé par Lemberon et collaborateurs ^[12]. Il s'appuie sur l'évolution lors de la réaction des différents types d'alcènes formés sur l'oxyde de magnésium, ainsi que sur des études isotopiques. D'après celui-ci, l'isomérisation sur site basique se fait en 2 étapes, avec une première étape de déprotonation conduisant à la formation d'un complexe π-allyl, qui se reprotonne ensuite en position terminale pour fournir le nouvel alcène, qui peut être de stéréochimie Z ou E. Le complexe π-allyl « cis » est le plus stable du fait d'interactions « dipôles – dipôles » au sein de cette

molécule ^[13], ce qui explique la prédominance de l'isomère Z. Il faut ajouter à ces étapes celles de la physisorption de l'alcène en début de réaction et de sa désorption en fin. En catalyse acide, l'intermédiaire réactionnel est un carbocation. Sa stabilité et sa réactivité sont très différentes de l'anion allyle présenté ici, les produits seront donc en proportions différentes.

Des études avec des molécules deutérées ont montré qu'il n'y avait pas d'échange de proton entre l'alcène et la surface du catalyseur oxyde de magnésium lors de cette isomérisation, ce qui signifie que le proton arraché lors d'une étape est également celui qui est transféré lors de l'étape suivante ^[12,14].

1.3.B. Détermination de l'étape cinétiquement déterminante

Comme cela a déjà été évoqué au chapitre précédent, savoir si l'étape cinétiquement limitante a lieu pendant l'acte élémentaire de déprotonation ou de reprotonation est essentiel pour pouvoir utiliser les réactions modèles de basicité.

La première étape de déprotonation à partir de l'état adsorbé en surface peut être considérée comme cinétiquement déterminante lorsque la réaction est réalisée à la surface de MgO ^[12]. En effet, lorsque du but-2-ène deutéré en position méthylrique est employé, la réaction d'isomérisation est 6 fois plus lente qu'avec un but-2-ène non deutéré, ce qui signifie que l'étape de rupture de la liaison C-H est cinétiquement déterminante. Par analogie, les auteurs indiquent que dans le cas du but-1-ène, l'arrachement du proton doit également être l'étape cinétiquement déterminante.

Cependant, de récents travaux en modélisation menés sur les différents défauts de l'oxyde de magnésium (la marche et deux crans différents) ont permis de montrer que l'étape de reprotonation de l'alcène (la deuxième étape) a une énergie d'activation également très élevée, comme le montre la différence d'énergie entre l'état TS2 et l'état adsorbé et déprotoné (figure 7) ^[15]. La deuxième étape peut ainsi avoir une énergie d'activation supérieure à la première (cas du cran II), inférieure (cran I) ou à peu près équivalente (marche), la déprotonation ne pouvant pas avoir lieu sur la surface plane. Les auteurs de ces travaux en concluent que cette réaction d'isomérisation a lieu lorsque toutes les étapes élémentaires ont des énergies d'activation raisonnables. Ce qui induit que la formation de l'espèce allylique, intermédiaire réactionnel dans cette réaction, ne doit être ni trop haute énergétiquement (ce qui induirait une étape de déprotonation difficile) ni trop basse, ce qui piègerait le complexe allylique et bloquerait la réaction. Ces considérations rejoignent un principe fondamental de la catalyse : le principe de Sabatier ^[16].

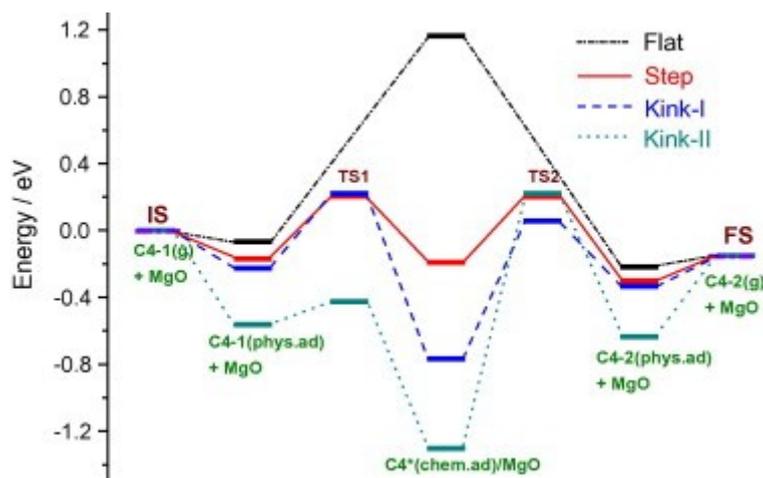


Figure 7 : Différents intermédiaires réactionnels et états de transition dans la réaction d'isomérisation du but-1-ène sur l'oxyde de magnésium d'après Wang et collaborateurs [15]

Notations utilisées :

Flat : surface (100) nue (terrace), kink I et II : deux types de crans distincts (celui utilisé dans notre étude est le kink I), et Step : la marche mono-atomique.

C4 : butène, 1 et 2 : position de la double liaison.

C4* : but-1-ène déprotoné

Les deux réactions modèles utilisent donc des molécules d'acidité (mesurée par le pKa ou l'affinité protonique) différentes et dont les étapes déterminant la vitesse ne sont pas les mêmes. La relation entre la vitesse de ces réactions et la basicité thermodynamique sera donc différente.

II. Influence du taux de carbonatation sur la réactivité

II.1. Synthèse de MgO

Pour étudier les effets du taux de carbonatation sur la réactivité, il faut réussir à établir un contrôle du taux de recouvrement en carbonate. Ce contrôle peut être fait en soumettant un matériau à différentes températures avant l'étude et l'utilisation. Cependant, si la structure de la surface de MgO évolue avec la température, il ne sera pas possible d'isoler les effets strictement liés à la présence de carbonate. De ce fait, l'oxyde de magnésium sera synthétisé à partir d'un hydroxyde de magnésium précipité et soumis à de très hautes températures (1273K) sous vide (cf annexe 2). Ce prétraitement préalable devrait assurer des plans de l'oxyde de magnésium très stables, avec une très faible variation de la surface spécifique avec la température lors des traitements ultérieurs. À l'issue de cette synthèse, les échantillons sont remis à l'air et stockés sous vide.

II.2. Contrôle du taux de recouvrement en carbonates

Afin de pouvoir étudier spécifiquement les carbonates en surface en catalyse et en spectroscopie infra-rouge, un prétraitement en deux parties sera imposé à l'oxyde de magnésium synthétisé selon le protocole du paragraphe précédent : la première permet de libérer la surface de la plupart des hydroxydes et des carbonates initialement adsorbés grâce à un traitement à haute température (1023 K) pendant 2 h

sous N₂, la seconde consiste à ajouter du dioxyde de carbone dilué à 5% dans du N₂ et à effectuer un second traitement à température contrôlée, toujours pendant 2 h, afin de retirer sélectivement des carbonates de la surface (les moins fortement adsorbés étant retirés en premier). Le programme en température est présenté en figure 8 et le protocole est détaillé en annexe 1).

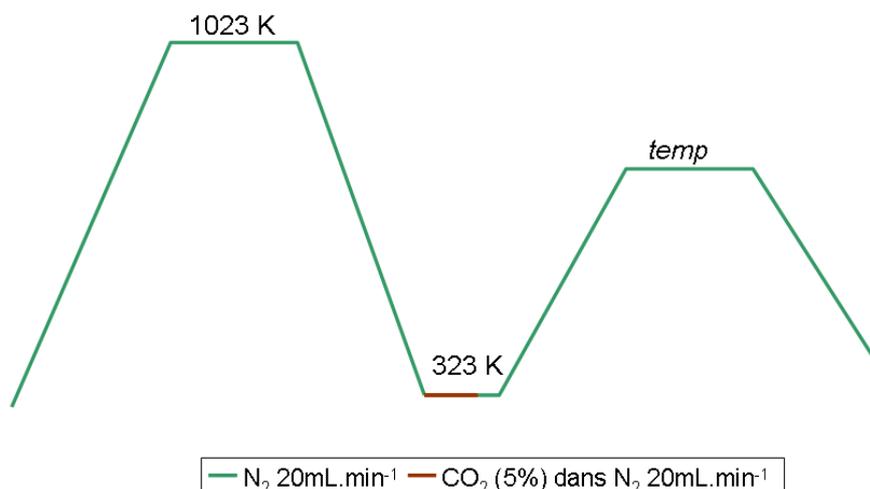


Figure 8 : Prétraitement permettant un recouvrement variable de la surface en CO₂

De cette manière, il est possible d'obtenir une surface ayant une quantité très faible et fixe de groupes hydroxyles résiduels à 1023 K et un recouvrement en carbonates variable, gouverné par la température *temp* du deuxième palier en température. En effet, plus la température du deuxième palier de prétraitement est importante, plus la réaction de départ du CO₂ de la surface, entropiquement favorisée, entraîne une baisse du recouvrement en carbonates. Ce prétraitement est analogue à celui déjà proposé pour l'étude des hydroxyles de surface en remplaçant, notamment, l'eau par le dioxyde de carbone ^[5,17].

II.3. Réactivité vis-à-vis d'un alcool : le 2-méthylbut-3-yn-2-ol

II.3.A. Protocole expérimental

Cette étude a été menée durant la thèse de Hugo Petitjean ^[18], elle est rappelée dans cette thèse afin de réaliser des comparaisons avec la réactivité de l'oxyde de magnésium prétraité dans les mêmes conditions dans la réaction de conversion de l'hept-1-ène. Les conditions expérimentales de cette réaction sont rappelées en annexe 1. Le prétraitement est indiqué en figure 8.

II.3.B. Résultats

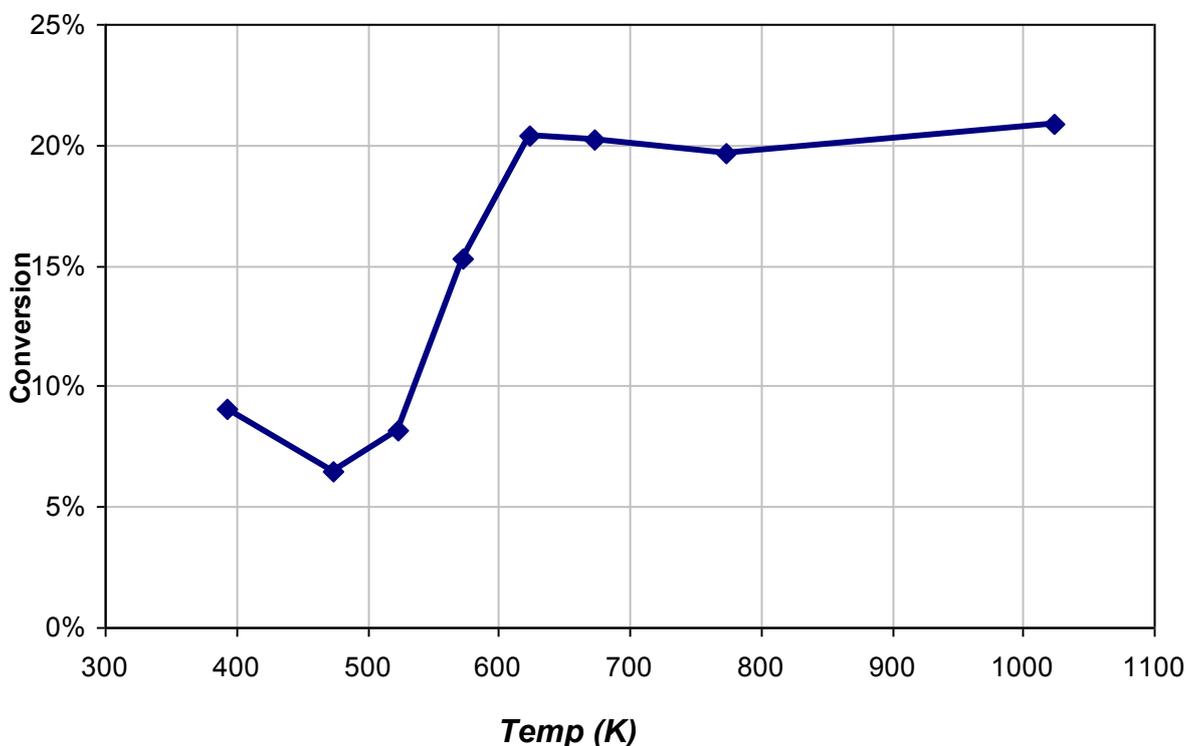


Figure 9 : Conversion du MBOH à 293 K en fonction de la température de prétraitement

La figure 9 présente la conversion du MBOH (conversion du réactif) en fonction de la température du deuxième palier de prétraitement de l'oxyde de magnésium. Pour rappel, une température de prétraitement basse induit un fort recouvrement en carbonate alors qu'une forte température de prétraitement permet d'obtenir une surface comportant peu de carbonates.

Dans les conditions opératoires, le catalyseur est actif dans la réaction de conversion du MBOH, quelle que soit la température de prétraitement. En revanche, son activité augmente fortement entre 500 et 600 K, puis demeure constante jusqu'à 1023 K à la marge d'erreur du test, qui est d'environ 2%.

II.4. Vis-à-vis d'un alcène : l'hept-1-ène

II.4.A. Protocole expérimental

Les conditions expérimentales de la réaction d'isomérisation de l'hept-1-ène en phase gaz sur l'oxyde de magnésium prétraité sont présentées de manière succincte dans le tableau 2. Ce test fait circuler un mélange gazeux de l'alcène et du diazote introduit sur le catalyseur préalablement prétraité sous diazote pur. L'analyse des flux sortants est réalisée par chromatographie phase gaz (CPG) de manière régulière afin d'étudier la désactivation du catalyseur par rapport au temps sous flux. Le protocole complet figure en annexe 1.

Température de réaction	333 K
Flux de hept-1-ène	0,3 g.h ⁻¹ soit 51 μmol.min ⁻¹
Flux de diazote	45 mL.min ⁻¹ soit 1,63 mmol.min ⁻¹
Masse de catalyseur	40 mg
Analyse CPG	Après 120s puis toutes les 366 secondes

Tableau 1 : conditions expérimentales de l'isomérisation de l'hept-1-ène

Le prétraitement est de nouveau le même que celui indiqué en figure 8, à savoir un prétraitement qui permet de contrôler le recouvrement en carbonates de la surface.

II.4.B. Résultats

Lors des analyses, aucun déficit n'est observé entre la consommation de réactif et la production des deux isomères d'alcènes. Cela indique que ces deux molécules sont les seuls produits de la réaction. Au cours de la réaction, néanmoins, le catalyseur va progressivement se désactiver et ne conserver après une heure de temps sous flux que 60% de la conversion évaluée à 2 minutes, présentée figure 10°. La couleur brune du catalyseur après la réaction indique qu'un polymère s'est probablement formé à partir de la condensation entre alcènes en surface, ce qui peut expliquer la désactivation.

Pour s'assurer que ce phénomène influence le moins possible les renseignements obtenus par cette réaction, les conversions seront étudiées après 2 minutes de temps sous flux.

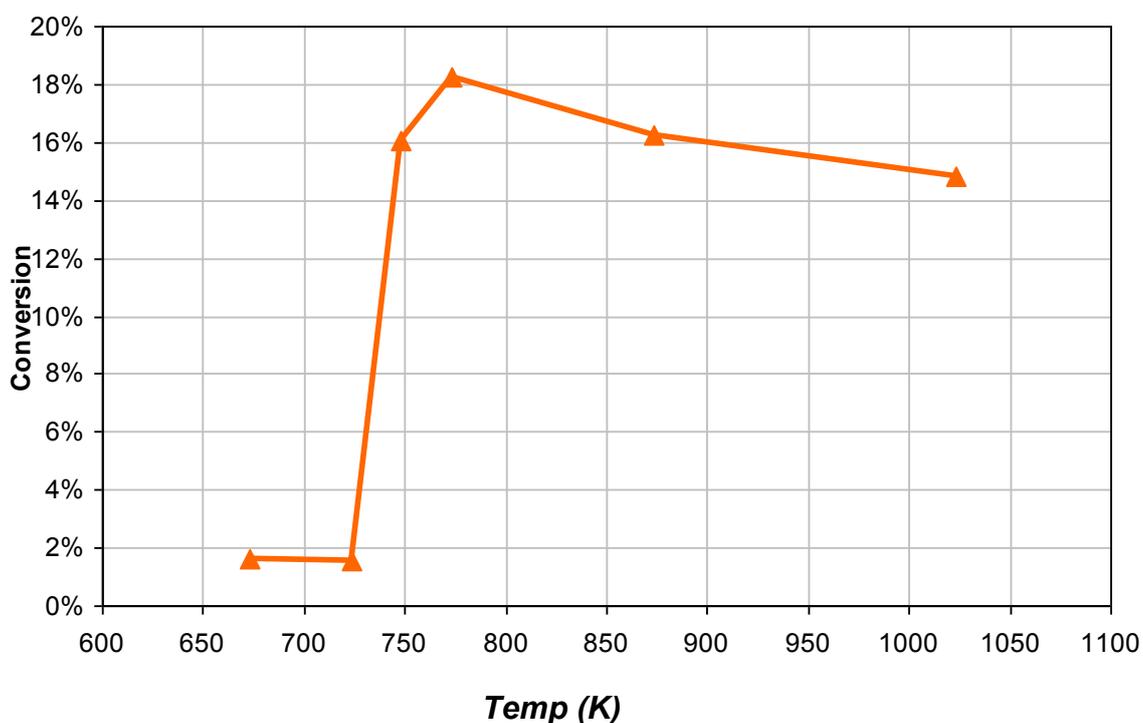


Figure 10 : Conversion de l'hept-1-ène en fonction de la température de prétraitement

De manière analogue au phénomène observé pour la conversion du MBOH, celle de l'hept-1-ène présentée en figure 10 peut se décrire en deux zones : pour une température de prétraitement de l'oxyde de magnésium carbonaté en deçà de 723 K, donc dans le domaine où les carbonates sont les plus nombreux, la conversion est faible, en dessous de 2 %. Elle augmente nettement au-delà d'une température de prétraitement de 750 K. La légère diminution de la conversion avec l'augmentation de la température de prétraitement au-delà de 750 K n'est pas nécessairement significative, car elle se situe dans la marge d'erreur de nos mesures (de l'ordre de 3%).

II.5. Interprétation en terme de sites actifs

Les carbonates ont donc, dans les deux réactions modèles, des rôles de poisons de la réactivité. Cela confirme les résultats présents dans la littérature. En effet, dès 1976, il a été montré que le CO₂ inhibait la catalyse par MgO prétraité à 500°C. L'ajout de 41 µmol de CO₂ pour 0,3 g de catalyseur diminuait la conversion de 90 à 65%. 123 µmol sur le même échantillon fait chuter cette conversion à 7%. Dans notre étude, l'ajout a été de 616 µmol, soit 5 fois plus de dioxyde de carbone que dans l'étude précédente, pour une masse de catalyseur bien plus réduite (40 mg, soit 7,5 fois moins de catalyseur). Il est donc légitime qu'aux faibles températures de prétraitement, qui permettent difficilement de dégager les sites actifs, la conversion en isomérisation d'alcène soit quasiment nulle.

L'apport de nos travaux est qu'ils permettent de s'apercevoir que les carbonates, poisons de la réactivité, sont retirés des sites actifs entre 500 et 600 K pour les sites actifs vis-à-vis du MBOH, et entre 725 et 750 K pour ceux actifs vis-à-vis de l'hept-1-ène. La stabilité de la conversion au-delà de ces températures semble indiquer que ces sites ne sont pas modifiés par la suite. Une autre explication pour cette stabilité, moins probable car nécessitant plus d'hypothèses, est que la disparition de sites actifs sur cet intervalle de température soit compensée par l'apparition de nouveaux sites.

En comparant les résultats obtenus dans ces deux réactions, il est possible de distinguer trois zones de températures de prétraitement.

- *Jusqu'à 500 K* : Il y a très peu de conversion dans les deux réactions
- *Entre 600 et 725 K* : le matériau parvient à décomposer le MBOH mais pas à isomériser un alcène
- *Au-delà de 750 K* : les sites actifs vis-à-vis de la décomposition du MBOH et de l'isomérisation des alcènes sont libérés du dioxyde de carbone qui aurait pu les recouvrir.

Pour comprendre les rôles des différents sites dans les deux réactions, il faut, dans un premier temps, être capable de les décrire avec précision. La spectroscopie infra-rouge est alors très efficace, car, couplée à la modélisation, elle permet de savoir à la fois quels sites sont recouverts de carbonates, et à quelle température ces espèces sont dégagées de la surface.

III. Etude infra-rouge des carbonates à la surface de MgO

III.1. Choix de ce type de spectroscopie

La structure de l'ion carbonate, avec ses trois liaisons carbone – oxygène, peut se déformer et vibrer en absorbant une quantité d'énergie électromagnétique quantifiée ^[19]. De plus, l'environnement de la molécule joue un rôle prépondérant sur la manière dont la molécule peut se déformer. Ainsi, les fréquences d'absorption des carbonates dans l'infra-rouge dépendront du type et de la coordination des ions oxygène et magnésium à proximité immédiate. Les fréquences d'absorption de la molécule seront donc caractéristiques de la manière dont celle-ci est adsorbée à la surface. L'infra-rouge est ainsi un outil puissant pour sonder à la fois la présence de carbonates à la surface de l'oxyde de magnésium mais également pour connaître le type de site qu'ils recouvrent.

Dans cette étude, nous nous intéresserons particulièrement à la bande de vibration d'élongation ν_3 des carbonates présentée dans le schéma 1. En effet, dans le cas d'un carbonate en phase gaz, sa géométrie appartient au groupe de symétrie D_{3h} , les niveaux d'énergie liés à cette élongation sont dégénérés et conduisent à une seule absorption (1415 cm^{-1}) ^[19]. L'adsorption sur une surface conduit à une brisure de symétrie et à une levée de dégénérescence qui fait apparaître deux bandes liées à la vibration d'élongation notées ν_{3h} et ν_{3l} .

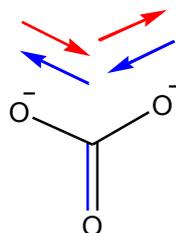


Schéma 1 : Déformation du carbonate sous l'effet du rayonnement infra-rouge

Différentes techniques permettent d'étudier l'absorption de matériaux dans l'infra-rouge. Notre choix s'est porté sur la spectroscopie infra-rouge par réflexion diffuse, analysée par transformée de Fourier (DRIFTS), présentée en annexe 1, car elle permet de reproduire exactement les prétraitements sous flux utilisés en catalyse (paragraphe II.1).

L'attribution des bandes infra-rouge aux espèces formées par adsorption du CO_2 à la surface de MgO a donné lieu à de nombreux travaux qui ont permis de classer les espèces obtenues selon différents critères. Une synthèse bibliographique de ces études est donnée dans le paragraphe suivant. Dans cette étude seront inclus les hydrogénocarbonates (désignés également sous le terme de « bicarbonate ») qui peuvent se former entre un carbonate et un proton.

III.2. Critères de distinction des carbonates

III.2.A. Principe de classification d'après les données de spectroscopie

De manière classique, depuis les travaux de Tanabe et collaborateurs ^[20] trois types de carbonates adsorbés à la surface de l'oxyde de magnésium sont distingués : le carbonate lié par un seul de ses atomes d'oxygène avec un cation magnésium de la surface, dit « carbonate monodente » ou « unidente », celui lié par deux de ses atomes d'oxygène avec un unique cation, dit « carbonate bidente » et celui lié par deux de ses atomes d'oxygène avec, pour chacun, un cation magnésium différent, ou « carbonate pontant » et parfois également appelé « bidente », comme cela est présenté dans le tableau 2. De très nombreuses références reprennent cette distinction pour l'attribution des bandes d'adsorption des espèces carbonates dans le spectre infrarouge. En 1982, Busca et Lorenzelli ^[21] ont ajouté de la complexité au modèle en introduisant les carbonates polydentes, pour lesquels la coordination du carbonate se fait par deux cations magnésium ou plus, à l'exception du cas déjà décrit du carbonate pontant. Par exemple, lorsque deux oxygènes sont liés au même magnésium et le troisième oxygène lié à un autre cation métallique, le carbonate peut recevoir l'appellation de polydente.

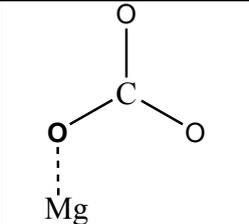
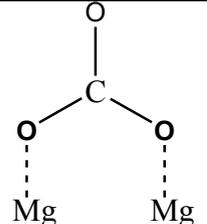
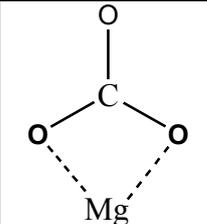
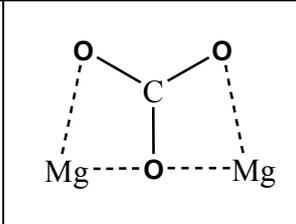
				
Nom	Monodente ^[22] unidente ^[20]	Pontant ^[22,20] bidente ^[23]	Bidente ^[22,20]	Polydente ^[22] monodente ^[23]

Tableau 2: Description des espèces carbonates adsorbées sur l'oxyde de magnésium

III.2.B. Une classification plus précise issue des travaux de modélisation

Des travaux de modélisation depuis 1995 ^[23-27] permettent d'affiner cette distinction : en particulier, ils décrivent l'environnement du carbonate au-delà du premier cation magnésium voisin. En effet, les études de modélisation peuvent prendre en compte au moins une vingtaine d'atomes à proximité du carbonate. Pour décrire ces espèces, certains conservent l'ancienne appellation, en utilisant exclusivement les termes monodente ou bidente ^[23], sans préciser quels critères sont employés pour ce classement.

Par ailleurs, les travaux récents associant catalyse et spectroscopie utilisent toujours cette distinction monodente/bidente, en incluant parfois une spécificité pour les carbonates pontants ^[28] ou pas ^[29], ce qui souligne l'importance d'une classification claire de ces notions.

III.2.C. Quelques attributions des bandes infra-rouge

Les fréquences généralement attribuées aux carbonates sont présentées dans les tableaux 3 et 4. Nous n'avons pas retenu la distinction entre bidentes « classiques » et bidentes pontants car beaucoup d'articles regroupent ces deux notions. Cette sélection permet de s'apercevoir que les zones auxquelles sont attribuées les carbonates bidentes et monodentes sont larges d'une centaine de cm^{-1} . Un critère pertinent pour décrire les bandes associées est de considérer l'écart $\Delta\nu$ entre les vibrations ν_{3h} et ν_{3l} . Pour le carbonate monodente, celui-ci est inférieur à 200 cm^{-1} . Il est supérieur à 250 cm^{-1} pour les bidentes.

Pour les hydrogénocarbonates que nous incluons dans cette étude, la dénomination des bandes est différente de celle des carbonates, elle est donnée dans le tableau 4. La bande ν_4 à un nombre d'onde inférieur à 1250 cm^{-1} est un caractère distinctif de ces espèces.

Espèces	ν_{3high}	ν_{3low}	$\nu_{3h} - \nu_{3l}$	ν_1	Références
Monodente	1510 – 1550	1390 – 1410	100 – 160	1035 – 1050	[28]
	1550	1410	140	1050	[20]
	1520	1370	150	1060	[30]
	1590,1510	1415	95, 175		[31]
Bidente	Non observé	1385,1335			[31]
	1659, 1626	1329, 1273	297, 386	1024, 947	[24]
	1665 – 1710	1325 – 1330	335 – 380	1005 – 1030	[28]
	1670, 1630	1270	360, 400		[30]
	1670, 1630	1315, 1280	315, 390	1000,850 950,830	[20]

Tableau 3 : Nombres d'onde associés aux différents carbonates dans la littérature

ν_2	ν_3	ν_4	Références
1655 – 1658	1405 – 1419	1220 – 1223	[28]
	1480	1250	[31]
1650	1510,1408	1220	[29]

Tableau 4 : Nombres d'ondes associés aux hydrogénocarbonates

L'existence de ces carbonates monodentes et bidentes est bien établie dans la communauté de catalyse et de spectroscopie. Cependant, la nature topologique des sites sur lesquels se forment ces espèces est peu décrite dans la littérature. Cet élément nous est pourtant indispensable.

III.3. Définition d'une nouvelle nomenclature

La modélisation de l'adsorption de CO_2 sur les différents plans et défauts de MgO a permis de déterminer les fréquences de vibration des différents carbonates en fonction de la nature du site d'adsorption. Cette étude qui sera présentée au paragraphe suivant nous a conduit à proposer une nouvelle nomenclature que nous définissons ici afin de faciliter la lecture du manuscrit. Nous proposons de

retenir pour critère le nombre d'atomes d'oxygène en interaction iono-covalente avec les cations magnésium du réseau de l'oxyde. Mono, bi et tridente définiront respectivement les carbonates avec un, deux ou trois oxygènes liés à la surface par des liaisons iono-covalentes.

Reste à définir l'existence ou non de la liaison iono-covalente. Deux paramètres sont utilisés, l'un pour évaluer l'existence d'une liaison ionique, l'autre pour la liaison covalente :

- *La distance O-Mg* : l'existence ou l'absence de liaisons ioniques est liée à la distance entre des ions, l'énergie de liaison variant en $1/r$. Les ions dans l'oxyde de magnésium, oxyde essentiellement ionique, sont distants de $2,1 \text{ \AA}$. De ce fait, pour une distance oxygène-magnésium proche de $2,1 \text{ \AA}$, nous pourrions considérer qu'il y a une liaison ionique.
- *La densité électronique* : Définir une liaison covalente est plus complexe, car des atomes proches peuvent n'établir aucun lien de covalence. Pour établir l'existence d'un caractère covalent, nous examinerons la déformation du nuage électronique des atomes. Une augmentation de la densité électronique sur l'axe entre les deux atomes sera le signe de la formation d'une liaison possédant un certain degré de covalence.

Cette nomenclature sera utilisée dans la suite de cette étude. En particulier, le tableau 5 présente la classification des carbonates dans la nouvelle nomenclature.

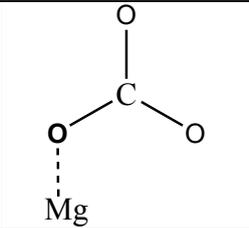
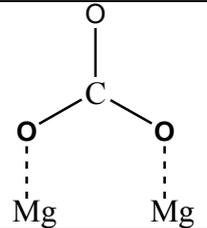
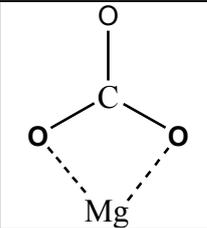
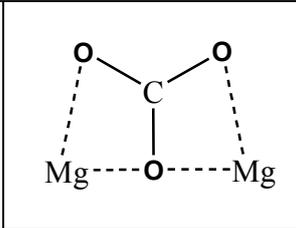
				
Nom	Monodente	Bidente	Bidente	Tridente

Tableau 5: Description des espèces carbonates adsorbées sur l'oxyde de magnésium

III.4. Résultats expérimentaux

La figure 11 présente les spectres infra-rouge dans la zone des carbonates de l'oxyde de magnésium après le prétraitement présenté dans la section II.2 de ce chapitre. Les trois températures de désorption des carbonates choisies correspondent aux trois zones identifiées au paragraphe II.5 permettant de décrire la réactivité de MgO dans des réactions modèles.

Tous les spectres ont été réalisés après retour à une température de 333 K, qui est également la température utilisée pour la catalyse de la réaction modèle de conversion de l'hept-1-ène (pour le MBOH, la température était de 393 K).

La zone d'étude est comprise entre 1200 et 1800 cm^{-1} car l'absorption par les vibrations des phonons de l'oxyde de magnésium à plus bas nombre d'onde perturbe les analyses qui pourraient y être

faites ^[32]. Aucune absorption n'est visible aux nombres d'onde directement supérieurs. Des bandes attribuables aux hydroxyles résiduels sont observées au-delà de 3000 cm^{-1} ^[17].

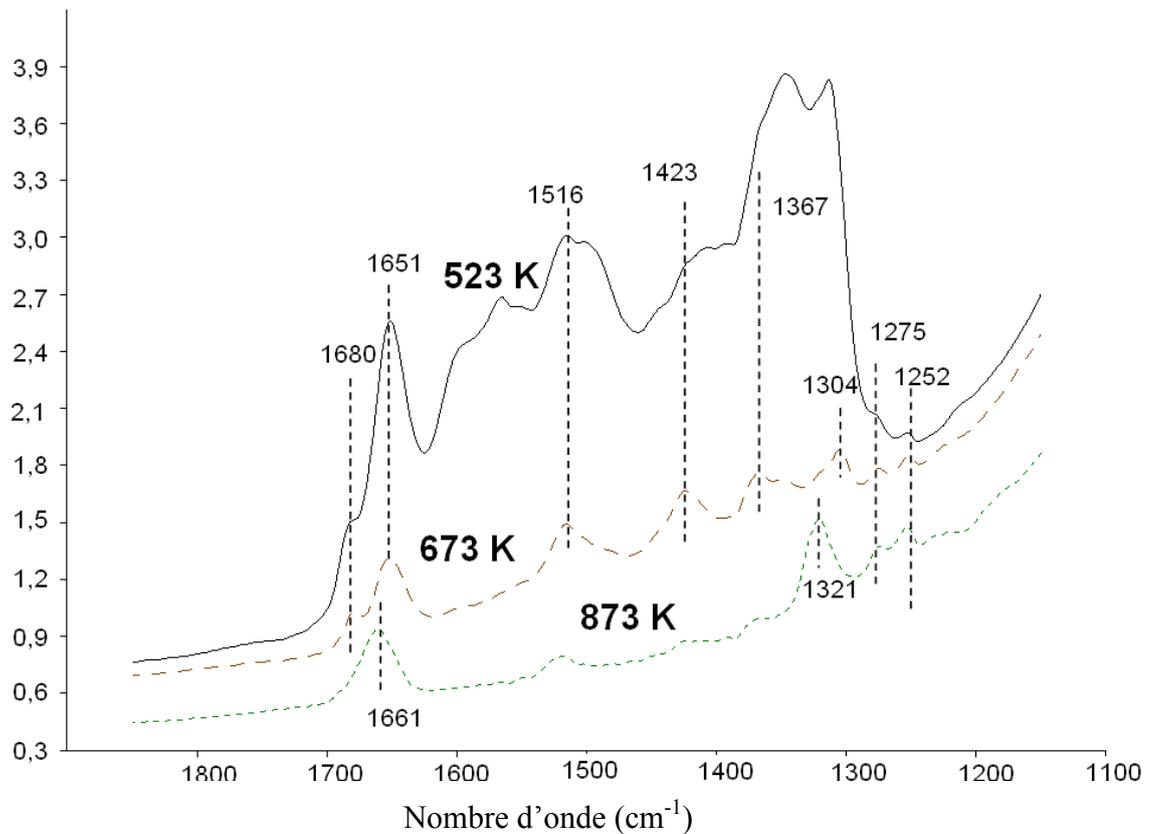


Figure 11 : Absorbance mesurée pour différentes températures de prétraitement de l'oxyde de magnésium en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1})

La figure 11 amène les constatations suivantes :

- *Absence d'hydrogénocarbonates* : après le premier prétraitement à 1023 K sous flux de diazote, il subsiste quelques hydroxyles en surface. Avec l'ajout de CO_2 , des hydrogénocarbonates auraient pu se former. Néanmoins ces derniers, assez peu stables en température ^[31], devraient, selon la littérature, présenter trois bandes, dont l'une un peu au-dessus de 1200 cm^{-1} . Elles devraient disparaître lors de la montée en température. Cela n'est pas le cas des bandes à 1252 et 1275 cm^{-1} , pour lesquelles une autre attribution doit être présentée.

- *Présence de bandes attribuables aux silicates* : les deux bandes à 1252 et 1275 cm^{-1} existent quelle que soit la température de prétraitement. Celles-ci pourraient donc être attribuées à des carbonates qui ne désorbent qu'à très haute température. Cependant, peu de carbonates présentés dans l'abondante littérature absorbent l'infra-rouge à de telles fréquences. Une autre attribution semble plus probable : ces bandes seraient des bandes de vibration de l'ion silicate présent à titre d'impureté dans l'échantillon d'oxyde de magnésium ^[33]. En effet, la calcination de l'oxyde de magnésium lors de sa préparation à partir de l'hydroxyde de magnésium est réalisée sous vide dans des tubes en quartz. Le vide et la très

haute température (1273 K) permettant d'extraire des ions silicates de la matrice du quartz et de les déposer sur l'oxyde de magnésium. Nous avons dosé ce silicium en fluorescence X dans les échantillons d'oxyde de magnésium et il était présent à hauteur de 0,5 %, ce qui conforte cette hypothèse.

- *Désorption progressive des carbonates* : les autres bandes peuvent donc être attribuées à des carbonates. L'absorption du rayonnement infra-rouge décroît, de manière logique, avec l'augmentation de la température de prétraitement.

Pour savoir quels sont ces carbonates, nous disposons de la modélisation DFT qui, pour certains défauts répertoriés, permet d'identifier les carbonates qui s'y forment par adsorption du CO₂ et calculer les fréquences d'élongation de ces derniers.

IV. Modélisation de l'adsorption des carbonates à la surface de MgO

Les résultats d'infra-rouge permettent donc d'affirmer que différents types de carbonates coexistent sur l'oxyde de magnésium et que ces derniers désorbent à différentes températures et ont des vibrations d'élongations différentes. Les différents sites d'adsorption à la surface de MgO vont être présentés, puis l'interaction de CO₂ avec ceux-ci sera étudiée. Les configurations les plus stables seront analysées du point de vue énergétique et spectroscopique. Enfin, une étude thermodynamique permettra d'évaluer la température à laquelle ces sites sont découverts, à savoir la température de désorption du CO₂.

IV.1. Méthodes de calcul

Les calculs présentés dans la suite sont réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs seront effectués via le logiciel VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) mis au point à l'université de Vienne par Kresse, Furthmüller et Hafner [34,35]. Le système sera composé d'un certain nombre de couches et du vide représentant la surface étudiée. Il sera répété périodiquement dans les trois dimensions de l'espace afin d'éviter les effets de bord.

Dans le calcul de l'équation de Schrödinger, le terme qui définit l'échange et la corrélation entre les électrons est traité par l'approximation GGA avec la fonctionnelle de Perdew et Wang PW91 [36]. Pour chaque atome, les électrons de cœur sont modélisés par des pseudopotentiels obtenus par l'approche PAW. La méthode de Monkhorst et Pack est utilisée pour la construction de la grille de points k dans la zone de Brillouin. Ces grilles ont été optimisées pour minimiser les énergies des systèmes, les grilles employées sont indiquées dans le tableau 6. Les détails de la modélisation sont indiqués en annexe 4.

Surface	(100)	(110)	(111)
Grille de points k	2x1x1	2x2x1	2x2x1

Tableau 6 : Grilles de points k utilisées

IV.2. Surfaces modélisées

IV.2.A. Présentation

La modélisation de l'adsorption de l'eau sur différents sites de la surface (100) de l'oxyde de magnésium a été réalisée par Céline Chizallet et collaborateurs [37] et celle du méthanol par Hugo Petitjean et collaborateurs [2]. Les sites considérés dans ces études étaient le site de terrasse (T) ainsi que différents défauts tels que le coin (C3) terminé par un oxygène (C3-O) ou par un magnésium (C3-Mg), la marche mono (S1) et diatomique (S2), le cran (K) et la bilacune (D), présentés en figure 12, d'après les travaux de Che et Tench [38]. En addition de ces travaux, nous avons également modélisés les plans (110) et (111), car ces plans, qui se forment lors de l'hydroxylation de l'oxyde de magnésium [1,39] peuvent être également stabilisés par la présence de carbonates, ce qui sera montré dans l'étude infra-rouge du paragraphe IV.3. L'obtention de ces plans par troncature de la maille de MgO est présentée en figure 13.

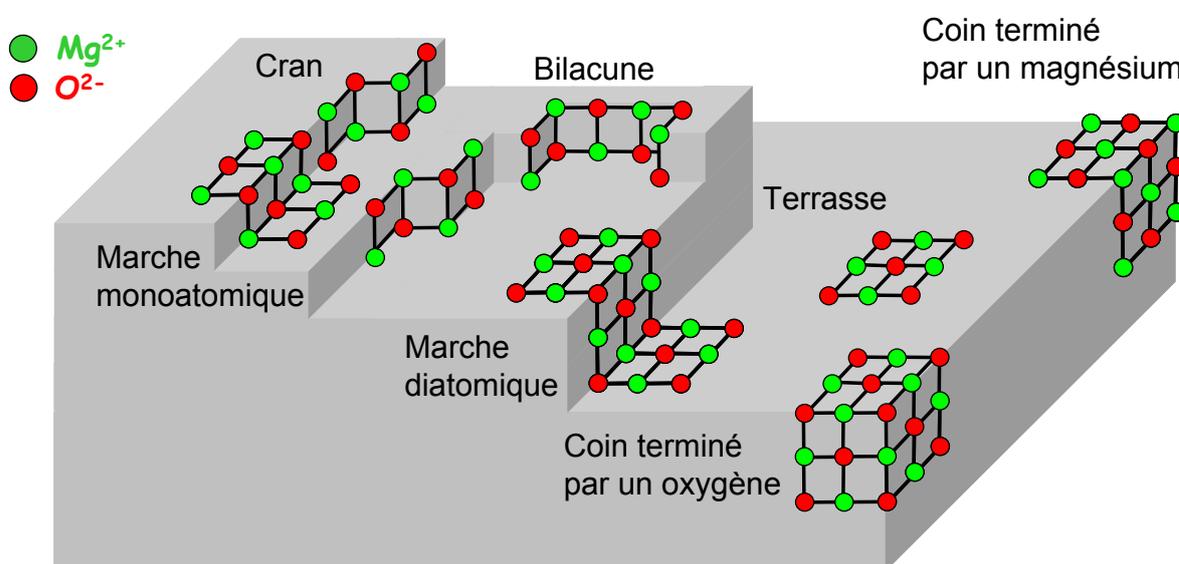


Figure 12 : Défauts présents sur les plans (100) de l'oxyde de magnésium [38]

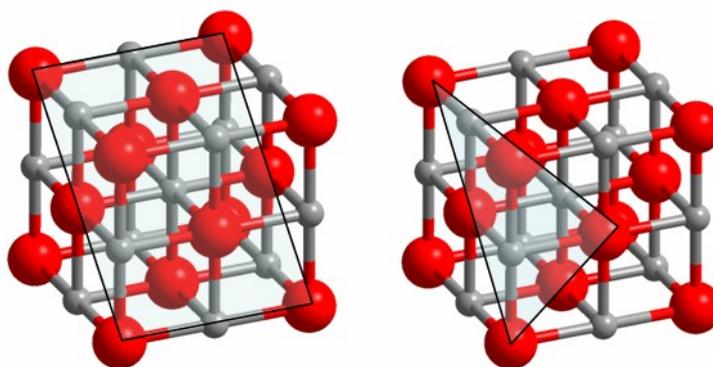


Figure 13 : Obtention des plans (110) (à gauche) et (111) terminés par des ions oxydes (à droite)

Dans la suite de ce chapitre, les atomes d'oxygène seront systématiquement en rouge, ceux de magnésium seront représentés en gris.

Construction de la surface (110)

La surface (110) est obtenue à partir d'un réseau d'oxyde de magnésium (disposé selon une structure NaCl avec une taille de maille cristallographique optimisée à 4,254 Å d'après l'annexe 4), qui a ensuite été clivé selon le plan (110). Cela permet d'obtenir une cellule constituée de 108 atomes (54 d'oxygène et 54 de magnésium) disposés sur 6 couches. Pour l'optimisation de la géométrie de la surface, les 4 couches supérieures ont été autorisées à se relaxer, les 2 couches inférieures sont maintenues fixes. En surface, les atomes forment une succession d'arrêtes éloignées par une distance de 3,01 Å. Il y a au total 9 oxygènes quatre fois coordonnés sur chaque surface qui sont des sites potentiellement actifs. La surface optimisée est présentée en figure 14.

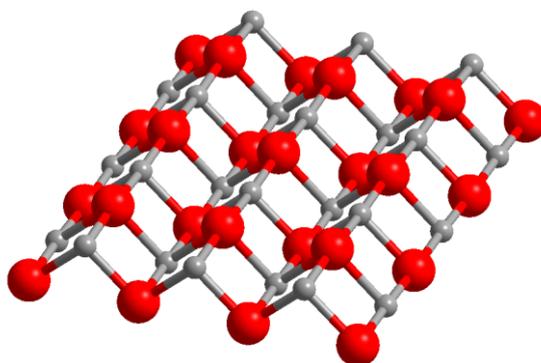


Figure 14 : Plan (110) de l'oxyde de magnésium.
Pour des raisons de clarté, seul le plan supérieur a été représenté.

Construction de la surface (111)

La surface (111) est, elle, une surface polaire formée par une succession de couche d'oxygène et de magnésium. Elle peut donc être terminée soit par des atomes de magnésium exclusivement, soit par des atomes d'oxygène uniquement. La construction de cette surface est réalisée de nouveau à partir du réseau de l'oxyde de magnésium, avec, cette fois, un clivage selon le plan (111) comme indiqué en figure 13. Dans la cellule de simulation, 48 atomes, 24 d'oxygène et 24 de magnésium forment 12 couches alternant oxygène et magnésium. Les surfaces supérieure et inférieure dans la cellule de calcul seront donc de nature différente. La figure 15 présente la surface (111) terminée par des ions oxygène qui est la plus susceptible de réaliser des interactions avec le CO₂. Cette étude portera donc essentiellement sur cette terminaison.

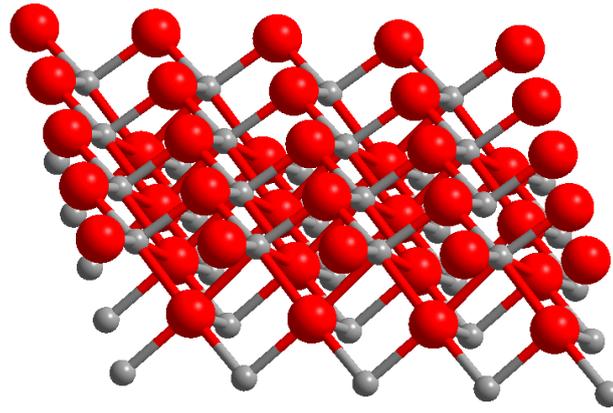


Figure 15 : Plan (111) de l'oxyde de magnésium terminé par des ions oxygène
Pour des raisons de clarté, seul le plan supérieur a été représenté.

La surface (111) est bien moins stable que les autres surfaces de MgO et, comme cela est connu depuis le début des années 1990 ^[40,41], elle peut évoluer en associant plusieurs cellules pour former des surstructures, en particulier en fonction de la pression partielle en dioxygène imposée au système.

Nous avons choisi de ne nous intéresser qu'à la surface non reconstruite de l'oxyde de magnésium (soit la surstructure 1x1), dont nous étudierons la stabilité au paragraphe suivant. En effet, les stabilités relatives des différentes surstructures ne sont pas un objet de consensus, Zhang et Tang affirment que la structure la plus stable est la surface reconstruite de manière octopolaire ^[42] alors que Finocchi et collaborateurs pensent que d'autres reconstructions 2x2 sont plus stables ^[43].

Un autre point lié aux surfaces polaires est que la succession de couches magnésium - oxygène engendre une polarité globale du matériau non compensée ^[44,42]. Nous avons choisi de conserver la stœchiométrie mais d'utiliser une correction dipolaire récemment implémentée dans le logiciel VASP qui permet d'éviter les erreurs liés à la polarité ^[45].

Nous avons décidé de fixer les atomes au milieu de la cellule (les 6 couches centrales) et de laisser les couches externes évoluer vers un minimum d'énergie. À la surface, la distance entre les deux atomes d'oxygène les plus proches est de 2,861 Å (2,851 dans la littérature ^[42]), ce qui constitue une contraction des liaisons à la surface (la distance est de 3,009 Å dans le réseau).

IV.2.B. Energie de surface

L'énergie de surface est l'énergie nécessaire pour former à partir du volume une certaine orientation de la surface. Pour les solides, par exemple, cela revient à réaliser le rapport de l'énergie nécessaire pour briser un solide en deux par la surface ainsi générée par cette rupture.

Pour calculer l'énergie de surface à partir des données de la modélisation, il faut soustraire l'énergie qu'auraient eue les N atomes de la cellule utilisée pour le calcul dans une conformation de bulk (soit l'énergie d'une maille unitaire divisée par le nombre d'atome n qui la compose) à l'énergie de la cellule utilisée pour le calcul périodique. Le tout doit être divisé par la surface totale exposée dans la

cellule, soit deux fois la surface supérieure de la cellule S (car le solide présente une surface supérieure et une surface inférieure), comme cela est indiqué sur l'équation ci-dessous :

$$\sigma = \frac{E_{\text{cellule}} - \frac{NE_{\text{maille unitaire}}}{n}}{2S}$$

On trouve donc les valeurs suivantes :

Surface	Valeur obtenue (J.m ⁻²)	Valeurs de la littérature (J.m ⁻²)
(100)	1,73	1,29 ^[39] – 1,19 ^[46] – 1,0 ^[43]
(110)	2,2	2,18 ^[39] – 2,29 ^[47] – 2,1 ^[43]
(111)	5,3	4,16 ^[39] – 2,2 ^[43]

Tableau 7 : Energie de surface des différents plans de MgO

D'après ces calculs et d'après les résultats de la littérature présentés dans le tableau 3, la surface (100) est, de loin, la plus stable. La surface (110) l'est légèrement moins, et la surface (111) est la moins stable. Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature.

IV.3. Modélisation de carbonates et attribution des fréquences infra-rouge

IV.3.A. Les résultats pour l'adsorption du dioxyde de carbone

L'énergie d'adsorption est calculée en soustrayant l'énergie de la surface nue et celle du CO₂ gaz à l'énergie du système avec carbonate adsorbé, selon la formule $E_{\text{ads}} = E_{(\text{surface} + \text{CO}_2)} - [E_{\text{CO}_2} + E_{\text{surface}}]$

Les paramètres géométriques et énergétiques obtenus par nos calculs DFT de l'adsorption des carbonates sont rapportés dans le tableau 8 avec la classification des atomes d'oxygène illustrée en figure 16.

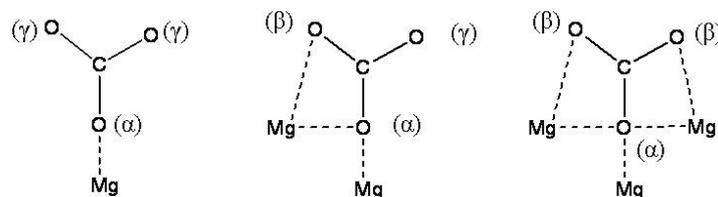


Figure 16 : Classification des différents oxygènes présents sur les carbonates monodentes (à gauche), bidente (au milieu) et tridente (à droite)

	E_{ads} (eV)	O(α)-Mg (Å)	O(α)-C (Å)	O(β)-C (Å)	O(γ)-C (Å)	OCO (degrés)
Terrasse (T)	-0,09	2,70	1,18			177,8
Marche monoatomique (S1)	-2,26	2,10	1,28	1,36	-	129,9
Marche diatomique (S2)	-2,16	2,09	1,27	1,38	-	130,6
	(-1,58) ^[23]	(2,14) ^[26]	(1,25) ^[23]	(1,38) ^[23]		(130,6) ^[23]
	(-2,16) ^[26]	(2,08) ^[24]	(1,26) ^[26]	(1,37) ^[26]		(131) ^[26]
			(1,26) ^[24]	(1,38) ^[24]		
Coin (C3)	-1,53	1,95	1,31	1,40	1,24	126,9
	(-1,18) ^[23]	(1,97) ^[26]	(1,29) ^[26]	(1,42) ^[26]	(1,21) ^[23]	(129) ^[23]
	(-1,87) ^[26]		(1,29) ^[24]	(1,40) ^[24]	(1,22) ^[26]	(128) ^[26]
Cran (K)	-2,02	2,04	1,34	1,37	1,23	125,8
Bilacune (D)	-1,97	2,05	1,33	1,37	1,24	125,9
Plan (110)	-2,75	2,08	1,28	1,34	-	128,9
	-2,16 ^[48]					
Plan (111)	-0,85		1,31	1,31	-	115,8
	(0,28) ^[48]					
	(-3,97) ^[25]					

Tableau 8 : Energies, distances et angles dans les carbonates adsorbés sur l'oxyde de magnésium
Les valeurs entre parenthèses sont celles de la littérature lorsqu'elles sont disponibles

Certaines de ces valeurs (sur la terrasse, la marche, le coin des plans (100) et les plans (110) et (111)) ont pu être comparées avec les données de la littérature.

La très faible énergie d'adsorption du CO₂ sur la terrasse de la surface (100) confirme le fait bien connu que les ions oxygène cinq fois coordonnés ne parviennent pas à créer des liaisons avec des acides^[26,27].

L'adsorption a lieu avec de fortes énergies sur les ions oxygène quatre fois coordonnés des plans (100) et (110). Cela peut être expliqué, d'après les travaux de Pacchioni, par le plus grand volume occupé par le nuage électronique de ces ions par rapport aux ions cinq fois coordonnés. Ainsi, la formation de liaisons avec des acides est plus aisée. Les énergies d'interaction entre le CO₂ et ces sites sont d'ailleurs très fortes.

Elles sont d'ailleurs plus élevées que pour l'adsorption sur des ions oxygène trois fois coordonnés des plans (100) et (111). Cela qui sera expliqué par des paramètres géométriques qui seront décrits dans les paragraphes suivants.

Pour le plan (111), il y a de fortes divergences entre les valeurs de la littérature. Kim, Lee et Park^[48] trouvent une énergie d'adsorption faiblement endothermique, ce qui peut être rapproché de notre valeur, faiblement exothermique. Allen, Parker et Price^[25] trouvent une énergie d'adsorption très forte, ce qui peut être lié à la méthodologie que ces auteurs ont utilisée.

La figure 17 présente les différentes géométries de ces adsorptions.

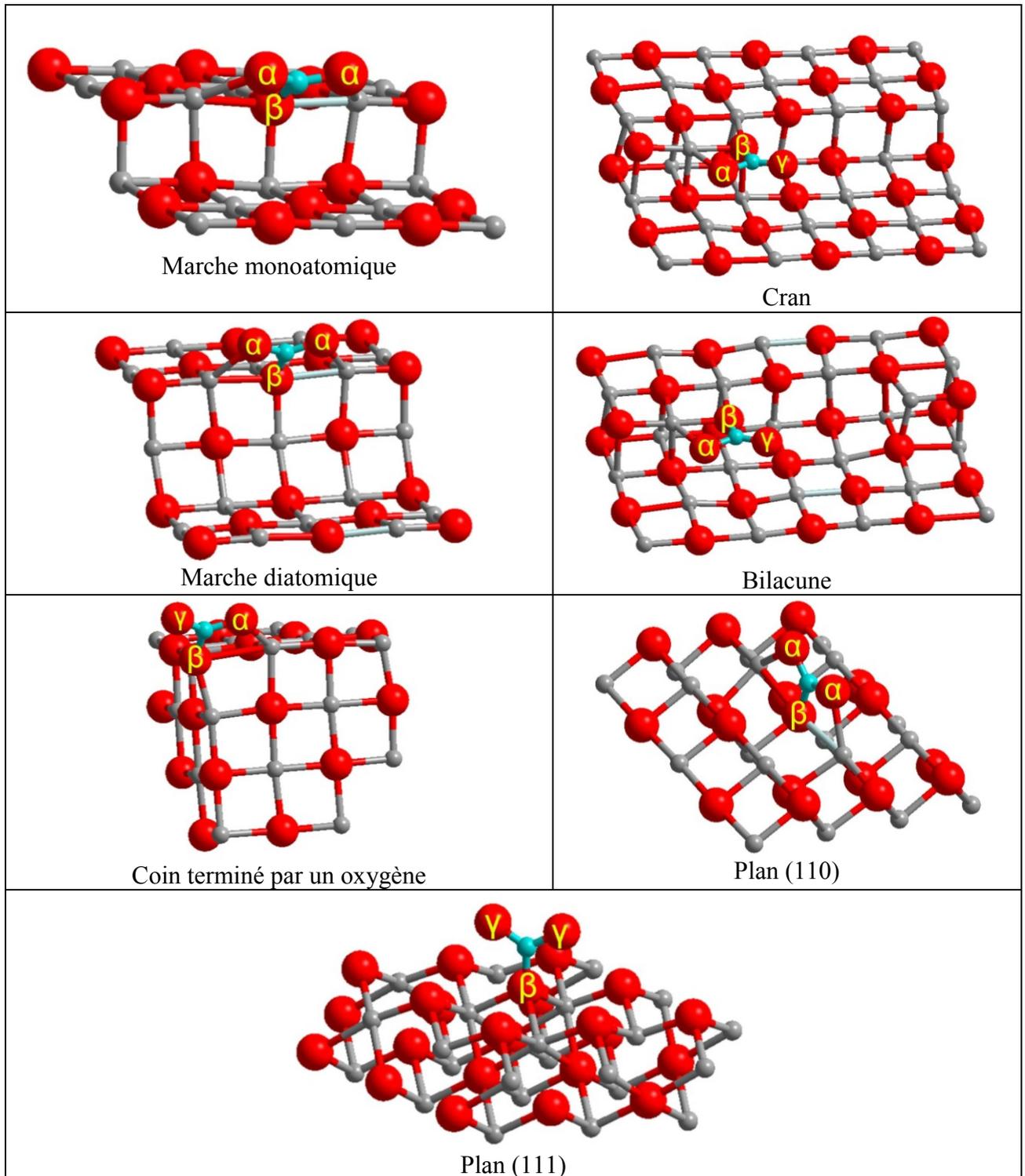


Figure 17 : Carbonates adsorbés sur les différents plans de l'oxyde de magnésium

IV.3.B. Classification des espèces carbonate selon la nouvelle nomenclature

La terminologie présentée en III.3 requiert la connaissance de l'existence ou non de liaisons entre la surface et le carbonate. Les liaisons sont définies d'un point de vue géométrique et électronique.

Afin de déterminer si elles existent, la différence des densités électroniques (sous formes d'isosurfaces) entre le système intégrant la surface et le CO₂ sous forme stabilisée et le système additionnant les densités électroniques du système CO₂ seul et de la surface seule dans les mêmes configurations a été étudiée et présentée en figure 18. Cela permet d'illustrer graphiquement la formation de liaisons entre la surface et le CO₂.

Par ailleurs, en addition de la mention mono, bi et tridente (désignés par les lettres M, B et T), il sera utile de préciser le défaut sur lequel le carbonate s'est formé, en utilisant l'acronyme formé par une lettre et éventuellement un chiffre pour désigner le défaut de la surface (100). Pour les plans (110) ou (111), ce sera le nom des plans qui sera employé. Ainsi, B-K désigne un carbonate bidente sur un cran (K), T-110 désigne un carbonate tridente sur la surface (110).

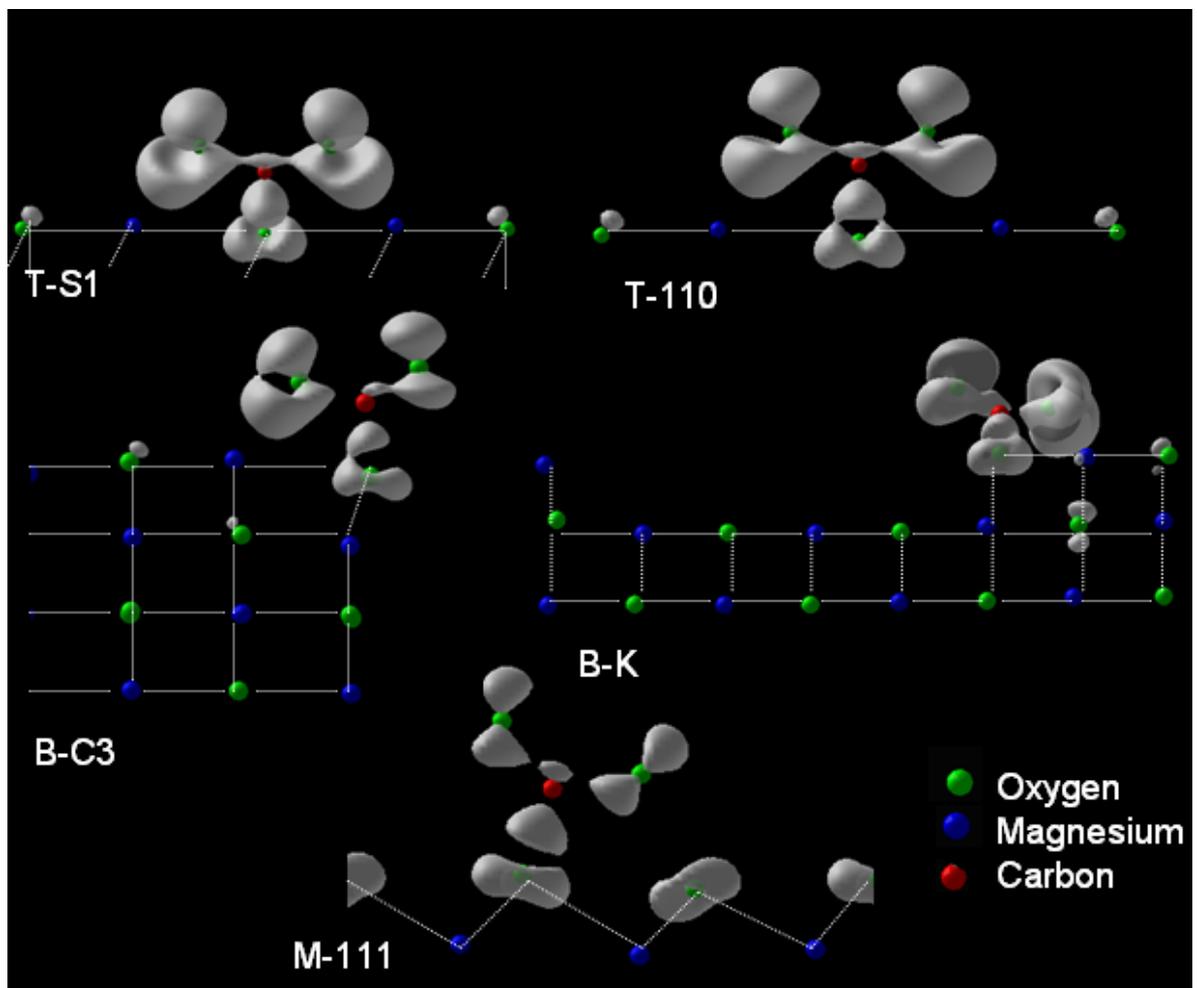


Figure 18 : visualisation des déplacements des densités électroniques des carbonates.

Isosurfaces utilisées : $-3.7 \cdot 10^{-2} \text{ e.Å}^{-3}$ pour T-S1 et T-110;

$-20 \cdot 10^{-2} \text{ e.Å}^{-3}$ pour B-C3 et B-K;

$12 \cdot 10^{-2} \text{ e.Å}^{-3}$ pour M-111.

Carbonates formés sur les marches mono et diatomiques du plan (100)

Dans ce cas, le carbonate, comme présenté en figure 17, a une structure contenue dans un plan légèrement décalé par rapport au plan (100) de l'oxyde, l'angle entre les deux plans est de 36° . Le carbonate est déformé par rapport à ce qu'il serait sans adsorption, avec un angle entre le carbone et les deux atomes d'oxygène α de 130° .

L'ion oxygène β issu du réseau reste fixé au réseau par des liaisons iono-covalentes classiques. De plus, l'interaction entre les atomes α du carbonate et les ions magnésium est assez courte (2,10 ou 2,09 Å) ce qui permet de valider le critère d'ionicité énoncé au paragraphe III.3. Pour le déplacement de la densité électronique lors de l'adsorption (figure 18, T-S1), celles-ci se situent après adsorption dans la zone comprise entre les oxygènes α du carbonate et les ions magnésium. Cela est lié à la formation d'une liaison iono-covalente entre ces deux atomes oxygène et la surface. Vue la conformation obtenue pour la marche diatomique, cela devrait également être le cas pour le carbonate qui y est adsorbé. Les énergies d'adsorption très fortes vont dans le sens d'une interaction multiple entre la surface et le carbonate.

Il est ainsi possible de conclure que chacun des trois atomes d'oxygène des carbonates sur les marches forment des liaisons avec la surface. Les carbonates peuvent donc être qualifiés de tridentes. Ils seront donc notés T-S1 (carbonate tridente sur marche monoatomique) et T-S2 (carbonate tridente sur la marche diatomique).

Carbonates formés sur le plan (110)

Pour ces carbonates, la structure est semblable à celle adsorbée sur la marche. L'angle $O\alpha-C-O\alpha$ est toujours aussi ouvert afin de permettre le rapprochement entre les atomes d'oxygène et les ions magnésium.

De ce fait, il existe également trois atomes d'oxygène liés à des magnésium, du fait des critères géométriques ($O\alpha-Mg = 2,08 \text{ \AA}$) et du critère de densité électronique présenté en figure 18, T-110. La formation de plusieurs liaisons corréle encore une fois avec la forte énergie d'adsorption.

Il s'agit donc de nouveau d'un carbonate tridente, qui sera nommé T-110. Il est à noter que c'est la première description de cette structure par modélisation.

Carbonates formés sur le coin, le cran et la bilacune du plan (100)

Seul le coin a été utilisé dans la littérature pour représenter les ions oxygène trois fois coordonnés. Pour une meilleure compréhension de ces systèmes, le cran et la bilacune ont été ajoutés comme sites d'adsorption. Pour ces sites, les atomes oxygène du carbonate sont de trois types : α , β et γ . L'oxygène γ est éloigné à plus de 3 \AA de tout ion magnésium et les variations de densité électroniques observées sur la figure 18 (B-C3 et B-K) ne sont pas orientées vers des cations magnésium. En revanche, les deux critères définissant les liaisons sont vérifiés pour l'oxygène β , le critère géométrique (distances O-Mg de 1,95,

2,04 et 2,05 pour le coin, le cran et la bilacune respectivement) et le critère des densités électroniques qui sont plus fortes dans la direction entre l'oxygène et le magnésium de la figure 18 (B-C3 et B-K). L'oxygène α reste dans le réseau de MgO et continue d'être lié aux cations magnésium. Il y a donc deux oxygène en interaction avec des ions magnésium de la surface.

Ce sont donc des carbonates bidentes, nommés B-C3, B-K et B-D pour le coin, le cran et la bilacune.

Carbonates formés sur le plan (111)

Sur cette surface, il n'y a, de nouveau, que deux types d'oxygène différents (α et γ) présents dans le carbonate. Les atomes d'oxygène γ subissent une forte répulsion de la part de la dernière couche de la surface, composée d'anions oxygène. De ce fait, l'angle entre le carbone et les deux atomes d'oxygène γ est plus petit que pour le carbonate libre (116 contre 120°). Ces deux oxygènes γ sont à des grandes distances des premiers cations magnésium et aucune modification de la densité électronique n'est observée selon un axe oxygène-magnésium.

Il s'agit donc de carbonate monodente, qui sera nommé M-111.

IV.3.C. Calcul DFT de la fréquence de vibration des espèces adsorbées

La valeur des fréquences de vibration des carbonates sur MgO ont été calculées dans le cadre de l'approximation harmonique. La matrice hessienne de l'énergie en fonction de la position a été calculée puis diagonalisée, les valeurs obtenues sont directement corrélables à des fréquences de vibration. Le tableau 9 présente les valeurs DFT calculées des vibrations du CO₂ en phase gaz et les valeurs expérimentales. Du fait de la bonne corrélation entre les valeurs calculées et théoriques, aucun facteur de correction ne sera appliqué aux résultats issus des calculs DFT.

Type de vibration	Valeur mesurée expérimentalement ^[49] (cm ⁻¹)	Valeur calculée (cm ⁻¹)
ν_3	2349	2366
ν_1	1340	1318
ν_2	637	667

Tableau 9 : Valeur expérimentales et calculées des vibrations de CO₂

Le tableau 10 indique les fréquences calculées en DFT pour les différents carbonates formés sur les sites de MgO. Pour le coin (B-C3) et pour la marche diatomique (T-S2), les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec ceux de la littérature. Sur la terrasse, la physisorption modifie très peu les valeurs de vibration du dioxyde de carbone par rapport à la phase gaz. Globalement, sur le plan (100), la différence $\Delta\nu$ entre ν_{3h} et ν_{3l} est plus importante pour les carbonates bidentes (B) que pour les carbonates tridentes (T).

Les carbonates sur les autres plans ont, au contraire, une faible différence $\Delta\nu$, le carbonate monodente (M-111) a quasiment la même fréquence d'absorption que le carbonate non adsorbé, ce qui peut être lié à sa structure proche de la symétrie D_{3h} ^[19].

Site	ν_{3h} (cm ⁻¹)	ν_{3l} (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$
Terrace (physisorption)	2346	1308	1038
T-S1	1603	1300	303
T-S2	1639	1287	352
	(1784) ^[23]	(1288) ^[23]	496
	(1606) ^[24]	(1237) ^[24]	369
B-C3	1727	1198	529
	(1778) ^[26]	(1243) ^[26]	535
B-K	1679	1125	554
B-D	1649	1149	500
T-110	1559	1331	228
M-111	1440	1378	62
	(1572-1631) ^[25]	(1440 – 1459) ^[25]	

Tableau 10 : Valeurs calculées des vibrations 3 du carbonate sur différents défauts

L'attribution des spectres expérimentaux est plus aisée si elle s'accompagne d'une étude de la stabilité des espèces.

IV.4. Thermodynamique de la désorption du CO₂

Les calculs DFT que nous avons entrepris ont permis d'obtenir l'énergie d'adsorption du CO₂ à 0 K à la surface de MgO. Cela n'est pas suffisant pour décrire thermodynamiquement ces systèmes et en particulier pour déterminer l'effet de la température sur la position de l'équilibre d'adsorption du CO₂.

Pour ce faire, nous calculons le terme de l'énergie libre de l'adsorption.

IV.4.A. L'équation thermodynamique

À partir de l'équation définissant l'enthalpie libre de réaction d'une réaction chimique, à savoir : $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$, il est possible de développer les termes enthalpiques et entropiques. Le terme enthalpique additionne l'énergie du système à 0K et l'énergie apportée par l'agitation thermique à plus haute température, le terme entropique est lié aux degrés de libertés du système, sur le site d'adsorption et les déplacements possibles des atomes. Tous ces éléments peuvent être obtenus grâce à des considérations sur l'état du système et à des données obtenues par modélisation DFT. Ils sont présentés en équation 1. Cette équation a été inspirée du travail de David Loffreda^[50] pour une description réaliste de la thermodynamique de l'adsorption et a été adaptée à l'adsorption de CO₂ sur des surfaces d'oxyde de magnésium.

$$\Delta G = E_{\text{ads}} + N\Delta\text{ZPE} - Nk_{\text{B}}T \ln \frac{P}{\theta_{\text{ads}}k_{\text{B}}T} - Nk_{\text{B}}T + F_{\text{config}} - Nk_{\text{B}}T \ln \frac{Z_{\text{vib,ads}}Z_{\text{trans,ads}}}{Z_{\text{vib,gaz}}Z_{\text{trans,gaz}}Z_{\text{rot,gaz}}Z_{\text{vib,MgO}}}$$

Équation 1 : enthalpie libre d'adsorption

Les termes suivants apparaissent :

Termes en rouge : énergie à 0K

E_{ads} est l'énergie d'adsorption précédemment calculée à partir de la densité électronique.

N est le nombre de molécules de CO_2 considérées. Dans notre étude, $N = 1$.

ΔZPE (zero point energy correction) représente un terme correctif à apporter à l'énergie fondamentale du système et qui prend en compte l'énergie liée aux mouvements de vibration à 0K. En effet, la résolution de l'équation de Schrödinger indique que pour chaque vibration possible apparaissent n niveaux d'énergie E_n , avec $E_n = (n+1/2) h\nu$ (ν fréquence de la vibration). A 0 K, seul l'état le plus bas en énergie est peuplé, soit une énergie de $1/2 h\nu$. ZPE pour chaque système est la somme de toutes les énergies de vibration : $\text{ZPE} = \sum_i \frac{1}{2} h\nu_i$. ΔZPE est la différence entre les systèmes final et initial.

Terme en bleu : ce terme provient de la composante de pression dans le potentiel thermodynamique de la phase gaz et de termes issus de la fonction de partition translationnelle ($z_{\text{trans,ads}}$) de la phase adsorbée

P est la pression en CO_2

θ_{ads} est le taux de recouvrement en carbonate de la surface.

Terme en noir : terme additionnel lié au passage de l'énergie interne à l'enthalpie

Terme en gris : terme de l'entropie configurationnelle qui prend en compte les différentes possibilités d'adsorption pour une molécule sur la surface.

Terme en vert : représente le terme de la variation entropique les produits et les réactifs.

Ce terme inclue les fonctions de partition translationnelle ($z_{\text{trans}} = \left[\frac{2 \pi m_{\text{tot}} k_{\text{B}} T}{h^2} \right]^{3/2}$),

rotationnelle ($z_{\text{rot}} = \pi^{1/2} \frac{T^{3/2}}{\Theta_{r,x}\Theta_{r,y}\Theta_{r,z}}$ avec $\Theta_{r,i} = \frac{h^2}{8\pi k_{\text{B}} I_i}$. I_i est le moment d'inertie selon la direction

i), et vibrationnelle ($z_{\text{vib}} = \prod_i \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu_i}{k_{\text{B}}T}\right)}$ où ν_i représente une fréquence de vibration.

Ces fréquences sont obtenues par la méthode DFT via la diagonalisation de la matrice hessienne. Le terme de ZPE en est directement issu.

Il faut noter que la fonction de partition $z_{\text{trans,ads}}$ doit être considérée dans le cas des systèmes faiblement liés à la surface, ce qui est le cas pour le CO_2 pour des températures proches de la température de désorption. Pour les basses températures, lorsque le CO_2 est fortement adsorbé, ce terme ne doit pas être pris en compte.

Notons par ailleurs que la valeur de la pression en CO_2 dépend de la quantité de CO_2 résiduel présent dans le flux de diazote traversant l'échantillon et de caractéristiques locales propres à l'échantillon et donc pas mesurable. Cette valeur a été ajustée de manière à ce que les valeurs obtenues par ces calculs correspondent à la fenêtre des températures utilisées pour les spectres infra-rouge. Cette valeur a été fixée à 10^{-3} Pa.

Chacun des termes de cette équation a été calculé avec le logiciel Mathematica 8. La figure 19 présente leur évolution avec la température (les couleurs sont les mêmes que pour l'équation).

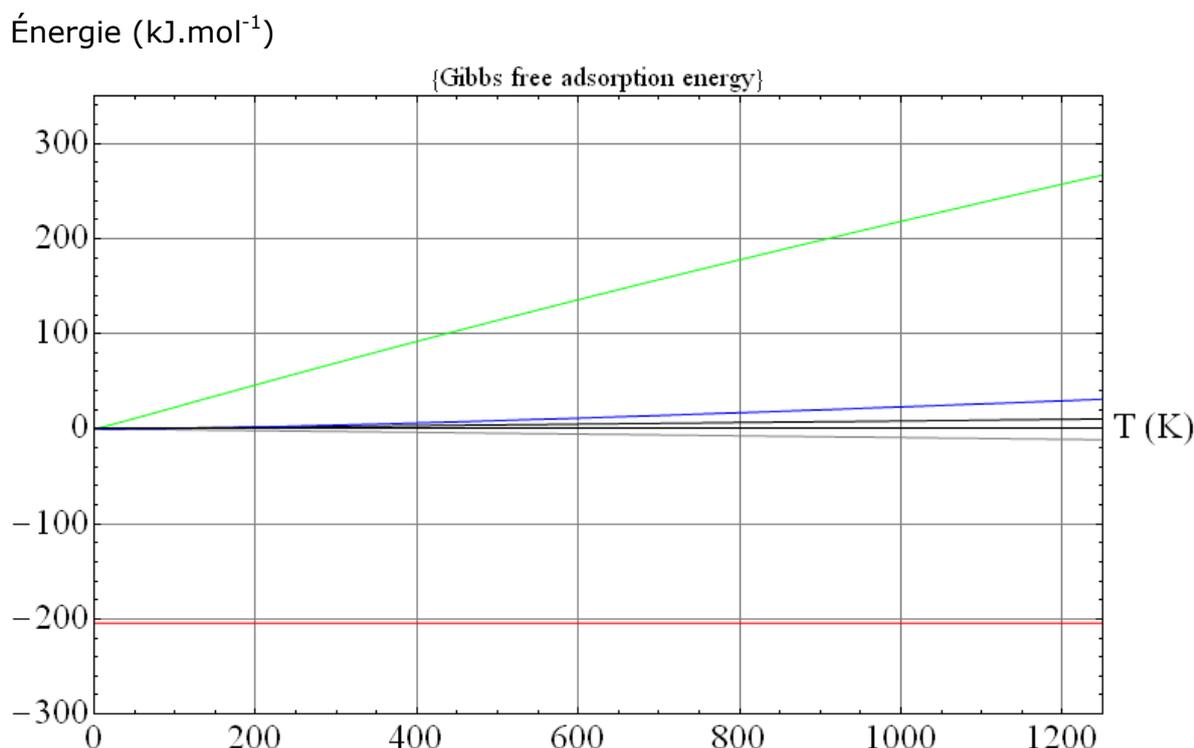


Figure 19 : Valeurs des différents termes pour l'équation 1 dans le système « marche monoatomique (S1) »

Sur la figure ci-dessus, le terme enthalpique (en rouge) est indépendant de la température. Sa valeur est légèrement supérieure à l'énergie d'adsorption calculée au paragraphe précédent ($-2,26$ eV soit -220 kJ.mol⁻¹) du fait du terme de ΔZPE . A 0K, les autres termes sont nuls.

Le terme entropique lié à la modification des paramètres vibrationnels, translationnels et rotationnels du système lors de l'adsorption (vert) est positif et croît avec la température. Son signe n'est

pas étonnant, puisque l'adsorption du CO₂ diminue le nombre de libertés du système, l'entropie d'adsorption est donc négative, ce qui se traduit, dans l'enthalpie libre, par un terme positif.

Dans les termes entropiques, il faut également considérer le terme configurationnel lié à la multiplicité des sites d'adsorption (en gris). Le fait qu'il ait plusieurs sites identiques contribue à générer de l'entropie, ce qui se traduit donc par un terme dans l'équation globalement négatif.

Le terme lié à l'effet de la pression en CO₂ est faiblement positif et légèrement croissant.

Enfin, le terme lié à l'énergie cinétique de CO₂ en phase gaz (en noir) est légèrement positif.

Ces résultats montrent que le terme entropique le plus important est celui qui est lié à la modification des translation, rotations et vibrations de MgO et de CO₂ lors de l'adsorption. Les autres effets sont négligeables.

IV.4.B. Diagramme de phase

Ces calculs ont été effectués sur les différents sites d'adsorption possible des plans (100) (marche monoatomique, cran, bilacune et coin) ainsi que des plans (110) et (111). Les courbes d'enthalpie libre en fonction de la température sont indiquées en figure 20.

Globalement, l'enthalpie libre d'adsorption à 0K est toujours négative, cette énergie croît avec la température, et devient positive à des températures inférieures ou égales à 1200 K. Pour tous les systèmes, il y a donc un point pour lequel l'enthalpie libre d'adsorption devient positive, ce qui signifie que, spontanément, le CO₂ va se désorber de la surface.

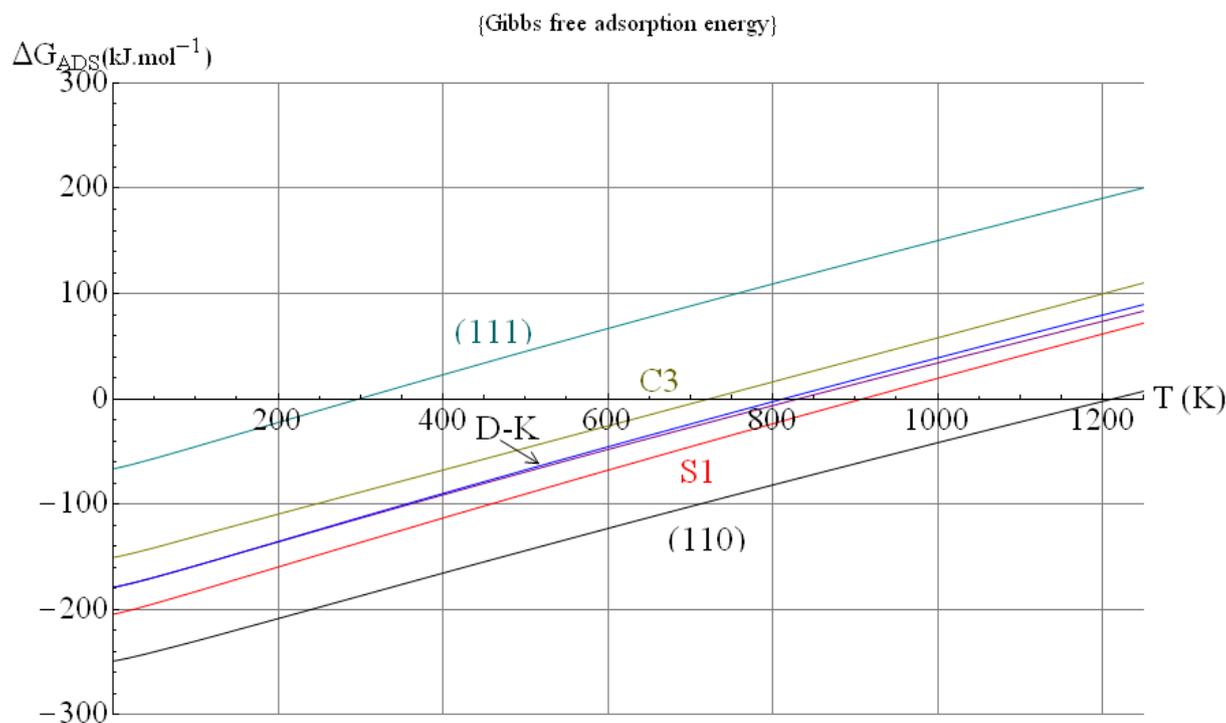


Figure 20 : Diagramme de phase pour l'adsorption de CO₂ sur MgO

Le point qui nous intéresse ici est la température pour laquelle l'enthalpie libre d'adsorption est nulle. Il s'agit de la température d'équilibre thermodynamique. Le tableau 8 indique la valeur de ces températures dans le système avec une pression partielle en CO₂ égale à 10⁻³ Pa.

Comme l'indique le diagramme de phase, l'adsorption sur la surface (111), qui forme des carbonates monodentes, est très peu stable, le CO₂ désorbant à des températures proches de l'ambiante. Ensuite, en augmentant la température, sont désorbés les carbonates bidentes, tels que le CO₂ adsorbé sur les coins, crans et bilacunes. Enfin, les derniers carbonates demeurant sur la surface sont les tridentes sur les marches des plans (100) ou sur les plans (110).

Surface	Type de carbonate	Défaut	T (K) for $\Delta G_{\text{ads}}=0$
(100)	B	Coin (C3)	722
	B	Cran (K)	822
	B	Bilacune (D)	812
	T	Marche (S1)	908
(110)	T		1212
(111)	M		314

Tableau 11 : température de désorption des carbonates sur les différents sites pour $P[\text{CO}_2] = 10^{-3}$ Pa

IV.5. Effet du recouvrement

Dans les calculs qui précèdent, nous n'avons considéré que l'adsorption d'une seule molécule à la fois. L'adsorption d'une seconde molécule de CO₂ à proximité de la première peut influencer les propriétés d'adsorption et de vibration des deux carbonates, via un couplage de résonance entre les deux oscillateurs ou, plus simplement, du fait de la gêne stérique. Les effets les plus importants seront lorsque les carbonates pourront être directement adjacents, à savoir sur les marches mono et biatomiques de la surface (100) et sur les plans (110) et (111).

Le tableau 12 présente l'effet de différents taux de recouvrement en carbonates de même type sur ces défauts et ces plans. Pour la marche, qui possède 3 sites identiques dans la cellule de modélisation DFT, le recouvrement pourra être de 1/3, 2/3 ou de 1. De manière générale, l'augmentation du taux de recouvrement induit une diminution de l'énergie d'adsorption. Cet effet peut être expliqué par la figure 21 dans le cas de la marche et est généralisable aux autres systèmes : il existe, d'une part, une répulsion entre les carbonates chargés négativement et, d'autre part, une gêne stérique entre les carbonates. Afin de minimiser ces répulsions, les carbonates n'adoptent pas la même position variant les angles entre le plan du carbonate et le plan (100). L'énergie d'adsorption sur la marche monoatomique diminue de plus de 1 eV pour l'adsorption d'une deuxième molécule de CO₂.

	Taux de recouvrement	E_{ads} (eV)	ν_{3h} (cm ⁻¹)	ν_{3l} (cm ⁻¹)
S1 (3 sites)	1/3	-2,26	1603	1300
	2/3	-1,25	1691, 1626	1284, 1259
	1	-0,32	1754, 1710, 1657	1260, 1255, 1248
S2 (3 sites)	1/3	-2,16	1639	1287
	2/3	-0,90	1728, 1691	1280, 1262
	1	+0,93	1824, 1775, 1695	1284, 1235, 1224
(110) (9 sites)	1/9	-2,75	1559	1331
	1/3	-2,49	1554, 1552, 1525	1316, 1302, 1301
	2/3	-0,93	1688, 1687, 1660, 1609, 1608, 1594	1287, 1272, 1271, 1254, 1253, 1250
	1	+2,70	1796, 1795, 1759, 1759, 1743, 1742, 1742, 1721, 1720	1270, 1258, 1258, 1252, 1252, 1251, 1251, 1246, 1246
(111) (9 sites)	1/4	-0,85	1440	1378
	2/4	-0,34	1523, 1463	1399, 1236
	3/4	+0,10	1850, 1824, 1789	1161, 1077, 1034

Tableau 12 : Effet du taux de recouvrement sur la fréquence de vibration des carbonates

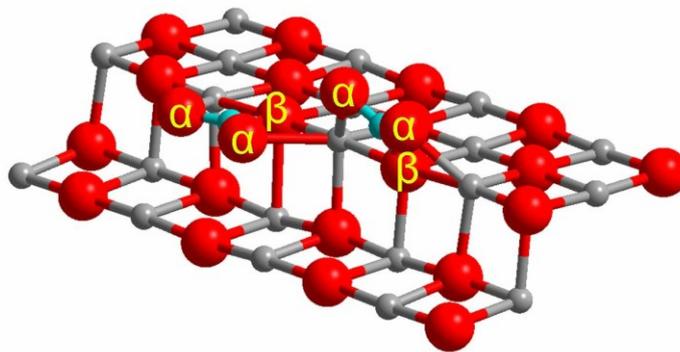


Figure 21 : Adsorption de deux carbonates sur la marche monoatomique (soit $\theta = 2/3$)

Dans des cas de forts taux de recouvrement, l'énergie d'adsorption peut devenir positive. Dans ce cas, et dans le cas d'une énergie d'adsorption peu négative, l'adsorption sera peu probable. Pour analyser plus en détail la stabilité des carbonates tridentes sur les marches monoatomiques de MgO avec différents taux de recouvrement ($\theta = 1/3, 2/3$ et 1), la méthode exposée au paragraphe précédent a de nouveau été utilisée pour connaître les températures de désorption. Ces températures pour la surface de la marche monoatomique sont présentées en tableau 13.

Modification du recouvrement	Température de désorption (K)
$\theta = 1 \rightarrow 2/3$	103
$\theta = 2/3 \rightarrow 1/3$	518
$\theta = 2/3 \rightarrow 0$	908

Tableau 13 : Température de désorption des carbonates en fonction du recouvrement des marches monoatomiques de la surface (100)

Par rapport aux fréquences de vibrations constatées, il faut remarquer que, de manière générale, le recouvrement tend à exacerber la différence $\Delta\nu$ entre ν_{3h} et ν_{3l} . De plus, tant que l'adsorption d'un nouveau carbonate se fait avec une énergie suffisamment élevée, l'absorbance reste dans le même domaine de fréquence infra-rouge. En revanche, pour les forts recouvrements, pour lesquels le carbonate s'adsorbe difficilement, les modifications des fréquences sont plus fortes.

Forts de toutes ces indications, nous pouvons dresser un inventaire des carbonates présents sur MgO à différentes températures.

IV.6. Attribution des spectres infra-rouge de MgO carbonaté

Il est désormais possible d'interpréter les spectres infra-rouge présenté en figure 11, et, en particulier, le spectre qui comporte le plus de bandes clairement distinctes, celui établi à une température de prétraitement de 673 K. L'ensemble de ces données est présenté dans le tableau 14 et présenté sur la figure 22 pour le spectre établi à une température de prétraitement de 673 K.

Ces résultats permettent d'affirmer qu'il y a quatre principaux types de carbonates avec des signaux spectroscopiques et des températures de désorption différentes. Cela est vrai à la fois pour la spectroscopie infra-rouge et pour la modélisation DFT. Ces quatre types sont :

- Les carbonates bidentes sur les plans (100), stables jusqu'à des températures de 700 – 800 K, et qui ont l'écart $\Delta\nu$ le plus important (plus de 400 cm^{-1}).
- Les carbonates tridentes sur les plans (100), stables à plus haute température (supérieure à 900 K) avec un écart $\Delta\nu$ large mais moins élevé que les carbonates bidentes ($300 - 350\text{ cm}^{-1}$)
- Les carbonates tridentes sur les plans (110), les plus stables dans l'absolu, mais présents sur des plans peu stables, ce qui peut expliquer leur disparition aux mêmes températures que les carbonates tridentes sur les plans (100). Ils ont un $\Delta\nu$ encore plus faible (230 cm^{-1})
- Les carbonates monodentes sur les plans (111), les moins stables et ayant un $\Delta\nu$ très faible (70 cm^{-1})

Pour ces derniers, néanmoins, leur très faible stabilité fait craindre qu'une autre attribution doive être faite pour les carbonates absorbant l'infra-rouge à 1423 cm^{-1} . En particulier, il est possible que des carbonates se forment dans le cœur de MgO, formant des carbonates semblables à ceux du carbonate de magnésium, retrouvant une symétrie D_{3h} . Cela a été décrit par Du et collaborateurs^[51] ainsi que par Mekhemer et collaborateurs^[52]. Néanmoins, une étude Raman de l'échantillon prétraité dans les mêmes conditions n'a pas permis d'observer de bande à 1100 cm^{-1} , caractéristique de ces espèces. Une étude approfondie devra être menée pour comprendre l'origine de cette absorbance dans l'infra-rouge.

Face	Type de carbonate	Type de défaut	Nomenclature	Données expérimentales			Calculs DFT		
				Desorption d'après l'IR	ν_{3h} DRIFT	ν_{3l} DRIFT	T (K) pour $\Delta G_{ads}=0$	ν_{3h} DFT	ν_{3l} DFT
(100)	Bidente	Coin	B-C3	873 > T > 673 K	1680	Hors étude	722	1650-1730	1125-1200
		Cran	B-K	873 > T > 673 K			822		
		Bilacune	B-D	873 > T > 673 K			812		
	Tridente	Marche	T-S1 T-S2	T > 873 K	1651	1304	908	1600-1650	1280-1300
(110)	Tridente		T-110	873 > T > 673 K	1516	1347	1212	1560	1330
(111)	Mono dente		M-111	873 > T > 673 K	1423		314	1440	1378

Tableau 14 : Récapitulatif de la présence de carbonates sur les différents sites de MgO

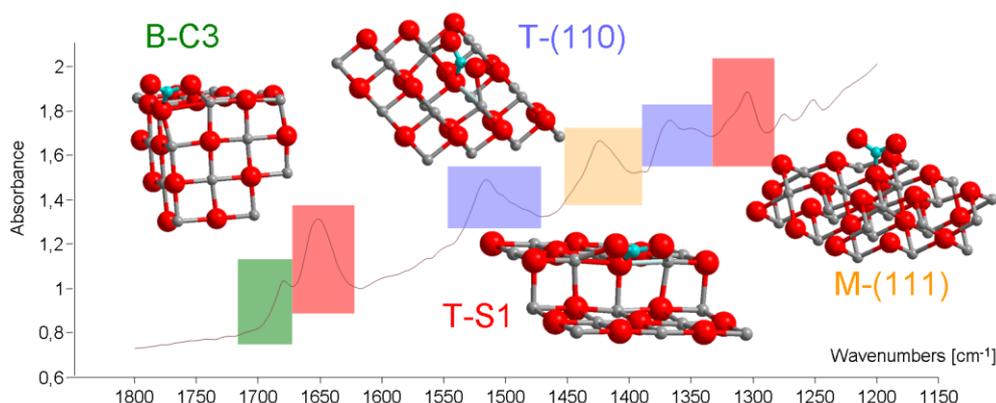


Figure 22 : Attribution finale des bandes carbonates sur MgO prétraité à 673 K

Nous connaissons désormais quelle est la surface de l'oxyde de magnésium carbonaté après différentes températures de prétraitement. Cela peut permettre de comprendre la catalyse à partir du moment où la réactivité de ces sites envers les acides est connue.

V. Étude de la déprotonation des alcools et des alcènes par DFT

Le MBOH et l'hept-1-ène sont des molécules comportant un nombre important d'atomes (14 atomes pour le MBOH, 19 pour l'hept-1-ène), il faudrait donc, pour correctement les modéliser, utiliser des cellules de modélisation DFT-périodique de très grande taille, ce qui alourdirait considérablement les calculs. Or, les alcools et alcènes de plus petites tailles doivent avoir des propriétés acido-basiques comparables : nous allons donc nous intéresser à la modélisation de l'adsorption d'un alcool (le méthanol, 6 atomes) et d'un alcène (le but-1-ène, 12 atomes) sur les différents plans et défauts envisagés dans le paragraphe précédent.

V.1. Résultats de l'adsorption du méthanol

L'énergie d'adsorption est calculée en soustrayant l'énergie de la surface nue et celle du méthanol isolé à l'énergie du méthanol adsorbé, selon la formule $E_{ads} = E_{(surface + MeOH)} - [E_{MeOH} + E_{surface}]$

Les résultats rapportés dans le tableau 15 concernant l'adsorption du méthanol sur les différents défauts de MgO (100) sont issus du travail de thèse de Hugo Petitjean effectué de 2006 à 2009 [2,18]. Dans le cadre de ma thèse, et afin de comprendre l'adsorption du méthanol sur d'autres surfaces, nous avons ajouté l'adsorption sur les plans (110) et (111) de l'oxyde de magnésium.

V.1.A. Adsorption sur les plans (100)

Le méthanol se dissocie spontanément en ion méthanolate et proton sur quasiment tous les sites de la surface (100), sauf sur la terrasse, sur laquelle ne se produit qu'une simple physisorption de la molécule. L'énergie d'adsorption est élevée : cela est dû au fait que l'ion méthanolate forme une liaison ionique assez forte avec le magnésium adjacent à l'hydroxyle formé. Ces résultats sont également en accord avec les résultats d'adsorption dissociative de l'eau sur cet oxyde [53]. Il est à noter que le caractère dissociant de l'adsorption dépend essentiellement de la coordination des sites de l'oxyde les plus accessibles : les ions oxygène trois ou quatre fois coordonnés à des cations magnésium sont capables de déprotoner l'alcool alors que ceux cinq fois coordonnés n'en sont pas capables.

Plan	Site	Énergie d'adsorption (eV)	État
(100), résultats obtenus à partir de [2]	Terrasse	-0,5	Non dissocié
	Marche monoatomique (S1)	-1,85	Dissocié
	Marche diatomique (S2) Arête	-1,32	Dissocié
	Marche diatomique (S2) Intérieur	-0,90	Dissocié
	Coin terminé par un oxygène (C3-O)	-1,60	Dissocié
	Coin terminé par un magnésium (C3-Mg)	-1,44	Dissocié
	Cran (K)	-2,48	Dissocié
	Bilacune (D)	-3,81	Dissocié
(110) (ce travail)	Sans défaut	-2,54	Dissocié
(111) (ce travail)	Surface terminée par des oxygènes	-2,16	Dissocié*

Tableau 15 : énergie d'adsorption du méthanol sur différents sites

* deux atomes d'hydrogène sont liés à des oxydes de surface : le proton de la fonction alcool et un proton issu du groupe méthyle.

Afin d'étudier l'importance de la présence de magnésium quatre fois coordonnés pour l'adsorption du méthanol, nous avons étudié l'adsorption du méthanol sur la surface marche monoatomique avec un recouvrement de $\theta = 2/3$ en carbonates. Les résultats montrent que la dissociation du méthanol n'est pas possible sur cette surface car les sites Mg^{2+} quatre fois coordonnés sont engagés dans des liaisons avec les carbonates (comme indiqué en figure 21) et ne sont donc plus disponibles pour réaliser la stabilisation de l'énolate. La présence d'un acide de Lewis est donc primordiale pour envisager une déprotonation.

V.1.B. Adsorption sur le plan (110)

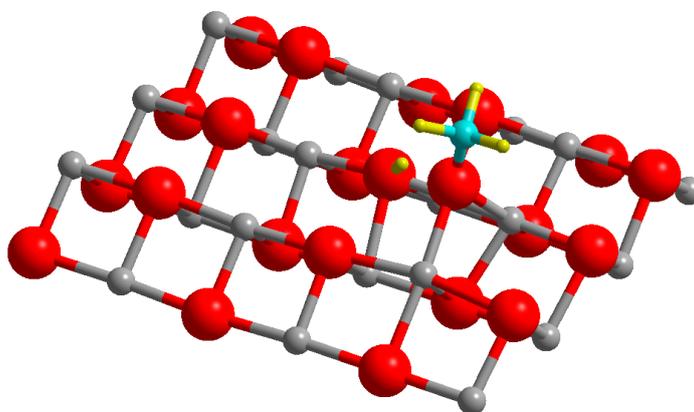


Figure 23 : Adsorption du méthanol sur le plan (110)
Code couleur : rouge : oxygène, gris : magnésium, bleu : carbone, jaune : hydrogène

Sur le plan (110), la stabilisation du méthanolate se fait via l'interaction avec deux cations magnésium, c'est-à-dire en pontant deux arêtes (figure 23). Bien que cette situation soit très similaire à l'adsorption du méthanol à l'intérieur d'une marche S2 (figure 24), l'adsorption sur le plan (110) est bien plus stable (248 contre 88 kJ.mol^{-1}). Ceci est dû au fait que sur le plan (110), la stabilisation se fait via des magnésium eux-mêmes quatre fois coordonnés alors qu'ils le sont cinq fois dans le cas de la marche diatomique, ce qui permet d'assurer la meilleure stabilisation ionique. Le plan (110) est donc très fortement actif pour la déprotonation des alcools.

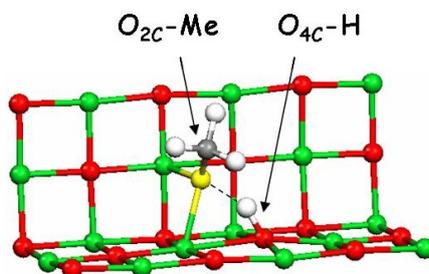


Figure 24 : Adsorption du méthanol sur la marche diatomique. Reproduit d'après ^[18]. Ici, les ions magnésium sont représentés en vert

V.1.C. Adsorption sur le plan (111)

Sur le plan (111) terminé par des oxygènes, il faut en premier lieu constater la déformation de la surface à l'approche de la molécule de méthanol. En effet, la surface (111) terminée par des oxygènes est une surface très réactive.

En observant la structure finale, il faut remarquer que la première déprotonation du proton du groupe hydroxyle est suivie d'une seconde déprotonation du groupe méthyle (figure 25). Ainsi, la molécule adsorbée sur la surface a une structure proche de celle du méthanal, sans doute chargée négativement. Ce phénomène peut être relié à la très forte activité de ces plans dans la décomposition du méthanol en dioxyde de carbone, présentée en 2007 par Hu et collaborateurs ^[54].

Ces deux déprotonations sur la surface (111) se font avec des énergies très importantes, largement supérieures à ce qui se passe sur d'autres surfaces. Cette surface a donc des propriétés basiques exceptionnelles.

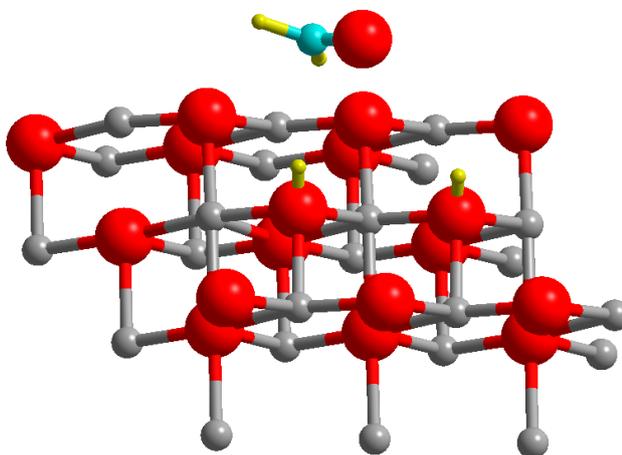


Figure 25 : Méthanol adsorbé sur la surface (111) terminée par des oxygènes de MgO et deux fois déprotoné par celle-ci
Code couleur : rouge : oxygène, gris : magnésium, bleu : carbone, jaune : hydrogène

V.2. Résultats avec le but-1-ène et comparaison avec le méthanol

De la même manière qu'avec le méthanol, nous avons étudié l'adsorption du but-1-ène sur les sites de la surface de MgO. Les résultats sont présentés dans le tableau 4 :

Plan	Site	Énergie d'adsorption (eV)	État
(100)	Terrasse	-0,07	Non dissocié
	Marche monoatomique (S1)	-0,28	Non dissocié
	Marche diatomique (S2)	-0,195	Non dissocié
	Coin terminé par un oxygène (C3-O)	-0,34	Dissocié
	Coin terminé par un oxygène (C3-Mg)		Non dissocié
	Cran (K)	-0,54	Dissocié
	Bilacune (D)	-0,52	Dissocié
(110)	Sans défaut	-0,32	Non dissocié
(111)	Surface terminée par des oxygènes	-1,40	Dissocié

Tableau 16 : énergie d'adsorption du but-1-ène sur différents sites

V.2.A. Adsorption sur les sites du plan (100)

Le but-1-ène a été adsorbé sur les mêmes sites que le méthanol. Pour toutes les configurations optimisées, l'énergie de l'adsorption est bien moins importante que pour le méthanol. Cette faible interaction peut s'expliquer de manière différente selon les sites :

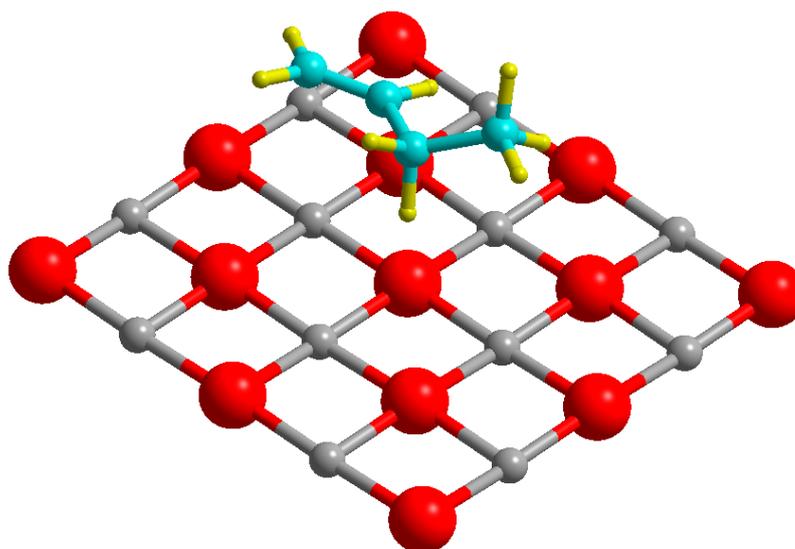


Figure 26 : Physisorption du but-1-ène sur la terrasse
Code couleur : rouge : oxygène, gris : magnésium, bleu : carbone, jaune : hydrogène

- Pour la terrasse, le but-1-ène, comme le méthanol, ne se déprotone pas (figure 26 : aucune modification de la distance C-H). Il n'y a donc qu'une physisorption pour chacune de ces molécules. La physisorption se fait grâce aux forces intermoléculaires avec une énergie comparable à celle déterminée par Wang et collaborateurs ^[15] (0,077 contre 0,069 eV). La molécule de but-1-ène est plus grosse (avec une masse molaire de 56 g.mol⁻¹) que le méthanol (32 g.mol⁻¹) ce qui favorise les interactions de Van der Waals de type London, les plus importantes. Cependant, la molécule de méthanol est plus polaire que le but-1-ène, il peut se former des interactions de type dipôle-dipôle ainsi que des liaisons hydrogènes que ne peut pas réaliser la molécule de but-1-ène. De ce fait, l'adsorption sur la surface plane (100) sera plus forte pour le méthanol que pour le but-1-ène.

Une étude par théorie de la fonctionnelle de densité avec introduction de la dispersion permettrait de mieux connaître cette physisorption.

- Pour les marches, qu'elles soient mono (figure 27a) ou diatomiques (figure 27b), l'adsorption spontanément dissociative du méthanol n'a pas lieu lorsque le but-1-ène est employé. De ce fait, l'adsorption est moins exothermique que celle du méthanol. En effet, lorsque le méthanol est déprotoné, il se forme des liaisons entre l'oxygène chargé négativement issu de l'alcool et des ions magnésium de la surface, interactions ioniques fortes. Ce résultat est comparable à celui de Wang et collaborateurs ^[15], qui trouvent une énergie de dissociation de 0,19 eV contre 0,28 ici.
- Sur le coin (27c), la bilacune (27e) et le cran (27f) terminés par un oxygène, l'adsorption du but-1-ène se fait avec une déprotonation du carbone en α de la double liaison. Là encore, l'adsorption est moins forte que pour le méthanol. Cela s'explique désormais par la stabilisation de l'anion généré par la déprotonation : en effet, le cation méthanolate peut réaliser facilement des interactions ioniques avec un (cas du coin terminé par un oxygène ou par un magnésium) deux (cas du cran) voire trois ions magnésium (cas de la bilacune). En revanche, l'anion allyle, encombré et surtout comportant une charge dispersée sur trois centres, ne peut réaliser de manière efficace des interactions avec les cations magnésium. Du fait de cette plus faible stabilisation, l'alcène va, là encore, avoir une énergie d'adsorption plus faible que l'alcool.

En conséquence, un mécanisme nécessitant une première étape de déprotonation d'un alcool peut avoir lieu sur les marches. Un alcène, en revanche, ne pourra pas être spontanément déprotoné sur les marches, ce qui compliquera le déroulement de la réaction d'isomérisation.

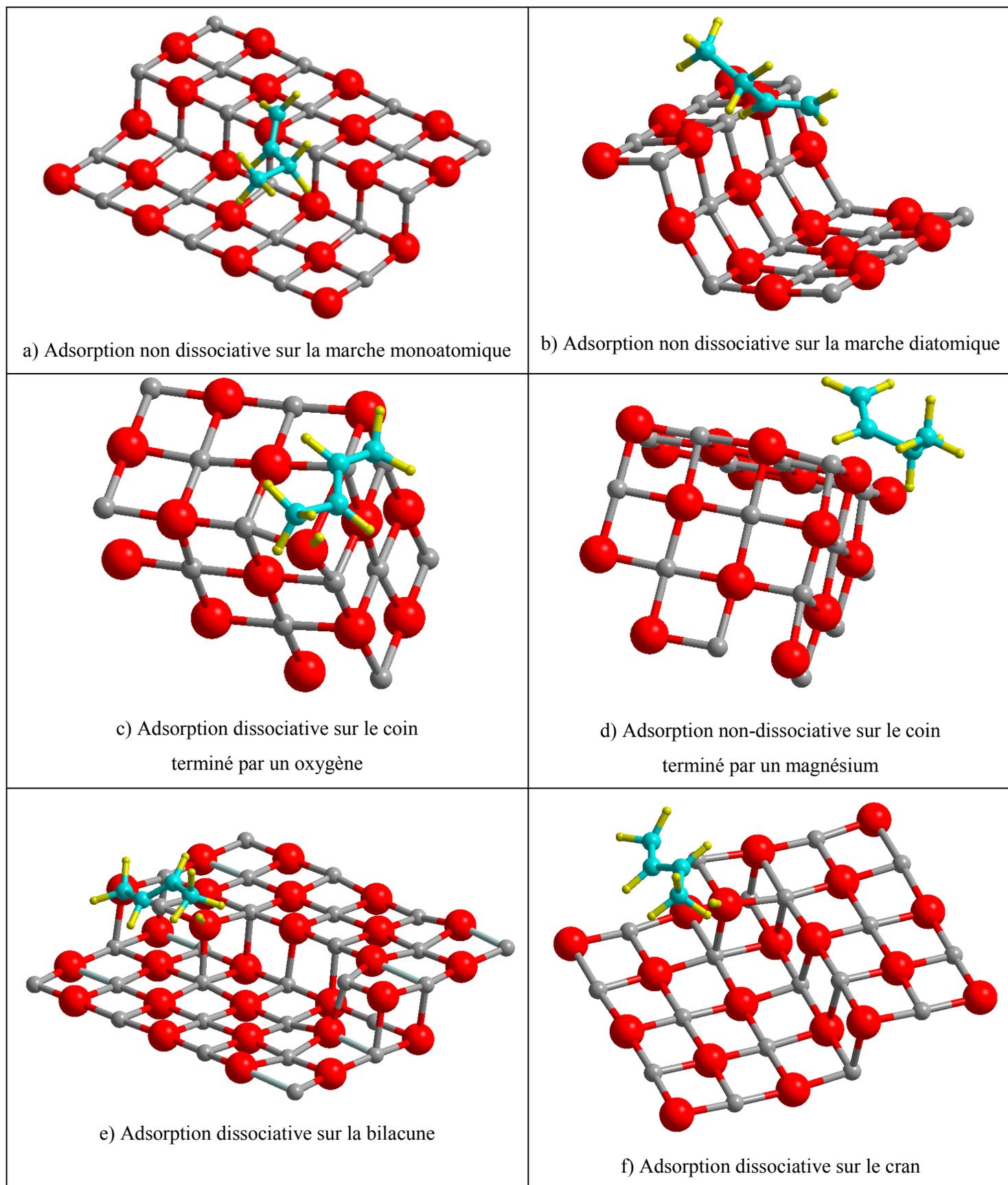


Figure 27 : Adsorption du but-1-ène sur les défauts du plan (100)
 Code couleur : rouge : oxygène, gris : magnésium, bleu : carbone, jaune : hydrogène

V.2.B. Adsorption sur le plan (110)

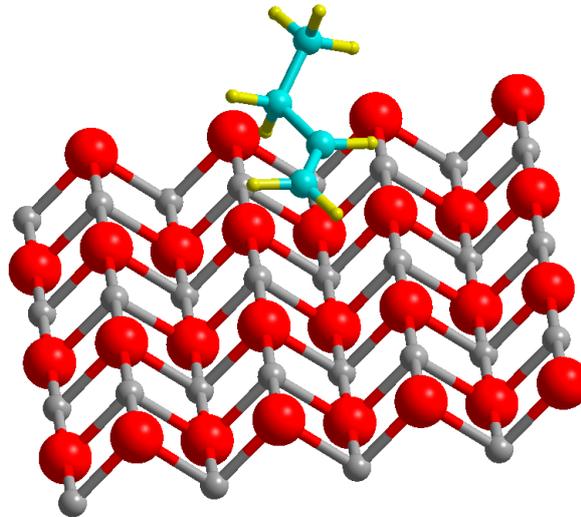


Figure 28 : adsorption du but-1-ène sur le plan (110)

Sur le plan (110) se retrouvent les points abordés pour les marches, à savoir un alcène qui ne parvient pas à se déprotoner, contrairement à ce qui a été observé pour l'alcool. Ce résultat était attendu car le plan (110) fait également intervenir des oxydes 4 fois coordonnés en surface.

V.2.C. Adsorption sur le plan (111) terminé par des oxygènes

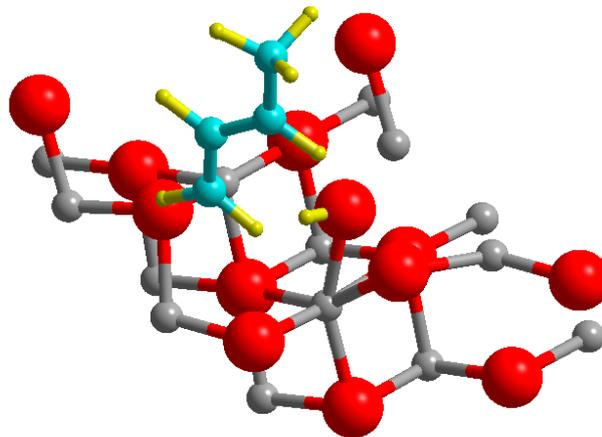


Figure 29 : adsorption du but-1-ène sur la surface (111) terminée par des oxygènes

Sur ce plan, l'adsorption s'accompagne de modifications de la structure de la surface (figure 29), ce qui rend l'adsorption fortement exothermique. Il s'agit d'ailleurs du seul cas où l'adsorption de l'alcène est plus forte que celle du méthanol. En revanche, ici, contrairement au cas du méthanol, une seule déprotonation de l'alcène est possible.

V.3. Bilan sur l'adsorption d'alcool et d'alcène

Cette étude permet donc de confirmer la différence entre l'adsorption des alcools et des alcènes qui avait été suggérée au premier chapitre de cette thèse avec les études comparées de pKa et d'affinité protonique :

- La déprotonation des alcools a lieu sur quasiment tous les sites de l'oxyde de magnésium sauf la terrasse alors que celle de l'alcène ne se fait que sur des sites très particuliers ayant des ions oxygène trois fois coordonnés vacants. Ce résultat est conforme aux valeurs d'affinité protonique qui indiquaient que le méthanol était plus facilement déprotoné que le but-1-ène.
- L'anion allyle formé peut difficilement profiter de la stabilisation de la part d'un cation magnésium du fait de la délocalisation de la charge sur trois atomes, qui complique la formation d'une liaison ionique entre l'ion magnésium et une charge négative.

Ces deux facteurs expliquent la plus faible énergie d'adsorption des alcènes (de l'ordre de 0,2 à 0,5 eV, soit une énergie plus proche de l'énergie de physisorption que de celle de la chimisorption) comparée à celle, très forte, pour l'adsorption du méthanol.

Cette étude montre également que l'ordre de basicité thermodynamique des défauts de l'oxyde de magnésium est comparable entre ces deux acides de Brønsted pour les sites présents sur les plans (100), (110) et (111) avec des oxydes trois fois coordonnés (coins, crans, bilacunes) plus basiques que les oxydes quatre fois coordonnés. L'exception est le coin terminé par un ion oxygène qui adsorbe moins bien le méthanol que la marche.

V.4. Comparaison adsorption du CO₂ / adsorption des acides de Brønsted

V.4.A. Echelle de basicité de Lewis et de Brønsted

La figure 30 indique, en ordonnées, la capacité des sites de MgO à déprotoner les acides de Brønsted en fonction de la température pour laquelle désorbe le dioxyde de carbone qui les recouvre. Les noms indiqués sont ceux des carbonates qui se forment sur ces sites, avec la nomenclature présentée dans ce chapitre. Ne sont présentés ici que les carbonates se formant sur les plans (100) car les températures de désorption sur les autres sites ne sont pas pertinentes car les départs sont concomitants de réarrangements des plans. Les sites les plus forts pour l'adsorption du dioxyde de carbone sont les marches nues, mono ou diatomiques, qui forment des carbonates tridentes isolés. Or ces sites ne parviennent pas à déprotoner les alcènes car ils possèdent des ions oxygène quatre fois coordonnés. Les crans et les bilacunes en sont capables alors qu'ils interagissent plus faiblement avec le CO₂. Ainsi, **le classement de la force des sites basiques n'est pas le même suivant qu'ils agissent en tant que bases de Lewis ou en tant que base de Brønsted**. Cela s'observe d'ailleurs aussi pour les plans (110) et (111) : le premier adsorbe très fortement le CO₂ mais ne parvient pas à déprotoner un alcène, le second adsorbe avec une faible énergie le CO₂ mais déprotonne très facilement les alcool et les alcènes. Par ailleurs, la stabilisation des carbonates se

faisant via les ions magnésium adjacents au site actif, il est prévisible que l'utilisation d'une autre base de Lewis (par exemple, un borane) ne donnera pas la même échelle de basicité.

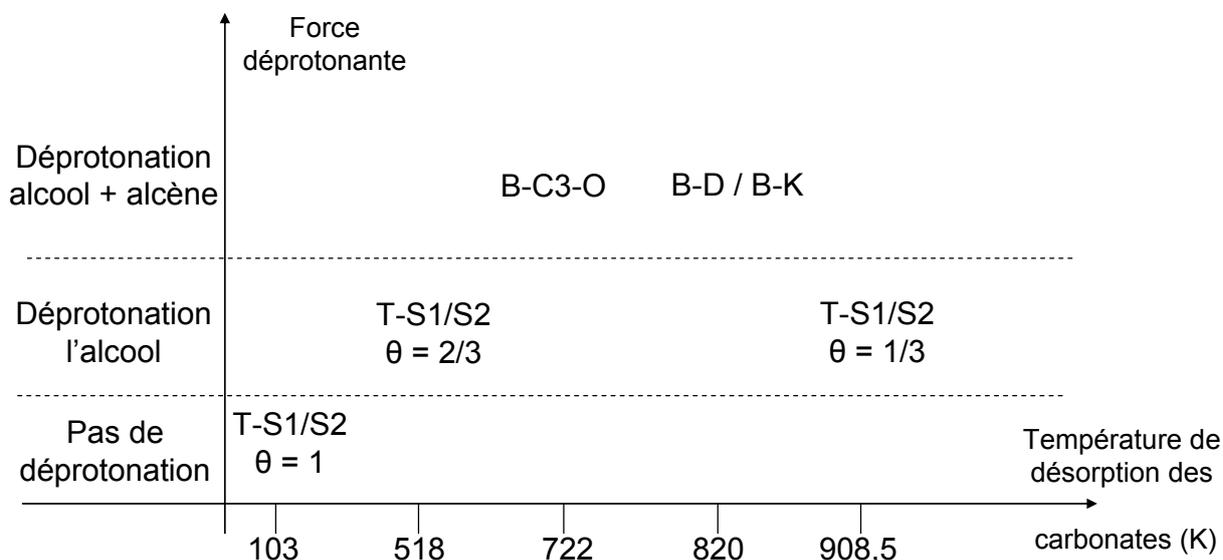


Figure 30 : échelle de basicité selon Lewis (désorption du CO₂) et Brønsted (déprotonation ou non des acides)

V.4.B. Lien avec la réactivité dans les réactions modèles

La figure 30 permet également de comprendre la réactivité de l'oxyde de magnésium dans les deux réactions modèles présentée en figures 4 et 5. En effet, comme précisé au début de ce chapitre, dans le cas où les réactions modèles se font en deux étapes, avec une première étape de déprotonation, alors ces réactions peuvent avoir lieu uniquement sur des sites déprotonant.

La décomposition du MBOH peut avoir lieu sur un nombre important de sites, à savoir ceux capables de déprotoner un alcool. Parmi l'ensemble des sites retenus dans cette étude, les premiers à être dégagés du recouvrement du carbonate sont les marches, lorsqu'elles sont dégagées au 2/3. Cela a lieu à 518 K selon les modèles thermodynamiques (la spectroscopie infra-rouge ne peut pas être utilisée dans ce cas car il demeure au moins 1/3 de sites toujours recouverts de carbonates). Cette température est cohérente avec la hausse de la conversion dans la réaction de décomposition du MBOH entre 520 et 600 K.

Les sites capables de déprotoner un alcène sont moins nombreux. Il s'agit du coin, du cran et de la bilacune, sur lesquels se forment des carbonates bidentes. D'après la modélisation, ces sites sont dégagés entre 720 et 820 K, ce qui est confirmé par la disparition de la bande associée en infra-rouge entre 673 et 873 K. De nouveau, cela permet d'expliquer que la réactivité de l'oxyde de magnésium dans l'isomérisation de l'alcène ne débute qu'à 750 K.

La spectroscopie infra-rouge, la modélisation et l'étude de la réactivité en catalyse offrent donc des résultats cohérents, ce qui nous permet d'affirmer que les sites actifs pour la décomposition du MBOH sont les marches et qu'il s'agit du coin, du cran et de la bilacune pour l'isomérisation des alcènes.

Utilité de la thermodésorption en température programmée de CO₂

Ces résultats, en particulier la dissociation entre les températures de départ des carbonates et la réactivité basique, sont fondamentaux pour la communauté de catalyse hétérogène. En effet, de nombreuses études sondent les sites actifs pour des réactions mettant en jeu des acides de Brønsted en étudiant la température à laquelle des carbonates ajoutés en début d'expérience désorbent de la surface et en classant les sites comme faibles, moyens ou forts en fonction de la température croissante de désorption. Or un site présentant une température de thermodésorption très élevée peut, d'après notre étude, être un piètre catalyseur basique dans une réaction d'isomérisation d'alcène. Il convient donc d'avoir des informations complémentaires à la seule température de désorption (par exemple, en réalisant des études infra-rouge) pour pouvoir évaluer de cette manière la force des sites basiques présents en surface.

VI. Conclusions majeures de cette étude

VI.1. Sur l'attribution des carbonates

Le travail effectué en infra-rouge et en modélisation a permis de faire émerger une nouvelle classification des carbonates et d'attribuer des zones définies pour l'absorption infra-rouge de chaque type de carbonate. Par ordre de stabilité croissant, il existe donc des carbonates mono, bi et tridentes avec des zones d'absorbance de l'infra-rouge différentes suivant le type de plan sur lequel ces espèces sont adsorbées. Deux applications émergent à partir de ces travaux. :

- Comme cela a été illustré dans ce chapitre, il est possible de connaître l'état de la surface de l'oxyde de magnésium après un prétraitement particulier et de déterminer la nature des sites catalytiques libérés par la désorption des carbonates
- Les carbonates ayant des vibrations d'élongation différentes en fonction du plan sur lequel ces espèces sont adsorbées, ils peuvent constituer des sondes tout à fait intéressantes pour révéler les plans disponibles à la surface de l'oxyde de magnésium. Ce dernier champ d'application sera utilisé dans le chapitre suivant.

VI.2. Sur les sites sondés par les réactions modèles

L'étude de la déprotonation des alcools et des alcènes par modélisation permet de prévoir les sites potentiellement actifs dans les réactions modèles de décomposition du MBOH et d'isomérisation d'alcène. L'étude expérimentale permet de valider cette prévision : les sites actifs dans la réaction de décomposition du MBOH sont les marches mono et diatomiques, dans la réaction d'isomérisation des alcènes, il s'agit des coins, crans et bilacunes. Cela augmente notre compréhension des réactions modèles

ce qui permet de faire une distinction entre les sites constitués d'un oxygène trois fois coordonné indispensables pour réaliser la conversion de l'alcène et d'autres sites qui peuvent réaliser des réactions avec des acides plus forts comme les alcools.

La comparaison entre la température de désorption du CO₂ et la force de ces sites envers les acides de Brønsted indique qu'il n'y a pas de corrélation entre ces deux types de basicité, du fait de la forte stabilité des carbonates tridentes fixés sur des ions oxygène quatre fois coordonnés. La TPD de CO₂ seule ne permet donc pas de connaître les forces basiques des sites catalytiques dans des réactions qui font intervenir des sites de Brønsted.

Bibliographie :

- (1) Hacquart, R.; Jupille, J. *Journal of Crystal Growth* **2009**, *311*, 4598–4604.
- (2) Petitjean, H.; Tarasov, K.; Delbecq, F.; Sautet, P.; Krafft, J. M.; Bazin, P.; Paganini, M. C.; Giamello, E.; Che, M.; Lauron-Pernot, H.; Costentin, G. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 3008–3016.
- (3) Lauron- Pernot, H. *Catalysis Reviews* **2006**, *48*, 315–361.
- (4) Lauron-Pernot, H.; Luck, F.; Popa, J. *Applied Catalysis* **1991**, *78*, 213–225.
- (5) Bailly, M.-L.; Chizallet, C.; Costentin, G.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H.; Che, M. *Journal of Catalysis* **2005**, *235*, 413–422.
- (6) Chizallet, C.; Petitjean, H.; Costentin, G.; Lauron-Pernot, H.; Maquet, J.; Bonhomme, C.; Che, M. *Journal of Catalysis* **2009**, *268*, 175–179.
- (7) Handa, H.; Fu, Y.; Baba, T.; Ono, Y. *Characterization of strong solid bases by test reactions*; Springer Netherlands, 1999; Vol. 59, pp. 195–200.
- (8) Blouri, B.; Zadeh, J. A.; Rumpf, P. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Série C, Sciences chimiques* **1968**, *267*.
- (9) Pines, H.; Schaap, L. A. *Advances in Catalysis* **1960**, *12*.
- (10) Hattori, H. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 537–558.
- (11) Baird, M.; Lunsford, J. H. *Journal of Catalysis* **1972**, *26*, 440–450.
- (12) Lemberon, J.-L.; Perot, G.; Guisnet, M.; Maurel, R. *Bulletin de la Société chimique de France* **1976**.
- (13) Bank, S.; Schriesheim, A.; Rowe, C. A. *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 3244–3245.
- (14) Lemberon, J. L.; Perot, G.; Guisnet, M. *Journal of Catalysis* **1984**, *89*, 69–78.

- (15) Wang, C.-M.; Wang, Y.-D.; Dong, J.; Liu, S.; Xie, Z.-K. *Computational and Theoretical Chemistry* **2011**, *974*, 52–56.
- (16) Sabatier, P. (1854-1941) *La catalyse en chimie organique (2e édition)*; C. Béranger (Paris), 1920.
- (17) Chizallet, C.; Costentin, G.; Che, M.; Delbecq, F.; Sautet, P. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6442–6452.
- (18) Petitjean, H. De MgO à CaO: modélisation expérimentale et théorique des sites basiques de surface, Université Pierre et Marie Curie, 2009, p. 241.
- (19) Evans, J. V.; Whateley, T. L. *Transactions of the Faraday Society* **1967**, *63*, 2769–2777.
- (20) Fukuda, Y.; Tanabe, K. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1973**, *46*, 1616–1619.
- (21) Busca, G.; Lorenzelli, V. *Materials Chemistry* **1982**, *7*, 89–126.
- (22) Busca, G. *Chemical reviews* **2010**, *110*, 2217–49.
- (23) Jensen, M. B.; Pettersson, L. G. M.; Swang, O.; Olsbye, U. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 16774–16781.
- (24) Yanagisawa, Y.; Takaoka, K.; Yamabe, S.; Ito, T. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 3704–3710.
- (25) Allen, J. P.; Parker, S. C.; Price, D. W. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 8320–8328.
- (26) Preda, G.; Pacchioni, G.; Chiesa, M.; Giamello, E. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 19568–19576.
- (27) Hammami, R.; Dhouib, A.; Fernandez, S.; Minot, C. *Catalysis Today* **2008**, *139*, 227–233.
- (28) Kwon, H.; Park, D. G. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2009**, *30*, 2567–2573.
- (29) Menezes, A. O.; Silva, P. S.; Padron Hernandez, E.; Borges, L. E. P.; Fraga, M. A. *Langmuir* **2009**, *26*, 3382–3387.
- (30) Smart, R. S. C.; Slager, T. L.; Little, L. H.; Greenler, R. G. *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77*, 1019–1023.
- (31) Stark, J. V.; Park, D. G.; Lagadic, I.; Klabunde, K. J. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1904–1912.
- (32) Fuchs, R. *Physical Review B* **1978**, *18*, 7160–7162.
- (33) Espinose de la Caillerie, J.-B. d'; Kermarec, M.; Clause, O. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 17273–17281.

- (34) Kresse, G.; Hafner, J. *Physical Review B* **1993**, *47*, 558–561.
- (35) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15–50.
- (36) Perdew, J. P.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Physical Review B* **1992**, *46*, 6671–6687.
- (37) Chizallet, C.; Costentin, G.; Che, M.; Delbecq, F.; Sautet, P. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15878–15886.
- (38) Che, M. *Advances in Catalysis Volume 31*; Elsevier, 1982; Vol. 31.
- (39) Spagnoli, D.; Allen, J. P.; Parker, S. C. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2011**, *27*, 1821–9.
- (40) Wolf, D. *Physical Review Letters* **1992**, *68*, 3315–3318.
- (41) Noguera, C. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2000**, *12*, R367–R410.
- (42) Zhang, W.-B.; Tang, B.-Y. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 3327–3333.
- (43) Finocchi, F.; Barbier, A.; Jupille, J.; Noguera, C. *Physical Review Letters* **2004**, *92*.
- (44) Goniakowski, J.; Finocchi, F.; Noguera, C. *Reports on Progress in Physics* **2008**, *71*, 016501.
- (45) Makov, G.; Payne, M. *Physical Review B* **1995**, *51*, 4014–4022.
- (46) Wander, A.; Bush, I.; Harrison, N. *Physical Review B* **2003**, *68*.
- (47) Goniakowski, J.; Noguera, C. *Surface Science* **1995**, *330*, 337–349.
- (48) Kim, H. Y.; Lee, H. M.; Park, J.-N. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 7128–7131.
- (49) Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*; D. Van Nostrand Company, Inc, 1945.
- (50) Loffreda, D. *Surface Science* **2006**, *600*, 2103–2112.
- (51) Du, H.; Williams, C. T.; Ebner, A. D.; Ritter, J. A. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 3519–3526.
- (52) Mekhemer, G. A. H.; Halawy, S. A.; Mohamed, M. A.; Zaki, M. I. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 13379–13386.
- (53) Chizallet, C. Nature et réactivité des sites basiques de l'oxyde de magnésium: rôle des hydroxyles. Approche mixte expérimentale et théorique, Université Pierre et Marie Curie, 2006, p. 282.

- (54) Hu, J.; Zhu, K.; Chen, L.; Kubel, C.; Richards, R. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 12038–12044.

Chapitre 3 : Rôle des hydroxyles à la surface de MgO

Surface naturelle de MgO

Bien qu'il s'agisse de bases thermodynamiquement plus faibles que les ions oxygène, les hydroxyles sont des espèces particulièrement intéressantes en catalyse basique. C'est le cas des hydroxyles présents dans les espèces hydroxyapatites qui jouent un rôle majeur dans la réaction de décomposition du MBOH ^[1]. Associés au zinc et aux nitrates, les hydroxyles sont aussi des catalyseurs efficaces dans la réaction de transestérification ^[2,3]. Dans le cas particulier des hydroxyles présents à la surface de l'oxyde de magnésium, des travaux antérieurs au laboratoire ont montré que ces espèces constituaient les sites actifs dans la réaction de décomposition du MBOH ^[4,5] et dans celle d'isomérisation de l'allylbenzène ^[6].

Dans le prolongement de l'étude comparative des bases faibles dans plusieurs réactions modèles, il est important de s'interroger sur l'influence des hydroxyles dans la réaction modèle d'isomérisation de l'hept-1-ène. En effet, l'acidité de la molécule est différente, cela induira une réactivité différente.

De plus, une fois l'influence des adsorbats hydroxyle et carbonate étudiée lorsqu'ils sont seuls, il sera possible d'étudier l'effet de la présence simultanée de ces deux adsorbats naturels. Cette dernière étude permettra de mieux comprendre la basicité de l'oxyde de magnésium après un prétraitement thermique direct, qui sera probablement mis en œuvre dans les applications industrielles et qui conduira à une surface recouverte à la fois de OH⁻ et de CO₃²⁻.

I. Influence du taux d'hydroxylation sur la réactivité

I.1. Étude bibliographique dans l'isomérisation d'alcènes

Trois travaux majeurs portent sur la catalyse de l'isomérisation du but-1-ène par des matériaux issus de la décomposition de l'hydroxyde de magnésium. Le premier a été effectué en France, par l'équipe de Guisnet, en 1984 ^[7], le second au Japon, par l'équipe d'Hattori, en 1989 ^[8,9] et le troisième en Thaïlande par l'équipe de Panpranot en 2010 ^[10]. L'hydroxyde de magnésium, ou brucite, est transformé en oxyde de magnésium pour des températures comprises entre 573 et 603 K ^[11]. En théorie, ce matériau ne devrait pas comporter de carbonates et sa décomposition devrait fournir de l'oxyde de magnésium avec uniquement des hydroxyles comme espèces de surface. Cela permet donc d'avoir une première idée de l'influence des hydroxyles sur la conversion de l'hept-1-ène.

I.1.A. Principales tendances

Surface spécifique

Les profondes modifications structurales qui ont lieu lors de la transformation de la brucite en magnésite modifient considérablement l'état de la surface des catalyseurs. Un moyen efficace de s'en apercevoir est de mesurer les surfaces spécifiques après différents prétraitements. Les deux publications qui

présentent des données sur ces surfaces font état d'un maximum de surface spécifique pour des températures de prétraitement légèrement supérieures à la température de décomposition de la brucite. Il s'agit de 623 K pour l'étude de Guisnet ^[7] et de 673 K pour l'étude de Panpranot ^[10]. Par la suite, la surface spécifique décroît, elle est par exemple divisée par 3 lorsque la température de prétraitement passe de 673 K à 1073 K ^[10].

Catalyse de l'isomérisation

Les domaines de températures de prétraitement et les températures de réactions utilisées dans ces travaux diffèrent fortement : l'équipe de Guisnet étudie les performances catalytiques de l'oxyde de magnésium à 333 K avec une température de prétraitement comprise entre 573 et 823 K ^[7] alors que l'équipe de Panpranot effectue l'isomérisation à 573 K avec des températures de prétraitements pertinentes variant entre 673 K à 1073 K (les prétraitements à des températures inférieures à la température de la réaction ne doivent pas être considérés) ^[10]. Enfin, dans l'étude d'Hattori, la réaction est effectuée à très basse température (303 K) après un prétraitement effectué avec un large domaine de températures de prétraitement (entre 600 et 1100 K) ^[8,9].

Ces fortes hétérogénéités dans les conditions expérimentales expliquent que les auteurs ne parviennent pas aux mêmes constats. En étudiant les faibles températures de prétraitement, l'équipe de Guisnet observe une évolution monotone croissante de la réactivité du catalyseur en fonction de la température de prétraitement, malgré une perte de surface spécifique ^[7]. Ils en concluent que les oxydes sont les espèces actives. De plus, pour une isomérisation menée à une température de 333 K, l'ajout d'1 μL d'eau sur 300 mg de catalyseur prétraité à 523 ou à 773 K diminue l'activité catalytique. De cette manière, les auteurs montrent qu'une quantité de $8 \cdot 10^{13}$ molécules d'eau serait suffisante pour supprimer l'activité catalytique d'1 cm^2 de surface de l'oxyde de magnésium prétraité à 523 K, et qu'il faudrait $24 \cdot 10^{13}$ molécules pour faire la même chose sur un échantillon prétraité à 773 K. Ce résultat est d'ailleurs similaire à celui obtenu pour l'ajout de dioxyde de carbone. Ainsi, la création d'hydroxyles en surface, au détriment des oxydes, empoisonne les catalyseurs pour cette réaction.

Au contraire, l'équipe de Panpranot affirme que, même en ramenant les conversions à une même surface spécifique, celles-ci diminuent dans la réaction d'isomérisation pour des températures de prétraitements croissantes de 673 K à 1073 K ^[10]. En effet, la surface spécifique est divisée par 2 entre 673 et 873 K alors que l'activité est divisée par 3,5 pour les mêmes températures. De plus, entre 873 et 1073 K, la surface spécifique est divisée par 1,5 et la conversion par 2. Les hydroxyles qui subsistent à la surface de MgO après la transformation de la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) en magnésie (MgO) semblent donc être les espèces actives dans la réaction d'isomérisation à haute température de prétraitement.

L'équipe d'Hattori, qui a étudié un domaine plus large de température de prétraitement permet de concilier les deux résultats ^[8,9]. En effet, les auteurs indiquent que l'oxyde de magnésium a une activité maximale dans l'isomérisation du but-1-ène après un prétraitement à une température de 800 K ce qui peut expliquer que, dans l'étude de Guisnet, la conversion soit croissante en fonction de la température de

prétraitement (inférieure à 800 K) et qu'elle soit décroissante pour un domaine de température de prétraitement plus élevée, comme dans le cas étudié par Panpranot. De plus, la différence de position du maximum peut s'expliquer par la différence de température de réaction utilisée.

I.1.B. Limites des études antérieures

Il est donc nécessaire, pour comprendre l'influence des hydroxyles sur la réactivité, de s'intéresser à un large domaine de température de prétraitement afin de traiter tous les effets que peut avoir cet adsorbat sur la réactivité. Néanmoins, il demeure difficile d'obtenir par les études antérieures des informations définitives sur le rôle de l'hydroxyle, car le prétraitement fait varier plusieurs caractéristiques du catalyseur en plus de la couverture en hydroxyles. En particulier, il modifie la structure (rhomboédrique pour la brucite, cubique pour la magnésite) et la surface spécifique.

Nous avons donc repris ces études en partant d'un système sous forme d'oxyde de magnésium stabilisé puis recouvert de manière contrôlée par des hydroxyles, afin de limiter les effets liés à ces transformations.

I.2. Prétraitement

Nous avons choisi de partir de l'oxyde de magnésium stabilisé par prétraitement à haute température sous vide et de réutiliser un protocole plusieurs fois décrit dans la littérature ^[5,12] qui permet d'ajuster en surface la quantité d'hydroxyles.

Ce protocole, qui sera nommé par la suite « *hydroxyl* » est fortement semblable à celui décrit pour les carbonates au chapitre précédent en remplaçant l'ajout de CO₂ par un ajout d'eau. De nouveau, il est possible de faire varier le taux de recouvrement de la surface de l'oxyde de magnésium en variant la température *temp* du second traitement à haute température. Ce protocole est décrit dans l'annexe 1 et présenté schématiquement en figure 1.

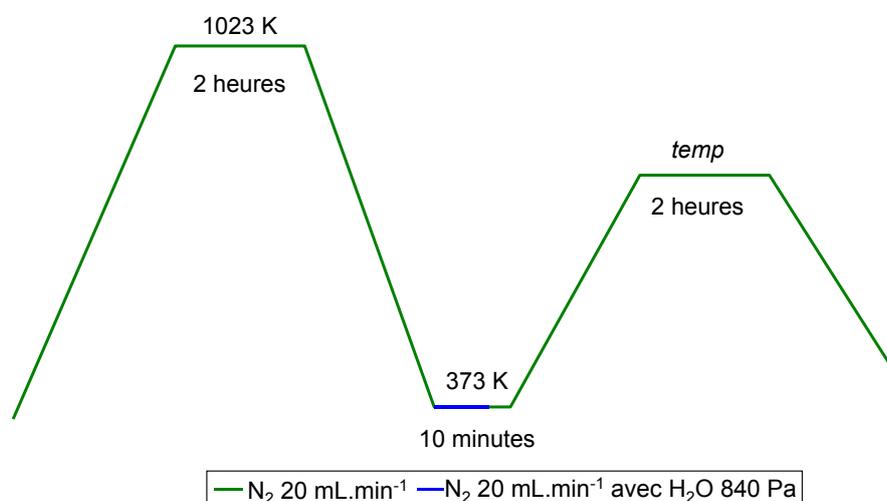


Figure 1 : Prétraitement « *hydroxyl* » de l'oxyde de magnésium

1.3. Résultats dans la conversion de l'hept-1-ène

Le protocole pour la réaction est identique à celui utilisé pour les surfaces carbonatées avec les conditions présentées au chapitre précédent dans le tableau 2 et dans l'annexe 1. La conversion de l'hept-1-ène en fonction de la température *temp* du second prétraitement est présentée en figure 2. Le calcul de la conversion est réalisé en fonction de la production de hept-2-ène. Il est identique à celui obtenu en considérant la consommation de hept-1-ène, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de réactions secondaires pour l'alcène. La figure 2 rappelle, pour mémoire, les résultats obtenus après carbonatation.

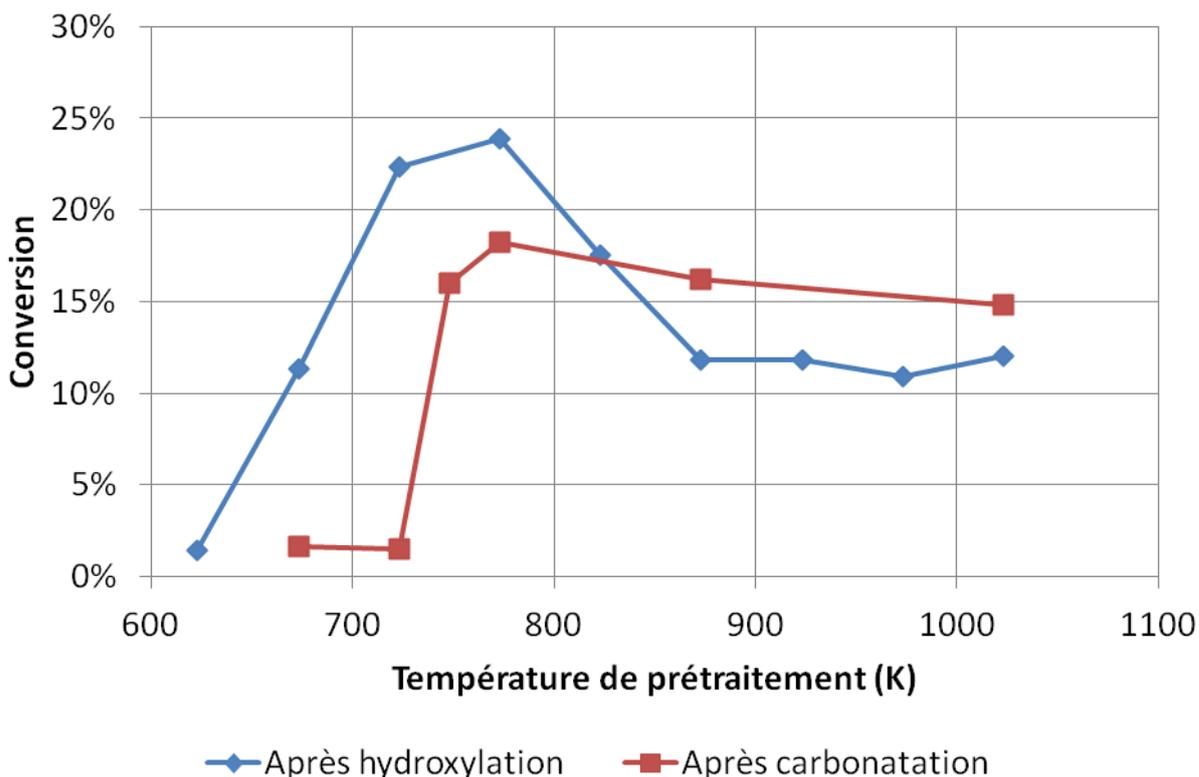


Figure 2 : Conversion de l'hept-1-ène en hept-2-ène en fonction de la température de prétraitement

La conversion sur l'oxyde de magnésium varie fortement en fonction de la température de prétraitement. De manière analogue à ce qui a été montré pour les carbonates, une surface trop fortement recouverte d'hydroxyles (pour des températures de prétraitement inférieures à 700 K) est un piètre catalyseur. De plus, lorsque l'échantillon est prétraité à des températures comprises entre 873 et 1023 K, la conversion obtenue atteint un plateau et elle est quasi semblable à celle obtenue avec les mêmes températures de prétraitement dans le cas des surfaces carbonatées. En effet, la différence d'activité entre les deux tests est de 2%, soit une valeur comprise dans l'erreur de reproductibilité du test catalytique. Cela atteste d'une conversion identique pour les échantillons prétraités à 1023 K. L'histoire de l'échantillon en termes de carbonatation ou d'hydroxylation n'a pas d'influence sur la réactivité lorsqu'un prétraitement à 1023 K est réalisé.

En revanche, il est possible de constater deux différences majeures entre les échantillons qui ont été recouverts de carbonates et ceux qui ont été recouverts d'hydroxyles :

- La conversion débute à une température un peu plus basse dans le cadre de la catalyse par des échantillons recouverts d'hydroxyles (à 673 K au lieu de 750 K pour les échantillons carbonatés).
- Il existe un maximum de la conversion, toujours pour ces échantillons, pour un prétraitement à 773 K. La conversion décroît après cette température critique, pour ensuite se stabiliser autour de 13% à partir de 873 K. Cette forte décroissance était absente sur l'échantillon carbonaté.

En faisant l'hypothèse que, quelle que soit la température de prétraitement, la surface présente des plans et des défauts identiques, nous obtenons donc le constat suivant : il existe un taux de recouvrement en hydroxyle intermédiaire qui permet une meilleure réactivité basique dans la réaction de conversion de l'hept-1-ène.

Pour comprendre ce résultat, nous allons rappeler les principaux enseignements apportés par les méthodes spectroscopiques (infra-rouge et RMN), ainsi que par la modélisation et par les autres réactions modèles sur l'état de ces surfaces.

1.4. Principaux résultats spectroscopiques sur MgO partiellement hydroxylés

Ces données ont été obtenues sur des échantillons ayant été synthétisés de la même manière que ceux utilisés en catalyse et sont issues des travaux de Céline Chizallet^[13] et d'Hugo Petitjean^[6]. Elles ont été présentées dans plusieurs articles : il s'agit de données issues de photoluminescence^[14,15], de l'infra-rouge^[12], de la résonance magnétique nucléaire^[16], de calculs de DFT^[17] et appliquées à la compréhension de la réaction de décomposition du MBOH^[4,5] et de l'allylbenzène^[6]. Un rapide résumé est présenté ici et commenté à chaque fois sur l'utilisation de ces résultats pour comprendre l'évolution de la conversion de l'hept-1-ène sur ces mêmes matériaux.

Globalement, toutes les méthodes spectroscopiques permettent d'observer un déclin des signaux caractéristiques des hydroxyles, qu'il s'agisse des signaux infra-rouge, RMN ou de photoluminescence. Cela amène deux interprétations distinctes pour notre catalyse :

- *Pour des températures de prétraitement inférieures à 773 K*, il est possible d'expliquer l'augmentation de la réactivité basique dans la conversion de l'hept-1-ène par le départ des ions hydroxyles sous forme de molécules d'eau, ce qui libère des sites actifs.
- *Pour des températures de prétraitement supérieures à 773 K*, le départ des ions hydroxyles sous forme de molécules d'eau devrait se poursuivre et libérer de nouveaux sites actifs. Mais l'augmentation de la température de prétraitement a un effet inverse. Après leur départ, la capacité du matériau à convertir l'hept-1-ène est diminuée.

Grâce à des calculs identiques à ceux du chapitre précédent, la modélisation DFT entreprise pendant la thèse de Céline Chizallet a permis à la fois d'attribuer ces signaux spectroscopiques à différents types d'hydroxyles adsorbés et de déterminer les températures de départ des hydroxyles de la surface sous forme de molécules d'eau. Ces deux résultats permettent de connaître les sites libérés à différentes températures de

prétraitement. Les températures qui permettent d'obtenir une valeur nulle de l'enthalpie libre de réaction sont présentées dans le tableau 1 et comparés avec celles obtenues pour la désorption des carbonates de la surface sous forme de dioxyde de carbone.

La pression partielle en eau avait alors été fixée à 10^{-2} Pa d'après les conditions expérimentales utilisées par Knözinger et collaborateurs ^[18]. Dans le chapitre précédent, la pression en CO₂ avait été fixée à 10^{-3} Pa en l'absence de possibilité de mesurer la pression partielle, cela afin de concorder aux spectres expérimentaux.

Défaut	Température (K) de départ de H ₂ O (pression 10^{-2} Pa)	Température (K) de départ de CO ₂ (pression 10^{-3} Pa)
Marche S1	620	908
Marche S2	475	
Coin C3	550	722
Bilacune D	1100	812
Cran K	780	822

Tableau 1: Température de libération des sites actifs recouverts par l'eau et par le CO₂

Ces résultats sont concordants avec les études en infra-rouge et en RMN, qui présentent un départ des hydroxyles donneurs et accepteurs de liaison hydrogène à des températures inférieures à 773 K, en particulier de ceux présents sur les marches. En revanche les hydroxyles isolés sont stables à plus haute température.

Les marches, selon les études de modélisation présentées au chapitre précédent, n'étant pas suffisamment basiques pour déprotoner les alcènes, les sites actifs dans l'isomérisation de l'hept-1-ène devraient être les coins terminés par des ions oxygène libérés avec un prétraitement à une température inférieure à 773 K.

Pour des températures supérieures à 773 K, les signaux RMN n'évoluent plus et peu de modifications ont lieu sur les signaux infra-rouge. La thermodynamique associée à la modélisation prédit un départ des hydroxyles des sites crans à 780 K. Ces changements minimes sont pourtant à l'origine d'une inversion de l'évolution de la réactivité du matériau en fonction de la température de prétraitement.

Afin d'expliquer ce phénomène, plusieurs hypothèses ont été formulées.

1.5. Réactivité particulière de l'échantillon prétraité à 773 K

L'échantillon d'oxyde de magnésium prétraité à 773 K est donc plus actif dans la réaction d'isomérisation de l'hept-1-ène que les échantillons prétraités à 673 et à 873 K. Il s'agit d'un phénomène de courbe en cloche (comme présenté en figure 2), souvent décrit dans la littérature pour des prétraitements classiques (donc sans étape d'hydroxylation ou de carbonatation) et il est expliqué par Hattori comme

résultant de la combinaison de deux phénomènes ^[9] : le départ des adsorbats naturels explique la conversion croissante en fonction de la température de prétraitement jusqu'au maximum, et une perte de surface spécifique liée à des réarrangements explique la perte en conversion au-delà.

Néanmoins, cette explication classique est déjà remise en cause dans le cas de l'isomérisation d'alcène par l'étude de l'équipe de Panpranot ^[10], puisque ces derniers indiquent que, à surface spécifique égale, les échantillons prétraités à 673 K sont plus actifs que ceux prétraités à 1073 K. Il ne s'agit donc pas d'un simple effet de la réduction de la surface spécifique.

De plus, l'oxyde de magnésium hydroxylé dans les études menées au laboratoire présente une surface plus stable par rapport aux prétraitements que les échantillons utilisés de manière classique dans la littérature. En effet, après avoir été calciné à 1273 K sous vide, il subit, avant d'être hydroxylé, un premier prétraitement à 1023 K ce qui stabilise la surface. D'ailleurs, un cycle complet dans lequel, après hydroxylation, l'échantillon est de nouveau traité à 1023 K, permet d'obtenir des conversions identiques à celles obtenues avant hydroxylation. Les éventuelles modifications subies par l'échantillon au cours du traitement d'hydroxylation sont donc réversibles et il paraît peu probable qu'elles affectent la surface spécifique du matériau.

Trois possibilités peuvent être évoquées pour expliquer la réactivité particulière.

1.5.A. Hypothèse 1 : la réaction se fait selon un mécanisme concerté

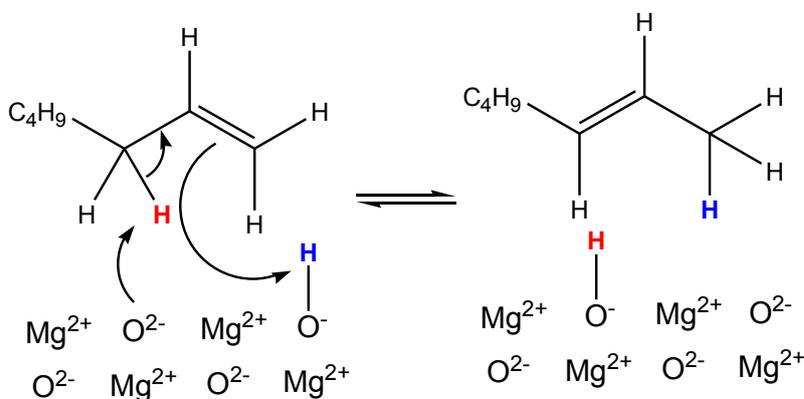


Figure 3 : mécanisme concerté faisant intervenir une surface partiellement hydroxylée

Dans un article de 1990 sur l'échange isotopique des atomes d'hydrogène du méthane, l'équipe américaine de Kenneth Klabunde a montré qu'un mécanisme concerté pouvait mettre en jeu un oxyde et un hydroxyde voisins à la surface de l'oxyde de magnésium ^[19]. Un tel mécanisme peut également être considéré dans le cadre de l'isomérisation d'alcène et est présenté en figure 3. Dans le cas en effet, il serait possible d'observer un maximum d'activité car des surfaces entièrement hydroxylées ou entièrement déshydroxylées ne peuvent pas catalyser la réaction.

Néanmoins, des atomes d'hydrogène seraient alors échangés entre la surface et la molécule d'alcène : un proton (présenté en rouge) de l'alcène se retrouverait sur la surface et un proton « bleu » de la surface intégrerait l'alcène. Ainsi, un alcène entièrement deutéré serait lors de cette réaction partiellement

protoné. Deux équipes ont étudié l'isomérisation du but-1-ène deutéré sur une surface maintenue non deutérée par un flux de propène non deutéré et en ont conclu qu'il n'y avait pas d'échange entre la molécule et la surface : la déprotonation – reprotonation se fait donc de manière intramoléculaire [7,20].

Cette première hypothèse ne peut donc être invoquée pour expliquer le maximum d'activité.

I.5.B. Hypothèse 2 : Les oxydes en α des hydroxydes ont une basicité exaltée, ce qui les rend plus actifs

Pour expliquer la réactivité particulière des surfaces partiellement hydroxylées, une deuxième solution peut être proposée, associant, comme le mécanisme concerté, la présence d'un oxyde et d'un hydroxyle. Dans cette deuxième solution, le site actif est uniquement l'oxyde, mais la présence de l'hydroxyle à proximité exalte sa puissance catalytique.

Des travaux de modélisation publiés en 1984 [21] montrent que la charge partielle portée par l'oxygène dans un oxyde de magnésium a tendance à être augmentée par la présence d'hydroxyles à proximité. Cependant, les méthodes de modélisation utilisées dans cet article sont relativement rudimentaires, avec des clusters d'une dizaine d'atomes. Grâce aux progrès réalisés ces dernières années dans les méthodes de modélisation de surface, il est possible de mener une étude plus précise de ces charges de surface et des conséquences de l'hydroxylation sur les propriétés des oxydes voisins.

Quatre paramètres ont été pris en compte pour juger de la basicité de ces surfaces. Tous ont été mesurés sur la marche mono-atomique de manière systématique, et parfois sur d'autres systèmes.

I.5.B.i. Les charges portées par les atomes

Les travaux de modélisation de 1984 portaient sur la charge de chaque atome, il est légitime de débiter notre étude en calculant spécifiquement les charges des ions oxygène suivant qu'ils sont ou pas à proximité d'hydroxyles. La détermination des charges est réalisée grâce à la méthode de Bader, qui intègre les densités volumiques de charges sur des volumes correspondant aux atomes. Cette méthode sera utilisée au chapitre 5 et y sera donc détaillée au paragraphe IV.2.D.

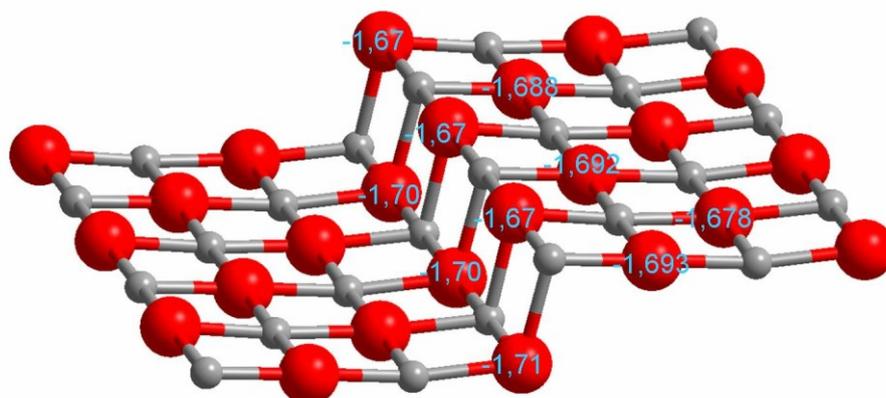


Figure 4 : Charges sur la marche non hydroxylée

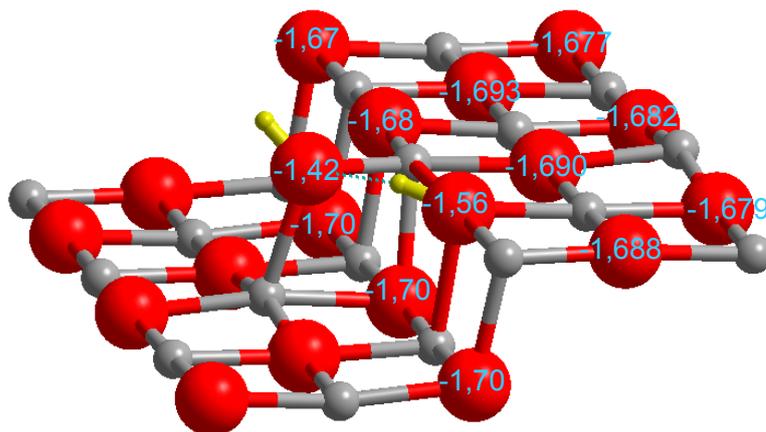


Figure 5 : Charges sur la marche avec une molécule d'eau adsorbée

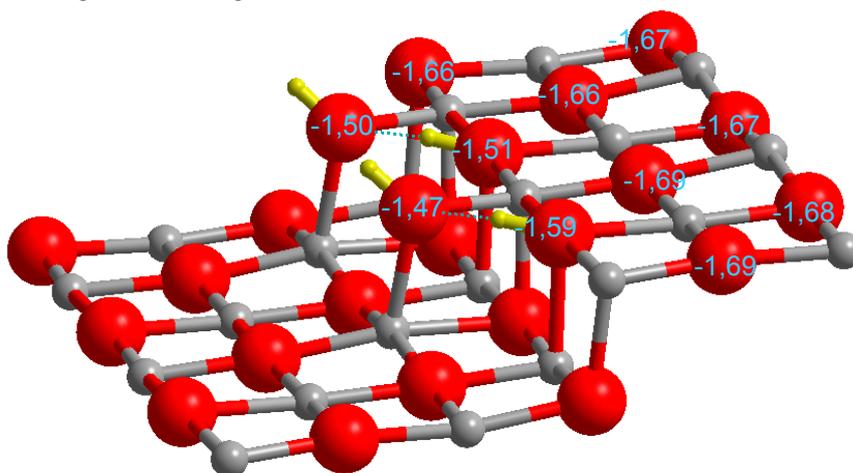


Figure 6 : Charges sur la marche avec deux molécules d'eau adsorbées

Les figures 4 à 6 présentent les charges portées par les ions de la marche monoatomique progressivement recouverte d'hydroxyles. Les oxydes quatre fois coordonnés ont des charges de -1,66 à -1,68 e (e désignant la charge élémentaire d'un électron). Ces charges sont comparables avec celles obtenues en l'absence d'eau. La présence d'hydroxyles modifie donc très peu les charges portées par les ions oxygène.

1.5.B.ii. Le potentiel électrostatique

Cependant, l'aptitude à donner un doublet électrostatique ne peut être uniquement corrélée aux charges portées par les ions oxygène. En effet, il y a sur les solides ioniques beaucoup de charges, et les potentiels électrostatiques qu'elles créent se superposent. Pour avoir une idée plus exacte de la force électrostatique subie par un proton qui serait à proximité de l'oxyde, nous avons entrepris une étude sur les potentiels électrostatiques.

Pour cela, il faut convenir d'une surface qui représenterait les limites spatiales de l'oxyde, afin d'y projeter les potentiels électrostatiques qui y sont constatés. Nous avons choisi de prendre comme surface une isodensité électronique. Beaucoup d'auteurs utilisent la surface de Van der Waals, résultant de l'intersection de sphères autour de chaque noyau de rayon égal au rayon de Van der Waals^[22]. L'isodensité

permet de définir la surface extérieure de l'oxyde d'une manière plus précise, car directement reliée à la densité électronique.

En figure 7 et 8 figurent les projections du potentiel électrique sur ces surfaces d'isodensité (l'isodensité choisie est de 4,25 unités arbitraires) pour des marches monoatomiques présentant ou non des hydroxydes en surface.

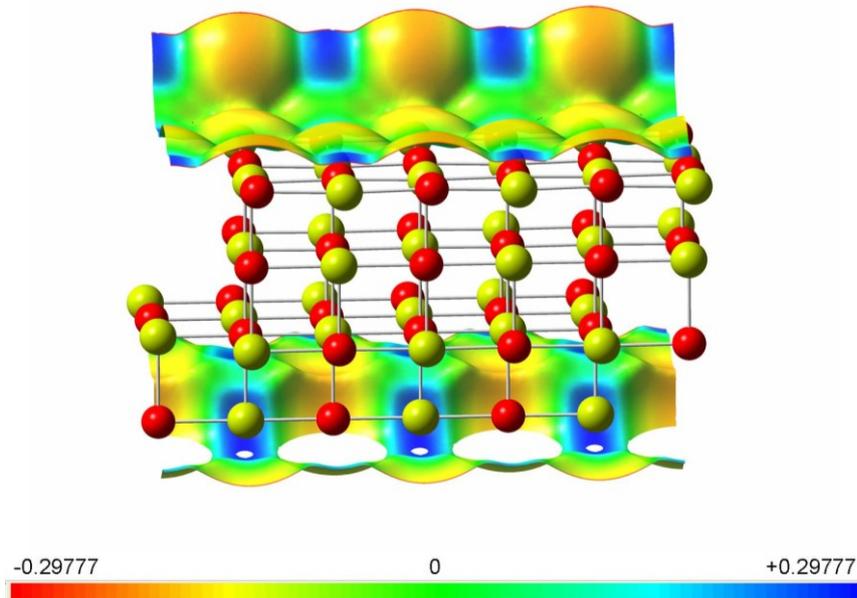


Figure 7 : Potentiel de surface (unité arbitraire) sur une marche d'oxyde de magnésium non hydroxylée projeté sur l'isosurface ($\rho = 4,25$).
Les atomes d'oxygène sont en rouge, ceux de magnésium en jaune

Avec hydroxydes

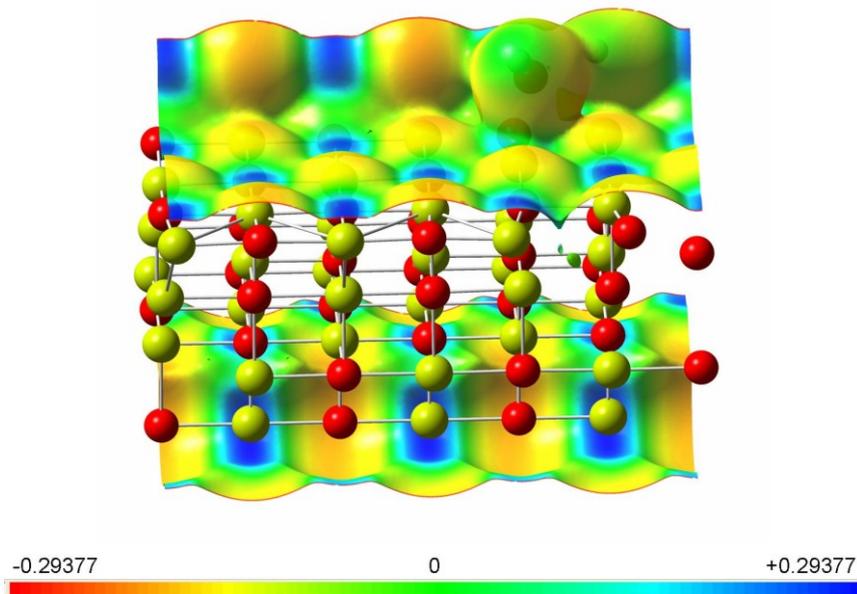


Figure 8 : Potentiel de surface (unité arbitraire) sur une marche d'oxyde de magnésium hydroxylée projeté sur l'isosurface ($\rho = 4,25$).
Les atomes d'oxygène sont en rouge, ceux de magnésium en jaune et ceux d'hydrogène en blanc (peu visibles car recouverts par la surface)

Ces résultats montrent que les zones qui sont susceptibles d'attirer les protons, c'est-à-dire celles qui présentent le potentiel le plus négatif, se trouvent sur les ions oxygène, ce qui est tout à fait cohérent avec la basicité thermodynamique de ces derniers. Les hydroxydes ont un potentiel électrostatique de surface bien plus faible. La comparaison entre les figures 7 et 8 montre que le potentiel de surface est à peine modifié par la présence des hydroxydes.

Néanmoins, les modélisations DFT que nous avons entreprises utilisent des ondes planes et des pseudo-potentiels afin de ne prendre en compte que les électrons de valence. Une méthode « all electrons » pourrait permettre d'avoir une estimation plus adaptée des charges et des potentiels électriques. Cette étude semble exclure une exaltation de la basicité par la présence d'hydroxydes en surface d'après des critères électrostatiques. Elle doit être complétée par d'autres travaux.

Il est possible de s'intéresser à un critère majeur pour la basicité cinétique en étudiant la densité d'états. Cette étude dépend de manière plus faible de la présence effective d'électrons de cœur ou de leur remplacement par des pseudo-potentiels.

1.5.B.iii. Projection sur les oxydes des bandes de valence et de conduction du réseau

La réactivité vis-à-vis d'une molécule acide est liée au concept de nucléophilie de la surface. La nucléophilie désignant l'aptitude cinétique à partager un doublet électronique : lorsque la nucléophilie d'une surface augmente, l'énergie d'activation de l'étape de déprotonation est abaissée. Ainsi, les molécules les plus nucléophiles vont, cinétiquement, mieux catalyser les réactions dont l'étape cinétiquement déterminante est la première étape.

Dans le domaine de la chimie moléculaire, la nucléophilie d'une base est liée à l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée. Dans le cas de la surface, il faut faire appel à la théorie des bandes, mais la démarche est identique : plus l'énergie des électrons présents sur l'oxyde sera élevée, plus la réaction sera rapide avec l'alcène.

Le diagramme de la densité d'état électronique de l'oxyde de magnésium projetée sur un ion oxygène quatre fois coordonné est présenté en figure 9. Le nombre d'état est représenté en fonction de $E-E_{\text{Fermi}}$: l'énergie de Fermi de chaque système est retirée à l'énergie calculée, afin de pouvoir comparer les oxydes entre eux. L'énergie de Fermi pour le système non hydroxylé était de -0,92 eV. Celle pour le système hydroxylé était de -0,90 eV.

Tout d'abord, la faible délocalisation des orbitales sur l'ensemble du solide est mise en évidence par l'étroitesse des bandes présentées. Il est possible de distinguer ici, pour l'oxyde, les bandes 2s (entre -16 et -17 eV) et 2p (entre -5 et 0 eV). Un zoom sur l'orbitale 2p, qui, pour l'ion oxygène, est quasiment pleine (la charge portée par l'oxygène est de l'ordre de -1,7 e), montre que la présence d'hydroxyle modifie peu la forme et la position de cette bande. Néanmoins, la surface hydroxylée a des niveaux d'énergie disponibles plus proches de l'énergie de Fermi, mais en nombre moins important, ce dont on s'aperçoit en figure 9.

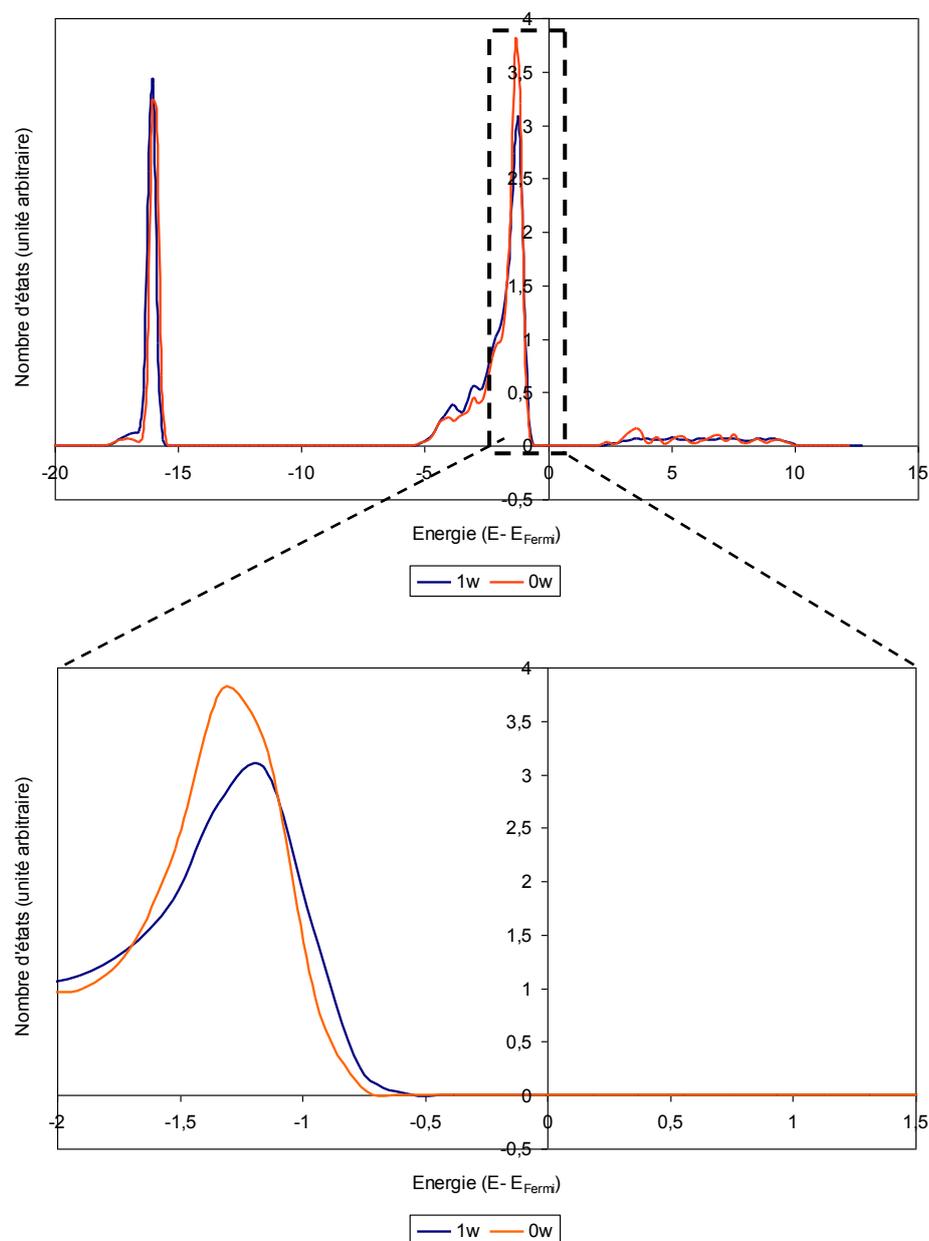


Figure 9 : Diagramme de densité d'état électronique de l'oxyde de magnésium projeté sur un oxyde quatre fois coordonné de la surface, adjacent (lorsque cela est possible) à un hydroxyle. 1w désigne la surface comportant une molécule d'eau adsorbée (et donc deux OH), alors que 0w n'en présente pas. Le nombre d'état est indiqué en fonction de $E - E_{\text{Fermi}}$.

Là encore, l'influence de la proximité avec les hydroxyles, si elle ne peut être exclue, doit être relativement faible au vu des différences d'énergie (0,1 eV, soit $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et difficile à prévoir, car deux paramètres mènent à des conclusions opposées, la quantité d'électrons proches de l'énergie de Fermi est plus grande pour la surface non hydroxylée, mais les électrons les plus hauts en énergie se retrouvent dans la surface hydroxylée.

Pour décrire convenablement la réactivité de ces systèmes, il est nécessaire de connaître l'énergie de l'état de transition lié à la déprotonation. Une première approche consiste à regarder l'état de l'intermédiaire qui suit immédiatement et donc d'élargir l'étude de l'adsorption de l'alcène sur des surfaces nues qui a été menée en fin de chapitre précédent à celle de l'adsorption sur des surfaces hydroxylées.

1.5.B.iv. L'énergie d'adsorption de l'alcène en fonction du taux d'hydroxylation

Deux défauts de MgO ont été étudiés avec et sans hydroxylation. Il s'agit de la marche monoatomique, sur laquelle l'alcène ne parvient pas à se déprotoner, et du cran, sur lequel il se déprotonne. La plus grande basicité éventuellement générée par la présence d'hydroxyles pourrait rendre la marche capable de déprotoner l'alcène et la dissociation de l'alcène sur le cran plus exothermique.

Les résultats de ces travaux de modélisation supplémentaires sont présentés dans le tableau 2 et la structure obtenue est présentée en figure 10.

Surface	Nombre de molécules d'eau adsorbées	Énergie d'adsorption du but-1-ène (kJ.mol ⁻¹)	État du but-1-ène
Marche monoatomique	0	-27,5	Non dissocié
	1	-20,7	Non dissocié
Cran	0	-53,4	Dissocié
	1	-48,6	Dissocié

Tableau 2 : énergie d'adsorption du but-1-ène sur des surfaces nues et hydroxylées

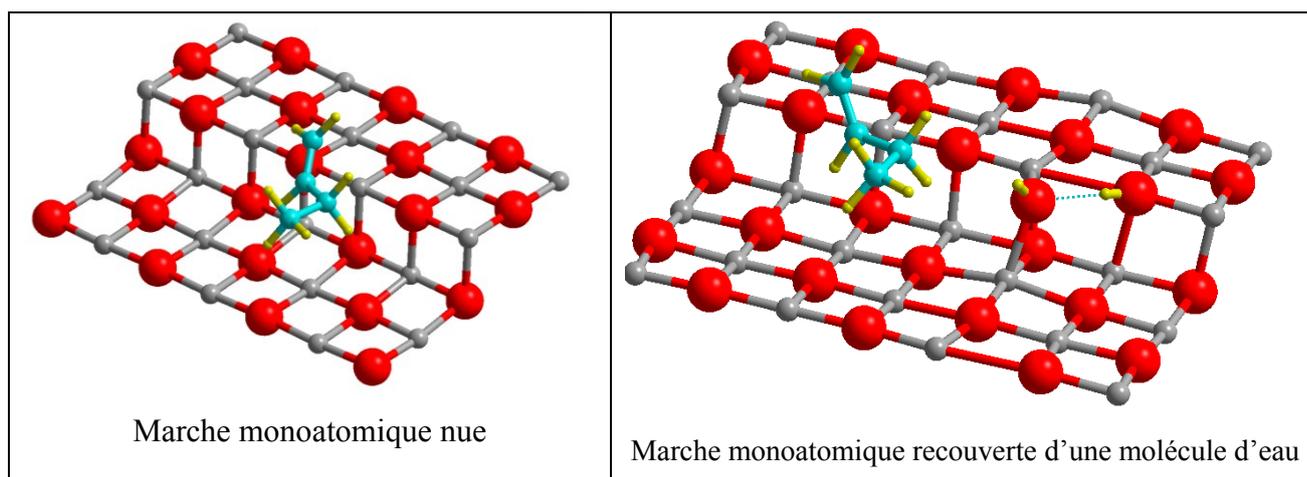


Figure 10 : Adsorption du but-1-ène sur une marche monoatomique

Pour chacun des défauts, il apparaît que la présence d'une molécule d'eau n'améliore pas l'adsorption déprotonante de l'alcène. En effet, à la surface de la marche monoatomique, l'heptène reste

déprotoné quelles que soient les conditions et l'énergie d'adsorption du but-1-ène est même inférieure sur la surface hydroxylée par rapport à la surface nue. Sur le cran, le but-1-ène se dissocie en présence ou en l'absence de molécule d'eau et l'adsorption est plus forte sur la surface non hydroxylée.

Ces deux exemples de modélisation d'adsorption montrent que l'hydroxylation ne semble pas augmenter la basicité de surface de l'oxyde de magnésium. Mais ces exemples ne sont pas suffisants pour en déduire que la surface hydroxylée est cinétiquement moins intéressante que la surface non-hydroxylée, car l'étude a été faite sur l'intermédiaire réactionnel et non sur l'état de transition, en supposant qu'il obéit au postulat de Hammond.

Dans le cas où l'étape cinétiquement déterminante serait la deuxième étape du mécanisme, un intermédiaire trop fortement adsorbé pourrait être à l'origine d'une plus mauvaise cinétique. Dans ce cas, effectivement, l'hydroxylation pourrait se retrouver être intéressante pour augmenter la vitesse de la réaction d'isomérisation. Néanmoins, dans la mesure où les différences d'énergies d'adsorption mises en jeu sont relativement faibles, ce cas de figure semble à écarter.

L'ensemble de ces études indique que les hydroxyles n'ont pas d'effet d'exaltation de la basicité des oxydes voisins.

1.5.C. La présence de plans peu stables pouvant être stabilisés par les hydroxyles

Les deux précédentes hypothèses doivent donc être, soit rejetées (pour la première), soit considérées comme insuffisantes pour expliquer la partie de la courbe de la conversion de l'hept-1-ène entre 773 et 873 K.

Néanmoins, l'étude des carbonates sur MgO a ouvert une troisième possibilité, avec l'étude des plans (110) et (111) de l'oxyde de magnésium qui pourraient se former avec l'introduction de CO₂. L'ajout d'eau peut avoir le même type d'effets. Comme cela a été montré, l'oxyde de magnésium dans l'eau ^[23] se reconstruit et présente préférentiellement des plans (110) et (111). Très récemment, des études en phase gaz ont montré que les liaisons Mg-O d'ions présents dans une surface (100) de l'oxyde de magnésium étaient brisées par l'addition d'eau pendant 3 minutes et à des conditions de pressions (10⁻⁶ à 1 mbar) très inférieures aux nôtres ^[24]. L'eau a sans doute, dans nos expériences, un effet qui induit la restructuration des plans de l'oxyde de magnésium.

La formation et la disparition de ces plans en fonction du taux d'hydroxylation est une explication possible pour la conversion de l'oxyde de magnésium prétraité à 773 K : à cette température, ces plans peu stables sont partiellement découverts (ce qui les rends actifs). Une température de prétraitement plus élevée retirera les derniers adsorbats naturels de leur surface, ce qui entraînera la disparition de ces plans par restructuration en plans (100).

Afin de mettre en évidence la formation de ces plans lors de l'hydroxylation, le CO₂ a été employé comme molécule sonde. En effet, il a été montré au chapitre 2 que les carbonates n'avaient pas les mêmes fréquences de vibration selon le plan sur lequel ils étaient adsorbés. De ce fait, ajouter du dioxyde de carbone sur une surface inconnue (hydroxylée, par exemple) permettra, en analysant les fréquences infra-

rouge des espèces adsorbées, de révéler les plans disponibles après ajout. Le CO₂ sera donc une sonde de la présence de ces plans.

1.6. Étude infra-rouge de la surface après réhydroxylation

La distinction entre les plans accessibles sur deux échantillons, l'un prétraité à 1023 K et l'autre hydroxylé puis traité à 773 K va être menée en infra-rouge grâce à la sonde CO₂.

1.6.A. Protocole d'étude

L'échantillon est étudié après un protocole en deux parties : la première (le prétraitement) a comme objectif de synthétiser une surface semblable à celle qui a été utilisée en catalyse, la seconde (le traitement) utilise les résultats obtenus au chapitre précédent sur l'utilisation du CO₂ pour déterminer les plans accessibles après adsorption de CO₂ et traitement thermique.

En figure 11 est présenté le protocole « classique » avec une surface prétraitée à 1023 K puis étudiée grâce au traitement consistant en l'addition de CO₂ et d'un palier de température à 673 K.

En figure 12, pour le protocole « hydroxyl », le prétraitement comporte désormais une étape d'hydroxylation et un nouveau palier en température à 773 K avant le traitement au CO₂ suivi d'un palier à 673 K.

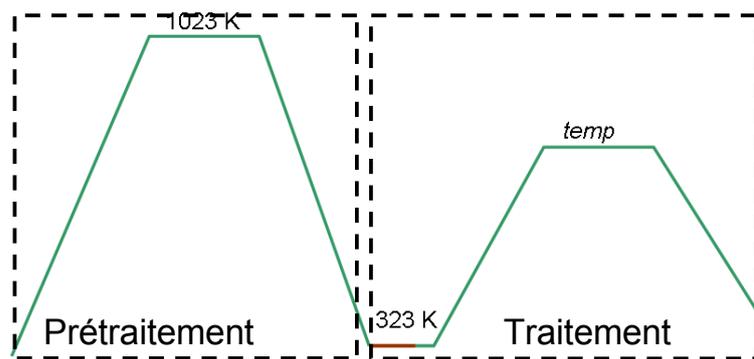


Figure 11 : Protocole « classique » de l'oxyde de magnésium sous gaz inerte suivi du traitement au CO₂

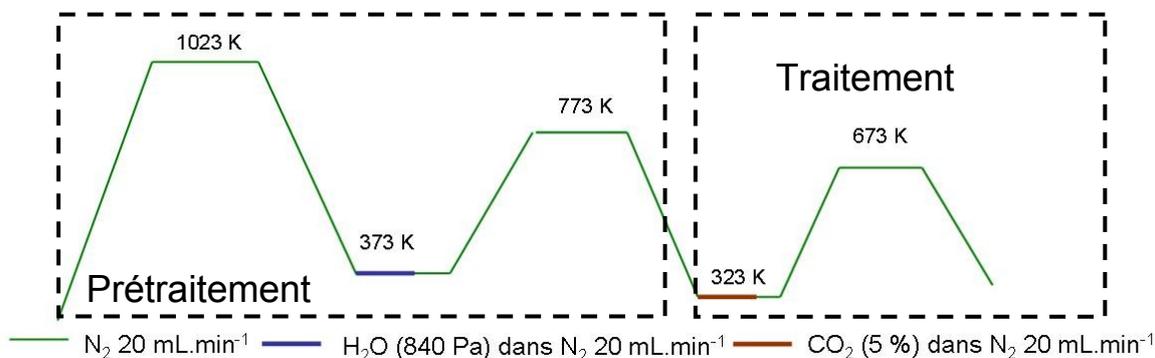


Figure 12 : Protocole « hydroxyl » de l'oxyde de magnésium suivi du traitement au CO₂

I.6.B. Résultats

Les deux spectres de la figure 13 présentent les spectres infra-rouge dans la zone des carbonates après les protocoles représentés en figure 11 (« classique ») et 12 (« hydroxyl »). L'absorbance constatée sur le spectre après un prétraitement « hydroxyl » est bien plus forte que sur le spectre après prétraitement classique.

La spectroscopie DRIFT ne permet pas, a priori, de quantifier la quantité d'espèces adsorbées grâce à la valeur des absorbances. En effet, les phénomènes à l'origine de la réflexion diffuse sont très dépendants de la position et de l'alignement des particules constituant le matériau. Néanmoins, dans ce cas où les poudres ont des caractéristiques identiques (ce qui est le cas ici avec les particules d'oxyde de magnésium), avec des types de carbonates similaires (ils absorbent aux mêmes nombres d'onde) et en supposant que la taille des particules est très inférieure à celle de l'échantillon (ce qui permet d'utiliser la formule de Kubelka-Munk ^[25], présentée en annexe), il est possible de déduire de l'absorbance des données quantitatives sur les quantités de carbonates présents à la surface du matériau.

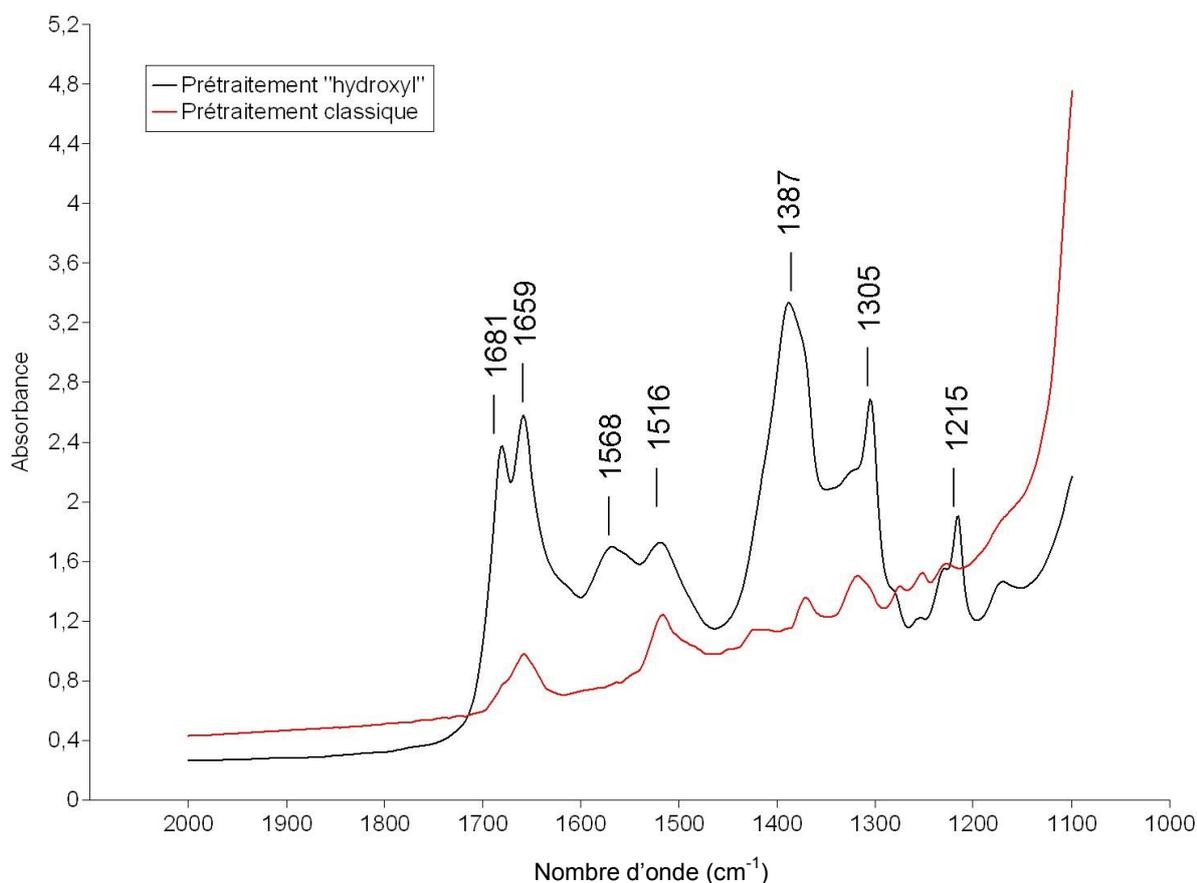


Figure 13 : spectre DRIFT de l'oxyde de magnésium carbonaté après un prétraitement direct (classique) ou après un prétraitement "hydroxyl"

Il apparaît donc que la plus grande absorbance du matériau qui a subi une réhydroxylation peut être corrélée à une plus grande quantité de carbonates adsorbés à sa surface, ce qui témoignerait d'une quantité plus importante de sites capables de retenir le dioxyde de carbone à 673 K.

Ensuite, d'après notre étude ^[26], il est possible de distinguer plusieurs types de carbonates. L'attribution des bandes dans les spectres après prétraitement « hydroxyl » et « classique » est faite dans le tableau 3 :

Description				DRIFT « Classique »		DFT		DRIFT « Hydroxyl »	
Face	Type de carbonate	Type de défaut	Nomenclature	ν_{3h}	ν_{3l}	ν_{3h}	ν_{3l}	ν_{3h}	ν_{3l}
(100)	Bidente	Coin	B-C3	1680	Hors limites d'étude	1650-1730	1125-1200	1681	1215
		Cran	B-K						
		Bilacune	B-D						
	Tridente	Marche	T-S1 T-S2	1651	1304	1600-1650	1280-1300	1659	1305
(110)	Tridente		T-110	1516	1347	1560	1330	1516	1387
(111)	Mono dente		M-111	1423		1440	1378	Non observé	Non observé

Tableau 3 : Attribution des bandes en spectroscopie DRIFT

Les bandes des carbonates bi et tridentes des plans (100) sont plus importantes sur le spectre relatif à la surface qui a été hydroxylée que sur celui relatif au protocole direct. L'effet est encore plus prononcé pour les bandes relatives aux carbonates sur les plans (110).

Les bandes à 1250 et 1270 cm^{-1} , très peu visibles (et non pointées sur la figure 13) peuvent être attribuées, comme au chapitre précédent, à des silicates formés lors de la calcination en réacteur en quartz à 1273 K.

Il subsiste la bande à 1568 cm^{-1} qui n'a pas pu être attribuée directement qui pourrait être lié à la présence de carbonate à proximité d'hydroxyles sur des plans (110), ce qui perturberait leurs déformations du fait de liaisons hydrogènes entre le proton de l'hydroxyle et l'oxygène du carbonate. La bande à bas nombre d'onde associée serait comprise dans la bande à 1387 cm^{-1} .

Cette étude infra-rouge, et la comparaison des résultats entre le prétraitement direct et celui passant par une réhydroxylation permet de s'apercevoir que l'hydroxylation permet de générer davantage de carbonates persistants à la surface de l'oxyde de magnésium après un traitement thermique à 673 K. En particulier, l'hydroxylation semble avoir permis de générer des sites situés sur des surfaces (100) et (110) qui étaient présents en plus petite quantité après un prétraitement direct à 1023 K.

Ce résultat peut être rapproché de celui proposé par Kwon et Park ^[27], qui avaient montré que l'hydroxyde de magnésium prétraité à 300°C (573 K) se carbonatait plus facilement que le même matériau prétraité à 500°C. Ces auteurs proposaient le mécanisme présenté en figure 14 (qui fait intervenir directement les hydroxyles) pour interpréter ce résultat.

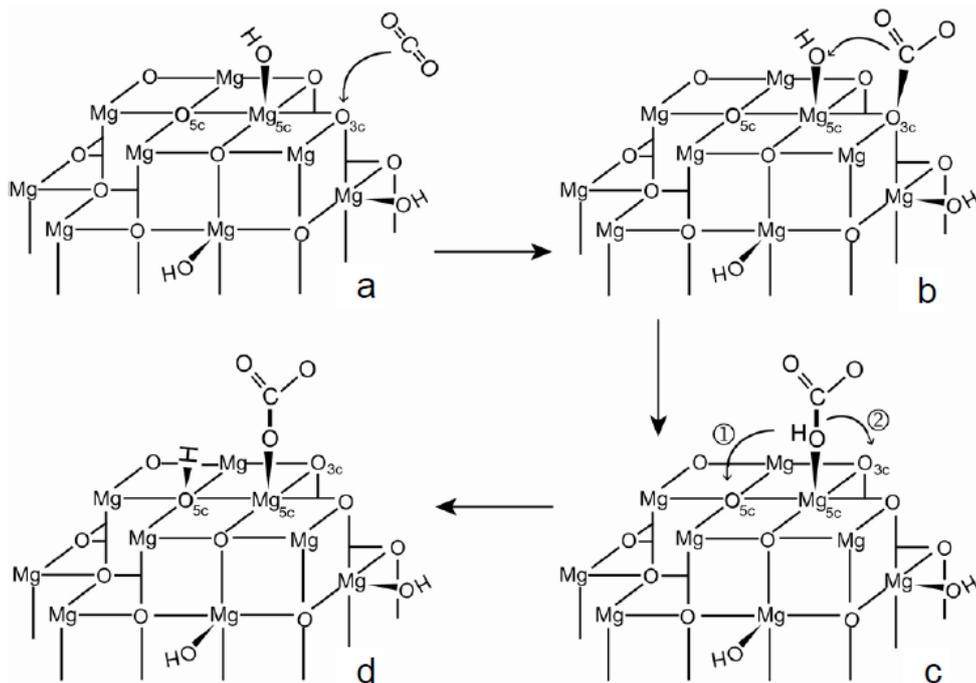


Figure 14 : formation de carbonate sur de l'oxyde de magnésium hydroxylé

Kwon et Park proposent que la présence d'hydroxyles mono-coordiné soit liée à la présence de défauts sur la surface, et que ces défauts soient à l'origine de la formation de carbonates.

D'après notre étude, ce serait plutôt la stabilisation des plans (110) de l'oxyde de magnésium grâce à la présence d'hydroxyles qui serait à l'origine de la meilleure capture du CO_2 par l'oxyde de magnésium dans le protocole « *hydroxyl* » même si la participation d'un hydroxyle à la fixation du CO_2 ne peut être exclue.

Le prétraitement avec hydroxylation semble donc permettre de stabiliser des plans particuliers, qui n'existent pas sur la surface nue et qui ont un intérêt tout particulier en catalyse. Pour s'approcher des conditions catalytiques réelles, dans lesquelles l'oxyde de magnésium est directement utilisé, nous allons poursuivre en étudiant le prétraitement direct de l'oxyde de magnésium, non suivi par l'ajout d'eau ou de CO_2 avant la réaction.

II. Étude de la surface naturelle de l'oxyde de magnésium

II.1. Principe

Le prétraitement le plus simple pour activer l'oxyde de magnésium est, bien sûr, de réaliser un seul chauffage, à l'abri des adsorbats potentiels, sans addition consécutive d'eau et de dioxyde de carbone. C'est d'ailleurs ce qui est couramment utilisé dans les applications industrielles de catalyseurs. Cependant, ce type de prétraitement est également le plus difficile à analyser, car les recouvrements de la surface en hydroxyles et en carbonates varient simultanément.

Néanmoins, les études effectuées à la fois au chapitre 2, qui a démontré le rôle de poison des carbonates et qui a permis une meilleure identification de ces derniers à la surface de MgO, et en première partie de ce chapitre, qui a démontré la stabilisation de plans (110) responsables de la catalyse par la présence d'hydroxyles en surface, permettent d'avoir des outils pour permettre l'étude de la surface obtenue après un prétraitement direct (une simple montée à la température *temp* sous flux de diazote, comme présenté en figure 15).

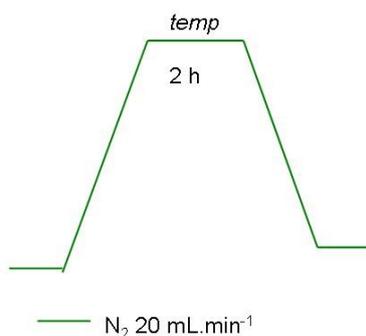


Figure 15 : prétraitement direct en température

II.2. Résultats

La conversion de l'hept-1-ène est présentée en figure 16, après des prétraitements directs à différentes températures.

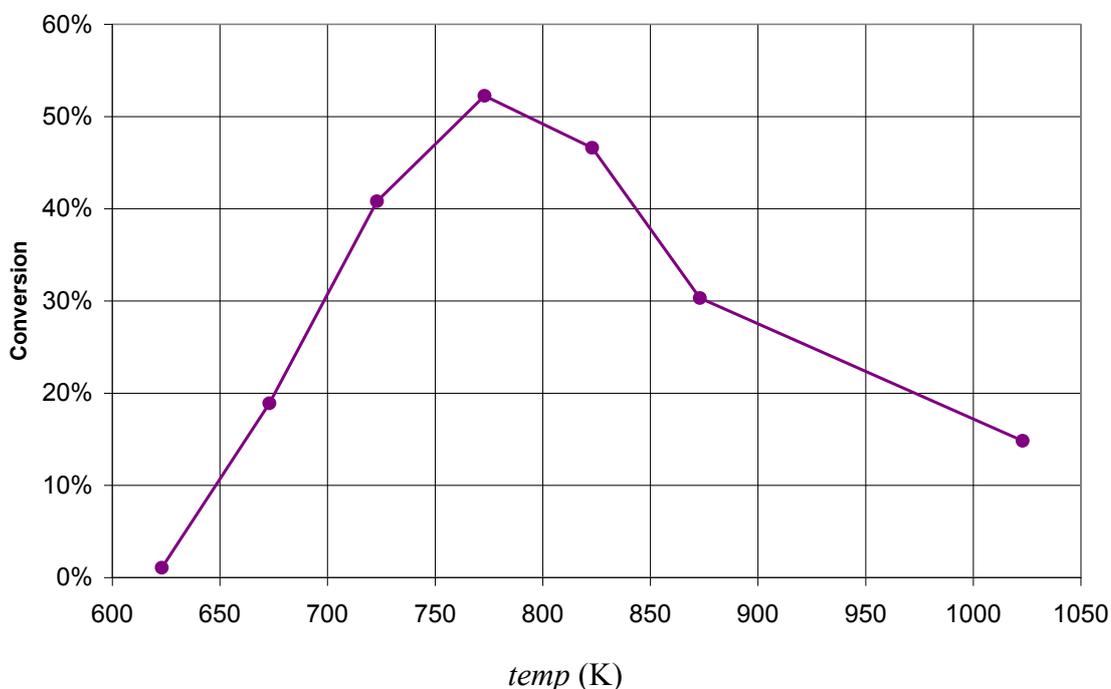


Figure 16 : Conversion de l'hept-1-ène en fonction de la température de prétraitement

Lorsque la température de prétraitement est de 1023 K, la conversion est identique à 2% près à celle obtenue après carbonatation (chapitre précédent) ou après hydroxylation (présentée en partie I.3). La

conversion commence sur les échantillons à des valeurs de prétraitement à peu près similaires à celle des échantillons après réhydroxylation. De plus, la forme générale de la courbe, avec un maximum à 773 K, est similaire à celle obtenue par un prétraitement avec réhydroxylation.

En revanche, lorsque les valeurs de conversion à 773K sont comparées entre le prétraitement direct et le prétraitement « *hydroxyl* », la conversion obtenue après prétraitement direct (supérieure à 50%) est bien plus importante que pour l'échantillon qui a été réhydroxylé (24 %). Le prétraitement direct produit donc les catalyseurs les plus performants dans la réaction d'isomérisation de l'hept-1-ène.

La forme de cette courbe est bien connue. Elle avait déjà été obtenue par Hattori également pour l'isomérisation d'alcène terminaux sur l'oxyde de magnésium ^[9]. Cette dernière étude est reproduite en figure 17. Il faut remarquer que la chute de conversion observée dans notre cas est plus importante.

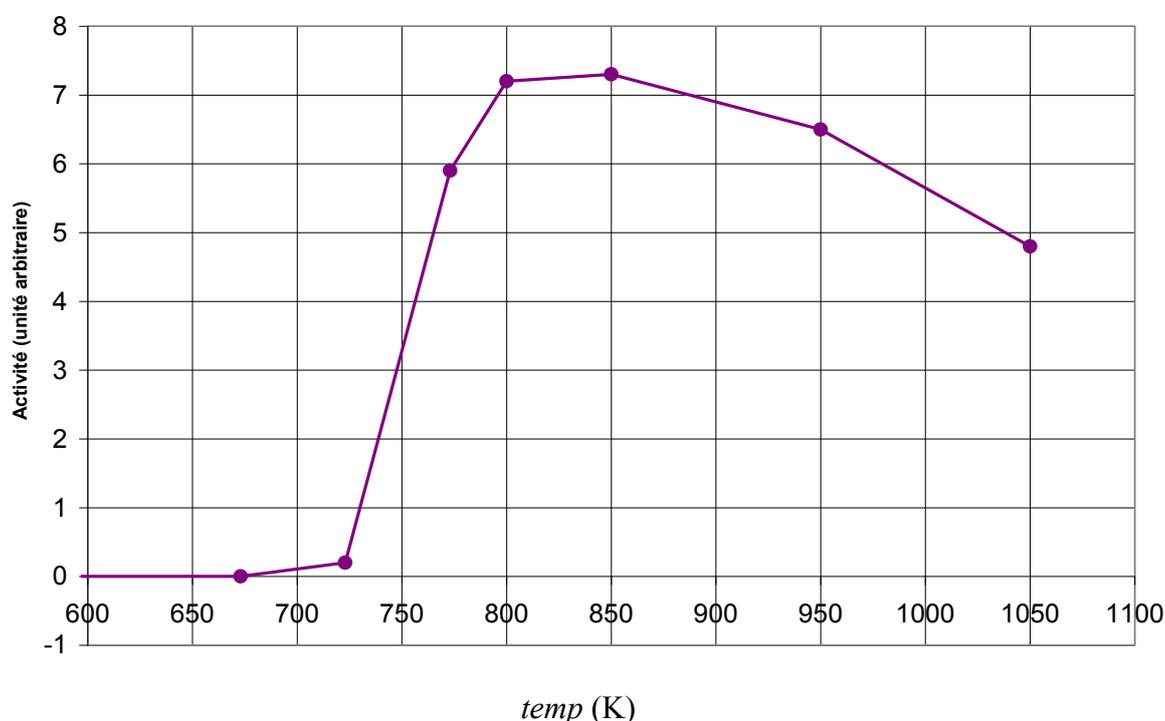


Figure 17 : Conversion du but-1-ène en fonction de la température de prétraitement de l'oxyde de magnésium d'après l'équipe d'Hattori ^[9]

À partir de ces résultats, plusieurs observations peuvent être faites :

- Le maximum de conversion à 773 K peut être lié à la présence de sites libérés par des carbonates et des hydroxydes. La catalyse peut d'ailleurs se faire sur un échantillon prétraité à plus basse température (673 K) que dans le cas des échantillons carbonatés (748 K) et à une température identique que pour les échantillons hydroxylés. Il peut s'agir de nouveaux sites pouvant convertir l'hept-1-ène ou, plus certainement, des mêmes sites que dans les études précédentes. Ces sites, laissés vacants par le départ des hydroxydes et des carbonates, sont soit plus nombreux, soit plus actifs que dans les deux prétraitements précédemment utilisés, au vu de la très forte conversion observée sur l'échantillon à 773 K.

- La décroissance après 773 K peut trouver ses causes dans les mêmes phénomènes que ceux décrits au début de ce chapitre. Par cohérence, nous ne retiendrons que la possible d'un réarrangement des plans les plus actifs, les plans (110).

L'objet sera désormais de connaître mieux la surface de l'échantillon prétraité à 773 K, et, en particulier, les plans qui y sont disponibles, par rapport à ce qui peut être observé à 1023 K. Pour cela, plusieurs techniques seront utilisées, l'infra-rouge (en DRIFT et en transmission) et la calorimétrie.

II.3. Étude par spectroscopie infra-rouge

II.3.A. Etude en DRIFT

Le principe de cette mesure est le même que celui utilisé pour analyser la surface de l'oxyde de magnésium après réhydroxylation. Le protocole de traitement de l'oxyde de magnésium est présenté en figure 18. De nouveau, après le prétraitement, l'analyse sera faite par ajout de CO₂ à 323 K et traitement à 673 K pour obtenir un spectre des carbonates corrélable avec ceux déjà commentés dans cette thèse.

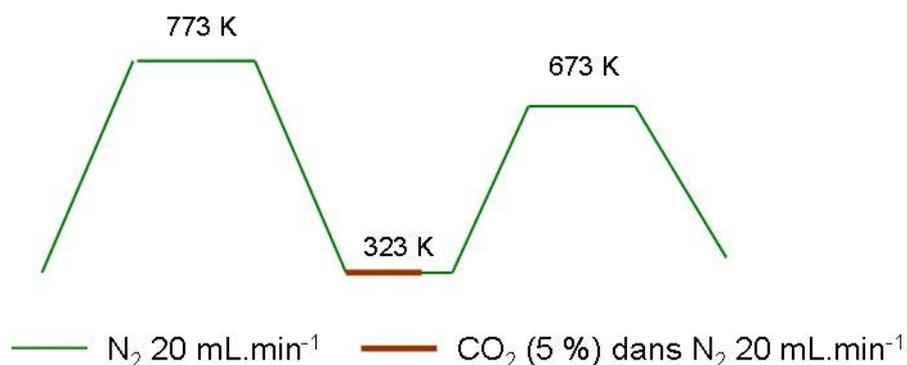


Figure 18 : Prétraitement utilisé pour l'étude DRIFT

La figure 19 présente le résultat de cette étude (en bleu) comparé au résultat obtenu sur la surface prétraitée à 1023 K (en rouge) et celle traitée à 773 K après réhydroxylation (en noir).

Il apparaît que les spectres des deux échantillons ayant subi un prétraitement à 773 K (en noir et en bleu) présentent des bandes similaires, qu'ils aient été précédés d'hydroxylation ou non, à l'exception de la bande à 1615 cm⁻¹ qui n'est clairement distincte que pour l'échantillon directement prétraité (un épaulement apparaît néanmoins sur l'échantillon ayant subi une étape de réhydroxylation).

De nouveau, ayant des bandes d'absorption aux mêmes longueurs d'onde sur les trois matériaux, il est légitime de faire une interprétation quantitative à partir du spectre DRIFT. Dès lors, il est possible d'établir un classement en termes de quantités croissantes de CO₂ pouvant être adsorbé de manière forte sur les différents sites :

Prétraitement à 1023 K < prétraitement à 1023 K, réhydroxylation puis traitement à 773 K < prétraitement à 773 K.

En particulier, les bandes qui augmentent le plus fortement entre ces différents échantillons sont celles pour les nombres d'onde de 1521 et 1570 cm^{-1} et à 1378 cm^{-1} , relatives au plan (110).

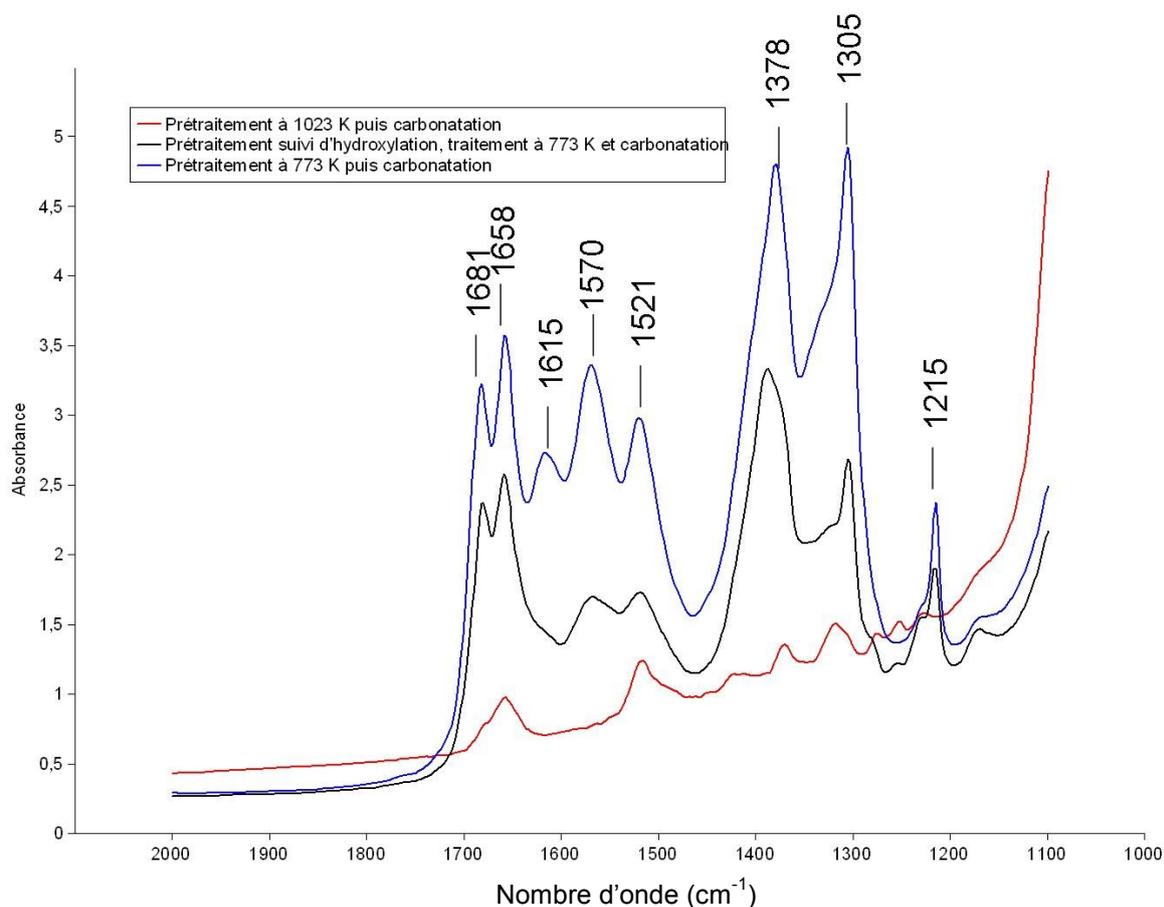


Figure 19 : Résultats DRIFT de la surface après traitement par ajout de CO_2 et palier à 673 K.

Afin d'affiner la distinction entre le prétraitement à 1023 K et celui à 773K, une étude en infra-rouge par transmission a été réalisée.

II.3.B. Étude en infra-rouge par transmission

II.3.B.i. Principe

La spectroscopie infra-rouge par transmission permet l'obtention de résultats complémentaires à ceux observés en DRIFTS. En effet, la DRIFTS permet de réaliser des prétraitements identiques à ceux réalisés pour la catalyse, alors qu'en transmission, les traitements seront effectués sous vide, avec un catalyseur pastillé.

Cette technique présente cependant les avantages suivants :

- Il est possible d'ajouter des incréments de CO_2 dans le bâti contenant la pastille, ce qui permet une étude directe de la formation de carbonates, sans nécessiter un prétraitement à 673 K pour désorber les espèces faiblement adsorbées afin de simplifier les spectres.

- Contrairement à ce qui a lieu en DRIFT (où le rayonnement collecté est diffus), l'infra-rouge par transmission recueille le rayonnement infra-rouge ayant traversé la pastille de catalyseur. Dès lors, l'intensité transmise peut être reliée, via une loi de Beer-Lambert, à la quantité de réactif sans avoir à faire d'hypothèse sur la structure du catalyseur.

II.3.B.ii. Résultats

La figure 20 présente les courbes obtenues pour l'absorbance de l'échantillon après ajout de 5 volumes de $1,3 \text{ cm}^3$ contenant chacun 1,2 torr de CO_2 (soit un ajout de $8,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ à chaque ajout) sur 30 mg de MgO prétraité à deux températures différentes. Dans les premiers ajouts (non présentés ici), les deux échantillons ont le même comportement, mais les bandes à 1387 et 1513 cm^{-1} saturent plus vite sur l'échantillon prétraité à 1023 K . Au final, $14 \mu\text{mol}$ de CO_2 ont été ajoutées pour chaque gramme de CO_2 présent.

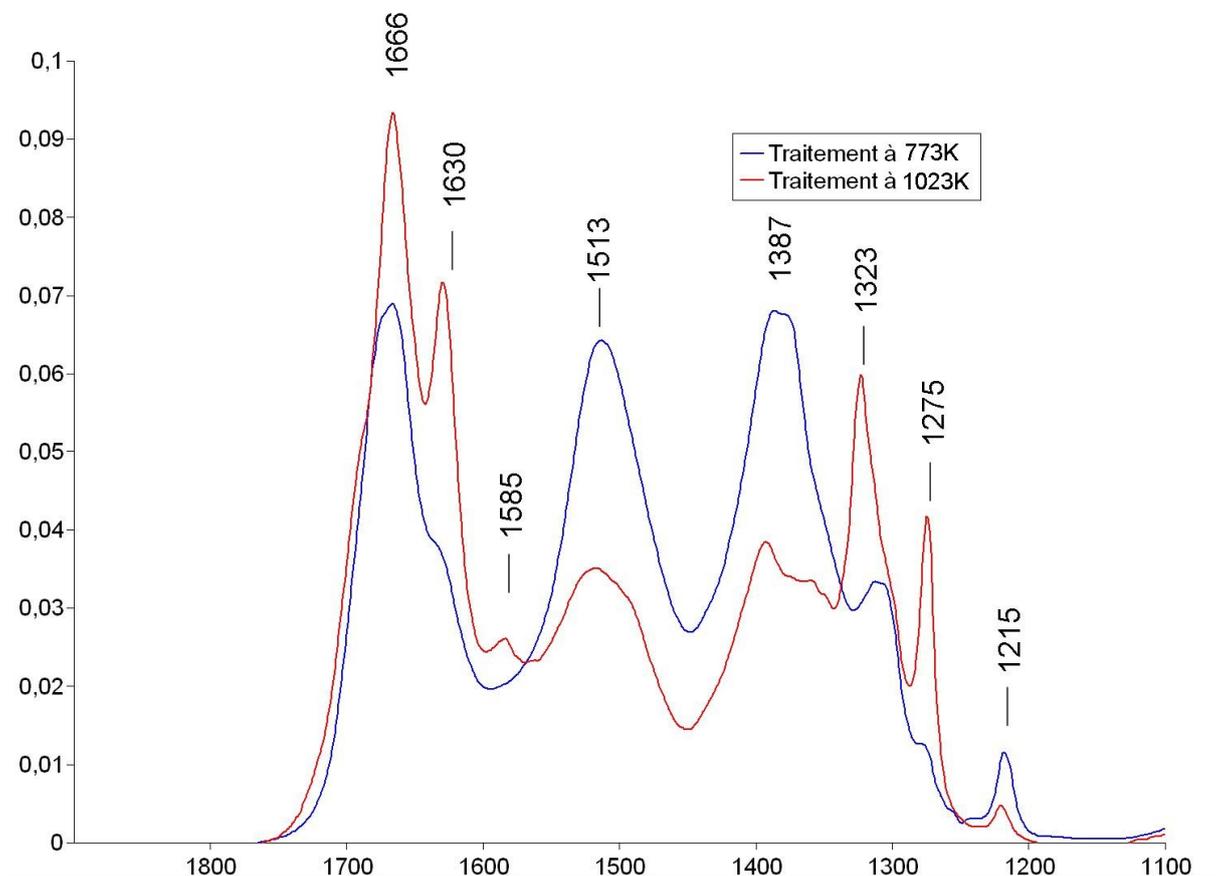


Figure 20 : Spectre infra-rouge de l'oxyde de magnésium prétraité à 500 et 750°C après ajout de $14 \mu\text{mol}$ de CO_2 par gramme de catalyseur

De nouveau, les zones de vibration des carbonates sont quasiment les mêmes que dans les études précédentes (présentées dans le tableau 3), à savoir :

- Deux bandes vers 1380 et 1520 cm^{-1} , des carbonates tridentes sur la surface (110).
- Deux bandes à 1320 et 1630 cm^{-1} , carbonates tridentes sur les marches des plans (100) et à 1215 et 1666 cm^{-1} , carbonates bidentes sur les mêmes plans, adsorbés sur les coins, crans et bilacunes.

La comparaison entre les deux températures de prétraitement peut désormais être faite de manière plus aisée, car la méthode utilisée est strictement quantitative, pour des carbonates de même type (pour comparer des carbonates ayant des fréquences différentes, il faudra connaître le coefficient d'extinction de chacun). Sur ces graphiques, l'influence des conditions de prétraitement sur la nature des espèces carbonates formées apparaît nettement. En particulier, pour une quantité de CO₂ introduite équivalente, les échantillons prétraités à des températures différentes forment des carbonates différents. L'échantillon prétraité à 773 K adsorbe le CO₂ en formant majoritairement des carbonates tridentes sur le plan (110), qui absorbent le rayonnement infra-rouge à 1387 et 1513 cm⁻¹. Celui prétraité à 1023 K présente, après adsorption de la même quantité de CO₂, une absorbance relative à la formation de carbonates sur des sites de la surface (100).

Il s'agit d'une nouvelle validation de la formation des plans (110) sur l'échantillon d'oxyde de magnésium prétraité à 773 K, qui disparaissent à de plus hautes températures de prétraitement.

Cette méthode, par introduction progressive de CO₂ (alors qu'en DRIFTS, il était procédé à l'élimination du CO₂ ajouté en excès grâce à un traitement en température) permet également de quantifier les adsorbats. Lorsque de fortes quantités de CO₂ sont ajoutées (56 μmol.g⁻¹), comme en figure 21, l'absorbance sur les plans (110) évolue peu, et la majeure partie du CO₂ est adsorbée sur les plans (100). Les plans (110) présents sur MgO après prétraitement à 773 K sont quasiment saturés par une dose de CO₂ inférieure à 14 μmol.g⁻¹.

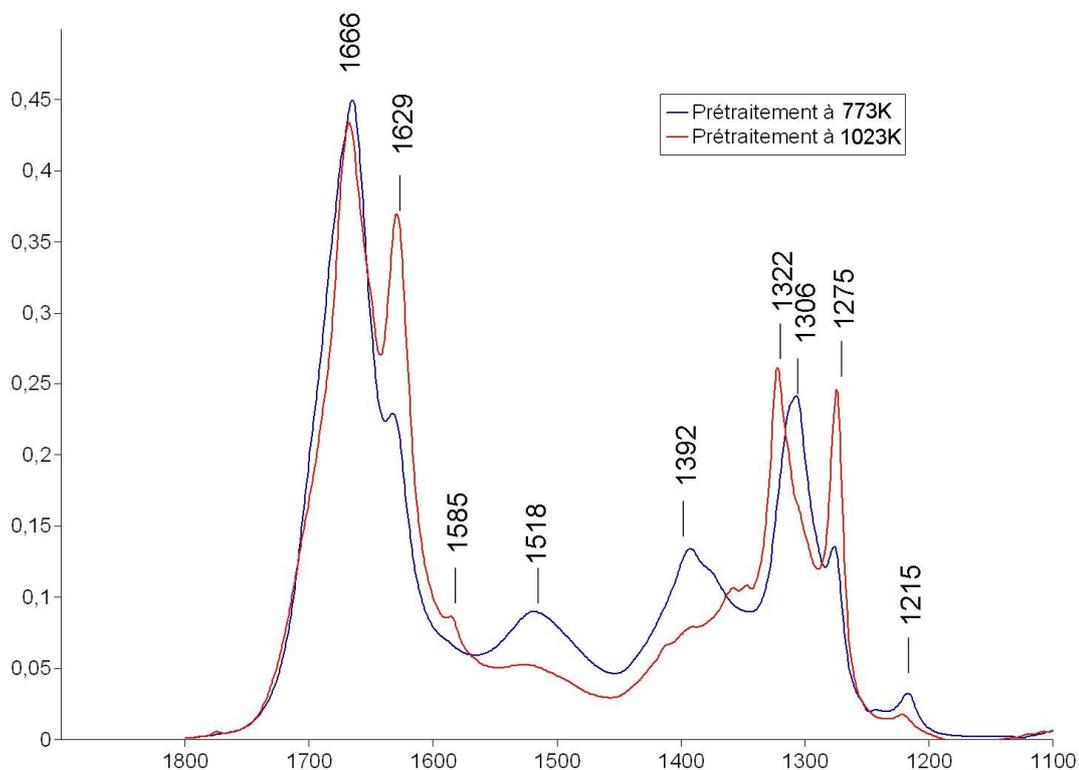


Figure 21 : Spectre infra-rouge de l'oxyde de magnésium prétraité à 500 et 750°C après ajout de 56 μmol de CO₂ par gramme de catalyseur

Plus en détail, sur la figure 21, il est possible de s'apercevoir qu'à fort taux de recouvrement en carbonates, l'adsorption sur les plans (100), forme majoritairement des carbonates bidentes (bande d'absorption à 1666 cm^{-1} pour des carbonates se formant sur les coins, crans et bilacunes) lorsque l'échantillon est prétraité à 773 K et des carbonates bidentes et tridentes (bande d'absorption à 1629 cm^{-1} pour des carbonates se formant sur les marches) lorsque l'échantillon est prétraité à 1023 K.

Cette analyse plus fine permet d'imaginer qu'il existe des défauts sur les plans (110) qui permettent l'adsorption de carbonate sous forme bidente. Ces défauts sont en moins grande quantité après le prétraitement à 1023 K.

Cela signifie que des sites permettant l'adsorption des carbonates sous forme tridente sont libérés entre 773 et 1023 K. L'étude en transmission a permis d'ajouter une dimension de mesure quantitative du nombre de sites pouvant adsorber le CO_2 . Cela permet d'envisager une étude calorimétrique de l'adsorption.

II.4. Étude par calorimétrie

II.4.A. Principe et étude bibliographique

Grâce aux travaux de modélisation, l'énergie d'adsorption du dioxyde de carbone sur les différents sites de l'oxyde de magnésium est connue. De ce fait, en plus de comparer les spectres expérimentaux en infra-rouge et les vibrations attendues pour les carbonates, l'énergie expérimentalement obtenue pour l'adsorption de CO_2 sur l'oxyde de magnésium peut être mise en parallèle avec l'énergie d'adsorption théorique du CO_2 sur différents défauts de MgO. Il s'agit donc d'une nouvelle méthode pour vérifier la disponibilité de différents défauts sur les échantillons de MgO.

Des résultats ont déjà été publiés par Auroux et Gervasini sur des échantillons de MgO obtenus par précipitation et traités à 673 K une nuit sous vide ^[28]. Ils sont présentés en figure 22. D'autres mesures ont été effectuées par Pighini et collaborateurs sur des échantillons de MgO prétraités 6 heures sous vide à 623 K ^[29]. Ces auteurs ont synthétisé MgO avec une méthode similaire à celle utilisée dans cette thèse. Dans les deux études, les premiers points font état d'une énergie d'adsorption de $110\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour Auroux et Gervasini, cette énergie est constante jusqu'à des quantités de CO_2 adsorbées de $0,8\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$, ce qui correspond à une quantité de $160\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. En revanche, pour Pighini, l'énergie d'adsorption décroît progressivement et atteint la valeur de $95\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour une quantité adsorbée de $1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ (soit $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) et $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour une quantité de $2\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ (soit $200\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$).

Les énergies mises en jeu sont très en deçà de celles proposées en modélisation, avec $220\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la marche monoatomique et $268\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le plan (110). Néanmoins, vu la faible température de prétraitement qui a été utilisée, il est imaginable que les sites les plus forts n'aient pas été dégagés de l'emprise du CO_2 . Il est donc important de réaliser une nouvelle étude, pour laquelle la température de prétraitement de MgO sera plus élevée que celle employée dans ces études, pour pouvoir corrélérer les résultats de calorimétrie à ceux précédemment obtenus en catalyse et en infra-rouge.

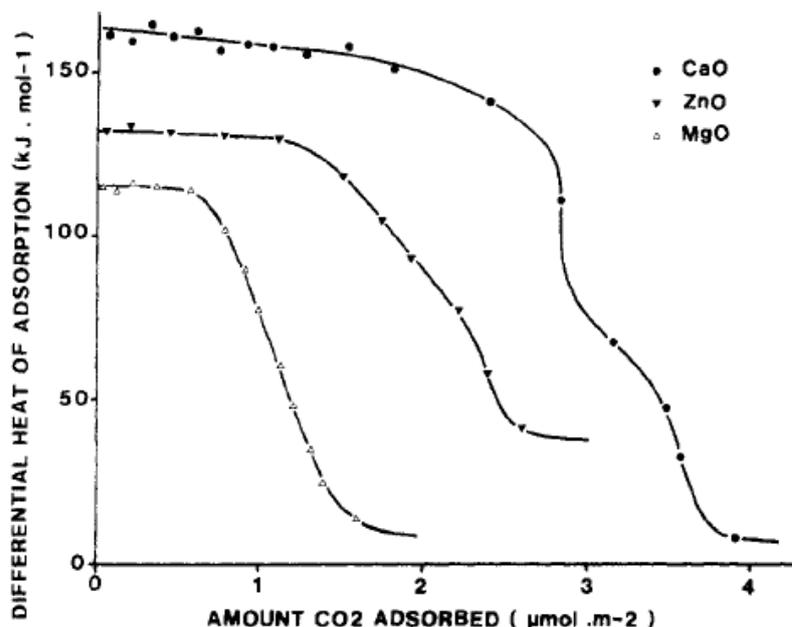


Figure 22 : Energie d'adsorption de CO₂ sur différents oxydes prétraités à 673 K d'après [28]

II.4.B. Résultats

La figure 23 présente les résultats de calorimétrie d'adsorption du CO₂ sur MgO après prétraitement à 773 et 873 K. L'énergie dégagée par l'adsorption des premières molécules de CO₂ est comparativement bien plus importante ici que dans les études précédentes (supérieures à 130 kJ.mol⁻¹ pour l'échantillon prétraité à 773 K, supérieure à 160 kJ.mol⁻¹ pour celui prétraité à 1023 K) mais reste inférieure aux valeurs d'adsorption calculées. Cela peut être lié aux quantités introduites. En effet, les deux premiers points donnent la moyenne de l'énergie dégagée pour l'adsorption de 23,67 μmol de CO₂ par gramme de MgO traité à 773 K et pour l'adsorption de 66 μmol par gramme d'échantillon prétraité à 873 K. Les études infrarouge montrent que l'adsorption sur les plans (110) a lieu pour les toutes premières molécules, pour des quantités inférieures à 14 μmol.g⁻¹.

Ces résultats ne permettent donc pas de conclure sur les différents sites présents en surface. De nouvelles études, avec des quantités inférieures de CO₂ introduites à chaque ajout, devraient permettre d'obtenir une meilleure compréhension de l'interaction entre le CO₂ et les différents plans exposés de MgO.

Les sites les plus forts sont saturés vers 150 μmol.g⁻¹. La calorimétrie mesure ensuite des énergies d'adsorption plus faibles, à l'exception d'une légère augmentation de celles-ci pour l'échantillon prétraité à 773 K, lié à un artefact technique.

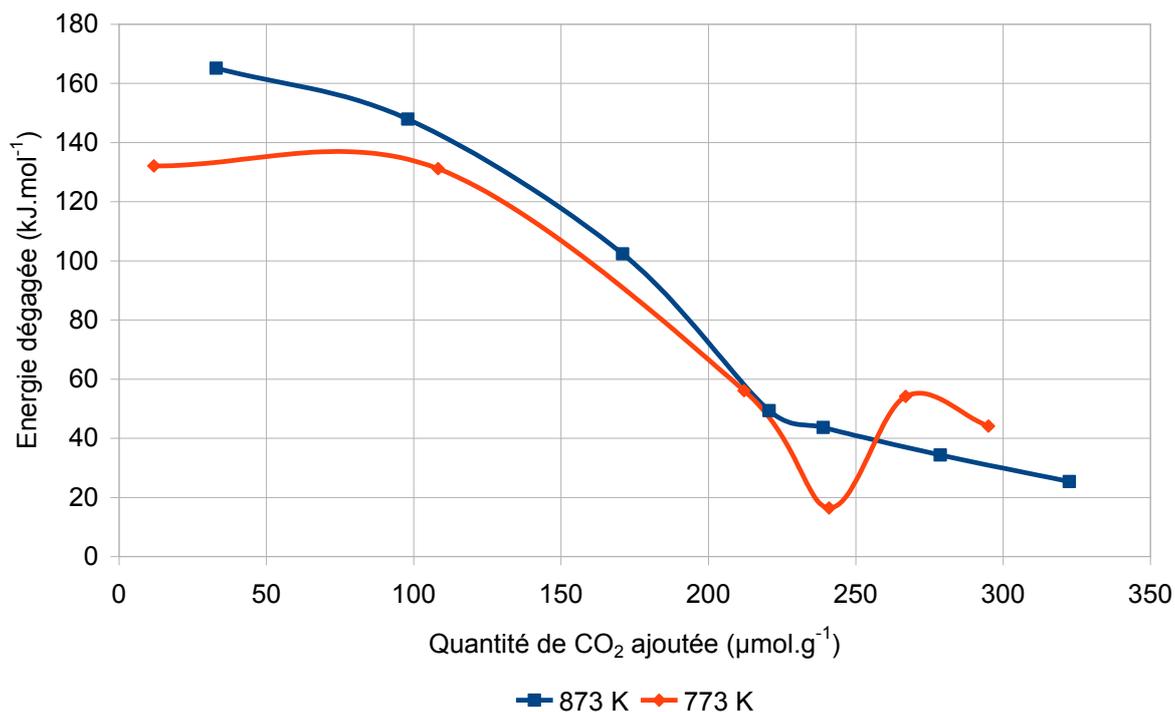


Figure 23 : Etude calorimétrique de l'adsorption de CO₂ à la surface de MgO prétraité à deux températures différentes

II.5. Bilan sur la surface naturelle de l'oxyde de magnésium

La surface naturelle de l'oxyde de magnésium est recouverte par deux types d'adsorbats mais elle est plus complexe qu'une simple addition des propriétés de chacun des adsorbats. En effet, les résultats catalytiques indiquent qu'à 773 K, la conversion de l'hept-1-ène est bien plus importante que tout ce qui avait été constaté auparavant sur surface hydroxylée ou carbonatée. La spectroscopie infra-rouge permet d'attribuer cette forte activité à la présence de nombreux plans (110). Ces plans peuvent se former lorsque l'échantillon est exposé à l'air et donc soumis à la présence d'eau et de CO₂ et être réorganisés en plans (100) lors des traitements à température supérieure à 773 K ce qui permet d'expliquer les données de la catalyse et de l'infra-rouge. La calorimétrie pourra être utile pour vérifier cela.

III. Conclusions

Les résultats exposés dans les chapitres précédents avaient permis d'établir quatre catégories de carbonates à la surface de l'oxyde de magnésium. En bloquant certains sites, ces derniers ont un simple effet de poison de la réactivité en catalyse.

Les hydroxydes à la surface de l'oxyde de magnésium semblent avoir, au contraire, un rôle plus complexe dans la catalyse hétérogène basique. Des études précédentes ont rapporté qu'ils étaient des sites actifs pour la décomposition du MBOH. Dans ce chapitre, nous avons de plus montré qu'ils avaient un rôle plus complexe dans la réaction d'isomérisation des alcènes. En effet, le meilleur des catalyseurs hydroxylés pour cette réaction est un catalyseur comportant une quantité intermédiaire d'hydroxydes en surface, l'excès

ou le défaut en OH étant néfaste pour la réactivité de l'oxyde. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer cela. La stabilisation intermédiaire de plans (110) par la présence d'hydroxyles, est l'hypothèse qui valide le plus de résultats expérimentaux et théoriques. En effet, l'adsorption de CO₂ à la surface suivie par infra-rouge grâce aux résultats exposés au chapitre précédent, permet de mettre en évidence l'existence de ces plans. Ces plans ne sont pas capable, selon notre modélisation, de déprotoner les alcènes (comme cela a été montré au chapitre 2) même s'ils permettent de les adsorber avec des énergies proches de celles qui sont observées pour le coin du plan (100), déprotonant. Il est possible donc qu'un mécanisme d'isomérisation d'alcène soit possible sur ces plans. Une autre possibilité est que ces plans contiennent des défauts (ce qui serait cohérent avec la formation de carbonates bidentes) qui soient à l'origine de la réactivité.

À partir de ces résultats obtenus sur les carbonates et sur les hydroxyles, une étude plus complète du comportement général de l'oxyde de magnésium lors d'un prétraitement classique peut être entreprise. Le catalyseur après prétraitement classique est plus actif qu'après n'importe quel autre prétraitement. Cela pourrait être lié à l'abondance des plans (110) en surface. La figure 24 présente un scénario de l'apparition et la disparition des plans et des sites actifs selon les prétraitements. Elle indique que le meilleur catalyseur basique dans la réaction d'isomérisation de l'hept-1-ène est obtenu après un prétraitement direct à 773 K car cet échantillon contient des plans (110) très fortement actifs comportant des sites libérés par des carbonates ou des hydroxyles.

La différence entre le prétraitement direct (qui donne beaucoup de plans (110)) et le prétraitement après hydroxylation (qui en donne moins) est lié au fait que le prétraitement après hydroxylation n'autorise la formation des plans (110) que pendant 10 minutes, et qu'avec un seul type d'adsorbat (l'hydroxyle) alors que la stabilisation peut se faire sur des durées plus longues et avec deux types d'adsorbats dans le cas du prétraitement direct.

Une autre explication (qui peut être envisagée en complément de la première) est que le CO₂ désorbe des plans (110) à plus basse température que les hydroxyles et permet donc de libérer ces plans tout en leur conservant leur stabilité puisque certains hydroxyles sont toujours présents. En revanche, il est probable que pour une surface uniquement hydroxylée, la libération des ions oxygène de ces plans soit quasi-concomitante de leur disparition puisque les OH stabilisants doivent désorber dans la même gamme de température.

Ce chapitre a donc permis de faire émerger une nouvelle problématique sur l'utilisation de l'oxyde de magnésium prétraité en catalyse : en plus de devoir analyser le rôle direct des adsorbats en surface sur la basicité, il faut prendre en compte les effets indirects que peuvent avoir ses adsorbats via la stabilisation de plans peu stables.

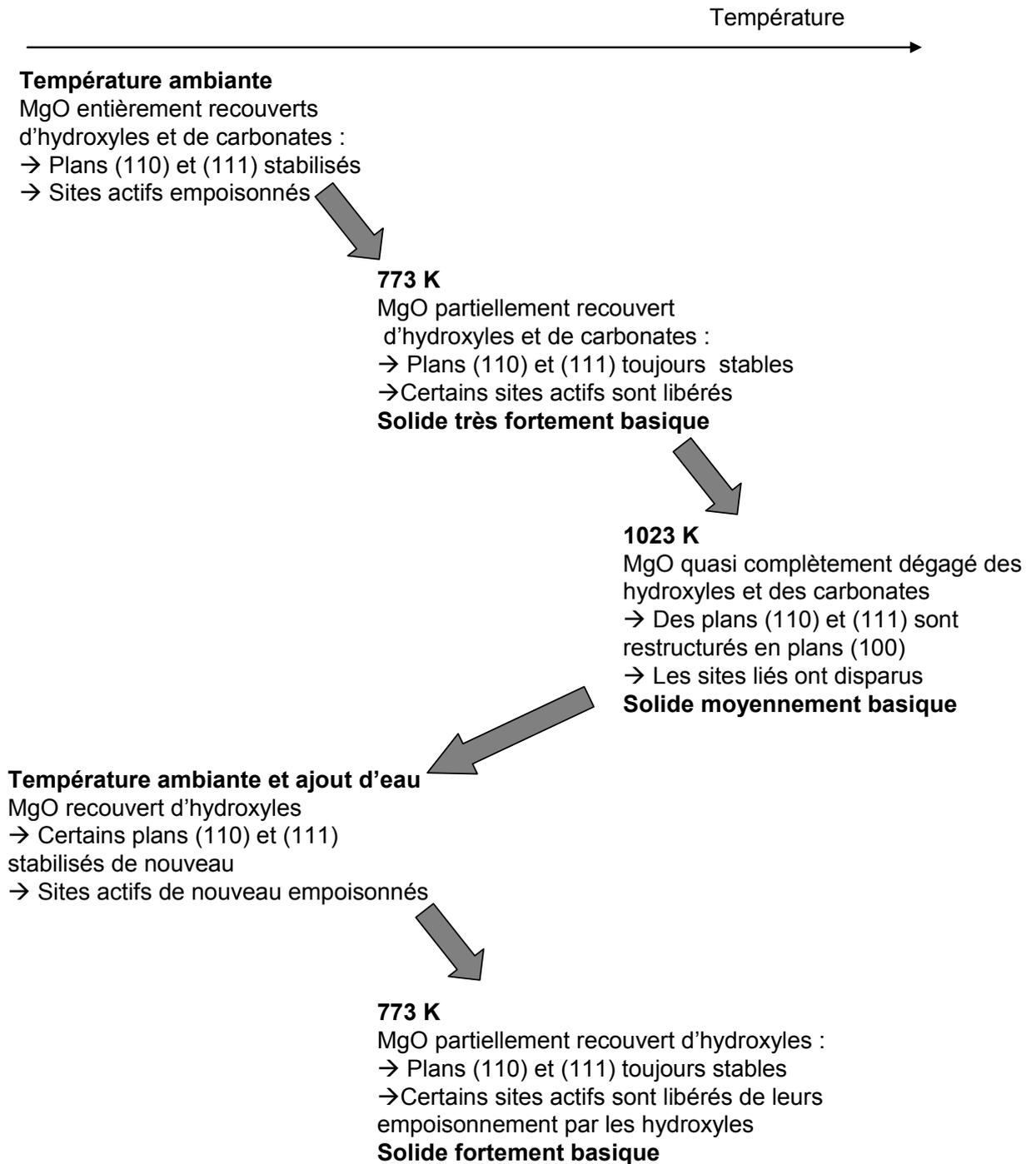


Figure 24: Effet des prétraitements sur la réactivité de l'oxyde de magnésium

Bibliographie :

- (1) Diallo-Garcia, S.; Laurencin, D.; Krafft, J.-M.; Casale, S.; Smith, M. E.; Lauron-Pernot, H.; Costentin, G. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 24317–24327.
- (2) Zieba, A.; Pacula, A.; Drelinkiewicz, A. *Energy & Fuels* **2009**, *24*, 634–645.
- (3) Cordeiro, C.; Arizaga, G.; Ramos, L.; Wypych, F. *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 2140–2143.
- (4) Bailly, M.-L.; Chizallet, C.; Costentin, G.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H.; Che, M. *Journal of Catalysis* **2005**, *235*, 413–422.
- (5) Chizallet, C.; Petitjean, H.; Costentin, G.; Lauron-Pernot, H.; Maquet, J.; Bonhomme, C.; Che, M. *Journal of Catalysis* **2009**, *268*, 175–179.
- (6) Petitjean, H. De MgO à CaO: modélisation expérimentale et théorique des sites basiques de surface, Université Pierre et Marie Curie, 2009, p. 241.
- (7) Lemberton, J. L.; Perot, G.; Guisnet, M. *Journal of Catalysis* **1984**, *89*, 69–78.
- (8) Tanabe, K.; Misomo, M.; Ono, Y.; Hattori, H. *New Solid Acids and Bases - Their Catalytic Properties*; Tanabe, K.; Misomo, M.; Ono, Y.; Hattori, H., Eds.; Elsevier, 1989; Vol. 51, p. 39.
- (9) Hattori, H. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222*, 247–259.
- (10) Puriwat, J.; Chaitree, W.; Suriye, K.; Dokjampa, S.; Prasertthdam, P.; Panpranot, J. *Catalysis Communications* **2010**, *12*, 80–85.
- (11) Hollingbery, L. A.; Hull, T. R. *Thermochimica Acta* **2010**, *509*, 1–11.
- (12) Chizallet, C.; Costentin, G.; Che, M.; Delbecq, F.; Sautet, P. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6442–6452.
- (13) Chizallet, C. Nature et réactivité des sites basiques de l'oxyde de magnésium: rôle des hydroxyles. Approche mixte expérimentale et théorique, Université Pierre et Marie Curie, 2006, p. 282.
- (14) Bailly, M.-L.; Costentin, G.; Lauron-Pernot, H.; Krafft, J. M.; Che, M. *The journal of physical chemistry. B* **2005**, *109*, 2404–13.
- (15) Chizallet, C.; Costentin, G.; Lauron-Pernot, H.; Krafft, J.-M.; Che, M.; Delbecq, F.; Sautet, P. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 19710–19717.
- (16) Chizallet, C.; Costentin, G.; Lauron-Pernot, H.; Che, M.; Bonhomme, C.; Maquet, J.; Delbecq, F.; Sautet, P. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 18279–18287.

- (17) Chizallet, C.; Costentin, G.; Che, M.; Delbecq, F.; Sautet, P. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15878–15886.
- (18) Knözinger, E.; Jacob, K.-H.; Singh, S.; Hofmann, P. *Surface Science* **1993**, *290*, 388–402.
- (19) Hoq, M. F.; Nieves, I.; Klabunde, K. J. *Journal of Catalysis* **1990**, *123*, 349–363.
- (20) Hattori, H.; Satoh, A. *Journal of Catalysis* **1976**, *45*, 32–40.
- (21) Kawakami, H.; Yoshida, S. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **1984**, *80*, 921.
- (22) Petitjean, M. *Journal of Computational Chemistry* **1994**, *15*, 507–523.
- (23) Mejias, J. A.; Berry, A. J.; Refson, K.; Fraser, D. G. *Chemical Physics Letters* **1999**, *314*, 558–563.
- (24) Carrasco, E.; Brown, M. A.; Sterrer, M.; Freund, H.-J.; Kwapien, K.; Sierka, M.; Sauer, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 18207–18214.
- (25) KUBELKA, P. *Journal of the Optical Society of America* **1948**, *38*, 448.
- (26) Cornu, D.; Guesmi, H.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 6645–6654.
- (27) Kwon, H.; Park, D. G. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2009**, *30*, 2567–2573.
- (28) Auroux, A.; Gervasini, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 6371–6379.
- (29) Pighini, C.; Belin, T.; Mijoin, J.; Magnoux, P.; Costentin, G.; Lauron-Pernot, H. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 6952–6962.

Chapitre 4 : Surfaces de basicité modérée : Synthèses, caractérisations et réactivités

Dans le chapitre 2 de cette thèse, il a été montré que la présence de carbonates à la surface de l'oxyde de magnésium empoisonnait les sites actifs. Par ailleurs, les hydroxyles ne sont pas les sites actifs dans l'isomérisation de l'hept-1-ène. En effet, dans ce dernier cas, ils n'ont qu'un effet de stabilisation des plans contenant des sites actifs. Ces deux adsorbats, regroupés dans la même catégorie des bases faibles, sont donc de moins bons catalyseurs basiques que les anions oxygène auxquels ils sont comparés. L'exception à cette tendance est le cas des hydroxyles pour la décomposition du MBOH.

Néanmoins, les carbonates et les hydroxyles sont, d'après l'étude bibliographique présentée dans le premier chapitre, des espèces capables de catalyser de manière basique la réaction de transestérification. Il est donc important d'élargir notre étude afin de savoir si les résultats obtenus sur les hydroxyles et carbonates en tant qu'adsorbats sur l'oxyde de magnésium peuvent être étendus à des matériaux massiques comportant différentes bases faibles. Il est également nécessaire d'ajouter aux réactions modèles de basicité une réaction modèle de transestérification.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons donc à différents matériaux comportant un anion réputé comme étant une base faible en solution. Cet anion sera associé à un cation métallique pour former un solide ionique dont la basicité sera évaluée dans les deux réactions modèles évoquées dans les chapitres précédents et dans une réaction modèle de transestérification.

I. Choix des solides basiques :

I.1. Choix du cation métallique

Afin de réaliser des comparaisons entre les bases faibles, il faut s'assurer que leurs propriétés basiques s'expriment dans les mêmes conditions. Pour cela, le nombre de cations métalliques qui seront associés à ces bases a été limité à deux.

- *Le cation magnésium* : Du fait de sa faible électronégativité (l'électronégativité du magnésium est de 1,31 dans l'échelle de Pauling) et de sa structure électronique ($[\text{Ne}](3s)^2$), l'atome de magnésium peut aisément perdre ses deux électrons de valence. Il pourra donc former des solides ioniques stables avec des anions inorganiques ou organiques ayant un caractère basique de force variable. Le choix de ce cation permettra de plus de réaliser des comparaisons avec l'étude précédente sur l'oxyde de magnésium.
- *Le cation zinc* : Bien qu'appartenant à une autre famille de la classification périodique et ayant une électronégativité légèrement supérieure (1,65), le zinc possède une même aptitude que le magnésium à former des cations divalents. Lié à des bases faibles, son rôle

dans la catalyse de la transestérification a été démontré ^[1,2]. Ce cation est déjà employé de manière industrielle dans des processus de production de biodiesel sous forme d'aluminat de zinc ^[3] et son rôle sous forme d'oxyde de zinc a été breveté en catalyse basique ^[4].

1.2. Utilisation des bases faibles en catalyse basique

1.2.A. Démarche

Pour essayer de dégager quelques principes fondamentaux qui permettent de choisir des catalyseurs, une étude bibliographique non exhaustive des travaux de catalyse menés avec des solides contenant des bases faibles et, principalement, des cations magnésium ou zinc, a été menée. Dans cette revue, les exemples sont en général des exemples de transestérification.

1.2.B. Utilisation des ions carbonates et phosphates

Les différentes formes du carbonate de potassium ont des propriétés intéressantes pour la catalyse basique de la réaction de transestérification d'esters extraits de l'huile de tournesol, comme l'a démontré une équipe espagnole de l'université de Pampelune ^[5]. Ils peuvent être utilisés également dans la réaction de double transestérification du carbonate de diméthyle avec le glycérol et permettent d'obtenir de très bons résultats ^[6]. Cependant, les catalyseurs à base de carbonates sont solubles dans le mélange réactionnel. Par conséquent, une partie de la réactivité peut être liée à une catalyse homogène.

Les solides contenant des ions phosphates PO_4^{3-} ont eux, des propriétés amphotères en surface : suivant la technique de synthèse, ils peuvent adsorber des quantités variables d'amine ou de phénol, et réagir vis-à-vis de l'hexan-2-ol en produisant de l'hex-1-ène (produit sur des sites acides) ou de l'hexan-2-one (produit sur des sites basiques) ^[7]. L'imprégnation de ces matériaux par du carbonate permet d'augmenter leurs propriétés basiques ^[8]. Ces solides peuvent être utilisés dans la réaction de transestérification des triglycérides ^[9]. Ils sont également actifs pour la catalyse basique de la réaction de Knoevenagel ^[10]. Dans le dernier cas, l'activité catalytique n'est pas reliée à la force en déprotonation du phénol mais elle l'est avec la réactivité dans la déshydrogénation de l'hexan-2-ol.

1.2.C. Utilisation des hydroxydes

Comme cela a été présenté au chapitre 1, les hydrotalcites réhydratées, qui présentent beaucoup d'ions hydroxydes en surface, sont des catalyseurs efficaces pour la réaction de transestérification des esters gras. Cependant, l'ion hydroxyle en solution peut réagir en réalisant l'hydrolyse des esters. Il faudra donc prendre garde à utiliser des matériaux ne pouvant passer en phase liquide. L'hydroxyde de baryum, catalyseur basique bien connu ^[11], possède une bonne activité à la fois dans la production de biodiesel ^[12] et dans la catalyse de réactions modèles de transestérification ^[13]. Enfin, l'hydroxycarbonate de magnésium, associant la base mentionnée dans ce paragraphe et le carbonate mentionné auparavant est actif dans la catalyse en phase liquide entre le

diméthyl carbonate et le phénol ^[14], même si la température de réaction utilisée par les auteurs fait craindre que le matériau se soit décomposé lors de la réaction. Par ailleurs, des résines échangeuses d'anions peuvent catalyser la réaction de transestérification des esters gras grâce à la présence d'hydroxyles liés aux ions ammonium de la structure de la résine ^[15,16].

I.2.D. Utilisation des oxalates et acétates

Les acétates catalysent les réactions de transestérification en phase gaz, sous forme d'acétate de baryum et de calcium ^[17]. Des carboxylates avec des chaînes plus longues, tels des stéarates semblent catalyser des réactions de transestérification d'esters en phase liquide possédant également des chaînes longues ^[18]. Des fonctions carboxylates, par exemple greffées sur des chaînes polymères et liées à des cations d'étain, ont également un intérêt dans la catalyse de la réaction de transestérification ^[19]. Possédant deux fonctions carboxylates, l'oxalate devrait pouvoir également catalyser de manière basique des réactions, même si la littérature ne paraît pas citer d'exemples pour ce cas.

I.2.E. Utilisation des silicates

Les silicates de magnésium ont déjà fait preuve de leur utilité dans des réactions de transestérification, par exemple dans des réactions d'ouverture de lactone ^[20]. Le silicate de zinc permet, lui, de déprotoner l'alcool ^[21] de manière efficace. Ce résultat permet de prédire que le zinc, associé au silicate, devrait également être capable de catalyser la transestérification. De surcroît, la silice est utilisée pour supporter des particules d'oxyde, par exemple l'oxyde de calcium, qui peuvent réaliser des réactions de transestérification. Or le support a un rôle clé pour induire la catalyse, par exemple en empêchant la lixiviation de l'oxyde de calcium ^[22] qui est le principal frein à l'utilisation industrielle de CaO pour la synthèse de biodiesel.

1.3. Choix des bases faibles et classement du caractère basique

À partir de cette étude bibliographique, nous avons choisi de retenir comme base :

- Le carbonate (CO_3^{2-}) et l'hydrogencarbonate (HCO_3^-)
- Le phosphate (PO_4^{3-})
- Le silicate (SiO_4^{4-})
- L'oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)
- L'acétate (CH_3CO_2^-)
- L'hydroxyle (HO^-)

Ces entités moléculaires pourront être les seuls anions dans le solide (cas le plus fréquent) ou combinées entre elles dans un même solide (cas des hydroxycarbonates).

1.3.A. Valeurs de pKa et d'affinité protonique

Deux échelles de basicité existent pour caractériser les bases, l'une détermine leurs forces en solution aqueuse, le pKa, l'autre mesure la basicité en phase gaz : l'affinité protonique. Le tableau 1 présente, pour les bases retenues, la force basique selon chacune de ces deux échelles, lorsque cette donnée a pu être trouvée dans la littérature.

Couple	pKa	Affinité protonique pour la base ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
$\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	4,19 ^[25]		
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	4,76 ^[25]	1458 ^[26]	
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	7,21 ^[25]		
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	10,33 ^[25]	2261 ^[27]	
$\text{HSiO}_4^-/\text{SiO}_4^{4-}$	12 ^[25]		
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	12,32 ^[25]		
$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$	13,995 ^[25]	1590 ^[28] , 1635 ^[26]	
$\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$		2576 ^[28] , 2318 ^[27]	

Tableau 1 : pKa en solution aqueuse et affinités protoniques des différentes bases étudiées à 298K.

1.3.B. Lien entre le pKa et la réactivité catalytique

Ces ions ont été choisis car ils sont considérés comme des bases faibles en solution aqueuse. Le pKa des couples qu'ils forment avec leurs acides associés en solution aqueuse est donc inférieur ou

égal à 14. Cette mesure permet également de réaliser un premier classement de la force des bases utilisées, qui peut permettre de rationaliser les réactivités des différents solides en catalyse.

En effet, l'équipe du professeur Root a montré l'existence d'une corrélation entre la valeur de pKa d'une base faible d'une part et la capacité de cette base faible associée à des cations potassium à catalyser de manière hétérogène une réaction de production du biodiesel d'autre part ^[29]. Selon les auteurs, le pKa de la base doit dépasser la valeur de 10 pour qu'il y ait catalyse de la réaction de transestérification par le solide. De surcroît, plus le pKa est élevé, plus la catalyse est efficace. Ce résultat permet, selon eux, d'exclure les hydrogénocarbonates, les pyrophosphates et les hydrogénophosphates des catalyseurs possibles de transestérification. Confirmant cette indication, une étude récente a montré que l'ajout de CO₂ à une solution d'hydroxyde alcalin neutralise la capacité de cette dernière à catalyser la réaction de transestérification de triglycéride. En effet, cet ajout transforme les hydroxyles actifs en hydrogénocarbonates inactifs ^[30]. En revanche, en 2010, l'équipe japonaise de Shinada et collaborateurs a, au contraire, montré que K₂HPO₄ était un catalyseur efficace de transestérification avec le méthanol ^[31]. Les auteurs ne précisent pas si la catalyse reste hétérogène ou si le catalyseur est soluble dans le milieu.

La valeur du pKa est définie en solution aqueuse, dans laquelle l'acide et la base sont stabilisés par les interactions électrostatiques avec les molécules d'eau. Pour s'affranchir des effets de solvation, une deuxième échelle de basicité a été développée, qui considère des espèces en phase gazeuse. Il s'agit de l'affinité protonique, qui est souvent désignée comme étant l'échelle absolue de basicité.

1.3.C. Etude de l'affinité protonique

L'affinité protonique est la valeur absolue de l'énergie dégagée par la réaction acido basique : $A^- + H^+ = AH$ réalisée en phase gaz ^[32]. Cette valeur peut être obtenue par calorimétrie ^[33], par des mesures cinétiques ^[34] ou, le plus souvent, par des études de modélisation.

Deux éléments sont à noter sur cette mesure :

- Contrairement à son équivalent électrochimique, l'affinité protonique n'est pas mesurée à 0 K mais à 298 K.
- L'affinité protonique est une valeur d'énergie de réaction et non d'énergie libre de réaction. Les paramètres entropiques sont donc négligés.

La littérature présente malheureusement peu de valeurs d'affinités protoniques pour les espèces chargées deux fois négativement ou plus. Dans celles qui sont présentées dans le tableau 1, il apparaît tout d'abord que les bases divalentes (oxyde, carbonate) ont des basicités bien supérieures aux bases monovalentes, sans qu'il soit possible de prévoir les valeurs pour les bases tri et tétravalentes. De surcroît, le carbonate, base faible en solution aqueuse, a une affinité pour le proton quasiment équivalente à celle de l'oxyde et supérieure à celle de l'ion hydroxyle. Les deux échelles de basicité ne permettent donc pas le même classement.

L'affinité protonique est une valeur caractérisant une interaction entre deux espèces gazeuses. Dans notre étude, ces interactions se font avec un solide : les propriétés basiques sont donc perturbées par l'introduction des ions magnésium ou zinc et, de manière générale, par l'ensemble de l'environnement de l'entité basique dans le solide.

I.3.D. Bilan

Les deux échelles donnent chacune une valeur permettant d'apprécier la basicité d'ions dans des situations particulières (en phase aqueuse et en phase gaz). Les conditions en catalyse sont particulières par rapport à ces deux situations car la base appartient à un solide et son interaction avec les acides sera complètement perturbée de ce fait. De ce fait, il n'est pas évident que l'une ou l'autre échelle permette de rendre compte de la basicité des matériaux. Les réactions modèles de basicité, présentées au chapitre 2, seront donc très utiles pour avoir une idée des caractéristiques basiques de la surface.

II. Synthèses et caractérisations des matériaux à base de magnésium

II.1. Enjeux

Les matériaux comportant un cation magnésium et une base faible sont synthétisés grâce à des méthodes permettant d'obtenir des surfaces spécifiques comparables tant que cela a été possible : en effet, la puissance catalytique d'un matériau est très dépendante de ce paramètre.

L'autre critère de choix pour la synthèse de ces matériaux est de garantir l'absence d'impuretés ne pouvant pas être éliminées par calcination. Par exemple, de nombreuses synthèses utilisent des étapes de précipitation à l'aide d'hydroxyde de sodium. Le sodium, même s'il n'est pas destiné à être intégré dans le produit final, peut y être incorporé sous forme de traces. La calcination ne devrait pas permettre de retirer ce sodium, et, au final, il sera difficile de distinguer les propriétés de catalyse intrinsèques au matériau de celles induites par la présence de cette impureté. En revanche, avec des synthèses faisant intervenir l'ammoniac comme base, les contre-ions peuvent être plus aisément retirés par calcination.

Les paragraphes suivants présentent les synthèses retenues, ainsi que les principales caractéristiques des matériaux obtenus. Les détails sur les protocoles de synthèse et sur les caractérisations seront regroupés dans l'annexe 2. Les surfaces spécifiques des matériaux sont indiquées dans le tableau 2.

II.2. Carbonate de magnésium

Les composés cristallins comportant à la fois le cation magnésium et l'anion carbonate sont nombreux, ils apparaissent souvent sous formes hydratées ou hydroxylées : on peut citer la magnésite (MgCO_3), la barringtonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) la nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), la lansfordite ($\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), l'hydromagnésite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), la dypingite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

^[35], etc. A cela, il faut ajouter tous les solides amorphes constitués de ces mêmes espèces assemblées en proportions variées.

Deux solides ont été retenus : un carbonate (la magnésite $MgCO_3$) et un hydroxycarbonate (l'hydromagnésite $(Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O)$).

De nombreuses synthèses de ces hydromagnésites sont décrites dans la littérature ^[14,36-38]. Néanmoins, celle que nous avons retenue^[38] par précipitation entre le nitrate de magnésium et le carbonate d'ammonium ne nous a pas permis d'obtenir de l'hydromagnésite, mais un matériau contenant de la nesquehonite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) que nous nommerons l'*hydroxycarbsyn*. De ce fait, nous avons utilisé une hydromagnésite commerciale. La magnésite est issue de la calcination de ce solide commercial à 623 K, température fixée d'après des mesures réalisées en analyse thermogravimétriques et thermo-différentielles.

Principales caractéristiques :

- Les solides synthétisés et commerciaux ont des surfaces spécifiques comprises entre 15 et $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (cf tableau 2) suffisantes pour pouvoir entreprendre des études de catalyse.
- La diffraction des rayons X (figure 1) démontre que l'*hydroxycarbsyn* comporte des parties de nesquehonite bien cristallisées mais que sa structure est plus complexe avec d'autres structures cristallisées avec des pics plus larges qui n'ont pas été identifiés. Pour l'hydromagnésite commerciale, les pics de diffractions sont conformes aux fichiers du centre international des données de diffraction (ICDD International Centre for Diffraction Data)

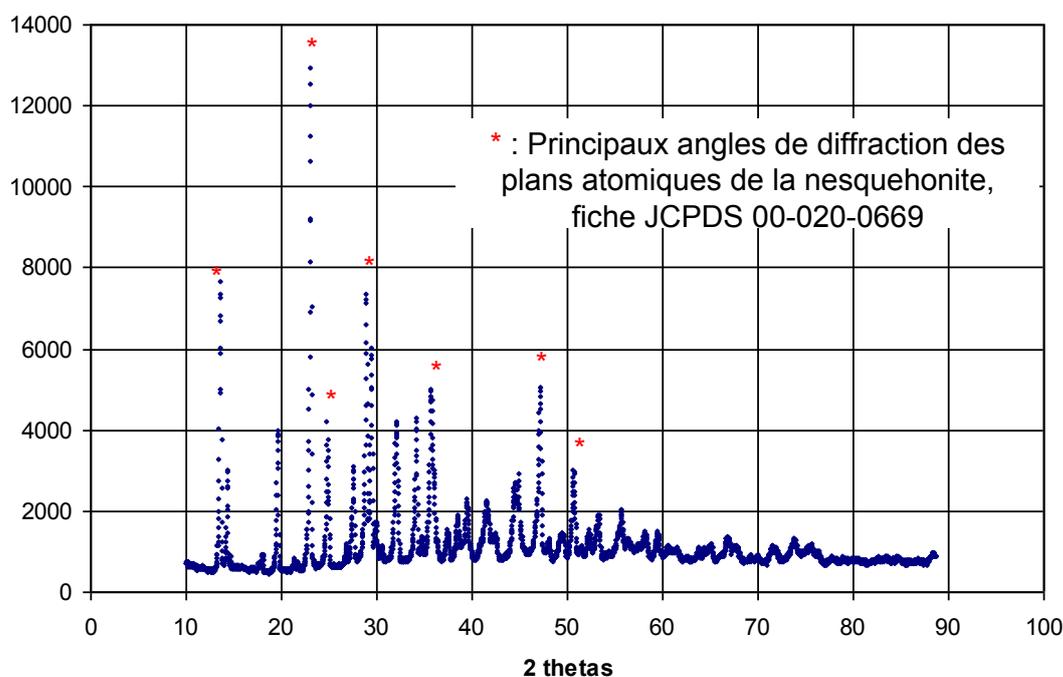


Figure 1 : Diffractogramme de l'*hydroxycarbsyn*

- L'étude infra-rouge permet de distinguer les espèces présentes dans les solides. Pour les solides ne disposant pas de structure cristalline diffractant les rayons X, il s'agit d'un moyen de savoir si l'on a bien obtenu le solide désiré. La figure 2 permet de s'apercevoir de la transformation de l'hydromagnésite en magnésite lors de la calcination avec les spectres infra-rouge des espèces avant et après calcination. La bande fine à 3650 cm^{-1} , caractéristique des hydroxyles dans la magnésite, disparaît, ainsi que l'éclatement des deux bandes liées aux carbonates.

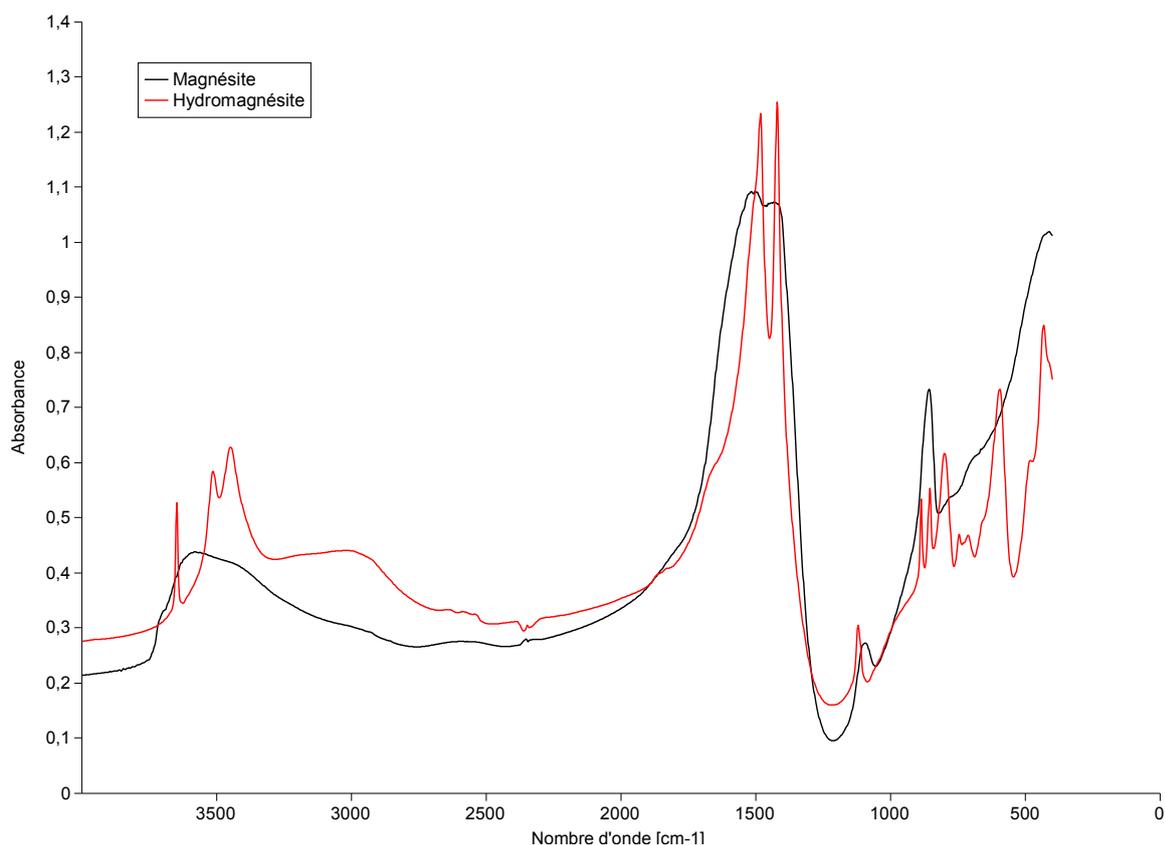


Figure 2 : Spectre infra-rouge de la magnésite et de l'hydromagnésite.

- L'hydromagnésite et l'hydroxycarbsyn sont des solides très peu stables. L'hydromagnésite se décompose dès 333 K . L'hydroxycarbsyn subit des transformations après sa synthèse même lorsqu'il est laissé à température ambiante. En effet, les raies caractéristiques de sa structure dans le diffractogramme évoluent au cours du temps. Au bout de 3 semaines, le diffractogramme présente des pics qu'il n'a pas été possible d'attribuer. Les études en catalyse ont donc été effectuées sur des solides fraîchement synthétisés.

II.3. Phosphate de magnésium

Différents protocoles de synthèse de phosphate de magnésium ($\text{Mg}_3(\text{PO}_3)_2$) ont été recensés dans la littérature ^[7,39,40]. Nous avons retenu celui de l'équipe de Hiroaki et collaborateurs ^[39], car les sels employés étaient à base de nitrate, qui sera éliminé par traitement thermique, contrairement aux synthèses proposées par l'équipe d'Aramendia ^[7,40], qui faisaient intervenir du chlore ou du sodium. De

surcroît, la surface spécifique indiquée ($97,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est très nettement supérieure à celles obtenues dans les autres protocoles (entre 7 et $34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La synthèse se fait par précipitation à l'ammoniac d'un mélange de nitrate de magnésium et d'acide phosphorique.

Principales caractéristiques :

- Le solide obtenu est amorphe d'après les caractérisations DRX, ce qui était attendu
- Il a une surface spécifique de $109,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- Son identification a été réalisée à partir de son spectre infra-rouge, conforme à celui proposé dans la littérature^[41].

II.4. Silicate de magnésium

Pour le silicate de magnésium, nous nous sommes intéressés à des échantillons commerciaux fournis gracieusement par la société « Dallas Group of America, inc. » et dont les propriétés catalytiques étaient connues dans la catalyse phase gaz de la transestérification^[20]. Ces produits, le Magnesol Catasorb et le Magnesol Polysorb contenant des impuretés (chlore <0,5% en masse et sodium <2% pour le premier, sulfate <1,5% en masse pour le second), nous avons choisi de réaliser une synthèse complémentaire afin d'avoir un silicate de magnésium avec moins d'impuretés.

De nouveau, de nombreuses synthèses de silicates de magnésium avec de grandes surfaces spécifiques ont été recensées^[42-46]. La synthèse choisie utilise une voie sol-gel^[45] qui donne des surfaces spécifiques proches de celles obtenues pour le solide commercial (environ $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et dont les sous produits (chaîne éthoxy et ion nitrate) sont calcinés pendant la synthèse lors du traitement thermique à 973 K. Plusieurs synthèses de ce matériau ont été effectuées, en faisant varier le rapport de la quantité de magnésium sur la quantité totale de magnésium et de silicium. Le solide sera nommé « silisyn » suivi d'un nombre indiquant le pourcentage théorique de magnésium dans la synthèse par rapport au total magnésium + silicium. Ce rapport sera noté γ .

Principales caractéristiques :

- D'après les diffractogrammes, tous les silicates de magnésium sont amorphes
- Ils possèdent une grande surface spécifique, de l'ordre de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- L'analyse élémentaire du produit silisyn-10, avec donc un rapport γ théorique de 10%, permet de confirmer que les proportions de synthèse sont respectées dans le produit final. En effet, le silisyn-10 présente un rapport γ de 9,3 % (le magnésium représente au final 3,56 % de la masse de l'échantillon et le silicium 40,1%).
- Pour le Magnesol (Catasorb et Polysorb), ce rapport γ est égal à 25 % (le magnésium représente 9 % de la masse du solide, le silicium 31 %). Les propriétés du Magnesol devraient se trouver entre celles du silisyn-20 et du silisyn-30.

II.5. Acétate de magnésium

L'acétate de magnésium est un matériau très soluble dans l'eau, il est donc très difficile à synthétiser par des voies classiques. Du reste, très peu de synthèses sont proposées dans la littérature. Le matériau retenu est donc un acétate de magnésium commercialisé par l'entreprise Merck.

Principales caractéristiques :

- Le solide est cristallisé et ses pics de diffraction en rayon X sont semblables à ceux attendus pour ce type de matériau. En infra-rouge également, le spectre est comparable à celui attendu pour ce genre de matériau
- Ce solide possède une très petite surface spécifique : $3,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

II.6. Oxalate de magnésium

Deux méthodes de synthèse de l'oxalate par précipitation ont été répertoriées ^[47,48]. La synthèse à partir de l'acétate a été préférée, car la surface spécifique était précisée par les auteurs. La précipitation mène à un oxalate dihydraté $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les molécules d'eau de réseau sont retirées par une calcination à 623 K pendant 2 heures.

Principales caractéristiques :

- La diffraction des rayons X montre que l'oxalate dihydraté est cristallisé et que le retrait de l'eau de réseau conduit à un matériau amorphe.
- $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a une petite surface spécifique ($7,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), la calcination de ce dernier augmente considérablement cette caractéristique ($121 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
- Le spectre infra-rouge de MgC_2O_4 est comparable à ce qui est indiqué dans la littérature.

II.7. Hydroxyde et oxyde de magnésium

Ces deux matériaux sont synthétisés selon le protocole publié par Bailly et collaborateurs ^[49] qui consiste en la précipitation d'une solution aqueuse de nitrate de magnésium par de l'ammoniac, suivie par des rinçages et un séchage. L'oxyde s'obtient par calcination sous vide à 1273 K.

Principales caractéristiques :

- La diffraction des rayons X montre que l'hydroxyde et l'oxyde sont bien cristallisés.
- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a une surface spécifique de $33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, la calcination de ce dernier augmente, comme pour l'oxalate, considérablement cette caractéristique ($150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
- Le spectre infra-rouge de MgO non prétraité est donné au début du chapitre 2. De nombreuses caractéristiques de ce matériau sont d'ailleurs présentées dans les chapitres 2 et 3. Rappelons ici que l'oxyde est naturellement recouvert d'hydroxyles et de carbonates qui sont retirés par des prétraitements. Ces hydroxyles et ces carbonates recouvrent des sites ions oxygène très fortement basiques, mais peuvent également stabiliser des plans (110) et (111) qui sont plus réactifs que les plans (100).

II.8. Récapitulatif

Le tableau 2 récapitule l'ensemble des synthèses effectuées, en précisant les surfaces spécifiques, les résultats obtenus en DRX et une température de stabilité (qui sera la température maximale utilisée dans les prétraitements). Cette température est estimée à partir d'analyses thermogravimétriques ou d'après les températures utilisées lors des synthèses.

Type de base	Formule	Type de synthèse	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Diffraction des rayons X	Température de stabilité * (K)
Carbonate	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O	Commercial	16,5	Domaines cristallins	333
	Hydroxycarbsyn	Précipitation	68	Domaines cristallins	Se détériore à température ambiante
	MgCO ₃	Calcination du commercial	57	Faiblement cristallisé	623
Phosphate	Mg ₃ (PO ₄) ₂	Précipitation	109	Amorphe	673
Silicate	Magnesol - catorb	Commercial	303	Amorphe	1073
	Magnesol – polysorb	Commercial	271	Amorphe	1073
	Silisyn-10	Sol Gel	318	Amorphe	973
	Silisyn-20	Sol Gel	211	Amorphe	973
	Silisyn-30	Sol Gel	112	Amorphe	973
Oxalate	MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Précipitation	7,8	Cristallisé	393
	MgC ₂ O ₄	Calcination du précipité	121	Amorphe	623
Acétate	Mg(OAc) ₂	Commercial	3,5	Cristallisé	393
Hydroxyde	Mg(OH) ₂	Précipitation	33	Cristallisé	573
Oxyde	MgO	Calcination de Mg(OH) ₂	150	Cristallisé	1273

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des matériaux synthésés (en bleu sont indiquées les surfaces spécifiques supérieures à 100 m².g⁻¹, en rouge les surfaces inférieures)

* La température de stabilité est estimée d'après la synthèse ou des caractérisations en analyse thermogravimétriques.

III. Synthèses et caractérisations des matériaux à base de zinc

III.1. Les matériaux massiques

Les hydroxynitrates de zinc sont des matériaux contenant du zinc, des ions nitrates et hydroxyles, ainsi que, éventuellement, des molécules d'eau de réseau. Ils sont définis de manière générale par la formule : Zn_x(NO₃)_y(OH)_z·nH₂O avec x, y et z non nuls.

Trois types de matériaux différents ont été étudiés, il s'agit de Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·2H₂O, que l'on notera ensuite « Zn₅ », Zn₃(OH)₄(NO₃) (noté « Zn₃ ») et de Zn(OH)(NO₃)·H₂O (noté « Zn₁ »). Le Zn₅ a été obtenu grâce à deux types de préparation décrites dans la littérature, la précipitation à la

soude ^[50] et la précipitation via la décomposition de l'urée ^[51]. Zn₁ et Zn₃ ont été élaborés par décomposition d'un échantillon de nitrate de zinc commercial (Zn(NO₃)₂•6H₂O) à, respectivement, 333 et 393 K ^[52]. La synthèse de ces matériaux est détaillée en annexe 2, ainsi que les caractérisations infra-rouge et les études de décomposition thermique.

Échantillon	Type de synthèse	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Température de décomposition (K)
Zn ₅	Précipitation par soude	1,1	333
	Précipitation par urée	0,9	
Zn ₃	Décomposition	Non mesurée	448
Zn ₁	Décomposition	7,2	373

Tableau 3 : Catalyseurs massiques à base de zinc

Principales caractéristiques :

- Les diffractogrammes en rayons X montrent que tous les hydroxynitrates de zinc sont cristallisés et présentent les phases attendues.
- L'analyse thermo-gravimétrique et thermo-différentielle des hydroxynitrates de zinc indique les températures de début de leurs décompositions respectives (indiquées dans le tableau 3) et permettent de confirmer leurs compositions grâce à l'étude des différentes transitions et aux masses qui y sont associées.
- Les surfaces spécifiques de chacun de ces matériaux sont indiquées dans le tableau 3. Elles sont faibles, ce qui est attendu d'après la littérature ^[50,51].
- Enfin, l'analyse par infra-rouge permet de distinguer les absorbances caractéristiques des liaisons hydroxyles, de l'eau et des ions nitrates. En particulier, il semble que le Zn₅ synthétisé par précipitation à l'urée a une absorbance relative au niveau des liaisons hydroxyles supérieure au Zn₅ synthétisé par précipitation à la soude ce qui est sans doute lié à une plus grande présence d'hydroxyles en surface dans l'échantillon préparé par la soude.

III.2. Les matériaux supportés

Les matériaux précédemment synthétisés ont de faibles surfaces spécifiques. Néanmoins, il est possible d'obtenir des espèces ayant la même composition chimique supportées sur des matériaux de plus grande surface spécifique. Des synthèses sur supports SiO₂ ont été publiées dans la littérature ^[53,54], nous avons choisi de réaliser des préparations par imprégnation à sec par une solution de nitrate de zinc, décrites en annexe de cette thèse. Les échantillons contiennent 10% en masse de zinc sur le support de silice.

Les échantillons ont été séchés à des températures comprises entre l'ambiante et 473 K, ce qui permet, d'après la littérature, d'obtenir différents types d'hydroxynitrate de zinc supportés, avec des structures comparables aux massiques précédemment présentés ^[53]. Dans un deuxième temps, certains catalyseurs seront calcinés sous air à 723 K, ce qui permet de former de l'oxyde de zinc supporté et des espèces amorphes non caractérisables par diffraction des rayons X mais que des études antérieures par EXAFS permettent d'identifier à une structure hémimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) pour l'échantillon calciné ^[53]. Les échantillons calcinés comportent donc une espèce de silicate de zinc comportant des ions hydroxyles.

Principales caractéristiques :

- Les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 4.

Nom	363 S	363 C	473 S	473 C
Température de séchage (K)	363		473	
Calcination ?	Non	Oui	Non	Oui
Phases observées en diffraction des rayons X	Zn ₁	ZnO	Non cristallisé	Non cristallisé
Présence de ZnO par spectroscopie UV-visible	Non	Oui	Non	Oui

Tableau 4 : Zn sur silice retenus dans notre étude

- Les diffractogrammes en rayons X montrent qu'il peut exister, sur la phase silice amorphe, des phases cristallisées pour les échantillons séchés à basse température (363 S). Il s'agit alors de $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$. Des phases cristallisées existent également pour ceux qui ont été séchés à basse température puis calcinés (363 C). La phase est alors du ZnO. Il semble donc que le Zn₁ peut évoluer en ZnO, ce qui est confirmé pour les échantillons massiques par des analyses thermogravimétriques. Pour l'échantillon séché à 473 K, qu'il soit ensuite calciné ou pas, il n'y a pas de phase cristallisée visible.
- L'oxyde de zinc est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,3 eV⁵⁵. De ce fait, cet oxyde est capable d'absorber le rayonnement ultra-violet à 375 nm. Une étude UV présentée en annexe 2 permet de s'assurer de la présence ou non de cet oxyde dans les matériaux calcinés. Cette étude est souvent plus sensible que la diffraction des rayons X. De l'oxyde de zinc est formé d'après cette caractérisation sur les deux échantillons calcinés (363 C et 473 C). Il ne constitue cependant pas la majorité de la forme sous laquelle se présente le zinc, puisque d'autres échantillons, contenant une quantité identique de zinc imprégné, ont des absorbances dans la même région bien plus élevées. Cela signifie qu'avec une quantité de zinc initiale équivalente, ils ont formé d'avantage d'oxyde de zinc.

L'ensemble des matériaux présentés ici permet donc d'avoir un grand nombre d'échantillons à base de magnésium ou de zinc qui devraient présenter des basicités variées du fait de la variété d'anions utilisée. Afin de sonder leur basicité cinétique, ils ont été engagés dans les réactions modèles de basicité.

IV. Catalyse de réactions modèles basiques

Le principe de ces deux réactions modèles (conversion du MBOH et hept-1-ène) a été présenté dans le chapitre 2. Ces réactions modèles permettent d'évaluer la réactivité acide et basique de la surface des matériaux. Nous avons dans un premier temps examiné le comportement des solides comportant du magnésium.

IV.1. Protocole expérimental

IV.1.A. Mise en œuvre des catalyseurs

La quantité de catalyseur introduite par rapport aux quantités de réactifs est un paramètre clé. Avec la température et le temps de réaction, elle doit être fixée afin de s'assurer d'une conversion raisonnable des réactifs, ni trop faible afin d'éviter des imprécisions dans la lecture de la conversion du fait de la marge d'erreur de détection des produits, ni trop forte pour réussir à comparer les catalyseurs entre eux (une fois tous les réactifs consommés, les catalyseurs sont tous identiques entre eux) et pour éviter les limitations diffusionnelles.

D'ailleurs, la diffusion à l'intérieur du catalyseur dépend, entre autre, de la taille des grains que le flux de réactif rencontre. Pour limiter l'influence de la diffusion, il est utile d'utiliser des grains de catalyseurs de même taille. Pour cela, les grains de catalyseur sont tamisés. Ne sont utilisés que des grains de taille comprise entre 125 et 200 μm .

Tous les catalyseurs ont été soumis à un prétraitement sous flux de diazote à 623 K à l'exception de l'hydroxycarbonate et de l'hydroxyde de magnésium, qui se seraient décomposés en carbonate et en oxyde à cette température, et qui ont été prétraités à la température de réaction.

IV.1.B. Décomposition du 2-méthylbut-3-yn-2-ol (MBOH)

La description précise du test est donnée dans l'annexe (du chapitre 2). Le MBOH à une pression de 1,73 kPa parvient sur le réactif dilué dans un flux de diazote de 45 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pour pouvoir distinguer les activités des différents solides, deux températures de réactions (température mesurée par un thermocouple à proximité du catalyseur) sont employées : 393 K et 433 K. À basse température ne réagissent que les solides ayant une forte basicité de surface. Pour différencier les catalyseurs qui auraient une conversion nulle ou quasi-nulle à cette température, la catalyse a donc également été effectuée à plus haute température.

IV.1.C. Isomérisation de l'hept-1-ène

Les conditions de la catalyse sont identiques pour cette étude à celles déjà présentées au chapitre 2 pour l'étude de l'influence du taux de recouvrement en carbonate. Néanmoins, la température de réaction a été augmentée pour permettre une conversion de l'alcène sur ces solides considérés comme moins basiques. La température de réaction est donc de 393 K.

IV.2. Résultats et discussion pour les matériaux à base de magnésium

IV.2.A. Des surfaces acides ou basiques ?

Le premier apport de la réaction de décomposition du MBOH, contrairement à ce qui peut être observé pour d'autres réactions modèles comme l'isomérisation des alcènes est de pouvoir distinguer de manière non-ambigüe les sites acides, basiques ou amphotères ^[56]. Pour faciliter la lecture, le schéma 1 rappelle les trois voies de conversion du MBOH, fonction de la nature acido-basique des sites réactionnels.

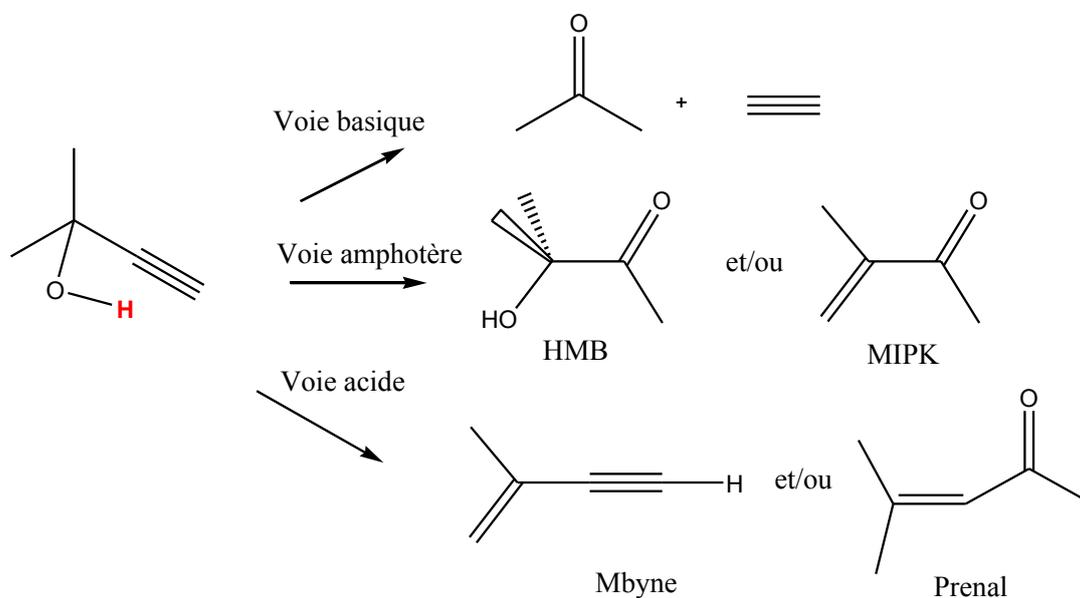


Schéma 1 : Produits de la conversion du MBOH en fonction du caractère acido-basique de la surface

Abréviations utilisées : Mbyne : 3-méthyl-3-butène-1-yne, HMB : 3-hydroxy-3-méthylbutan-2-one, MIPK : 3-méthyl-3-butène-2-one

Dans le tableau 5 sont présentés les différents types de réactivité observés pour les catalyseurs. Globalement, ces matériaux ont des conversions selon des voies basiques comme cela était attendu, à l'exception des silicates et du phosphate.

La réactivité pour le phosphate de magnésium n'est pas étonnante, le phosphate convertissant les alcools tels le butanol ou le cyclohexanol en alcène, suivant une voie de déshydratation réputée pour être caractéristique des sites acides^[7,8,57].

Pour le *silisyn* et pour le Magnesol, des produits issus de conversion par une voie acide (3-méthyl-3-butène-1-yne noté mbyne) et par une voie basique (l'acétylène et l'acétone) sont observés,

mais pas de produits par des réactions par voie amphotère. Ces derniers produits (HMB ou de MIPK) a été observée sur des matériaux de type TiO_2 , ZrO_2 ou Al_2O_3 . Ces voies de conversion sont qualifiés d'amphotères car la formation de HMB nécessite l'activation de la triple liaison du MBOH sur un site acide et la déprotonation de la fonction alcool ^[58]. Cela témoigne d'une proximité entre le site acide et le site basique (paire acide-base) ce qui n'est pas nécessairement le cas dans les silicates étudiés.

Par ailleurs, détecter simultanément les voies de conversion acides et basiques est rare car la vitesse de conversion par voie basique est généralement très supérieure à celle sur la voie acide. Cela signifie également que l'absence de détection de produit de la conversion du MBOH par voie acide n'implique pas l'absence de sites acides en surface.

Il est possible que, lors de la synthèse, une phase d'oxyde de magnésium distincte du reste du silicate de magnésium soit formée. Ce constat a l'air d'être vérifié pour le Magnesol d'après son spectre infra-rouge et son diffractogramme, présentés en annexe, et qui présentent des bandes caractéristiques de MgO. Dans ces cas, la silice ayant une conversion acide bien connue dans la réaction de conversion du MBOH ^[59] et l'oxyde de magnésium une conversion basique, il est possible de conclure que les deux types de sites sont présents à la surface mais n'interagissent pas entre eux. Dans le cas d'une synthèse sol-gel, une grande dispersion du magnésium dans un réseau de silice est attendu, ce qui devrait permettre d'obtenir des sites acides ou basiques proches. La conversion du MBOH par les silicates de magnésium ne peut donc pas être expliquée uniquement par la présence de deux phases.

Solide :	Type de réactivité :
$\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)$	Basique
MgCO_3	Basique
$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Basique
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	Acide
$\text{Mg}(\text{OAc})_2$	Basique
MgO	Basique
Silisyn à 10, 20, 30 %	Acide et basique
Magnesol Catasorb	Acide et Basique
Magnesol Polysorb	Acide et Basique

Tableau 5 : Type de conversion du MBOH sur différents catalyseurs à 393 K

IV.2.B. Réactivité dans la réaction d'isomérisation de l'hept-1-ène

A l'exception de l'oxyde de magnésium, aucun des solides réagissant selon la voie basique en MBOH ne parvient à catalyser l'isomérisation de l'hept-1-ène, même avec une température de réaction de 473 K.

Dans le chapitre 2, l'hept-1-ène a été présenté comme étant une sonde réagissant sur les sites très fortement basiques car les ions oxygène quatre fois coordonnés n'étaient pas capable de réaliser son isomérisation. Il n'est donc pas étonnant que les solides que nous avons synthétisés, comportant des bases ayant une affinité protonique inférieure à celle de l'oxyde, ne soient pas actifs pour cette réaction. Cette réaction permet ici de bien distinguer le carbonate de magnésium, qui n'est pas capable de déprotoner un alcène, de l'oxyde de magnésium.

IV.2.C. Réactivité dans la réaction de conversion du MBOH

IV.2.C.i. Évolution au cours du temps

Sur les solides convertissant selon la voie basique

De manière générale, les catalyseurs se désactivent pendant la réaction ce qui est assez classique pour des catalyseurs basiques. Le déficit observé est limité à moins de 10% pour l'ensemble des catalyseurs. Cette désactivation est généralement attribuée à la polymérisation de l'acétone par des réactions d'aldolisation.

Sur les solides convertissant selon la voie acide et basique

Pour l'ensemble des silicates, le déficit mesuré en sortie est relativement important. Il est sans doute lié, comme pour les solides à conversion basique, à la formation de polymères qui vont progressivement recouvrir la surface. En effet, les différents types de silicates de magnésium se désactivent complètement après ½ heure sous flux. Tous les solides sont blancs mais prennent une couleur noire lors de leur utilisation en catalyse, ce qui est en général corrélé à la formation d'une espèce carbonée en surface.

Sur les solides convertissant selon la voie acide

Dans ce dernier cas, qui ne concerne que le phosphate de magnésium, l'unique produit est le Mbyne. Il n'y a pas de déficit par rapport à la consommation du MBOH, mais la réactivité chute de plus de moitié après 11 minutes de temps sous flux. Dans ce cas, il faut imaginer que les produits s'adsorbent ensuite de manière irréversible à la surface ou que le Mbyne peut polymériser.

De ce fait, nous étudierons la conversion lorsque les propriétés de surface ont été le moins altérées par ce phénomène, soit juste après l'établissement du régime stationnaire. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser la valeur de conversion après deux minutes de temps sous flux.

IV.2.C.ii. Conversion à 393 K

La figure 3 présente la conversion à 393 K. Cette température avait déjà été utilisée pour l'étude de la conversion du MBOH sur l'oxyde de magnésium recouvert de carbonate [60] mais la quantité de catalyseur introduite est désormais deux fois supérieure et la pression partielle en MBOH est plus faible (le cryostat est à une température de 293 K au lieu de 303 K). Ce doublement en quantité de catalyseur avec un débit plus faible permet d'expliquer la conversion quasi-totale observée pour l'oxyde de magnésium prétraité à 623 K alors qu'une conversion bien plus faible était observée dans l'étude antérieure.

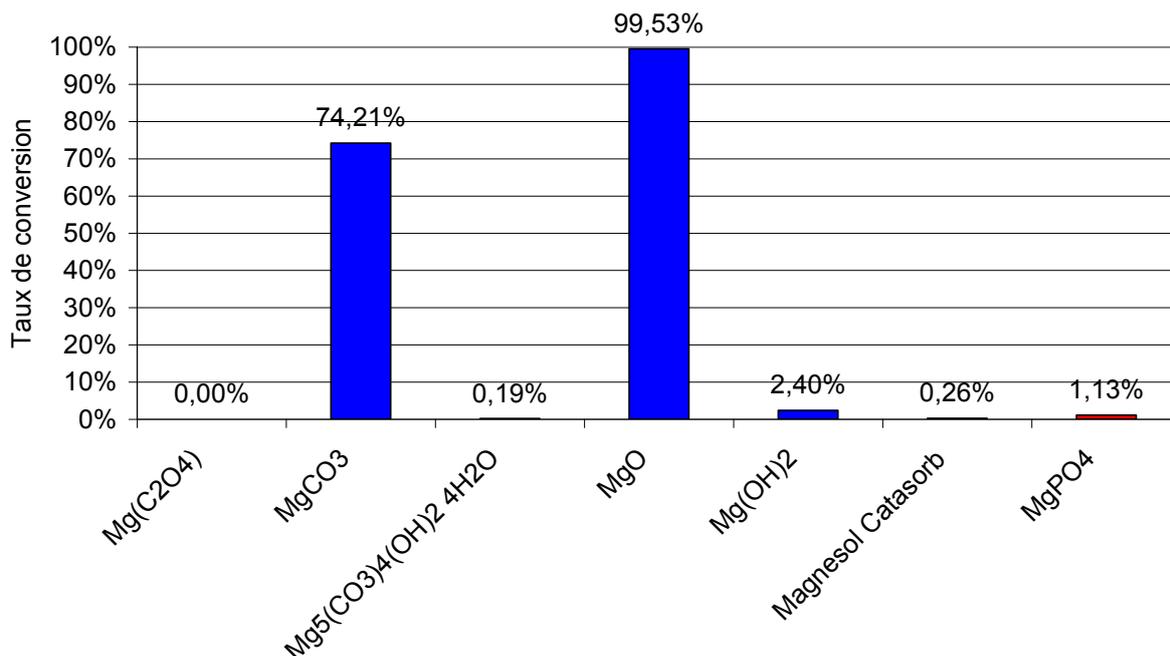


Figure 3: Conversion du MBOH catalysée par les différents matériaux à 393 K

En rouge : conversion acide uniquement

En bleu : conversion basique uniquement

En violet : conversion par voie acide et basique

Solides ayant uniquement une réactivité selon la voie basique

L'oxyde de magnésium et le carbonate de magnésium sont de loin les matériaux les plus actifs. Avec des conversions proches de 100%, il n'est pas possible d'exprimer la conversion par aire de surface spécifique pour l'oxyde. Néanmoins, il est notable que l'oxyde catalyse mieux que le carbonate. Cet ordre de réactivité peut être expliqué par la plus grande surface de l'oxyde par rapport au carbonate, mais peut également être rapproché des résultats présentés dans le chapitre 2. En effet, l'oxyde de magnésium recouvert en surface par des carbonates était moins actif que l'oxyde de magnésium nu ce qui est cohérent avec les résultats obtenus ici.

Conversion à 433 K

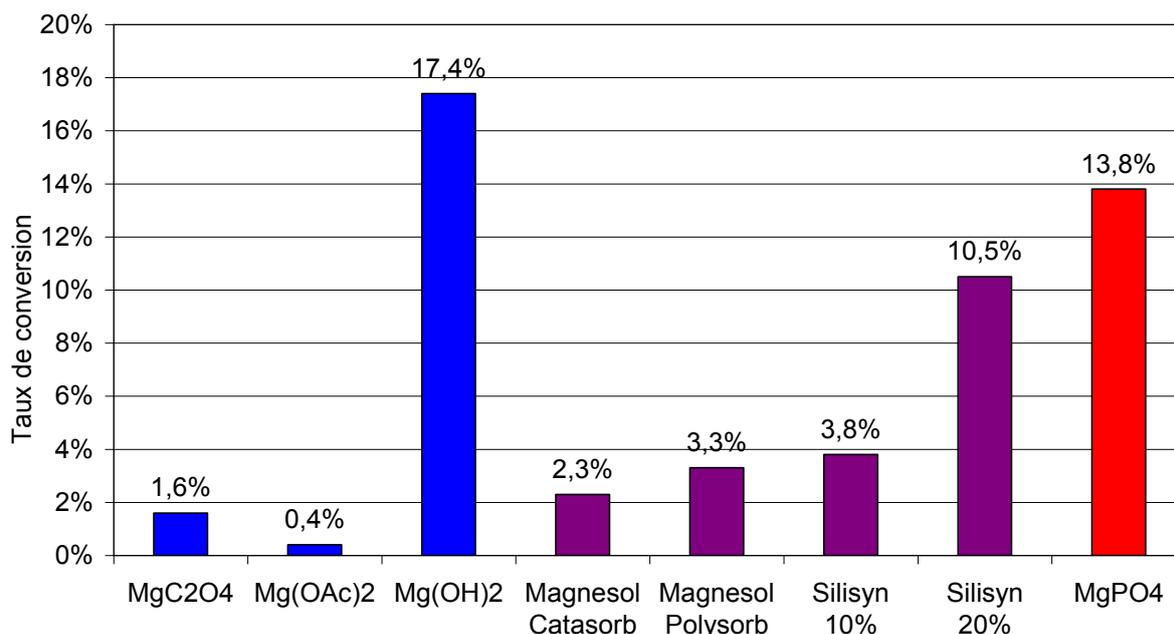


Figure 4 : Conversion du MBOH catalysée par les matériaux les moins basiques à 433 K

En rouge : conversion acide uniquement

En bleu : conversion basique uniquement

En violet : conversion par voie acide et basique

À la température de réaction de 393 K, les autres matériaux ne sont pas ou très peu actifs. Ces matériaux ont donc été testés à une température de réaction supérieure (433 K), à l'exception de l'hydroxycarbonate de magnésium, qui se serait décomposé à cette température. À 433 K, les conversions sont, de manière attendue, plus élevées. En effet, selon la loi expérimentale d'Arrhénius, plus la température de réaction est élevée, plus la constante de vitesse sera élevée.

Parmi les catalyseurs étudiés à 433 K, l'hydroxyde de magnésium est le matériau qui catalyse le mieux la décomposition du MBOH selon une voie basique. Il est suivi de l'oxalate de magnésium, puis de l'acétate de magnésium, lorsque l'étude est restreinte aux matériaux basiques. Ces matériaux possèdent donc des sites basiques, mais en plus petit nombre ou avec des forces plus faibles que l'oxyde de magnésium et le carbonate de magnésium.

Solide ayant une réactivité acide et basique

Le tableau 6 indique la conversion selon les différentes voies pour les silicates de magnésium.

Pour le Magnesol, catasorb ou polysorb, les produits sont majoritairement ceux de la voie basique (le ratio acide/base est inférieure à 1). Au niveau des impuretés, la présence d'ions chlorure et sodium (dans le Magnesol Catasorb) semble avoir augmenté la conversion par la voie basique, alors

que celle de sulfate (dans le Magnesol Polysorb) a, au contraire, augmenté la conversion selon la voie acide.

Pour les différents *silisyn*, il s'agit essentiellement des produits de la voie acide (le ratio est supérieur à 1), même si l'augmentation de la concentration en magnésium augmente la quantité de MBOH converti selon la voie basique.

Catalyseur	Conversion après 2 minutes (%)	Dont acide (%)	Dont basique (%)	Ratio acide/basique	Dont déficit (%)
Magnesol Catasorb	2,3	0,2	1,3	0,12	0,8
Magnesol Polysorb	3,3	1,0	2,0	0,50	0,3
Silisyn-10	3,8	3,4	0,4	8,5	1,7
Silisyn-20	10,5	1,0	0,9	1,1	9,6

Tableau 6 : Conversion des différents types de silicates dans la réaction modèle du MBOH à 433 K

IV.2.D. Corrélations avec les valeurs de pKa et d'affinité protonique

En comparant les valeurs d'affinité protonique de l'hydroxyle, du carbonate, de l'oxyde et de l'acétate présentées dans le tableau 1 avec ces résultats, il apparaît que l'affinité protonique semble corrélérer avec l'activité basique dans la réaction modèle de décomposition du MBOH. En effet, l'ordre des bases en affinité protonique était acétate < hydroxyde < carbonate < oxyde. En divisant la conversion par la surface spécifique, cet ordre est le même pour la conversion du MBOH à 393 et 433 K comme l'indique le tableau 7.

Base	pKa	Affinité protonique (kJ.mol ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Conversion (%)	Conversion /surface
CH ₃ CO ₂ ⁻	4,76 ^[25]	1458 ^[26]	3,5	0,4 (433 K)	0,11
HO ⁻	13,995 ^[25]	1590 ^[28] , 1635 ^[26]	33	17,4 (433 K) 2,4 (393 K)	0,527 0,073
CO ₃ ²⁻	10,33 ^[25]	2261 ^[27]	57	74,2 (393 K)	1,30
O ²⁻		2576 ^[28] , 2318 ^[27]	150	limitée à 100 (393 K)	Non calculable

Tableau 7 : Comparaison des différentes bases dans la réaction de conversion du MBOH

L'affinité protonique d'une base semble donc être un bon moyen d'évaluer, *a priori*, la basicité d'un solide, du moins, son potentiel dans la réaction de décomposition du MBOH.

En revanche, les valeurs de pKa ne peuvent pas être liées aux valeurs de conversions : les hydroxyles, meilleures bases selon le classement en pKa, apparaissent comme de bien moins bons catalyseurs que les carbonates, malgré des surfaces spécifiques comparables.

Le classement obtenu ici pour le classement des hydroxyles et des carbonates peut sembler contradictoire avec les résultats de conversion du MBOH par les hydroxyles ^[49] et ceux présentés au chapitre 2 pour les carbonates. Néanmoins, dans ces deux exemples, les espèces étaient supportées sur de l'oxyde de magnésium, ce qui modifiait l'accessibilité des sites et les possibilités de stabiliser l'alcoolate formé à proximité du site actif.

IV.3. Résultats et discussion pour les matériaux à base de zinc

Le potentiel d'un catalyseur constitué de silice imprégnée par le zinc puis calcinée dans la réaction de conversion du MBOH est bien connue. Un mécanisme par voie basique, faisant intervenir l'hémimorphite $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ a d'ailleurs été publié^[61], il est présenté en figure 5

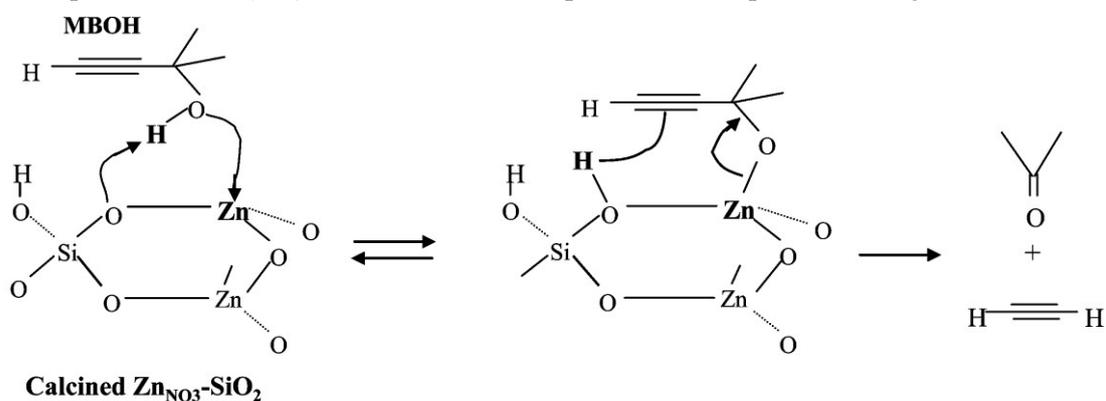


Figure 5 : Décomposition du MBOH sur des sites hémimorphite, reproduit d'après ^[61]

Les résultats obtenus pour trois solides, l'un séché à 363 K puis calciné (363 C) ou pas (363 S), l'autre séché à 473 K et calciné (473 C) sont présentés en figure 6. La réaction était menée à 433 K. Il est intéressant de noter que les trois solides ont des conversions à peu près identiques dans la réaction du MBOH malgré des structures très différentes. Par ailleurs, comme pour les silicates de magnésium, une conversion par voie acide (produisant du mbyne) est constatée, bien que très faible dans tous les cas. La calcination diminue le nombre et/ou la force de sites acides et basiques. Il semble que l'échantillon calciné après séchage à 473 K a le plus de conversion selon la voie acide et une conversion plus faible selon la voie basique même si les différences sont très faibles.

Les silicates de zinc sont donc des espèces catalysant la décomposition du MBOH selon une voie basique de manière plus efficace que les silicates de magnésium. Ils sont également capables de faire de la catalyse selon une voie acide.

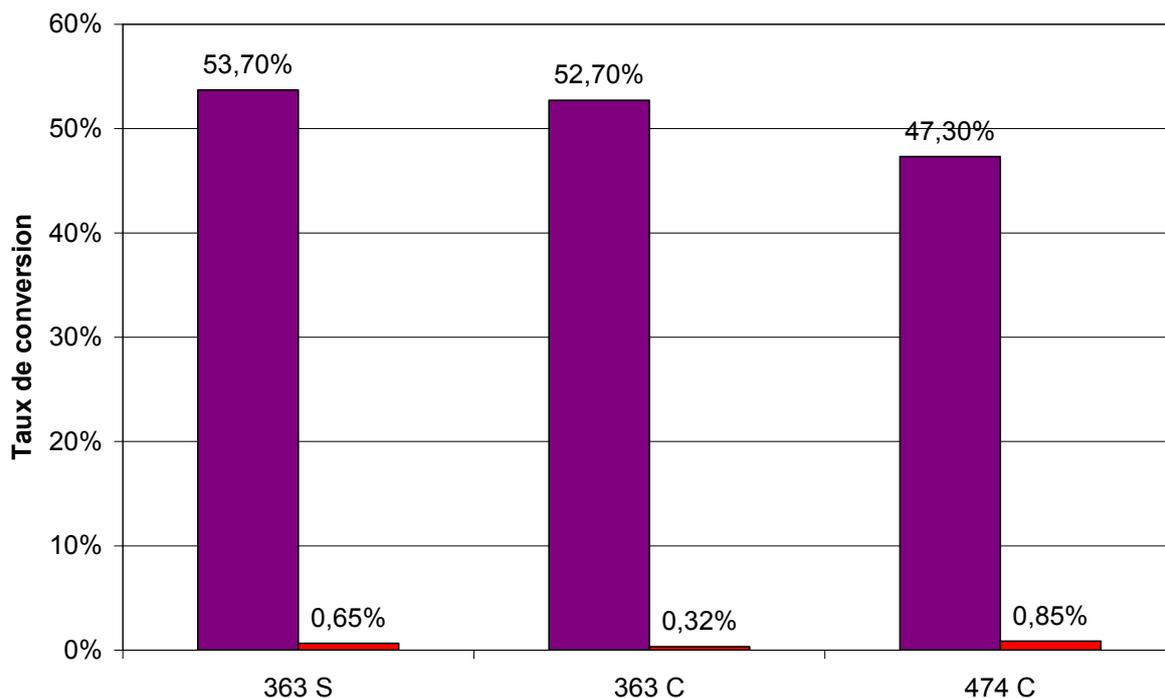


Figure 6 : Conversion en MBOH de Zn/SiO₂ à 433 K

IV.4. Conclusion : classement de la réactivité basique et acide des différents catalyseurs

Le tableau 8 récapitule les différents solides qui ont été synthétisés et les classe à la fois en fonction de leur type de réactivité et de la conversion qu'ils présentent dans des réactions modèles.

	Conversion basique	Conversion acide et basique	Conversion acide
Conversion ↑	MgO MgCO ₃ Mg(OH) ₂ MgC ₂ O ₄ MgOAc	Zn/SiO ₂ Silisyn-20 Silisyn-10 ; Magnesol	Mg ₃ (PO ₄) ₂

Tableau 8 : récapitulatif des types de conversion et classement en fonction de la conversion de manière décroissante

Le test au MBOH a permis d'identifier que les solides à bases de magnésium et de zinc pouvaient avoir soit des propriétés basiques (avec une force croissante selon que l'on utilisait comme contre-ion : l'acétate, l'oxalate, l'hydroxyde, le carbonate et l'oxyde), des propriétés acides et basiques (les différents silicates) ou des propriétés uniquement acides (le phosphate). Nous allons donc pouvoir étudier l'effet de ces propriétés dans la réaction de transestérification.

V. Mise au point des conditions expérimentales pour la transestérification en phase liquide et en phase gaz

Au chapitre 1 a été présentée une réaction modèle de transestérification, la conversion de l'acétate d'éthyle en acétate de méthyle, grâce au méthanol, produisant de l'éthanol. Cette réaction modèle a été utilisée pour connaître le potentiel des matériaux dans ce type de réaction menée en phase liquide et en phase gaz.

Afin de pouvoir comparer les résultats en phase liquide et en phase gaz, il faut que les paramètres expérimentaux soient à peu près analogues. De ce fait, les conditions expérimentales ont été choisies en même temps pour les deux phases. Néanmoins, certains paramètres, par exemple le temps de contact, ne pourront jamais être identiques dans les deux phases.

De manière générale, la réaction est favorisée dans le sens de la formation des produits, avec une constante d'équilibre comprise entre 1,947 à 273 K et 1,716 à 328 K ^[62] ce qui devrait permettre d'éviter la limitation thermodynamique de la conversion.

V.1. Choix des concentrations relatives de réactifs

De nombreux modes opératoires pour la transestérification en phase liquide sont décrits dans la littérature. En particulier, quatre sont reportés dans le tableau 9 pour la transestérification de l'acétate d'éthyle par le méthanol ^[13,62-64].

Référence	Température de réaction (°C)	$n_{\text{MeOH}} / n_{\text{AcOEt}}$	Solvant	Catalyseur
G. Marin ^[62]	10 – 50	0,1 à 10	n-octane	MgO prétraité à 973 K (12 heures)
H. Hattori ^[13]	0	1	Non	MgO prétraité à « température élevée »
S. Fujita ^[63]	70	12,3	Non	Silicate de magnésium
Z. Yaakob ^[64]	65	6,2 à 24,7	Non	Silicate de sodium

Tableau 9 : Modes opératoires de la réaction de transestérification

Nous choisirons une quantité de matière 24,3 fois plus importante pour le méthanol que pour l'acétate d'éthyle. Ce paramètre permet d'obtenir la conversion de l'ester la plus importante dans un temps limité. En effet, l'ester est le plus souvent la molécule la plus difficile à produire dans les transestérifications d'intérêt industriel présentées au chapitre 1. Au contraire, l'alcool utilisé pour transestérifier est très souvent le méthanol, aisément obtenu à partir du gaz naturel par reformage du méthane en monoxyde de carbone et dihydrogène, suivi de la synthèse proprement dite ^[65]. Le méthanol a d'ailleurs été produit à hauteur de 41 millions de tonnes en 2006 ^[66]. Cet alcool va donc être utilisé en excès par rapport à la stœchiométrie de la réaction.

Par ailleurs, un rapport aussi élevé entre les deux réactifs permet de se placer en condition de dégénérescence de l'ordre par rapport au méthanol, ce qui permet de simplifier les études cinétiques.

V.2. Débits et volumes retenus pour les phases liquide et gaz

En phase liquide, la réaction s'effectue en système fermé. Les réactifs sont introduits les uns après les autres dans les quantités décrites dans le tableau 10.

Afin de pouvoir comparer les quantités de réactifs et de produits avec une référence fixe, 1 mL d'un diéther, le 1,4 dioxane, sera ajouté dans la solution. Le 1,4 dioxane ne réagit pas avec les molécules présentes dans la solution et possède une température d'ébullition élevée, ce qui en fait une référence fiable pour mesurer les concentrations des autres espèces.

Réactif	Quantité (mmol)	Masse (g)	Volume (mL)
MeOH	247,4	7,92	10
AcOEt	10,2	0,897	1
1,4 Dioxane	11,7	1,033	1

Tableau 10 : Quantités relatives en phase liquide

En phase gaz, un mélange de l'alcool et de l'ester, dans les proportions adéquates, est introduit avec un débitmètre liquide dans un évaporateur qui diluera les réactifs dans un flux de diazote. La dilution se fera avec les rapports présentés dans le tableau 11, assurant une pression partielle en méthanol égale à 58,8 mbar, bien inférieure à celle de la pression partielle de vapeur saturante du méthanol à 323 K sous un bar, qui est de 554 mbar. L'ester, lui, a une pression de vapeur saturante à 333 K de 184 mbar alors qu'il n'est débité dans le test qu'avec une pression de 2,42 mbar. Ces deux éléments permettent d'établir que les deux réactifs ne se condenseront pas dans le test et resteront en phase gaz.

Lors de la réaction, ce mélange est donc introduit, en système ouvert, sur le catalyseur placé dans un réacteur thermostaté.

Molécule	Pression (mbar)	Débit
MeOH	55,8	0,225 g.h ⁻¹
AcOEt	2,42	
N ₂	≈ 1000	45 mL.min ⁻¹

Tableau 11 : Valeurs retenues de débits en phase gaz

V.3. Prétraitement du catalyseur

Les catalyseurs sont tamisés à des tailles comprises entre 125 et 200 μm . 40 mg de catalyseur seront utilisés pour chaque test, en phase liquide ou en phase gaz.

En phase liquide, les catalyseurs sont introduits tels quels dans le schlenk, à l'exception de l'oxyde de magnésium pour lequel l'influence du prétraitement sera étudiée (chapitre 5). Le catalyseur est introduit en premier. Le schlenk est mis sous vide, puis sous pression atmosphérique de diazote. Ensuite, le méthanol, le dioxane et enfin l'acétate d'éthyle (dont l'ajout définit $t=0$) sont introduits. Les réactifs sont tous utilisés anhydres (eau $<0,005\%$) sans purification préalable.

En phase gaz, le catalyseur sera prétraité 2 heures à 523 K sous un flux de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de diazote.

V.4. Choix de la température et du temps de réaction en phase liquide

V.4.A. Critères de choix

Dans un premier temps, il est nécessaire de se placer dans des conditions de température et de temps de réaction pour lesquelles la conversion en phase liquide et en phase gaz est comprise entre 10 et 50 %. En effet, avec ces ordres de grandeurs de conversion, il est possible de classer sans ambiguïté les catalyseurs. Par ailleurs, il faudra éviter d'être proche de la limite thermodynamique pour étudier les réactions.

V.4.B. Calcul de la position de l'équilibre thermodynamique

La position de l'équilibre thermodynamique peut être déterminée à 333 K pour la réaction en phase liquide. Cette valeur peut être obtenue grâce à la constante thermodynamique de la réaction présentée en équation 1.

$$K = \frac{a_{\text{AcOMe}} * a_{\text{EtOH}}}{a_{\text{AcOEt}} * a_{\text{MeOH}}}$$

Équation 1

Pour cela, une approximation devra être faite afin de calculer le point d'équilibre de la réaction : il faudra considérer que tous les réactifs ont une activité thermodynamique égale à leurs fractions molaires.

Dans ce cas, à l'instant initial (l'influence du 1,4-dioxane sur l'équilibre est négligée), il y a une fraction molaire de 0,0395 en acétate d'éthyle et de 0,9605 en méthanol.

En notant x la fraction molaire des deux produits (acétate de méthyle et éthanol) produits en proportions identiques, il est possible d'obtenir la formule du quotient de réaction en équation 2. La réaction atteint l'équilibre lorsque le quotient de réaction Q_R est égale à la constante thermodynamique K .

$$Q_R = \frac{x^2}{(0,03985 - x)(0,9605 - x)}$$

Équation 2

La constante thermodynamique de cet équilibre est $K = 1,8$ à 333 K d'après les travaux de Dossin et collaborateurs ^[67] ce qui donne une fraction en produit à l'équilibre de $x = 0,03894$. Ce qui signifie que le rendement est alors de $97,7\%$

V.4.C. Expérience préliminaire

Un test préalable a été réalisé pour déterminer la conversion en fonction du temps et de la température de réaction. Le catalyseur employé dans le test phase liquide présenté en figure 7 est de l'oxyde de magnésium commercial, sans prétraitement. La température du bain dans lequel se trouve le ballon contenant le mélange réactionnel est de 328 K . Dans cette étude, une conversion supérieure à 10% est atteinte approximativement 5 heures après le début de l'étude.

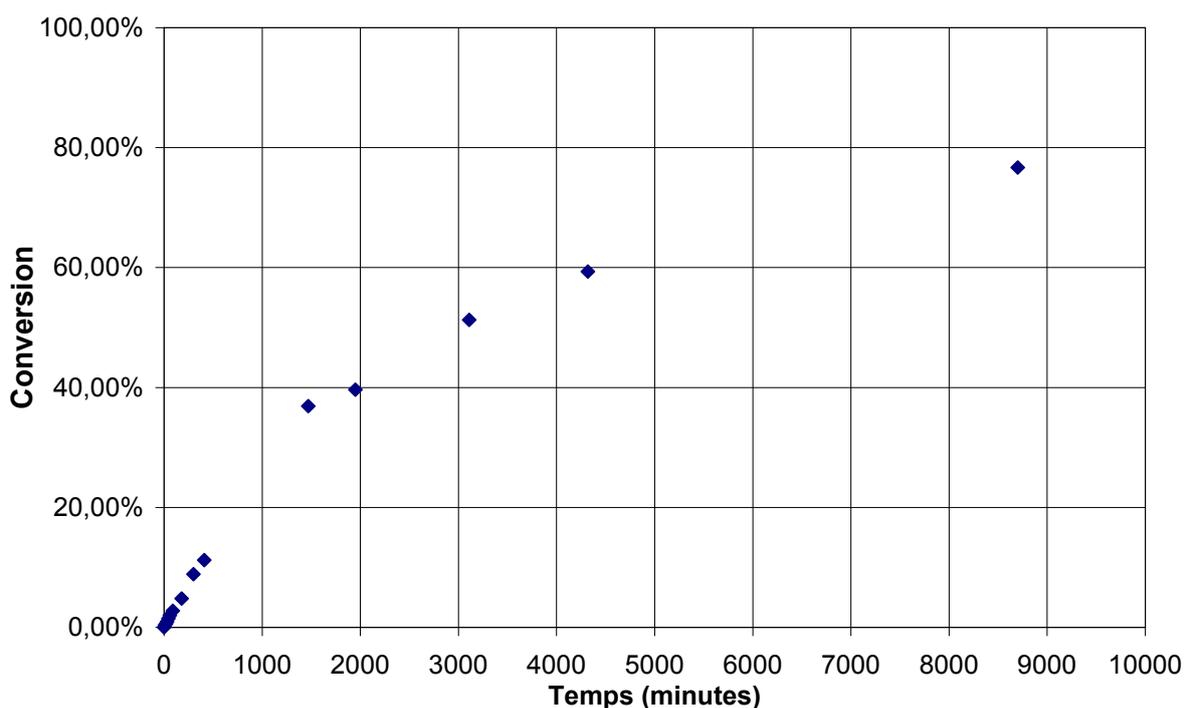


Figure 7 : Conversion de l'acétate d'éthyle en phase liquide en fonction du temps pour un catalyseur MgO commercial non prétraité.

Il faut constater que l'équilibre thermodynamique est atteint 9000 minutes (soit 150 heures, ou plus de 6 jours) après le début de l'étude. Cela confirme la valeur théorique avec un rendement thermodynamique sans doute supérieur à 80% . Cela indique qu'une réaction avec un rendement entre

10 et 50 % ne risque pas d'être limitée par une convergence trop rapide vers l'équilibre thermodynamique de la réaction, qui pourrait niveler les performances des catalyseurs.

La température de réaction retenue pour la phase liquide et la phase gaz sera 333 K.

V.5. Mise au point des conditions pour les tests en phase liquide

Dans la mise au point des conditions pour la phase liquide, plusieurs éléments ont été mis au point suite à des tests préliminaires. Voici les résultats que ces études ont fournis et les choix qui en ont été déduits.

Schlenk ouvert ou fermé sur la circulation de diazote ?

Les manipulations sont réalisées dans une verrerie « schlenk » qui permet de contrôler à la fois les échanges gazeux, grâce à une canalisation pouvant être refermée par un robinet, et d'effectuer des échanges de liquides à travers un septum par un système de seringues ou de canules (cf figure 12). Le schlenk est placé sous vide, puis ouvert sur une circulation d'azote à une pression de 1 bar pendant l'ajout des réactifs, puis refermé. Le système est donc en circuit fermé pendant toute la durée de réaction et n'échange pas de matière avec l'extérieur. En effet, des essais préalables ont montré que, du fait de la proximité de la température de réaction avec la température d'ébullition des réactifs et des produits, ces derniers pouvaient aisément se volatiliser. Avec un contrôle de la pression par circulation d'azote, les molécules pouvaient disparaître dans la circulation d'azote. Afin d'éviter ces pertes, le schlenk est donc maintenu fermé durant la réaction.

Mesure de la température

De plus, dans une première série de mesures, la température était contrôlée par un thermocouple placé au contact direct de la solution, en traversant le septum. Cette perforation du septum menait à des fuites, qui pouvaient également être à l'origine de la perte de réactifs et de produits. Pour éviter ces fuites, la température est contrôlée par le bain d'huile, régulé à 343 K. Pour une telle température de bain, la température mesurée à l'intérieur schlenk dans des conditions identiques à celles utilisées pour la réaction est de 333 K.

Mesure des quantités en réactifs et en produits

Des prélèvements de petites quantités de liquide (4 gouttes) sont réalisés à température ambiante et à température de réaction au début de la réaction et après 5 heures de réaction. La solution prélevée est introduite dans des piluliers contenant environ 2 mL de butan-1-ol (afin de diluer les réactifs pour ne pas saturer le détecteur de la chromatographie). Elle est injectée en quantité de 0,1 μ L dans une chromatographie phase gaz. Les conditions exactes d'analyse sont données en annexe 3.

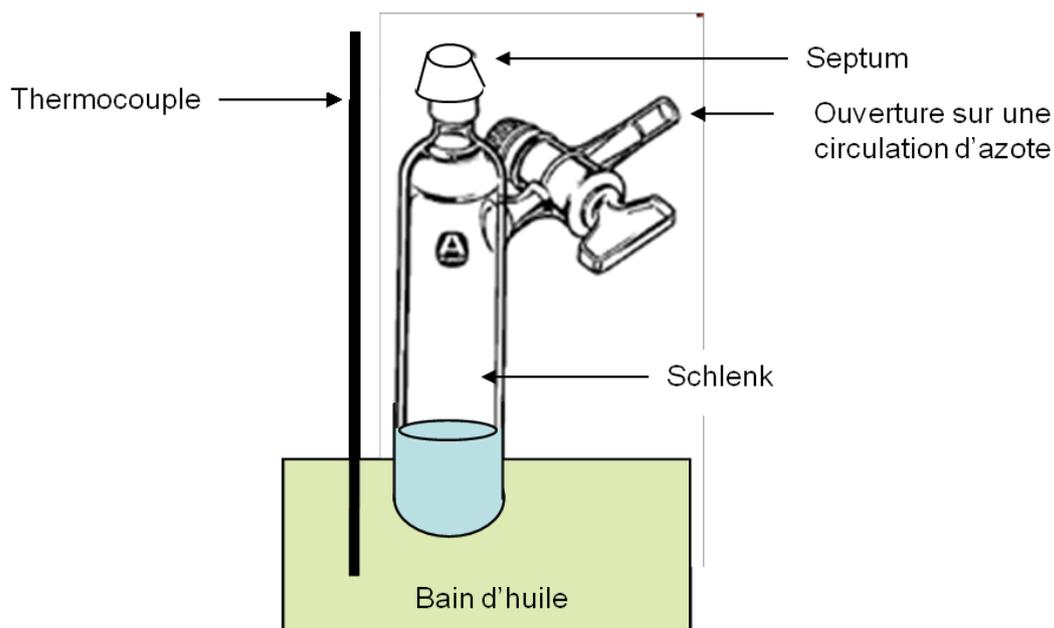


Figure 8: Montage de transestérification en phase liquide

Mesure des quantités en réactifs et en produits

L'aire de chacun des pics détectés par chromatographie phase gaz est normalisée par l'aire du 1,4 dioxane. Pour comparer les pics appartenant à des espèces différentes, le coefficient de réponse relatif de chaque espèce a été déterminé et présenté dans le tableau 12. Le coefficient de réponse de l'acétate de méthyle est normalisé à 1. Cette étude sera aussi utile pour la phase gaz, le chromatographe utilisé étant le même.

Molécule	AcOMe	AcOEt	MeOH	EtOH
Coefficient de réponse	1	0,59	2,07	1,02
Temps de rétention	4,7	5,05	5,25	5,65

Tableau 12 : Coefficients de réponse en chromatographie au détecteur FID

Calcul du rendement

La conversion est obtenue en étudiant la production de l'acétate de méthyle (équation 3) et la consommation de l'acétate d'éthyle (équation 4). Dans tous les cas, ces conversions seront identiques. Cela signifie que l'acétate d'éthyle ne peut se convertir qu'en acétate de méthyle. Une telle étude est plus difficile à réaliser sur le méthanol, car, présent en large excès, la variation de sa concentration lors de la réaction sera plus faible proportionnellement aux quantités.

$$\tau = \frac{[\text{AcOMe}](t = 5\text{h})}{[\text{AcOEt}](t = 0\text{h})}$$

Équation 3

$$\tau = \frac{[\text{AcOEt}](t = 0\text{h}) - [\text{AcOEt}](t = 5\text{h})}{[\text{AcOEt}](t = 0\text{h})}$$

Équation 4

L'analyse de la solution par des prélèvements à température ambiante est a priori plus fiable, car, à haute température, il existe des équilibres avec la phase gaz et la condensation sur les parois du schlenk, qui peuvent modifier les quantités totales mises en jeu. La différence entre ces deux analyses reste cependant faible. Les résultats donnés par la suite émaneront des analyses faites à température ambiante.

VI. Résultats en phase liquide

VI.1. Catalyse par les solides à base de magnésium

VI.1.A. Catalyse homogène ou hétérogène ?

Une étude de la catalyse de la réaction de transestérification en fonction de l'état de surface de celle-ci n'a d'intérêt que si la catalyse se fait uniquement à la surface. Il faut donc pouvoir s'assurer, avant de commencer toute étude, que la catalyse se fait uniquement par une voie hétérogène.

Pour ce faire, un protocole a été mis en place à la suite de la réaction de 5 heures : le solide est extrait de la solution par centrifugation suivie d'une filtration sur fritté. Le mélange réactionnel est remis dans les conditions de réaction pendant une durée supérieure à 12 heures. De nouveau, quelques gouttes sont prélevées, au début et à la fin de cette nouvelle étape.

Si la conversion évolue après le retrait du catalyseur, cela peut-être lié à une catalyse par :

- *Des espèces dissoutes*, cas le plus probable, le catalyseur en solution ayant poursuivi son action
- *Des petites particules de matériau*, qui n'auraient pas pu être retirées par filtration
- *Des propriétés d'auto-catalyse*, les produits de réaction induisant une plus forte réactivité des réactifs (très peu probable dans le cas de la transestérification)

Dans tous les cas, il est préférable de retirer le solide considéré de l'étude.

Au contraire, si la conversion n'évolue pas, le système peut-être considéré comme étant un système de catalyse strictement hétérogène, sauf si l'étape de centrifugation et de filtration, réalisée à l'air, a détruit les espèces catalytiques présentes en solution, ce qui est très peu probable vu la stabilité des produits potentiels de la dissolution des réactifs (hydroxyles, carbonates, phosphates, etc...).

Les résultats obtenus après ces tests sont présentés dans le tableau 13. Dans le cas où aucune conversion n'a été constatée, les solides ne peuvent donc évidemment pas être classés dans la catégorie des catalyseurs hétérogènes ou homogènes.

Type de base	Catalyseur	Catalyse homogène, par des petites particules ou autocatalyse	Catalyse hétérogène	Pas de catalyse
Carbonate	MgCO ₃	X		
	Mg(CO ₃) ₄ (OH) ₂ (H ₂ O) ₄	X		
Oxalate	MgC ₂ O ₄		X	
	MgC ₂ O ₄ , 2H ₂ O			X
Acétate	Mg(OAc) ₂			X
Oxyde / hydroxyde	MgO		X	
	Mg(OH) ₂		X	
Silicate	Magnesol catasorb		X	
	Magnesol polysorb		X	
	Silisyn-10, 20,30			X
Phosphate	Mg ₃ (PO ₄) ₂			X

Tableau 13 : Nature de la catalyse en fonction du type de catalyseur

Les carbonates ne seront donc pas étudiés en phase liquide, car ils catalysent la réaction de manière homogène avec des conversions importantes.

VI.1.B. Dissolution du catalyseur

Néanmoins, le fait que la catalyse se produise de manière uniquement hétérogène ne signifie pas que le catalyseur ne soit pas en partie dissout dans le mélange réactionnel. Cette dissolution est dommageable dans le cadre d'une application, car il faut dans ce cas purifier les produits des traces de catalyseur. L'intérêt de la catalyse hétérogène est alors considérablement diminué. De plus, d'un point de vue académique, les interprétations que nous pourrions faire de nos résultats seront à nuancer, la présence d'ions en solution modifiant les caractéristiques de la phase liquide et donc ses propriétés dans les réactions de catalyse.

Pour étudier ce phénomène, un test au noir ériochrome T a été mis au point. Il est décrit en annexe 3. Ce test permet donc de s'apercevoir que l'oxalate de magnésium, bien qu'effectuant une catalyse purement hétérogène, se dissout quelque peu en solution, comme indiqué au tableau 13. Les silicates, hydroxydes et oxydes, ainsi que l'oxalate hydraté, n'ont pas encore été étudiés dans ce cadre.

VI.1.C. Étude des conversions

La figure 9 présente la conversion de l'acétate d'éthyle, mesurée à partir de la production d'acétate de méthyle avec des prélèvements effectués à température ambiante. La conversion après 5 heures de réaction en phase liquide est comprise entre 0 et 30 %, bien loin de la limite thermodynamique, évaluée à 80%.

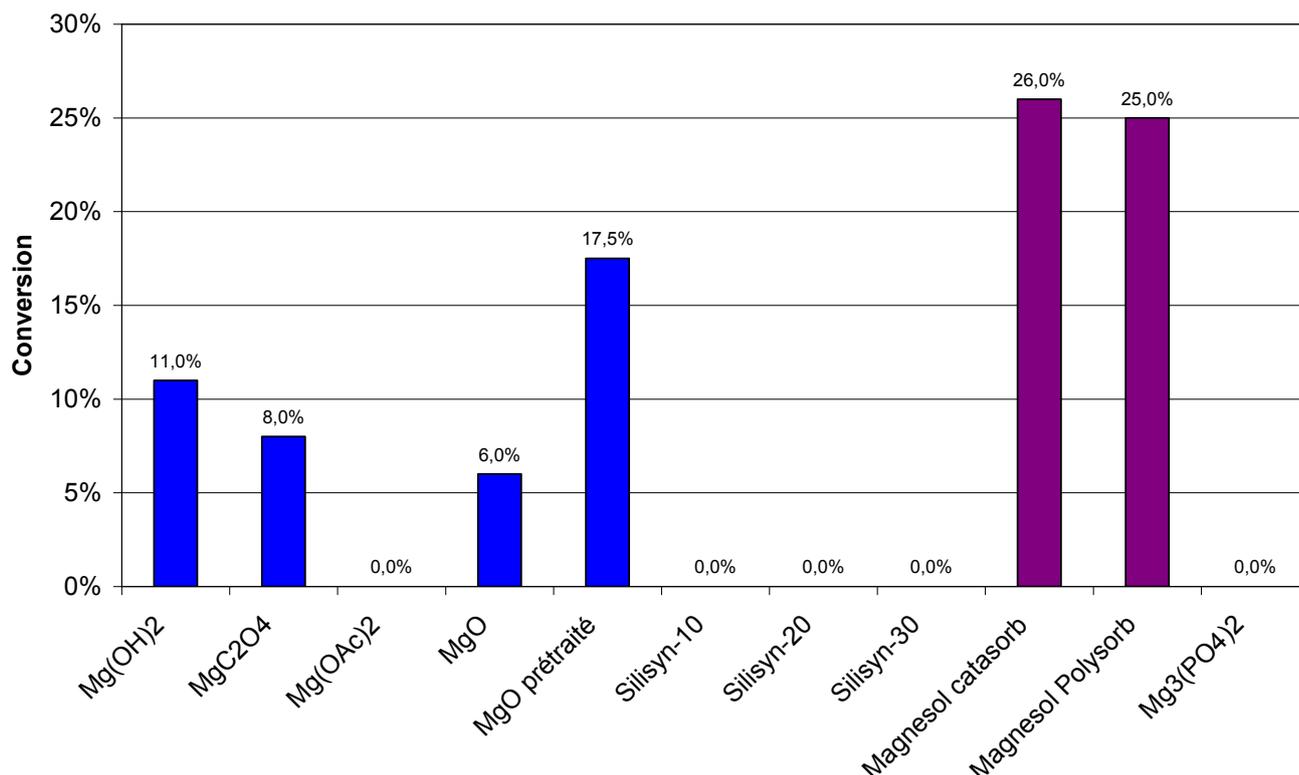


Figure 9 : Conversion de l'acétate d'éthyle dans la réaction de transestérification en phase liquide. Les catalyseurs n'ont pas subi de prétraitement, sauf un échantillon d'oxyde de magnésium qui a été prétraité à 623 K

VI.1.C.i. Réactivité du phosphate de magnésium

Le phosphate de magnésium synthétisé pour cette étude convertit le MBOH uniquement suivant la voie acide et il n'est pas actif dans la réaction de transestérification. Il semble que les catalyseurs actifs en transestérification doivent présenter des sites actifs convertissant MBOH selon la voie basique, même si cet unique exemple n'est pas suffisant pour conclure sur ce point.

VI.1.C.ii. Comparaisons entre les silicates de magnésium

Les silicates (silisyn 10-20-30 et Magnesol) ont des réactivités très différentes. Un tel comportement avait déjà été observé dans la réaction de conversion du MBOH puisque des sélectivités différentes avaient été obtenues.

Pourtant, ces échantillons ont de nombreuses caractéristiques communes (même surface spécifique et quantité de magnésium et de silicium de mêmes ordres de grandeurs). Deux études complémentaires ont donc été effectuées :

- Les isothermes d'adsorption du diazote du Magnesol Catasorb et du silisyn-10 sont reportés en figure 3. Ils permettent de déterminer que le volume mésoporeux du Magnesol Catasorb est bien plus important ($0,393 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) que celui du silisyn-10 ($0,083 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

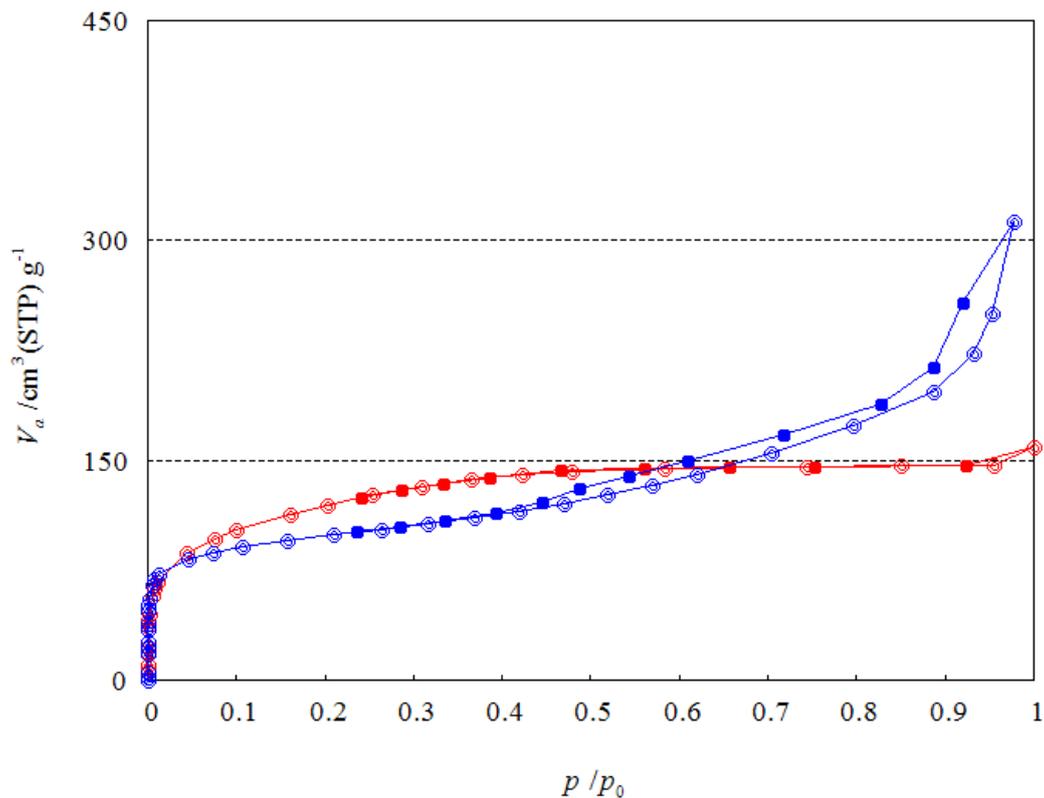


Figure 10 : Courbe de physisorption (quantité de diazote adsorbé en fonction de la pression partielle en diazote) à la température de l'azote liquide.

silyln-10 : en rouge

Magnesol Catasorb : en bleu

- L'étude de la surface de ces échantillons en spectroscopie de photoélectrons X des échantillons silisyn-20 et 30 ainsi que du Magnesol Catasorb a été effectuée. Les spectres sont présentés en annexe n°2 et permettent de déterminer les quantités relatives atomiques des différentes espèces présentes à la surface.

Pour les silisyn-20 et 30, la surface présente un rapport γ conforme aux propriétés en masse de ces solides, égal respectivement à 21,7% et 31,7%. Le Magnesol Catasorb, en revanche, présente un excès de magnésium en surface, avec un rapport γ de 34,1% alors qu'un rapport de 25 % était attendu du fait de ses propriétés massiques. Le magnésium est donc présent en plus grande quantité à la surface que dans le cœur de ces échantillons. Cela peut être relié aux propriétés basiques plus importantes du Magnesol.

Il n'a pas été possible de conclure sur la présence de différentes formes de l'oxygène, du magnésium et du silicium à la surface à partir de la déconvolution des pics XPS. De ce fait, si nous connaissons les rapports pour chaque élément en surface, nous ignorons la structure sous laquelle ces espèces sont présentes à la surface. Néanmoins, une lecture fine du spectre infra-rouge et de la diffraction des rayons X du Magnesol permet d'avancer l'hypothèse de la présence d'oxyde de magnésium mal cristallisé en surface.

Ces résultats permettent d'indiquer que les différences les plus importantes entre les échantillons de type silisyn et le Magnesol sont la porosité importante du Magnesol et sa structure de surface particulière, avec la présence possible d'oxyde de magnésium mal cristallisé en surface de ce matériau commercial. Examinons les effets connus de ces deux propriétés sur la catalyse de la transestérification.

Effets de confinements

Dans les pores, la catalyse peut être réalisée de manière différente que sur d'autres surfaces grâce à des effets de confinement. Ceux-ci ont d'ailleurs été déjà évoqués pour leur importance dans la réaction de catalyse de transestérification ^[68].

De ce fait, des tests préliminaires ont été effectués sur une zéolithe particulière (la faujasite) échangée ou imprégnée au magnésium. En effet, ce type d'alumino-silicate, très poreux, pourrait nous renseigner sur l'effet du confinement sur la catalyse.

Ces tests indiquent que les zéolithes imprégnées au magnésium catalysent la réaction de transestérification, mais pas celles échangées avec le cation magnésium. Or, dans le cas des zéolithes échangées, le cation se trouve dans les pores et se trouve isolé, alors que les zéolithes imprégnées ont du magnésium majoritairement sous forme d'oxyde présent à la surface des zéolithes.

Néanmoins, il n'est pas possible de conclure directement à partir de cet essai. En effet, les différences entre ces matériaux ne relèvent pas uniquement de la présence du magnésium dans les pores ou sur la surface externe, mais d'autres paramètres, notamment l'acido-basicité de la surface, interviennent. Ces paramètres sont d'ailleurs liés à la dispersion du magnésium sur le matériau.

Propriétés acido-basiques particulières

Les résultats d'XPS, ainsi que la forme du diffractogramme et du spectre infra-rouge pour le Magnesol permet d'envisager que ce dernier comporte une phase d'oxyde de magnésium mal cristallisé, qui serait responsable de sa plus forte basicité par rapport au silisyn. Les deux matériaux ont donc un ratio de sites acides par rapports aux sites basiques différents.

Or, lors d'une communication orale au Congrès International de Catalyse en 2012, Curtis Conner et collaborateurs ^[69] ont montré que, pour la catalyse basique de la réaction d'aldolisation, il existe un optimum d'acido-basicité pour les oxydes de magnésium supportés sur silice. Les propriétés acides sont utilisées, dans le cas de l'aldolisation, pour activer la liaison carbonyle ^[70]. Des concepts similaires peuvent être utilisés pour la transestérification. En effet, l'activation de l'ester pourrait se faire également via la liaison carbonyle. Cela permettrait d'augmenter l'électrophilie du carbone. **Ainsi, il serait préférable de disposer de sites acides et basiques avec un certain ratio des uns par rapport aux autres pour réaliser efficacement la catalyse de la réaction de transestérification.**

Les solides silisyn, du fait de leur trop grande acidité, seraient au-delà de l'optimum souhaité pour ce type de réaction. Cela explique également la réactivité du phosphate de magnésium, qui ne convertit le MBOH que selon la voie acide et se donc trouve loin de l'optimum acido-basique nécessaire pour convertir l'ester en phase liquide.

VI.1.C.iii. Réactivité des solides ayant une conversion uniquement basique

Pour ces catalyseurs non prétraités avant la réaction, l'ordre de réactivité est : hydroxyde de magnésium > oxyde de magnésium > oxalates de magnésium > autres matériaux. Pour rappel, l'ordre des surfaces spécifiques était : oxyde de magnésium ($150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > oxalate de magnésium ($120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > hydroxyde de magnésium ($33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ces catalyseurs permettent des conversions correctes, même s'ils ne disposent pas de sites convertissent le MBOH par une voie acide. Comme cela a été évoqué dans la section IV.2.A, cela ne signifie pas pour autant que ces matériaux ne disposent pas de sites acides car ces derniers convertissent le MBOH plus lentement que les sites basiques. Il est toujours possible que les différences puissent être expliquées par des sites acides non détectés par la réaction modèle du MBOH.

Il est intéressant de noter que l'hydroxyde de magnésium et l'oxalate de magnésium, malgré des surfaces spécifiques plus petites et de plus faibles conversions du MBOH par rapport à l'oxyde de magnésium, convertissent mieux que ce dernier l'acétate d'éthyle en phase liquide. Cela est lié en partie au prétraitement, car les catalyseurs en réaction phase liquide n'ont pas été prétraités, contrairement à ceux utilisés dans les réactions modèles de basicité. Un oxyde de magnésium prétraité à 623 K convertit, lui, 17,5% de l'acétate d'éthyle.

Cette conversion, ramenée à la surface spécifique de MgO, reste inférieure à celle de l'hydroxyde de magnésium.

Il n'y a donc pas de corrélation entre la réactivité par voie basique dans cette réaction modèle et la conversion dans la réaction modèle de transestérification en phase liquide.

VI.2. Catalyse par les solides à base de zinc

VI.2.A. Catalyseurs massiques

Les solides à base de zinc ont également été testés pour la catalyse de la réaction de transestérification, dans les mêmes conditions que ceux au magnésium. Le caractère homogène ou hétérogène de ces réactions est indiqué dans le tableau 14. Il faut signaler que le caractère homogène, lorsqu'il existe, est très faible : la conversion après une nuit dans les condition de réactions, est inférieure à 5 %. Celle-ci est bien supérieure lors de la catalyse avec solide effectuée sur une durée de 5 heures.

Type de catalyseur	Synthèse	Catalyse homogène, par des petites particules ou autocatalyse	Catalyse hétérogène
Zn ₅	Précipitation par la soude		X
	Précipitation par l'urée		X
Zn ₃	Décomposition	X	X
Zn ₁	Décomposition	X	X

Tableau 14 : Nature de la catalyse en fonction du type de catalyseur

Malgré leur très petite surface, les catalyseurs à base de zinc non supportés sont très actifs dans la réaction de transestérification comme le montre la figure 11.

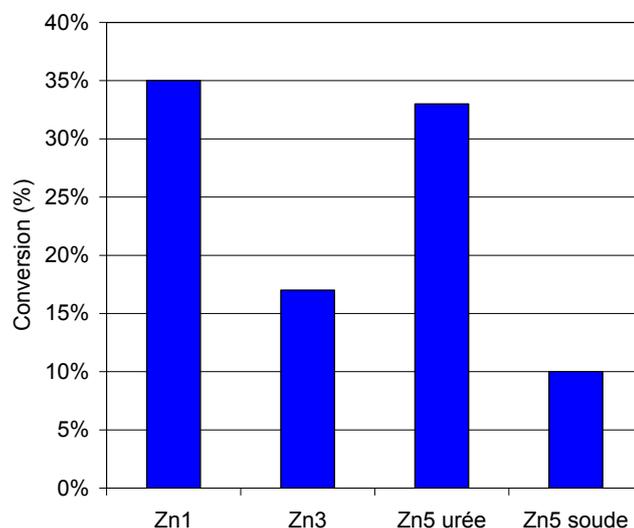


Figure 11 : Conversion en phase liquide par différents catalyseurs massiques à base de zinc

Les solides à base de zinc se décomposant à basse température, ils n'ont pas été testés en MBOH. Les solides Zn₁, Zn₃ et Zn₅ ont une réactivité croissante en fonction du rapport entre le nombre de molécule d'eau de réseau par le nombre de cations zinc (1 pour le Zn₁, 2/5 pour le Zn₅ et 0 pour le Zn₃). Par ailleurs, la synthèse de Zn₅ par urée, qui menait à un catalyseur avec une surface plus petite que la précipitation par la soude, a permis d'obtenir un catalyseur plus actif. Cela peut être corrélé à sa forte absorbance dans la région des groupes hydroxyles en infra-rouge. En effet, la spectroscopie infra-rouge sonde davantage les espèces qui se trouvent en surface. Cette absorbance signifie que le Zn₅ par urée a plus d'hydroxyles en surface que le Zn₅ par la soude. Cela permet d'imaginer que cette espèce est sans doute l'espèce active en transestérification.

Ces matériaux contenant des hydroxyles sont donc très intéressants pour la catalyse de la transestérification en phase liquide. De ce fait, une étude plus approfondie serait nécessaire pour mieux comprendre le rôle de l'eau et des hydroxyles pour la catalyse.

VI.2.B. Catalyseurs supportés

Le comportement catalytique des espèces supportées est présenté séparément car ces matériaux ont été testés avec un protocole préliminaire (le contrôle de la température était fait avec un thermomètre plongeant dans la solution et il n'y avait pas d'étalon interne). Faute de temps, ils n'ont pas pu être testés dans les nouvelles conditions.

L'échantillon 363 S (contenant donc l'espèce Zn_1) parvenait à convertir 25 % de l'acétate d'éthyle, soit moins que l'oxyde de magnésium dans les mêmes conditions, mais beaucoup plus que l'échantillon 363 C, qui ne convertissait qu'à hauteur de 1%.

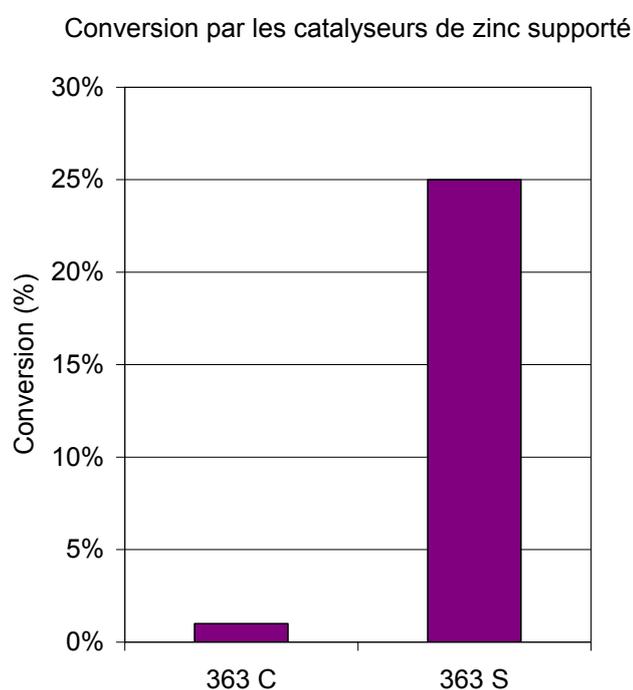


Figure 12 : Conversion des espèces de zinc supportées sur silice, protocole particulier (contrôle de la température direct et absence d'étalon interne)

Les deux solides supportés testés, bien qu'ayant des réactivités basiques pour la conversion du MBOH quasiment identiques, n'ont pas du tout les mêmes performances dans la réaction de transestérification. L'espèce séchée et non calcinée, qui contient l'espèce Zn_1 d'après la diffraction des rayons X, est très active pour convertir l'acétate d'éthyle. La calcination, qui transforme le Zn_1 en ZnO et en hémimorphite, fait perdre au solide la quasi-totalité de son potentiel catalytique. Cela semble aller dans le sens de l'absence de corrélation entre la capacité à catalyser la réaction de transestérification en phase liquide et le potentiel pour convertir le MBOH. La présence de plus de sites acides, qui sont certes en petite quantité, introduit une réactivité particulière d'une manière analogue à ce qui a déjà été évoqué pour les silicates de magnésium. Cela permet de conclure, de

nouveau, qu'un optimum de conversion du MBOH selon les voies acides et basiques permet la meilleure catalyse de la transestérification en phase liquide.

Il est également possible que la présence d'hydroxyles, fortement perturbée par la calcination, soit un élément indispensable pour réaliser la catalyse.

VI.3. Bilan

Il est difficile de comprendre la réactivité des différents solides dans la réaction de transestérification en phase liquide sur la seule base des résultats de conversion du MBOH. La catalyse de la transestérification en phase liquide peut ne pas dépendre de manière simple de la basicité de la surface ou alors dépendre d'une certaine forme de basicité qui n'est pas mesurée de manière adéquate par cette réaction modèle. Il apparaît néanmoins, d'après les résultats obtenus grâce aux silicates de magnésium et de zinc, que la présence, dans une certaine proportion, de sites permettant la conversion du MBOH selon une voie acide permet d'améliorer grandement les performances des catalyseurs. Par ailleurs, le confinement des réactifs dans les pores peut être une explication à la grande réactivité du Magnesol.

VII. Transestérification réalisée en phase gaz

VII.1. Principe

La catalyse de la transestérification en phase gaz, comme indiqué au chapitre 1, est un enjeu considérable pour la synthèse de nombreuses molécules, dérivées de l'acide levulinique ou des carbonates organiques. Il est donc important de voir comment certaines bases sont capables de catalyser ces réactions en phase gaz et de comparer les réactivités obtenues pour la même réaction modèle en phase gaz et en phase liquide.

VII.2. Résultats

VII.2.A. Conversion par différents solides à base de magnésium

La figure 13 indique les taux de conversion en sortie de réacteur après respectivement 10 minutes et 1h30 de temps de flux. Globalement, seuls les catalyseurs oxyde, carbonate, hydroxydes et silicates convertissent l'ester en phase gaz. Le phosphate de magnésium n'a pas plus d'activité en phase gaz qu'il n'en avait en phase liquide, ce qui peut de nouveau être relié à sa conversion du MBOH selon une voie uniquement acide.

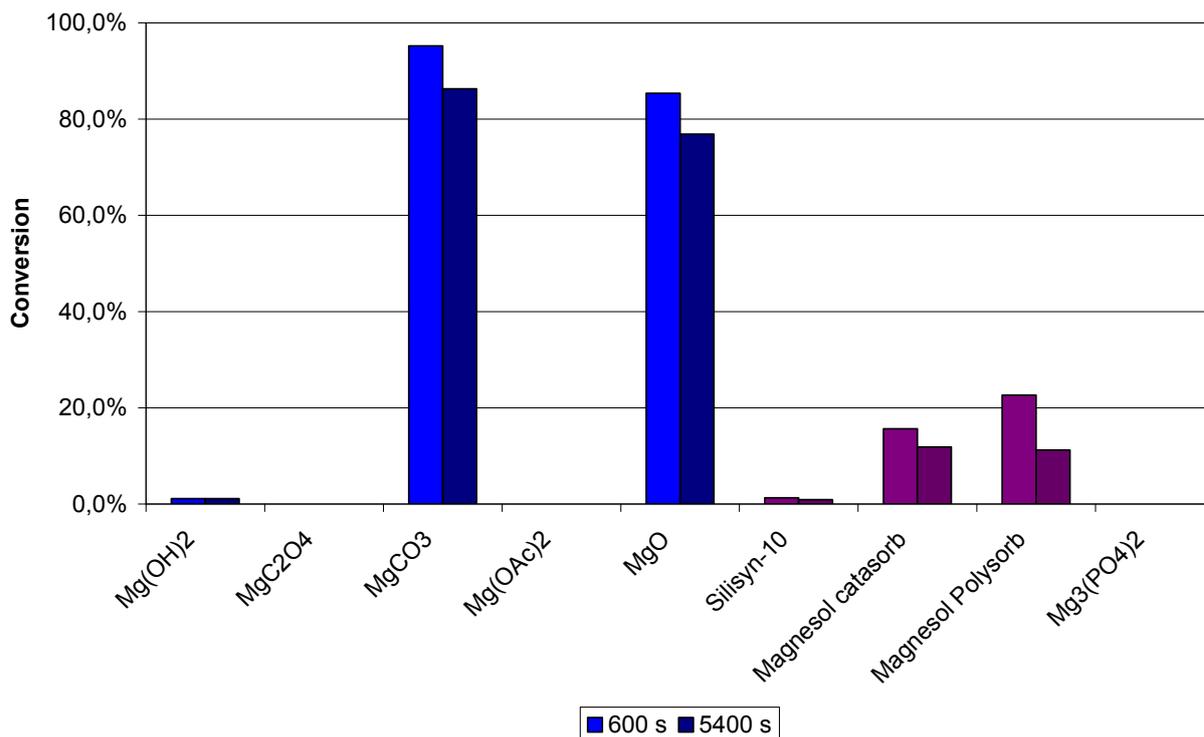


Figure 13 : Conversion de l'acétate d'éthyle dans la réaction de transestérification en phase gaz sur des catalyseurs à base de magnésium

Solides ayant une conversion uniquement basique en MBOH

L'ordre de réactivité est carbonate \geq oxyde $>$ hydroxyde $>$ acétate/oxalate. Désormais, le prétraitement utilisé est le même pour la réaction modèle de basicité et pour la transestérification. L'ordre de réactivité des solides est le même dans la réaction de transestérification et celle de décomposition du MBOH pour les matériaux uniquement basiques. Cela signifie que l'activité des solides pour la transestérification de l'acétate d'éthyle avec le méthanol croît avec leur faculté à déprotomer un alcool.

Silicates de magnésium

Lorsque la conversion de l'acétate d'éthyle en phase gaz est comparée avec celle en phase liquide, il est possible de s'apercevoir que le Magnesol, qui avait la meilleure conversion en phase liquide, a une conversion moyenne en phase gaz. Pour le silisyn, qui ne convertissait pas en phase liquide, une faible conversion est désormais constatée.

Néanmoins, la comparaison de ces silicates avec des solides convertissant la même proportion du MBOH, à savoir l'hydroxyde de magnésium et l'oxalate de magnésium, il est possible de s'apercevoir que ces matériaux ont une réactivité bien plus importante à conversion basique identique. Cela peut être lié, encore une fois, à la présence de sites acides sur la surface des silicates qui permettrait de réaliser un nouvel optimum de la présence des sites acides et basiques à la surface.

VII.2.B. Conversion par différents solides à base de zinc

Les hydroxynitrates de zinc massiques se seraient décomposés à la température de réaction de 393 K. Ils n'ont donc pas été testés.

Pour les matériaux supportés, la figure 14 indique les conversions à un temps de flux de 10 minutes et de 1 heure pour quatre matériaux qui ont déjà été évoqués plus haut.

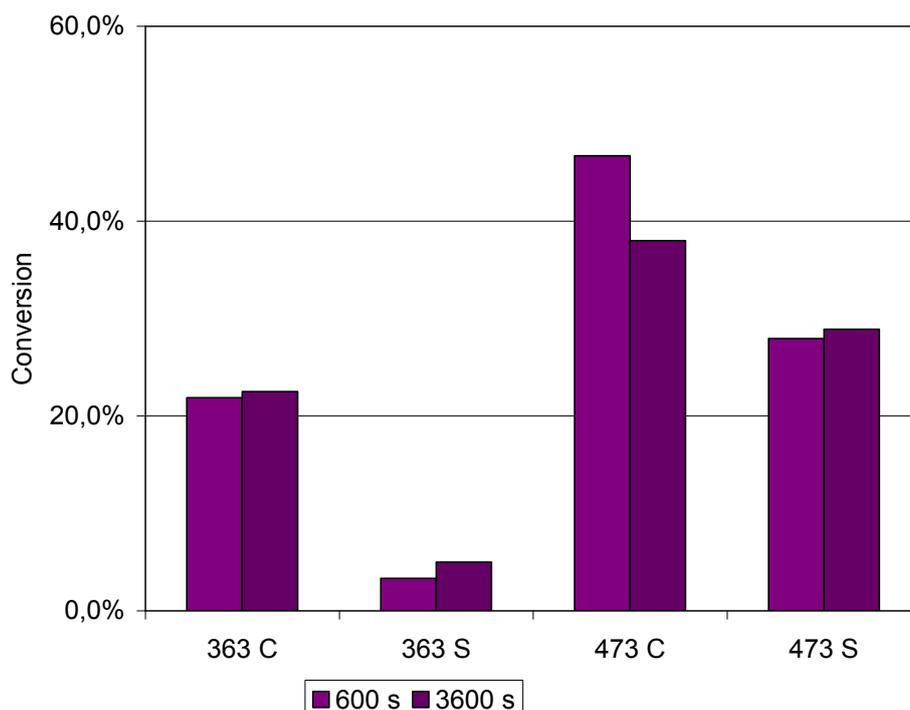


Figure 14 : Conversion de l'acétate d'éthyle dans la réaction de transestérification en phase gaz sur des catalyseurs à base de zinc supporté sur silice

Lorsque l'on compare les effets de la calcination des échantillons séchés à 363 et 473 K, il est intéressant de s'apercevoir que celle-ci augmente la conversion de l'acétate d'éthyle pour les deux températures de séchage. L'effet est donc l'inverse de ce qui a été observé pour la phase liquide. En particulier, l'espèce Zn_1 qui se trouvait sur le zinc sur silice séché à 363 K et qui était un très bon catalyseur pour la phase liquide, n'est plus un catalyseur efficace pour la phase gaz.

Les solides supportés, qui avaient des comportements en MBOH assez similaires, ont donc des propriétés de transestérification en phase gaz divers. Cela peut être lié à la proportion de sites acides que chacun contient.

Par ailleurs, le résultat entre la transestérification en phase liquide est de nouveau très éloigné de ce qui est constaté en phase gaz.

VII.3. Bilan phase gaz

Pour les solides ayant des réactivités uniquement basiques dans la réaction de décomposition du MBOH, nous avons trouvé une corrélation entre leur activité dans la transestérification phase gaz et leur activité catalytique dans la réaction de décomposition du MBOH.

En revanche, les catalyseurs à base de silicates, qu'ils soient de zinc ou de magnésium, ont une réactivité plus importante que ce que pourrait laisser imaginer leur capacité à convertir le MBOH. La présence de sites pouvant convertir le MBOH par voie acide doit, comme en phase liquide, avoir un rôle, même si celui-ci est plus limité pour la phase gaz.

Il est donc possible de conclure que des sites très basiques, avec une affinité protonique importante, sont les plus capables de catalyser la réaction de décomposition du MBOH et de réaliser la transestérification d'acétate d'éthyle par le méthanol. Dans le cas de solides plus faiblement basiques, une intervention de sites convertissant le MBOH avec une voie acide permet d'améliorer notablement la conversion de l'ester.

VIII. **Conclusions : principes de choix de catalyseurs pour la transestérification en phase liquide et gaz**

VIII.1. Les catalyseurs actifs et inactifs

Les différents solides à base de magnésium et de zinc présentés dans ce chapitre permettent de faire une première discrimination entre les espèces qui, dans nos études, sont non-actives et celles qui peuvent présenter un intérêt en catalyse en phase liquide et gaz. Voici le résultat de ce criblage (screening).

- *Les catalyseurs inactifs*

Il s'agit des phosphates et des acétates. Pour les phosphates, cela est lié au caractère acide de la surface du phosphate de magnésium que nous avons synthétisé. Pour les acétates, cela est lié à divers facteurs : la faible basicité de la surface du catalyseur et sa faible surface active qui, ensemble, rendent impossible une catalyse de la réaction de la transestérification. De plus, sa forte solubilité dans le mélange réactionnel le rend inopérant à effectuer une catalyse hétérogène en phase liquide.

- *Les catalyseurs actifs surtout en phase liquide*

Ce sont les espèces contenant des ions hydroxydes, qu'il s'agisse de l'hydroxyde de magnésium ou des hydroxynitrates de zinc ainsi que l'oxalate.

- *Les catalyseurs actifs surtout en phase gaz*

C'est le cas du carbonate de magnésium, qui a une activité de catalyse homogène en phase liquide et donc non quantifiable en terme de catalyse hétérogène.

- *Les catalyseurs actifs dans les deux types de phases* sont les silicates de zinc et de magnésium ainsi que l'oxyde de magnésium.

VIII.2. Rôle de l'acido-basicité

Les solides à base de silicates ont une réactivité acido-basique particulière. Il semble, d'après notre criblage, qu'il existe un optimum d'acido-basicité pour qu'un catalyseur soit actif dans la réaction de transestérification, qu'elle soit en phase liquide (le phénomène est alors très marqué) ou en phase gaz (le phénomène existe, mais est plus limité). Curtis Conner et collaborateurs^[69] décrivent ce type de phénomène comme étant une « courbe volcan » décrivant la réactivité en fonction du ratio acide/base : le zinc supporté sur la silice au centre du cratère, les autres silicates, plus acides, sur le flanc droit et les matériaux plus basiques sur le flanc gauche.



Figure 15 : Importance du ratio acido-basique pour la conversion

VIII.3. Classement des solides purement basiques

En phase gaz, il est intéressant de noter que le classement des solides selon leur affinité protonique est identique à celui pour la conversion du MBOH et à l'ordre de réactivité dans la réaction de transestérification. Il y a donc une corrélation entre ces trois valeurs.

Pour la phase liquide, en revanche, les choses sont plus compliquées. L'ion hydroxyle, qui n'avait pas une forte affinité protonique ni un pKa élevé et qui catalysait faiblement la réaction de décomposition du MBOH sous forme d'hydroxyde de magnésium, a une forte activité dans la transestérification phase liquide, qu'il s'agisse d'hydroxyde de magnésium ou d'hydroxy nitrates de zinc massiques ou supportés.

Pour essayer de rationaliser ces observations, nous allons poursuivre l'étude en nous focalisant sur l'oxyde de magnésium. Dans le prochain chapitre, l'oxyde de magnésium prétraité, que nous avons

particulièrement étudié dans des réactions modèles, sera utilisé pour réaliser la réaction de transestérification en phase liquide et en phase gaz.

Bibliographie

- (1) Cordeiro, C.; Arizaga, G.; Ramos, L.; Wypych, F. *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 2140–2143.
- (2) Zieba, A.; Pacula, A.; Drelinkiewicz, A. *Energy & Fuels* **2009**, *24*, 634–645.
- (3) Bournay, L.; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G.; Chodorge, J. A. *Catalysis Today* **2005**, *106*, 190–192.
- (4) Drouilly, C.; Costentin, G.; Lauron-Pernot, H.; Bazer-Bachi, D.; Chizallet, C.; Lecocq, V. Method of converting alcohols in the presence of a catalyst of pretreated zinc oxide type **2011**.
- (5) Arzamendi, G.; Arguiñarena, E.; Campo, I.; Zabala, S.; Gandía, L. M. *Catalysis Today* **2008**, *133-135*, 305–313.
- (6) Ochoa-Gómez, J. R.; Gómez-Jiménez-Aberasturi, O.; Maestro-Madurga, B.; Pesquera-Rodríguez, A.; Ramírez-López, C.; Lorenzo-Ibarreta, L.; Torrecilla-Soria, J.; Villarán-Velasco, M. C. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *366*, 315–324.
- (7) Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Romero, F. J. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *217*, 288–298.
- (8) Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Romero, F. J. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *170*, 51–58.
- (9) Jiang, S. T.; Zhang, F. J.; Pan, L. J. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2010**, *27*, 137–144.
- (10) Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Romero, F. J. *Knoevenagel Condensation between Benzaldehyde and Malononitrile Over Magnesium Phosphates*; Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+Business Media B.V., Formerly Kluwer Academic Publishers B.V., 2000; Vol. 69, pp. 311–316.
- (11) Barrios, J.; Rojas, R.; Alcanrara, A. R.; Sinisterra, J. V. *Journal of Catalysis* **1988**, *112*, 528–542.
- (12) Leclercq, E.; Finiels, A.; Moreau, C. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2001**, *78*, 1161–1165.
- (13) Hattori, H.; Shima, M.; Kabasjima, H. *Studies in Surface Science And Catalysis 2000 3507* **2000**, *130D*, 3507–3512.

- (14) Wang, Q.; Wang, K.; Wu, X.; Luo, S.; Hu, C. *Chemical Research in Chinese Universities* **2007**, *23*, 641–645.
- (15) Shibasaki-Kitakawa, N.; Honda, H.; Kuribayashi, H.; Toda, T.; Fukumura, T.; Yonemoto, T. *Bioresource technology* **2007**, *98*, 416–21.
- (16) Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwinjr, J.; Lu, C. *Journal of Catalysis* **2007**, *246*, 428–433.
- (17) Manzer, L. E. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *272*, 249–256.
- (18) Dante, S.; Serio, M. Di; Tesser, R.; Dimiccoli, M.; Cammarota, F.; Santacesaria, E.; Siano, L.; Nastasi, M. Process for the production of esters from vegetal oils or animal fats **2006**.
- (19) Angiolini, L.; Caretti, D.; Mazzocchetti, L.; Salatelli, E.; Willem, R.; Biesemans, M. *Applied Organometallic Chemistry* **2005**, *19*, 841–847.
- (20) Manzer, L. E. Synthesis Of Alkenoate Esters From Lactones And Alcohols **2004**.
- (21) Breuer, K.; Teles, J. H.; Demuth, D.; Hibst, H.; Schäfer, A.; Brode, S.; Domgörgen, H. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 1401–1405.
- (22) Albuquerque, M. C. G.; Jiménez-Urbistondo, I.; Santamaría-González, J.; Mérida-Robles, J. M.; Moreno-Tost, R.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante Jr., C. L.; Maireles-Torres, P. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *334*, 35–43.
- (23) Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *109*, 37–44.
- (24) Jérôme, F.; Kharchafi, G.; Adam, I.; Barrault, J. *Green Chemistry* **2004**, *6*, 72.
- (25) Lide, D. R. 83th handbook of chemistry and physics **2003**.
- (26) Jolly, W. L. Modern inorganic chemistry. *McGraw-Hill* **1991**, 655.
- (27) House, J. E.; Kemper, K. A. *Journal of Thermal Analysis* **1987**, *32*, 1855–1858.
- (28) Russo, S.; Noguera, C. *Surface Science* **1992**, *262*, 245–258.
- (29) Britton, S. L.; Bond, J. Q.; Root, T. W. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 4095–4096.
- (30) Hájek, M.; Kwiecien, J.; Skopal, F. *Fuel* **2012**, *96*, 85–89.
- (31) Shinada, T.; Hamada, M.; Miyoshi, K.; Higashino, M.; Umezawa, T.; Ohfuné, Y. *Synlett* **2010**, *2010*, 2141–2145.
- (32) International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology (the “Gold Book”) **2012**.

- (33) Auroux, A. *Acidity characterization by microcalorimetry and relationship with reactivity*; Springer Netherlands, 1997; Vol. 4, pp. 71–89.
- (34) Hemsworth, R. S. *The Journal of Chemical Physics* **1973**, *59*, 61.
- (35) Coleyshaw, E. E.; Crump, G.; Griffith, W. P. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, *59*, 2231–2239.
- (36) Li, J.; Le, Y.; Dai, W.-L.; Li, H.; Fan, K. *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 1334–1341.
- (37) Chen, D.; Jordan, E. H. *Materials Letters* **2009**, *63*, 783–785.
- (38) Janet, C. M.; Viswanathan, B.; Viswanath, R. P.; Varadarajan, T. K. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 10267–10272.
- (39) Hiroaki, O.; Hiroki, K.; Atsushi, T. *Phosphorus Research Bulletin* **2008**, *22*, 27.
- (40) Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Roldfin, R.; Romero, F. J.; Urbano, F. J. In *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts Proceedings of the 8th International Symposium*; E. Gaigneaux P. Grange, P.A. Jacobs, J.A. Martens, P. Ruiz and G. Poncelet BT - Studies in Surface Science and Catalysis, D. E. D. V., Ed.; Elsevier, 2000; Vol. Volume 143, pp. 899–906.
- (41) Miller, F. A.; Wilkins, C. H. *Analytical Chemistry* **1952**, *24*, 1253–1294.
- (42) Zhuang, Y.; Yang, Y.; Xiang, G.; Wang, X. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 10441–10445.
- (43) Patel, H. A.; Sharma, S. K.; Jasra, R. V. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *286*, 31–40.
- (44) Ozgul, O. T.; Sevil, O.-Y. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2008**, *110*, 742–746.
- (45) Kalampounias, A. G.; Bouropoulos, N.; Katerinopoulou, K.; Yannopoulos, S. N. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354*, 749–754.
- (46) Ciesielczyk, F.; Krysztafkiewicz, A.; Jesionowski, T. *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 3831–3840.
- (47) Putanov, P.; Kis, E.; Boskovic, G.; Lázár, K. *Applied Catalysis* **1991**, *73*, 17–26.
- (48) Mekhemer, G. A. H.; Halawy, S. A.; Mohamed, M. A.; Zaki, M. I. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 13379–13386.
- (49) Bailly, M.-L.; Chizallet, C.; Costentin, G.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H.; Che, M. *Journal of Catalysis* **2005**, *235*, 413–422.
- (50) Newman, S. P.; Jones, W. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *148*, 26–40.

- (51) Stählin, W.; Oswald, H. R. *Journal of Solid State Chemistry* **1971**, *3*, 252–255.
- (52) Auffredic, J.-P.; Louër, D. *Journal of Solid State Chemistry* **1983**, *46*, 245–252.
- (53) Chouillet, C.; Villain, F.; Kermarec, M.; Lauron-Pernot, H.; Louis, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3565–3575.
- (54) Catillon-Mucherie, S.; Ammari, F.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H.; Touroude, R.; Louis, C. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 11619–11626.
- (55) Özgür, U.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 041301.
- (56) Lauron-Pernot, H. Evaluation of Surface Acido-Basic Properties of Inorganic-Based Solids by Model Catalytic Alcohol Reaction Networks **2006**, *48*, 315–361.
- (57) Aaddane, A.; Kacimi, M.; Ziyad, M. *Oxidative dehydrogenation of ethane and propane over magnesium–cobalt phosphates $CoxMg_{3-x}(PO_4)_2$* ; Springer Netherlands, 2001; Vol. 73, pp. 47–53.
- (58) Audry, F.; Hoggan, P. E.; Saussey, J.; Lavalley, J. C.; Lauron-Pernot, H.; Govic, A. M. *Le Journal of Catalysis* **1997**, *168*, 471–481.
- (59) Lauron-Pernot, H.; Luck, F.; Popa, J. *Applied Catalysis* **1991**, *78*, 213–225.
- (60) Petitjean, H. De MgO à CaO: modélisation expérimentale et théorique des sites basiques de surface, Université Pierre et Marie Curie, 2009, p. 241.
- (61) Catillon-Mucherie, S.; Lauron-Pernot, H.; Louis, C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 11140–11147.
- (62) Dossin, T. F.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *62*, 35–45.
- (63) Fujita, S.-I.; Bhanage, B. M.; Aoki, D.; Ochiai, Y.; Iwasa, N.; Arai, M. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *313*, 151–159.
- (64) Yaakob, Z.; Padikkaparambil, S.; Binitha, N.; Resmi, R.; Suraja, V. In *Chemical Engineering Transaction*; 2011; p. 103.
- (65) Olah, G. A. (1927-.; Prakash, G. K. S.; Goeppert, A. (1974-. Beyond oil and gas : the methanol economy (2nd updated and enlarged ed.) George A. Olah, Alain Goeppert, and G. K. Surya Prakash **2009**.
- (66) Ockerbloom & Company Inc Methanol and derivatives global outlook 2000 - 2012.
- (67) Dossin, T. F.; Reyniers, M.-F.; Berger, R. J.; Marin, G. B. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *67*, 136–148.
- (68) Barrault, J.; Bancquart, S.; Pouilloux, Y. *Comptes Rendus Chimie* **2004**, *7*, 593–599.

- (69) Shen, W.; Tompsett, G.; Xing, R.; Huber, G.; Curtis Conner, W. 2012.
- (70) Xi, Y.; Davis, R. J. *Journal of Catalysis* **2009**, *268*, 307–317.

Chapitre 5 : Étude de la réaction de transestérification sur MgO

D'après le chapitre précédent, le classement des solides en fonction de leurs capacités catalytiques pour la réaction de la transestérification n'est pas le même en phase liquide et en phase gaz. En particulier, l'hydroxyle qui semble être à l'origine de la forte conversion obtenue grâce à certains solides (hydroxyde de magnésium, hydroxynitrates de zinc massiques ou supportés) en phase liquide n'apparaît pas comme étant particulièrement actif dans la même réaction effectuée en phase gaz.

À partir de ce constat, pour pouvoir aller plus loin dans la compréhension des phénomènes qui sont à l'origine de ces réactivités particulières, il faut pouvoir s'appuyer sur un solide dont les sites basiques sont bien connus et qui peut être aisément modélisable. L'oxyde de magnésium correspond bien à ces deux critères, ce qui a d'ailleurs permis les études aux chapitres 2 et 3.

Nous allons donc mesurer les capacités catalytiques en transestérification de l'oxyde de magnésium après différents prétraitements, en phase liquide et en phase gaz, pour comprendre comment les réactivités peuvent différer entre les deux phases. De plus, nous entreprendrons une étude sur la cinétique de la réaction de transestérification de l'acétate d'éthyle par le méthanol en phase gaz afin de la comparer avec les résultats publiés en phase liquide, cela afin d'avoir des renseignements sur des mécanismes possibles pour la réaction.

I. Etude de la conversion phase liquide et phase gaz par MgO

I.1. Conversion en phase liquide

L'oxyde de magnésium est directement prétraité à différentes températures sous flux de diazote ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) comme cela était présenté au chapitre 3 (figure 15) dans un réacteur puis transféré en boîte à gants dans le schlenk dans lequel est effectuée la réaction avec les mêmes conditions que celles présentées au chapitre précédent dans la partie V (5 heures de réaction dans un schlenk plongé dans un bain à 70°C). Les surfaces employées en catalyse sont donc identiques aux surfaces naturelles employées dans le chapitre 3. Les conversions obtenues sont présentées en figure 1.

D'une manière générale, la conversion de l'oxyde de magnésium est bien plus importante lorsque l'oxyde de magnésium est introduit sans prétraitement (6%). La libération des ions oxygène liée au départ des carbonates et des hydroxyles permet une meilleure activité. Sur la surface de l'oxyde de magnésium, les hydroxyles et les carbonates ne semblent donc pas avoir un rôle de site actif.

Plus finement, la conversion atteint un maximum pour une température de prétraitement de 773 K. Ce résultat est identique à ce qui avait déjà été constaté pour la catalyse de la réaction modèle

d'isomérisation de l'hept-1-ène et peut être lié à la perte de sites actifs par reconstruction des plans (110) à haute température.

Par ailleurs, la conversion de l'ester est déjà importante pour un solide prétraité à 473 K. Cela signifie que les sites actifs pour la transestérification existent sur un nombre de solides plus important que les sites actifs pour l'isomérisation d'alcènes.

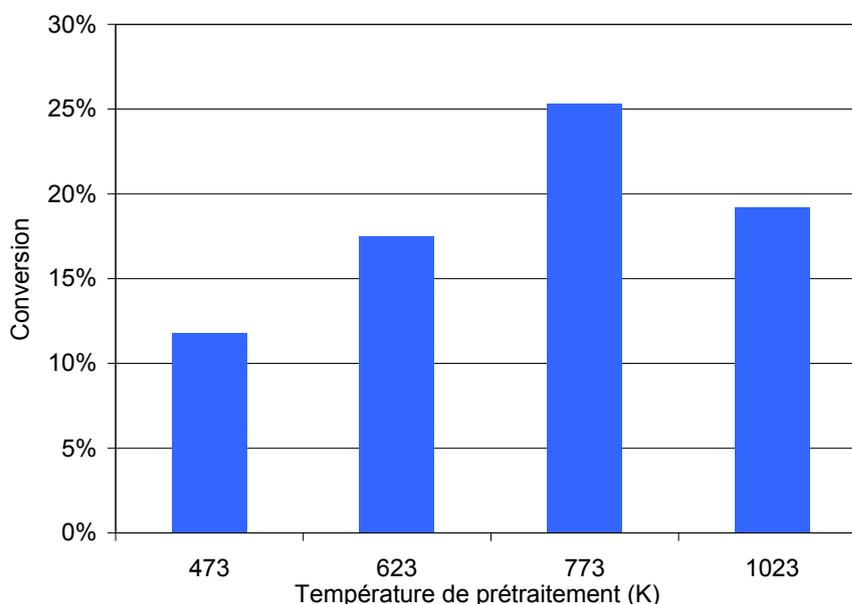


Figure 1 : Conversion en transestérification phase liquide en fonction de la température de prétraitement

Certains auteurs affirment que l'étape cinétiquement limitante pour la réaction de transestérification de l'acétate d'éthyle par le méthanol catalysée par l'oxyde de magnésium est l'étape de déprotonation du méthanol.^[1,2] Dans ce cas, il est naturel que l'oxyde de magnésium prétraité à 773 K et comportant des plans (110) (qui permettent, d'après le résultat du chapitre 2, une adsorption forte du méthanol), soit le matériau le plus actif pour la catalyse de la réaction de transestérification.

1.2. Conversion en phase gaz

1.2.A. Prétraitement direct de l'oxyde de magnésium

Le prétraitement précédent la catalyse en phase gaz est plus aisé pour la catalyse en phase gaz que pour la catalyse en phase liquide, puisqu'il peut se faire in situ avant la réaction. La figure 2 présente les résultats de la catalyse de la transestérification de l'acétate d'éthyle par le méthanol effectuée en phase gaz avec prétraitement direct identique à celui effectué en phase liquide. Les paramètres utilisés dans cette étude sont identiques à ceux présentés au chapitre précédent pour le criblage (screening) de l'activité catalytique des bases faibles, à l'exception de la température de réaction, ramenée à 333 K au lieu de 393 K afin d'éviter des taux de conversions trop importants.

L'allure est globalement identique à ce qui avait été constaté en phase liquide, mais le maximum d'activité est désormais à 623 K et non plus à 773 K. Des résultats antérieurs obtenus pour la conversion du MBOH ^[3] indiquaient que la conversion sur l'oxyde de magnésium est environ 2 fois plus forte lorsque l'oxyde est prétraité à 673 K qu'à 973 K. Même si les températures utilisées ne sont pas les mêmes, ce résultat va dans le même sens que ce qui avait été constaté au chapitre précédent sur l'adéquation entre la puissance catalytique des solides en transestérification phase gaz et leur capacité à décomposer le MBOH dans des réactions modèles.

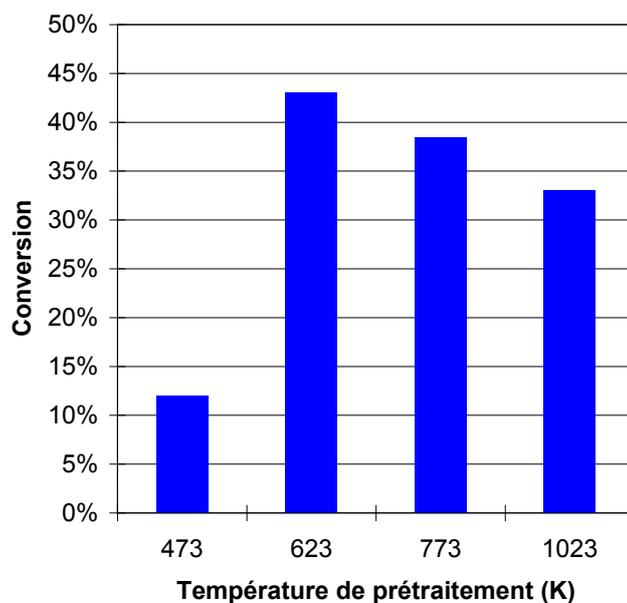


Figure 2 : Conversion en transestérification phase gaz par l'oxyde de magnésium après un prétraitement direct

I.2.B. Prétraitement de l'oxyde de magnésium comportant une étape de carbonatation

Par ailleurs, deux prétraitements particuliers avaient été réalisés aux chapitres 2 et 3 pour comprendre la réactivité des deux adsorbats naturels à la surface de MgO. Le premier avait été développé pour comprendre l'effet de l'ajout de CO₂ sur l'activité basique de l'oxyde de magnésium. Pour rappel, son déroulement est présenté figure 3.

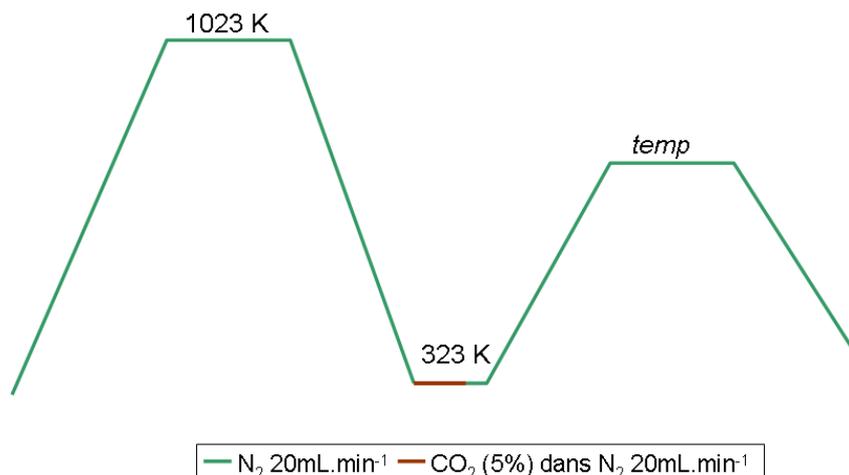


Figure 3 : Prétraitement permettant un recouvrement variable de la surface en CO_2

La figure 4 indique le taux de conversion observé en transestérification phase gaz après ce type de prétraitement en fonction de la température *temp* du deuxième palier. La conversion est strictement croissante lorsque la température *temp* augmente. Le départ des carbonates libère donc des sites actifs. La courbe obtenue présente d'ailleurs des similitudes avec celle obtenue pour le MBOH, un plateau de conversion est observé à partir d'une température de prétraitement de 773 K, ce qui permet de supposer que les sites actifs pour la décomposition du MBOH, qui sont les sites capables de déprotoner un alcool (il s'agit des marches sur les plans (100)) sont également les sites catalytiques pour la transestérification. Cela serait également cohérent avec les mécanismes proposés en phase liquide qui font de l'étape de déprotonation du méthanol l'étape cinétiquement déterminante.

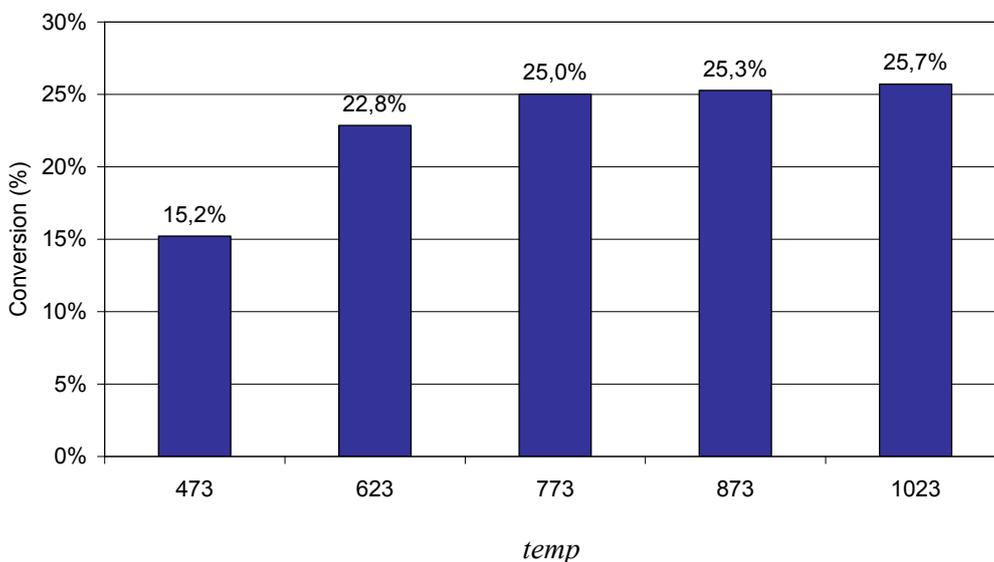


Figure 4 : Conversion en transestérification phase gaz après carbonatation de la surface de MgO

I.2.C. Prétraitement de l'oxyde de magnésium comportant une étape d'hydroxylation

Le prétraitement développé pour comprendre l'effet de l'ajout de H_2O est rappelé en figure 5.

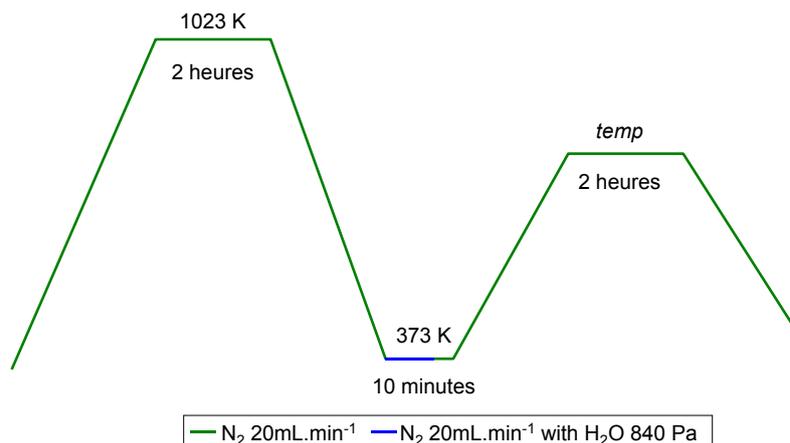


Figure 5 : Prétraitement de l'oxyde de magnésium permettant un recouvrement variable de la surface en H₂O

La figure 6 indique la conversion en transestérification catalysée par l'oxyde de magnésium après réhydroxylation en fonction de la température *temp* du prétraitement. Cette conversion est strictement croissante en fonction de *temp* ce qui signifie que le retrait des hydroxyles de la surface permet d'améliorer les performances catalytiques de cette dernière. Le résultat est ici opposé à ce qui avait été constaté en MBOH, où la conversion était strictement décroissante en fonction de la température de prétraitement et distinct également de ce qui a été constaté pour l'isomérisation de l'hept-1-ène, pour lequel la conversion était maximale pour une température intermédiaire de prétraitement. Par rapport aux problématiques abordées dans les chapitres 2 et 3, cela confirme le fait que l'hydroxyle présent sur MgO a un rôle particulier pour la décomposition du MBOH.

Ce résultat conforte également l'une des conclusions du chapitre 4 : les hydroxyles n'ont pas de rôle catalytique en phase gaz. Il est possible d'ailleurs d'ajouter qu'ils jouent ici le rôle de poisons.

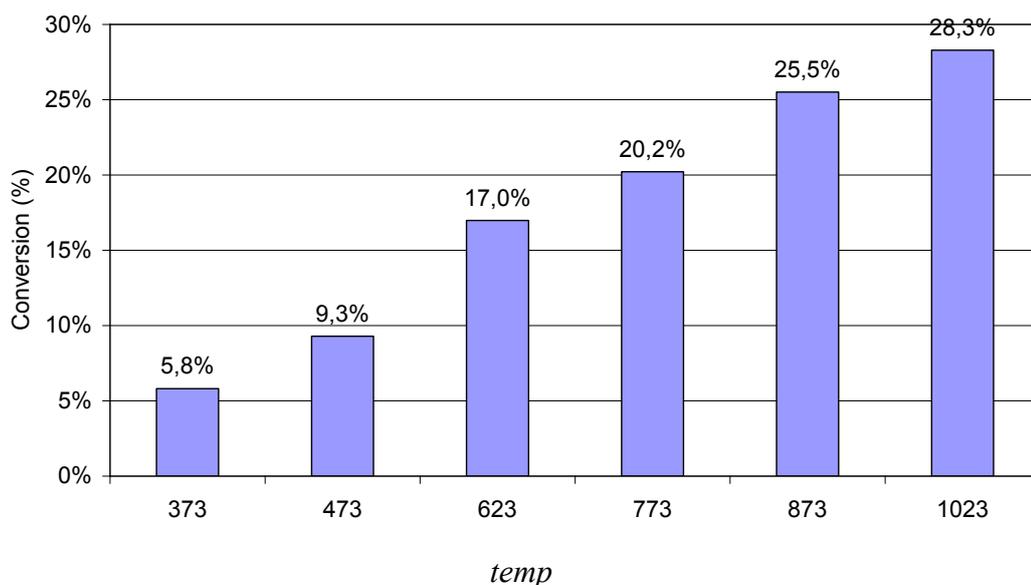


Figure 6 : Conversion constatée après le prétraitement avec réhydroxylation de la surface de MgO

1.3. Adsorption du méthanol

1.3.A. Intérêt de l'étude

L'adsorption du méthanol à la surface de l'oxyde de magnésium est un élément clé pour le mécanisme de transestérification en phase liquide ou en phase gaz. En effet, plus il y aura une quantité importante de méthanol capable de réaliser des interactions fortes, déprotonantes ou non, avec la surface, plus les mécanismes qui débutent avec l'adsorption du méthanol seront favorisés. La décomposition du MBOH nous avait déjà donné un début d'indication sur ces sites, mais cela se limitait aux sites capables de les déprotoner. Il est donc important de connaître la capacité d'adsorption du méthanol de ces surfaces pour avoir une idée du nombre d'espèces adsorbées potentiellement actives dans la catalyse.

Pour cela, nous avons mis au point un protocole permettant de rendre compte de la quantité de méthanol s'adsorbant à la surface des catalyseurs à partir d'un flux gazeux, ce qui permet de s'approcher des conditions dans lesquelles ont été réalisées les expériences de catalyse en phase gaz.

1.3.B. Mise en œuvre

Cette mesure est effectuée grâce à un flux constant de méthanol analysé régulièrement (toutes les secondes) par spectrométrie de masse. Le montage utilisé est indiqué figure 7. Lors du passage de la position 1 à 2, plusieurs phénomènes diminuent le signal recueilli par le spectromètre :

- Le volume de la boucle 2, préalablement rempli d'azote, est progressivement rempli par le méthanol
- Le méthanol va également pouvoir s'adsorber sur les parois de la boucle 2
- Enfin, le méthanol va pouvoir s'adsorber sur le catalyseur, phénomène que nous cherchons à quantifier

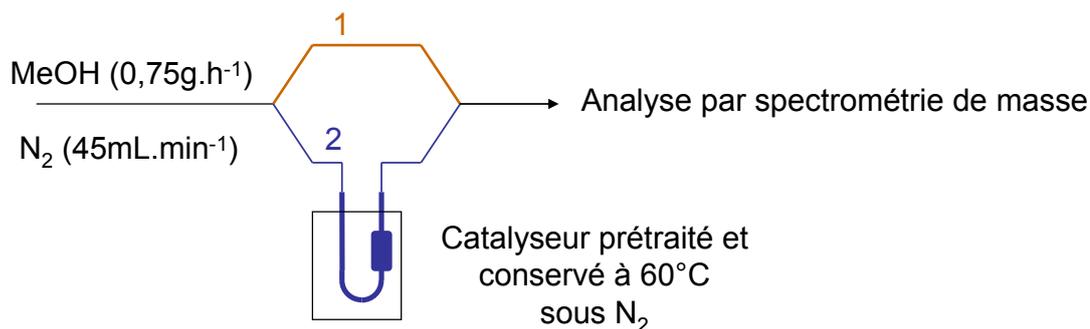


Figure 7 : Mesure de la capacité d'adsorption des catalyseurs sous flux

En soustrayant l'intégrale du signal (noté σ) obtenu durant cette phase transitoire (de durée notée τ comprise entre 1 et 3 minutes) à l'intégration du signal (σ°) qui aurait dû être recueilli dans le

même temps, nous obtenons une quantification des trois phénomènes précédents selon l'équation 1. Les quantités seront toutes exprimées en quantités arbitraires.

$$n_{ads} = \sigma^{\circ} \tau - \int_{\tau} \sigma(t) dt$$

Équation 1

Si l'on compare ce résultat avec un test effectué avec un réacteur non-chargé (dans lequel n'ont lieu que le premier et le deuxième phénomène de la liste précédente), nous obtenons la quantité de méthanol qui s'adsorbe spécifiquement sur le catalyseur X selon l'équation 2 :

$$n[X] = n_{ads}(\text{catalyseur X}) - n_{ads}(\text{réacteur vide}).$$

Équation 2

1.3.C. Résultats

La quantité de méthanol capable de s'adsorber à 333 K sur l'oxyde de magnésium prétraité est présentée en figure 8. Il apparaît que l'oxyde de magnésium adsorbe le mieux le méthanol lorsqu'il est prétraité à 773 K.

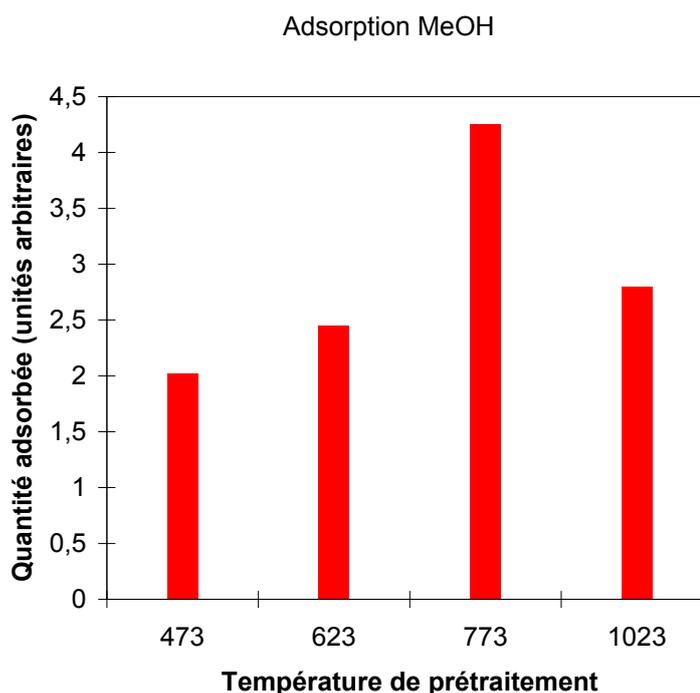


Figure 8 : Quantité de méthanol qui s'adsorbe à 333 K sur MgO prétraité

Lorsque la quantité d'alcool adsorbée est comparée aux réactivités en phase liquide et gaz sur les mêmes solides il apparaît qu'une bonne corrélation est observée entre l'activité du catalyseur en phase liquide et sa capacité à adsorber du méthanol. En revanche, cela n'est plus vrai dans la réaction en phase gaz.

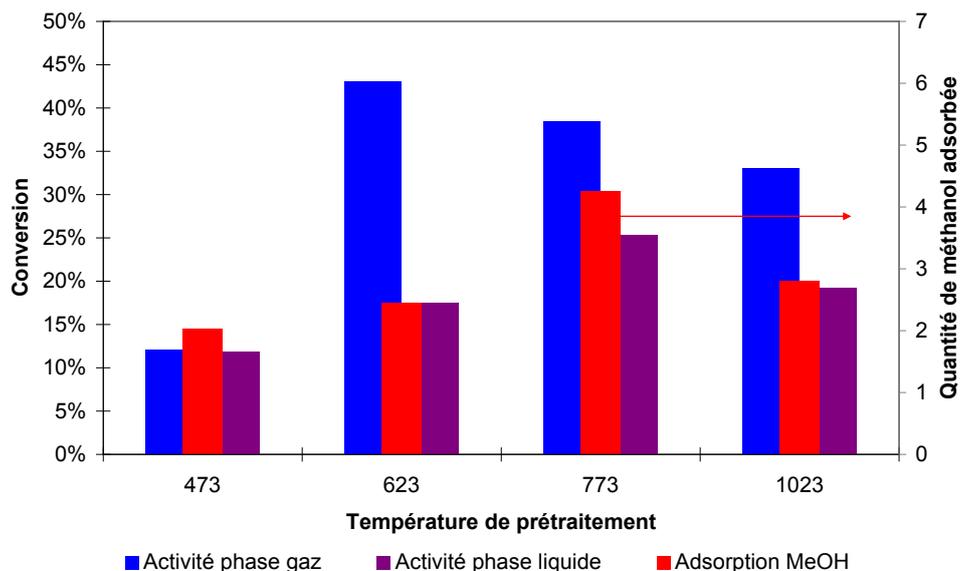


Figure 9 : Comparaisons des activités de MgO après prétraitement direct et de la capacité de ce solide à adsorber le méthanol

Il y a donc un lien étroit entre la capacité d'un solide à adsorber du méthanol et celle pour catalyser la réaction de transestérification en phase liquide. L'absence de connexion entre l'aptitude à déprotoner mesurée par les réactions modèles de basicité et la catalyse en phase liquide peut s'expliquer par la modification de l'aptitude de la surface à déprotoner le méthanol lorsque celui-ci est en phase liquide. En effet, cette aptitude avait été mesurée par les réactions modèles en phase gaz.

Pour mieux comprendre ces résultats, il est nécessaire de s'intéresser aux différents mécanismes de la transestérification.

II. Les mécanismes de la transestérification

II.1. Présentation du mécanisme en catalyse homogène

Le mécanisme de la réaction catalysée de transestérification est donc un paramètre essentiel pour comprendre la réactivité des catalyseurs. En catalyse homogène, ces mécanismes ont été décrits de manière assez exhaustive dans la littérature. Ils sont classés avec un ensemble de trois lettres suivi d'un chiffre. La première lettre désigne le type de mécanisme (A : acide, B basique), les deux suivantes, l'endroit de la rupture autour de l'oxygène pontant de la fonction ester. Si la rupture se fait du côté de l'alcool, le mécanisme est AL. Il est noté AC si la rupture a lieu du côté de l'acide, comme indiqué sur le schéma 1. Le chiffre désigne l'ordre total de la réaction ^[4].

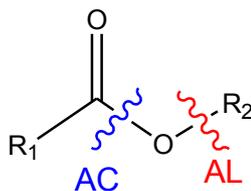


Schéma 1: Deux types de ruptures de liaisons possibles dans la réaction de transestérification

Les deux mécanismes majoritaires, A_{AC2} et B_{AC2} produisent tous deux des intermédiaires tétraédriques présentés en figure 10.

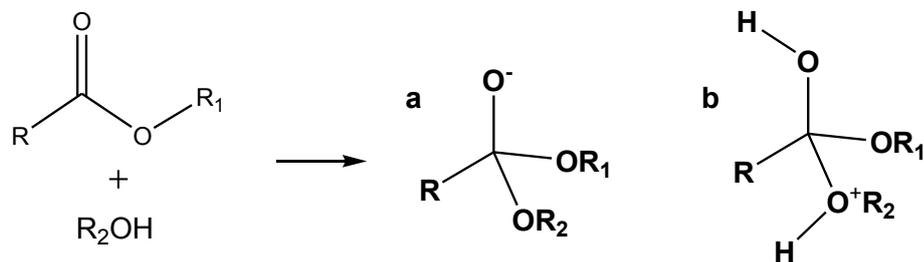


Figure 10 : espèce tétraédrique chargée négativement (mécanisme B_{AC2} , figure a) ou positivement (A_{AC2} , figure b)

La formation de cet intermédiaire est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction, d'où l'ordre 2 majoritaire. En particulier, la cinétique dépend fortement des contraintes stériques liées au rapprochement des substituants du carbone de la fonction ester (passage de la géométrie trigonale plane à la géométrie tétraédrique). L'utilisation, avec une catalyse basique, d'un ester comportant un groupement R tertio butyle au lieu d'un substituant méthyle décroît la constante de vitesse k d'un facteur 100^[4].

En se restreignant au cas de la catalyse basique, il existe deux manières d'obtenir cet intermédiaire réactionnel. La première est de déprotoner un alcool par la base, puis de réaliser une addition nucléophile. Il s'agit du cas le plus souvent cité. Il est également possible que la base déprotone l'ester et forme un énolate^[5] puis une réaction concertée de déprotonation de l'alcool par l'anion énolate est effectuée en même temps que l'addition nucléophile pour produire l'intermédiaire.

Néanmoins, les mécanismes de cette réaction ne sont pas tous d'ordre 2. Par exemple, il est possible d'avoir, en catalyse acide, un mécanisme de type A_{AC1} débutant par l'élimination du groupe alcoxy, menant à la formation d'un cation acylium (figure 11). Ce mécanisme a lieu lors de la transestérification avec des phénols ($R_2 = Ph$) particulièrement acides ($pK_a < 1$)^[6].

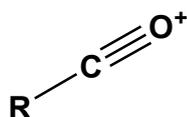


Figure 11 : Ion acylium formé lors de certaines transestérifications

Les mécanismes de transestérification en phase homogène ont donc très majoritairement un mécanisme avec une cinétique d'ordre 2 (les ordres partiels sont respectivement de 1 en alcool et 1 en ester) avec une étape cinétiquement déterminante de formation d'un intermédiaire tétraédrique.

II.2. Le mécanisme en catalyse hétérogène

Les mécanismes proposés en catalyse hétérogène sont souvent issus de la catalyse homogène et adaptés aux spécificités de la surface. Nous allons dans ce paragraphe détailler les mécanismes proposés sur supports basiques en phase liquide et en phase gaz.

II.2.A. Mécanisme en phase liquide

Un mécanisme a été publié par l'équipe de Guy B. Marin ^[7]. Ce modèle a été élaboré pour la transestérification de l'acétate d'éthyle avec du méthanol sur MgO grâce à l'étude de la conversion pour cette réaction avec différentes quantités de réactifs initiaux. En plus de ces paramètres, les proportions de réactifs, le type et le prétraitement du catalyseur et les conditions de température et de temps sont comparables aux nôtres. En comparant les courbes expérimentales avec celles attendues pour différents mécanismes classiques de catalyse hétérogène, les auteurs en ont déduit que la réaction devait avoir lieu via un mécanisme de type Eley-Rideal, qui débute par l'adsorption de méthanol à la surface. Cette étape est suivie par une réaction entre le méthanol adsorbé et l'ester présent en phase liquide, comme l'indique la figure 12.

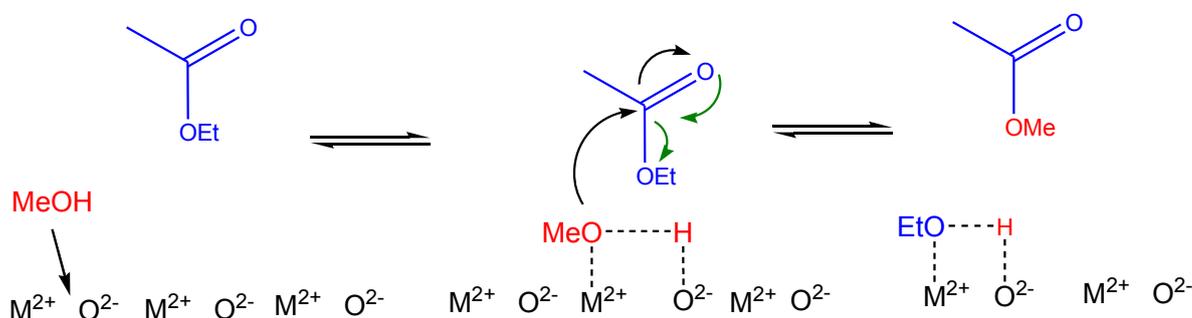


Figure 12 : Mécanisme proposé pour la transestérification acétate d'éthyle / méthanol sur MgO ^[7]

Ce mécanisme est également proposé pour des réactions mettant en jeu des alcools et des esters tout à fait différents, comme le phénol à la surface de CaO qui transestérifie le carbonate de diméthyle ^[8] présenté en figure 13.

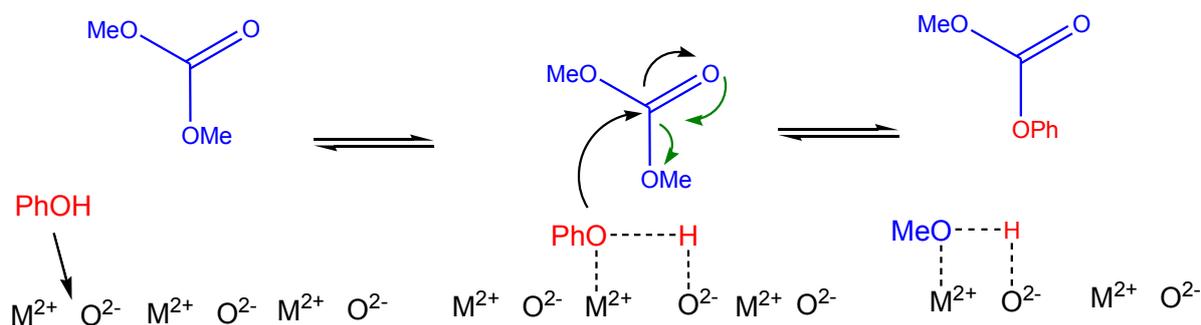


Figure 13 : Mécanisme proposé pour le carbonate de diméthyle avec le phénol sur CaO

En revanche un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood est observé pour la méthanolyse d'un triglycéride sur une hydrotalcite calcinée ^[2]. Ce modèle, proposé pour chaque étape de la réaction (obtention des espèces intermédiaires mono et biglycéride et du glycérol) est obtenu par comparaison des écarts statistiques entre les modèles et les valeurs expérimentales obtenues par les auteurs.

Concernant l'étape cinétiquement déterminante, et contrairement à ce qui se passe en catalyse homogène, l'équipe de Guy B. Marin indique que cette étape se situe au niveau de l'adsorption du méthanol à la surface du catalyseur. C'est également ce qui est trouvé pour le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood pour la transestérification d'esters gras. Les deux mécanismes proposés ne sont pas, de ce fait, les mécanismes traditionnels de type Eley-Rideal ou Langmuir-Hinshelwood, car, dans la définition stricte de ces mécanismes, il faut que l'étape cinétiquement limitante soit l'étape de réaction en phase adsorbée ^[9].

La transestérification en catalyse hétérogène et en phase liquide se fait donc :

- soit selon un mécanisme pour lequel la réaction a lieu entre l'alcool et l'ester adsorbés
- soit entre l'alcool adsorbé réagissant avec l'ester en solution.

De manière surprenante, l'étape d'adsorption de l'alcool est toujours limitante. Cela permet d'expliquer la corrélation obtenue en figure 9 : plus le catalyseur est capable d'adsorber une quantité importante d'alcool, plus il sera efficace dans ces mécanismes publiés pour la phase liquide. Le fait que ce ne soit pas vrai pour la phase gaz induit que le mécanisme ou l'étape cinétiquement déterminante doivent être différents dans ce cas.

II.2.B. Mécanisme en phase gaz

Dans le cas d'une mise en œuvre en phase gaz, aucun mécanisme n'a été proposé avec autant de précision. Un mécanisme a été avancé pour la transestérification entre l'acétate de méthyle et différents types d'alcools (du méthanol deutéré au tertio-butanol) dans des expériences de transestérification non catalysées par un solide mais amorcées par une ionisation grâce à un spectromètre de masse ^[10]. Ce mécanisme, adapté aux particularités de la catalyse hétérogène en figure 14, souligne une particularité de la phase gaz : en l'absence de la stabilisation grâce aux interactions avec un solvant, il est plus facile de déprotoner un ester tel que l'acétate d'éthyle (avec une affinité protonique de l'énolate de 1526 kJ.mol⁻¹) qu'un alcool tel que le méthanol (avec une affinité protonique de l'alcoolate de 1563 kJ.mol⁻¹).

Dans ce cas, et comme cela a déjà été indiqué pour la catalyse homogène, le mécanisme met en jeu un ester déprotoné et un alcool qui vont former ensemble l'intermédiaire tétraédrique. Dans ce cas, l'étape cinétiquement limitante semble être, comme en catalyse homogène, l'addition nucléophile sur la double liaison C=O afin de former l'intermédiaire tétraédrique.

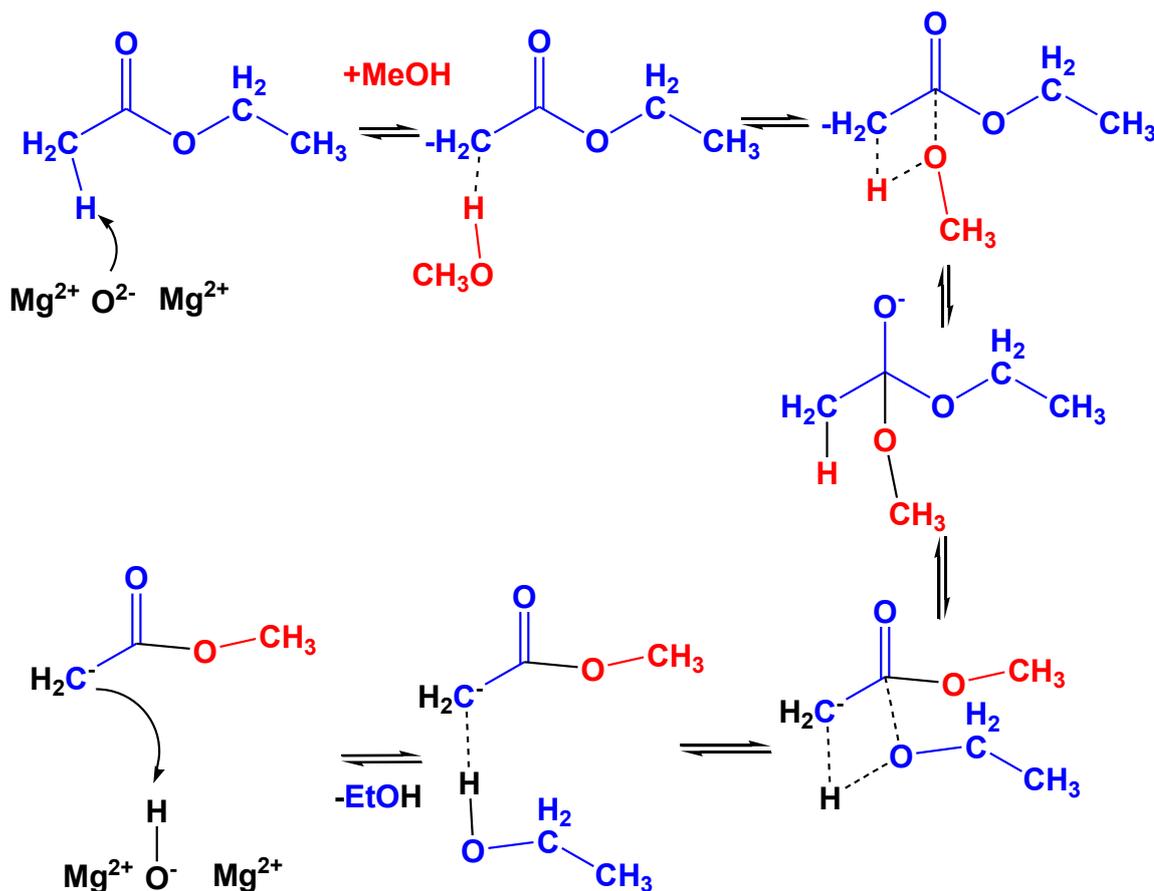


Figure 14 : Mécanisme de la transestérification d'après les travaux en phase gaz de Haas ^[10]
La présence du MgO n'est pas reportée à chaque étape

Du fait de l'absence de travaux décrivant le mécanisme de la transestérification catalysée en phase gaz, nous avons entrepris une étude cinétique pour connaître les éléments déterminants la vitesse de la réaction. L'objectif est d'identifier ce qui, dans le mécanisme de la réaction phase gaz, diffère de ce qui se passe en phase liquide. Cela sera utile pour comprendre la différence de réactivité de certains catalyseurs dans la réaction de transestérification mise en œuvre dans deux phases différentes.

III. Détermination des conditions opératoires pour la cinétique en phase gaz

III.1. Principe de l'étude

Cette étude va avoir comme objectif de déterminer l'ordre de la réaction de transestérification en phase gaz par rapport à la pression en acétate d'éthyle. En effet, les mécanismes présentés au paragraphe précédent s'accordaient tous sur la nécessité d'adsorber les alcools à la surface des catalyseurs, mais divergeaient sur la nécessité d'adsorber l'ester en surface. De plus, l'adsorption du méthanol à la surface de l'oxyde de magnésium est un phénomène bien connu ^[11-13], contrairement à l'adsorption de l'ester.

L'étude portera sur l'échantillon de MgO prétraité à 773 K sous N₂ (20 mL.min⁻¹) pendant 2h, car ce prétraitement avait permis d'obtenir un oxyde de magnésium très actif en phase gaz.

Dans cette étude, la production d'acétate de méthyle sera relevée à différents temps de contact, donc pour différentes masses de catalyseurs. La vitesse initiale est obtenue par extrapolation à partir de ces valeurs et déterminée à temps de contact nul. En mesurant la vitesse initiale pour différentes pressions initiales en acétate d'éthyle, il est possible de déterminer l'ordre cinétique de la réaction par rapport à la pression en ester dans la réaction.

De manière pratique, pour réaliser cette étude, il faut s'assurer que :

- Les débits en entrée puissent être contrôlés de manière indépendante entre eux
- Les conditions d'études permettent une étude cinétique (absence de limitations diffusionnelles et conversion comprise entre 10 et 50 %).

III.2. Contrôle des débits de réactifs

III.2.A. Mise en place d'un saturateur sur l'arrivée de diazote

Pour connaître la cinétique de la réaction de transestérification en phase gaz, il faut un moyen simple de faire varier les débits d'entrée. L'introduction d'un mélange des deux réactifs de composition fixée grâce à un débitmètre liquide, comme cela était le cas au chapitre 3, n'est pas ici la méthode optimale : elle impose de changer entièrement le mélange liquide à chaque changement du rapport volumique d'acétate d'éthyle par rapport à celui du méthanol.

Le choix s'est donc porté sur la modification du test. Le méthanol est toujours délivré grâce au débitmètre liquide. En revanche, l'acétate d'éthyle sera introduit grâce à un flux d'azote barbotant dans un bain d'acétate d'éthyle à différentes températures, ce qui fixera la pression partielle de l'acétate à la pression de vapeur saturante. Le barboteur est situé dans un cryostat, mélange d'eau distillée (70%) et d'éthanol (30%) permettant d'atteindre des températures à partir de -20°C ^[14]. Néanmoins, avant de pouvoir utiliser ce système, il faut vérifier sa fiabilité.

III.2.B. Suivi de l'évolution de la pression de vapeur saturante en acétate d'éthyle avec la température du barboteur

L'étude de l'aire de l'acétate d'éthyle en chromatographie phase gaz a été effectuée en fonction de la température du cryostat dans lequel il se trouve. Cette aire, présentée en tableau 1 est directement proportionnelle à la pression partielle de cet ester en phase gaz.

Température (K)	Aire moyenne sur 5 analyses (unités arbitraires)
287,15	801
284,25	568
280,45	447
274,15	310
269,15	233
257,15	110

Tableau 1 : Surface du pic d'acétate d'éthyle en fonction de la température du cryostat

Les pressions partielles de l'acétate d'éthyle dans ce système doivent obéir à la loi de Clapeyron. Celle-ci est établie à partir de la relation de Van't Hoff pour l'équilibre de vaporisation :

$\text{AcOEt}_{(l)} \leftrightarrow \text{AcOEt}_{(g)}$ de constante d'équilibre $K^\circ = \frac{P_{\text{sat}}(\text{AcOEt})}{P^\circ}$ et d'enthalpie $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$.

La relation de Van't Hoff s'écrit : $\frac{d\ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{RT^2}$

L'intégration de cette relation entre la température d'ébullition ($T_{\text{éb}}$) sous 1 bar (P°) et la température (T) à laquelle on souhaite connaître la pression de vapeur saturante, conduit à la loi de Clapeyron, présentée en équation 3.

$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P^\circ}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{éb}}} - \frac{1}{T} \right)$$

Équation 3

L'aire A mesurée au chromatographe est proportionnelle à la pression partielle en acétate d'éthyle. Il doit donc exister une relation linéaire entre $\ln(A)$ et $1/T$, et le coefficient directeur de la droite obtenue doit être égal en valeur absolue au rapport entre l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ et la constante des gaz parfaits R .

La figure 15 représente la courbe $\ln(A) = f(1/T_{\text{éb}} - 1/T)$

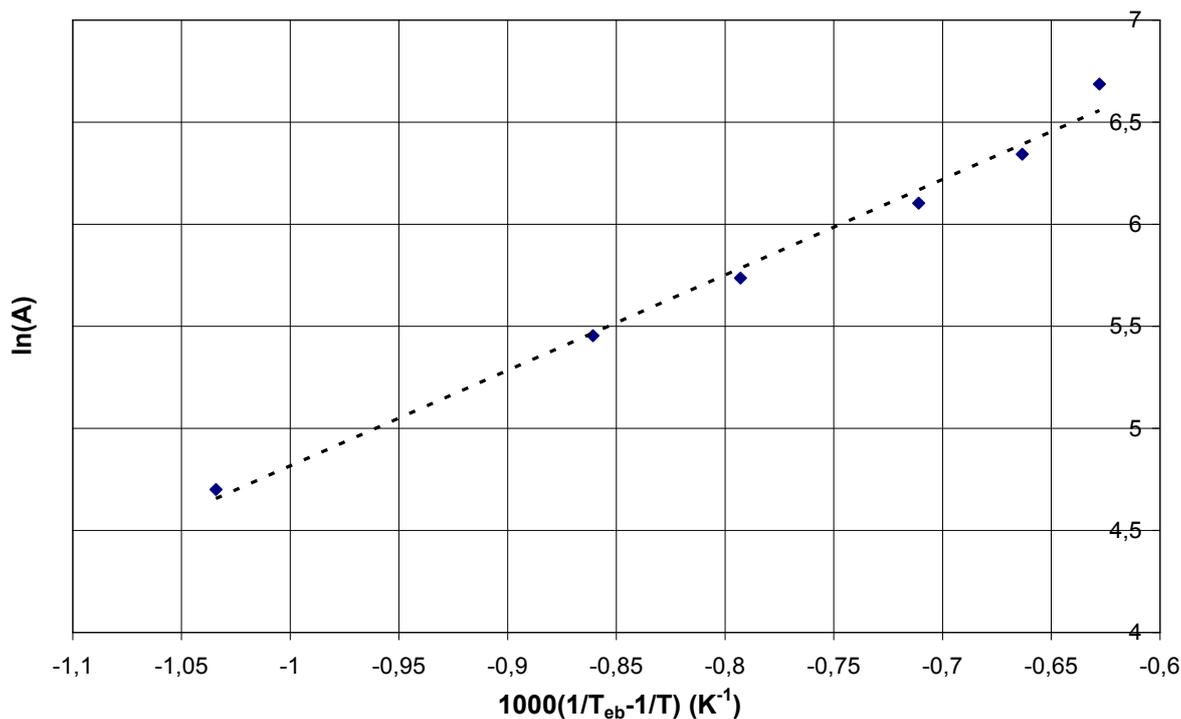


Figure 15: Vérification de l'équation de Clapeyron

Expérimentalement, une droite est obtenue, avec un coefficient de linéarité R^2 de 0,9889, et une pente de $4,6786 \cdot 10^3 \text{ K}$, soit $\frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} = 4,6786 \cdot 10^3 \text{ K}$ donc $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 38,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La valeur théorique de cette enthalpie à 25°C étant de $35,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, l'ordre de grandeur de la valeur expérimentale est satisfaisant.

III.3. Vérification du régime de l'écoulement

Pour effectuer une étude cinétique en réacteur ouvert, il vaut mieux se placer dans des cas proches de l'idéalité, soit un réacteur ouvert parfaitement agité, ou un réacteur piston. Dans le cas des réactions sur lit fixe de catalyseur, l'obtention d'un réacteur de fonctionnement parfaitement agité est improbable. En conséquence, les conditions du réacteur piston sont recherchées, en particulier celles qui assurent l'absence de transfert de matière de manière radiale.

Pour obtenir ce type d'écoulement, il est nécessaire de se placer dans un régime d'écoulement laminaire, afin que les lignes de flux gazeux soient parfaitement parallèles entre elles. L'écoulement doit donc être suffisamment lent et le fluide suffisamment visqueux. Pour vérifier cela, il faut étudier le nombre de Stokes de l'écoulement.

Ce nombre, sans unité, mis en évidence en 1851 par Sir George Stokes^[15], fait le rapport entre la force d'inertie (proportionnelle à ρU^2 , ρ étant la masse volumique du fluide et U la vitesse de l'écoulement) et la force de viscosité (proportionnelle à $\nu U/D$, ν étant la viscosité statique du fluide et

D une longueur caractéristique : par exemple, la taille d'un obstacle ou le diamètre d'une canalisation).

Ce nombre est donc défini comme étant : $Re = \frac{\rho U D}{\nu}$.

Dans le cas du lit de catalyseur, le fluide ne traversant pas une canalisation vide, il convient de d'adapter cette expression : la vitesse d'écoulement U sera peu modifiée par l'ajout de particules (la vraie vitesse d'écoulement devrait être un peu supérieure), la masse volumique est conservée, en revanche, il faut considérer les grains de catalyseurs comme des obstacles à l'écoulement et prendre leur taille moyenne comme longueur caractéristique pour évaluer la viscosité. Enfin, l'écoulement n'aura lieu qu'en une partie de l'espace du réacteur : l'espace entre les grains de catalyseur. L'expression devient donc ^[16] :

$$Re = \frac{\rho U D_{MgO}}{\nu(1 - \varepsilon)}$$

Équation 4

ε est la portion de volume occupée par le catalyseur dans le volume du réacteur
 D_{MgO} la taille moyenne des grains d'oxyde de magnésium

Le nombre de Reynolds d'un écoulement de fluide constitué d'un mélange de diazote et des réactifs et produits de la réaction de transestérification n'étant pas une chose aisée à obtenir, pour simplifier l'étude, un écoulement de méthanol pur ou de diazote pur sera tout d'abord considéré. Les tableaux 2 et 3 présentent les valeurs retenues et les valeurs des nombres de Reynolds pour chacune de ces hypothèses. Cela permettra d'avoir une idée de la valeur de ce nombre pour l'écoulement réel.

Les principales données retenues pour ce calcul sont :

- *Origine des valeurs de référence* : ces valeurs seront celles indiquées par l'encyclopédie des gaz d'Air Liquide ^[17] disponible en ligne, sauf mention contraire.
- *Calcul de la vitesse de l'écoulement* : pour déterminer cette vitesse, l'approximation a été de considérer un écoulement constitué d'un seul type de molécule. Dans ce cas, la vitesse est égale au rapport du débit sur l'aire qu'il traverse.
- *Taille des particules* : les opérations de tamisage de catalyseurs assurent que la majorité des grains ont une taille comprise entre 125 et 200 μm . 100 μm est un bon ordre de grandeur de la taille caractéristique de ces grains.
- *Fraction de l'espace occupé* : Pour déterminer cette fraction (ε), l'hypothèse a été faite que le volume occupé par le catalyseur est égal à la masse introduite de ce dernier multiplié par la masse volumique du monocristal. Ce volume a ensuite été divisé par la mesure du volume total occupé expérimentalement par le catalyseur.

Propriété	Valeur	Unité	Commentaire
Section (D)	1.10^{-4}	m	Taille du grain
Viscosité N ₂ (ν)	$1,657.10^{-4}$	PI	A 0°C et sous 1 bar
Aire	$7,854.10^{-5}$	m ²	Surface occupée par le lit catalytique
Débit	$3,333.10^{-7}$	m ³ .s ⁻¹	
Vitesse (U)	$4,244.10^{-3}$	m.s ⁻¹	Débit / aire
Masse volumique (ρ)	1,025	kg.m ⁻³	A 60°C et sous 1 bar
Volume du réacteur	$3,1416.10^{-7}$	m ³	Aire x hauteur du lit
Volume du monocristal équivalent au catalyseur	$2,235.10^{-8}$	m ³	Masse / masse volumique du monocristal
Fraction du volume occupé (ε)	0,07113		
Re	0,00283		$Re = \frac{\rho U D M g O}{\nu(1 - \epsilon)}$

 Tableau 2 : calcul du nombre de Reynolds pour un fluide de N₂ pur

Si l'on considère un écoulement de diazote pur, un nombre de Reynolds de 0,00283 est obtenu. Ce dernier est bien inférieur à la limite supérieure de 1 du régime d'écoulement laminaire.

Propriété	Valeur	Unité	Commentaire
Section (D)	1.10^{-4}	m	Taille du grain
Viscosité MeOH (ν)	$1,152.10^{-5}$	PI	Référence : ¹⁸ A pression partielle équivalente et à 60°C
Aire	$7,854.10^{-5}$	m ²	Surface occupée par le lit catalytique
Débit	0,67	g.h ⁻¹	
	$1,406.10^{-7}$	m ³ .s ⁻¹	
Vitesse (U)	$1,790.10^{-3}$	m.s ⁻¹	Débit / aire
Masse volumique (ρ)	0,1824	kg.m ⁻³	A 60°C et sous 0,15 bar
Volume du réacteur	$3,1416.10^{-7}$	m ³	Aire x hauteur du lit
Volume du monocristal équivalent au catalyseur	$2,235.10^{-8}$	m ³	Masse / masse volumique du monocristal
Fraction du volume occupé (ε)	0,07113		
Re	0,00305		$Re = \frac{\rho U D M g O}{\nu(1 - \epsilon)}$

Tableau 3 : calcul du nombre de Reynolds pour un fluide de méthanol pur

Pour le méthanol pur dans les mêmes conditions de pression partielle que dans le test catalytique, on trouve un nombre de Reynolds équivalent, à 0,00305.

L'écoulement réel fait intervenir des interactions supplémentaires entre le diazote et les molécules organiques mises en jeu dans la réaction. Cependant, le nombre de Reynolds du mélange ne dépassera sans doute pas la valeur de 1, l'écoulement est donc de type laminaire.

III.4. Vérification de l'absence de limitation de la réactivité par la diffusion

III.4.A. Principe

Il est important, pour réaliser une étude cinétique, de s'assurer que la vitesse observée est bien celle de la réaction chimique et non une étape de diffusion des réactifs vers la surface ^[19]. En pratique, cela est souvent le cas lorsque la conversion est comprise entre 10 et 40 %. En l'absence de limitation diffusionnelle, la conversion en sortie de réacteur piston est fixée uniquement par le temps de contact égal. Le temps de contact est un paramètre fondamental en cinétique des réacteurs ouverts, égal au rapport du volume du réacteur (ici, le volume occupé par le lit catalytique V) par le débit total de gaz entrant dans ce dernier (Q_e) : $\tau = \frac{V}{Q_e}$.

En faisant varier le flux tout en gardant un temps de contact égal (il faut, pour cela, faire varier le volume du réacteur dans la même proportion que le flux), il est donc possible de s'assurer que la réaction n'est pas limitée par le transfert diffusif de molécules.

III.4.B. Mise en œuvre

Pour chaque mesure, le diazote barbote dans une solution d'acétate d'éthyle à -17°C, soit avec une pression partielle en acétate de 5,6 mbar. Le catalyseur est, comme défini à la section précédente, l'oxyde de magnésium prétraité 2h à 500°C. Les flux gazeux de méthanol et de diazote contenant l'acétate d'éthyle sont ajustés pour garder toujours le même rapport méthanol / acétate et les mêmes pressions partielles dans le diazote.

Les valeurs de conversions sont reportées dans le tableau 4 :

Flux N ₂	Masse MgO	Conversion
mL.min ⁻¹	mg	%
15	20	0,185
30	40	0,19
45	60	0,21

Tableau 4 : Étude de la conversion à temps de contact identique

La conversion ne semble donc pas être grandement modifiée par les modifications de la masse de catalyseur lorsque les débits entrants sont modifiés en proportion. Il est donc possible de réaliser une étude cinétique de la transestérification en phase gaz dans nos conditions opératoires.

III.5. Valeurs des paramètres utilisés pour les tests

La cinétique va donc être étudiée à débit de méthanol constant et avec une pression partielle en ester variable indiqué dans le tableau 5. Les masses de catalyseurs utilisées sont 20, 40, 60 et 80 mg.

Molécule	MeOH	AcOEt	N ₂
Débit	0,675 g.h ⁻¹		45 mL.min ⁻¹
Pression partielle (bar)	0,158	0,014 à 0,077	

Tableau 5 : Débits et pressions utilisés pour l'étude

IV. Résultats obtenus à débit de méthanol constant

IV.1. Étude de la désactivation du catalyseur au cours de la réaction

IV.1.A. Le phénomène de désactivation en catalyse

La réaction est réalisée en flux ouvert avec des débits entrants constants. De ce fait, après une courte période transitoire au moment de l'introduction des réactifs, la conversion en sortie devrait en principe atteindre un régime permanent et rester constante au cours du temps. En pratique, lors des études de réacteurs pour la catalyse hétérogène, la conversion diminue au cours du temps sous flux dans la majorité des cas. Cela est dû à la désactivation du catalyseur, liée à la disparition de sites actifs ou à leur empoisonnement par des espèces chimiques qui s'adsorbent à la surface du catalyseur. Cela est également constaté dans notre cas, il donc est nécessaire, pour comparer la conversion de différentes quantités d'ester à la surface d'un même catalyseur, de s'assurer que la surface du catalyseur se trouve au même niveau de désactivation. Or le niveau de désactivation dépendant de la quantité de réactif ayant été convertie, il n'est pas suffisant de se placer au même temps sous flux pour s'assurer que l'on se trouve au même niveau de désactivation.

Néanmoins, deux points particuliers sur la courbe de désactivation peuvent être considérés, pour lesquels le catalyseur doit être dans le même état, quelles que soient les conditions opératoires.

- À $t=0$, le catalyseur n'a subi aucune désactivation. Néanmoins, le système se trouve dans un régime transitoire, et ne se trouve pas encore dans un régime permanent. Ce point ne peut donc être obtenu que par extrapolation à partir des conversions à des temps sous flux supérieurs qui se trouvent, eux, en régime permanent.
- *En régime établi*, dans certains cas, le taux de conversion en fonction du temps finit par se stabiliser, la surface ayant atteint un état où la catalyse ne modifie plus les sites actifs.

La conversion à $t=0$ est préférée car elle permet de relier la valeur de la conversion à une surface du catalyseur directement après prétraitement qui peut être caractérisée par ailleurs. Néanmoins, il faut être capable d'extrapoler des valeurs de conversion. Les calculs qui suivent ont été menés avec deux valeurs :

- *La valeur extrapolée à $t = 0$ minute*, en faisant des hypothèses sur le mécanisme de désactivation.
- *La valeur à $t=3$ minutes*, qui peut être considérée comme la valeur de conversion en régime permanent la plus proche du début de la conversion catalytique.

IV.1.A. Modélisation de la conversion

La figure 16 présente la conversion en fonction du temps sous flux pour trois systèmes différents. Il s'agit de systèmes avec des masses de 20, 40 et 80 mg de catalyseur associés à des pressions de, respectivement, 10,8, 40 et 24,3 mbar en acétate d'éthyle. Les autres paramètres sont ceux précédemment présentés dans cette étude.

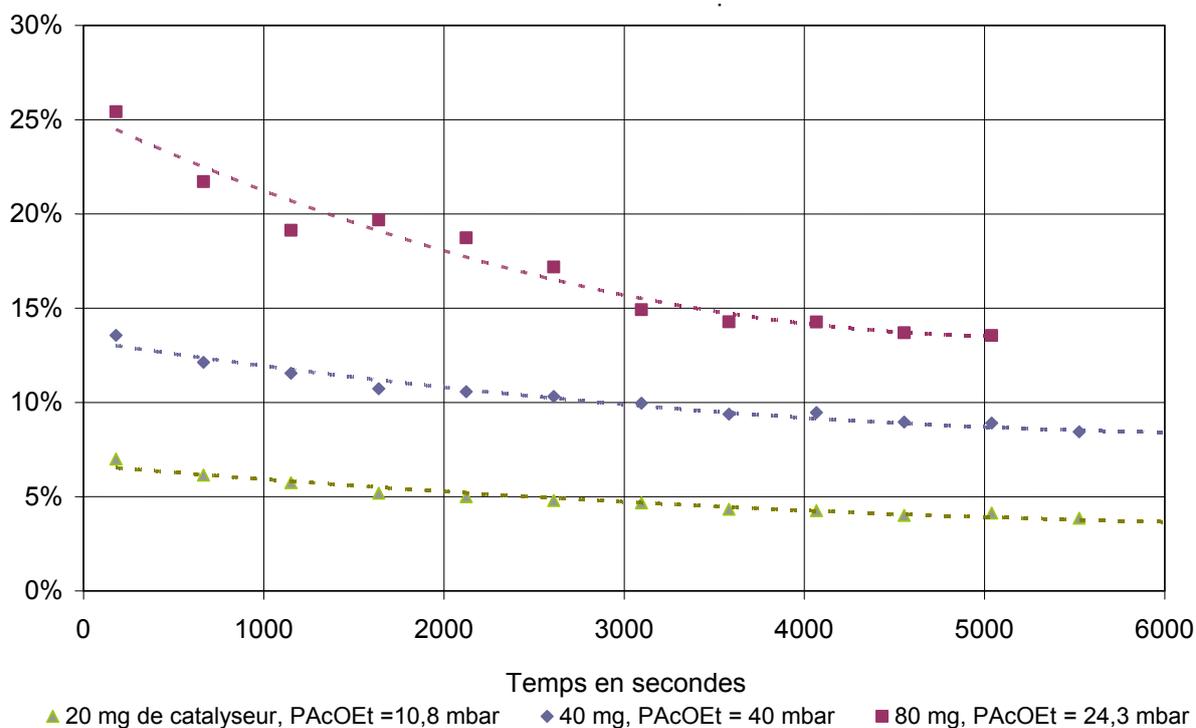


Figure 16 : Conversion sur différentes quantités de MgO de différentes pressions en acétate d'éthyle, en fonction du temps sous flux

La conversion diminue effectivement par rapport au temps sans atteindre véritablement de palier d'activité. L'étude du phénomène de désactivation n'a pas pu être entreprise dans cette thèse. Néanmoins, en considérant que les plans (110), fortement basiques et présumés actifs dans la réaction de transestérification, sont instables, il est possible d'imaginer que, pendant la catalyse, ils évoluent vers des structures plus stables, et fassent chuter l'activité.

L'extrapolation des courbes de conversion nécessite d'établir une loi de désactivation du catalyseur, mais, en l'absence de faits expérimentaux prouvant un mécanisme de désactivation, nous avons testé l'adéquation des résultats expérimentaux avec une cinétique de désactivation d'ordre 2 très classique en catalyse^[20,21]. L'inverse de la pression partielle en produit (ici, l'acétate de méthyle) suit alors une croissance linéaire en fonction du temps, comme indiqué en équation 5.

$$\frac{1}{P_{\text{AcOMe}}(t)} = \frac{1}{P_{\text{AcOMe}}(t=0)} + k_d t$$

Équation 5

Cette équation semble assez bien décrire la désactivation observée dans les trois cas expérimentaux présentés en figure 16, comme le montre la figure 17. Les coefficients de corrélation sont compris entre 0,9509 et 0,975.

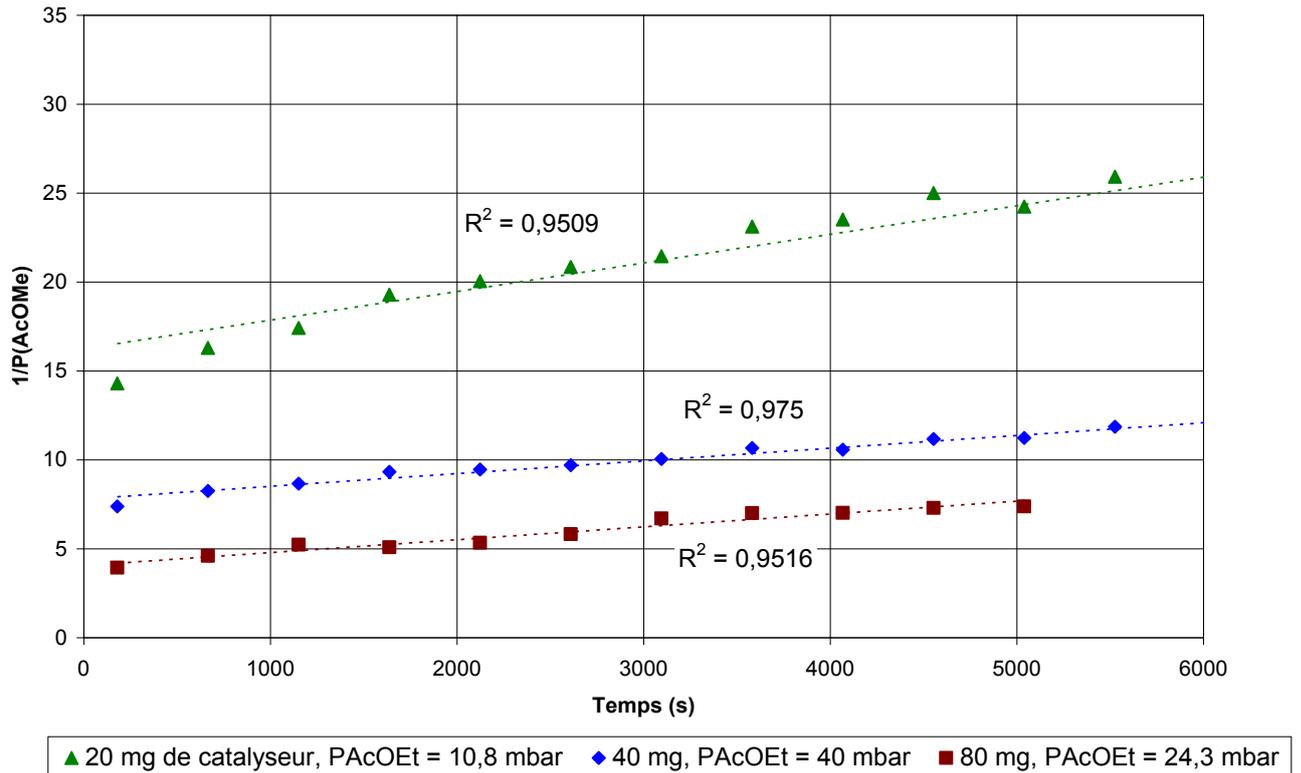


Figure 17 : Linéarisation de l'inverse des pressions partielles d'acétate de méthyle en fonction du temps

Lorsque le nombre de points obtenus sera suffisant (supérieur ou égal à 5), la courbe de l'inverse de la pression en acétate de méthyle sera ainsi linéarisé, afin de déduire $P_{\text{AcOMe}}(t = 0)$.

IV.2. Étude de la vitesse en fonction de la pression d'acétate d'éthyle

Les figures 18 et 19 présentent les productions d'acétate de méthyle en fonction de la masse de catalyseur introduite à différentes pressions initiales en acétate d'éthyle. La figure 18 présente les données après 3 minutes de réaction, la figure 19 présente les données extrapolées au temps sous flux $t = 0$. Dans le second cas, le nombre de points nécessaire pour l'extrapolation n'a pas toujours été réalisé.

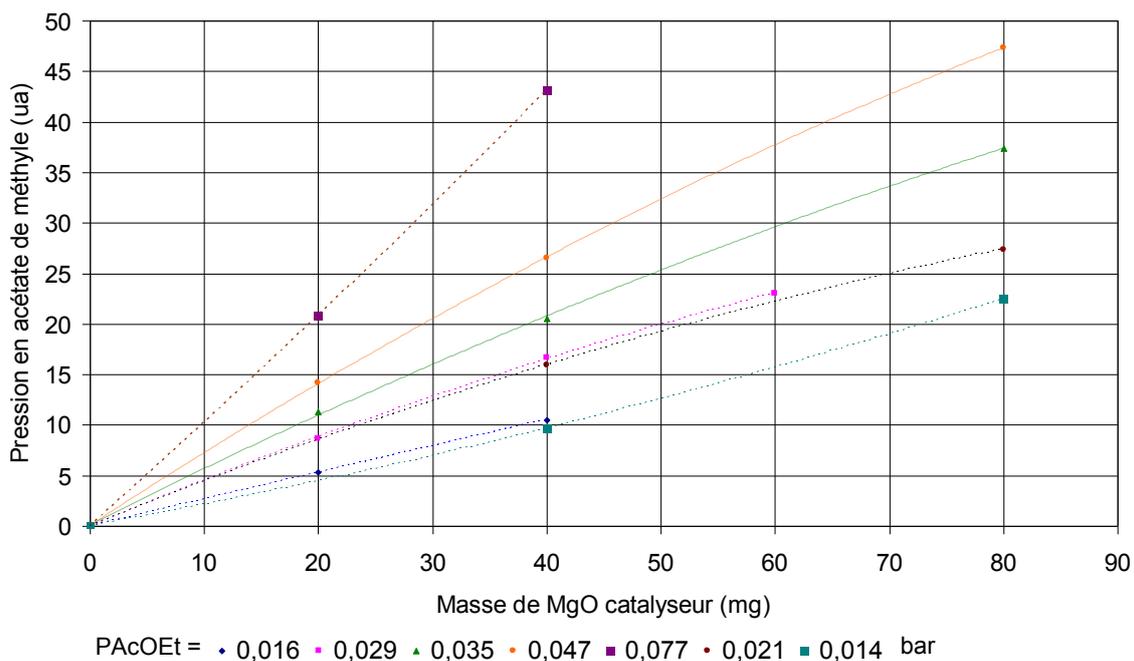


Figure 18 : Production d'acétate de méthyle à t = 3 minutes en fonction de la masse de catalyseur introduite

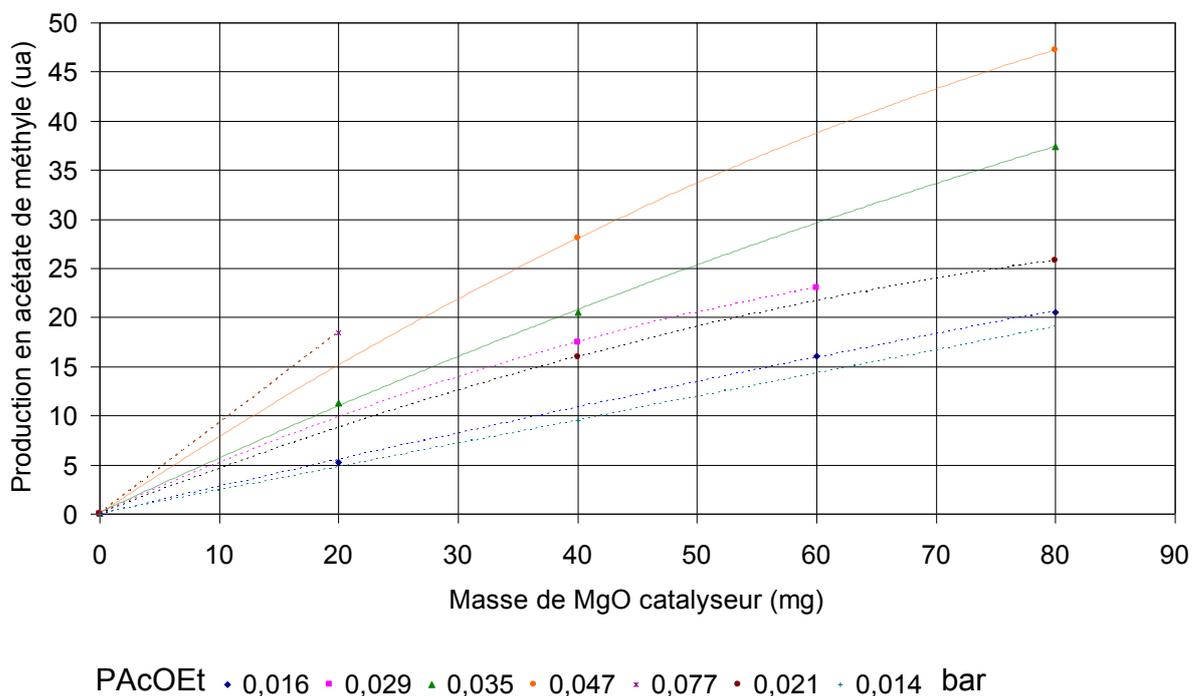


Figure 19 : Production d'acétate de méthyle extrapolée à t = 0 en fonction de la masse de catalyseur introduite

Les figures 20 et 21 présentent la vitesse initiale pour respectivement des conversions relevées pour des temps sous flux de t = 3 minutes ou pour des conversions extrapolées à temps sous flux nul

en fonction de la pression en acétate d'éthyle initiale. Si la vitesse peut être écrite sous la forme : $v = k(T, P_{MeOH})x(P_{AcOEt})^\alpha$, l'ordre partiel en acétate α , d'après cette figure, doit être strictement positif.

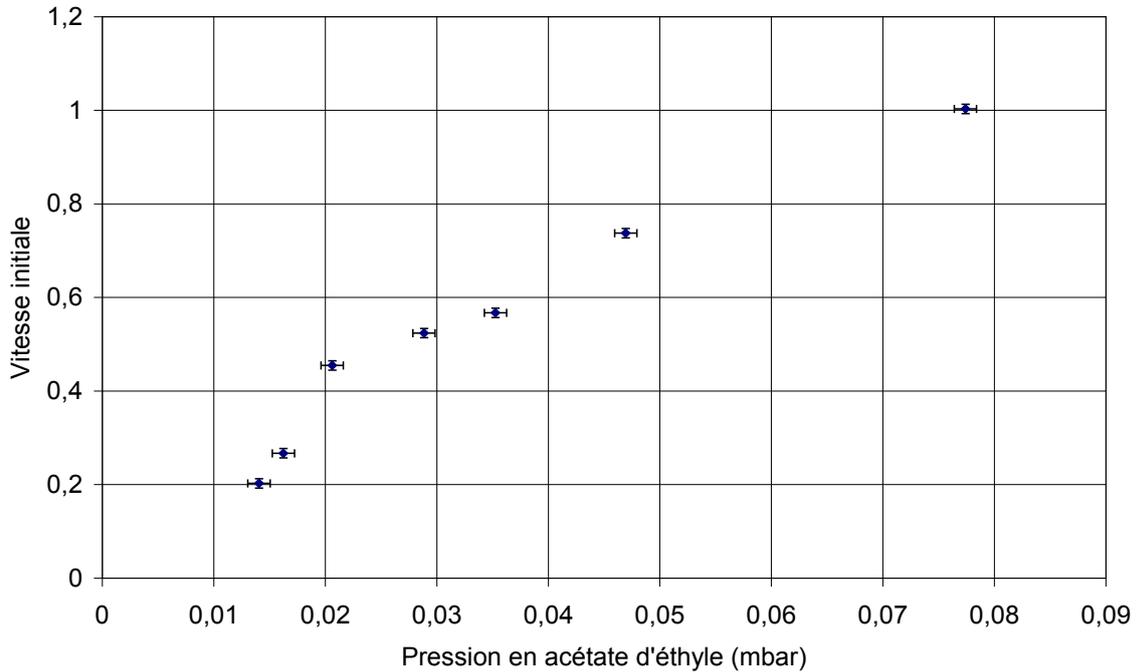


Figure 20 : Vitesse initiale en fonction de la pression initiale en acétate d'éthyle
Calcul effectué avec les conversions à t = 3 minutes

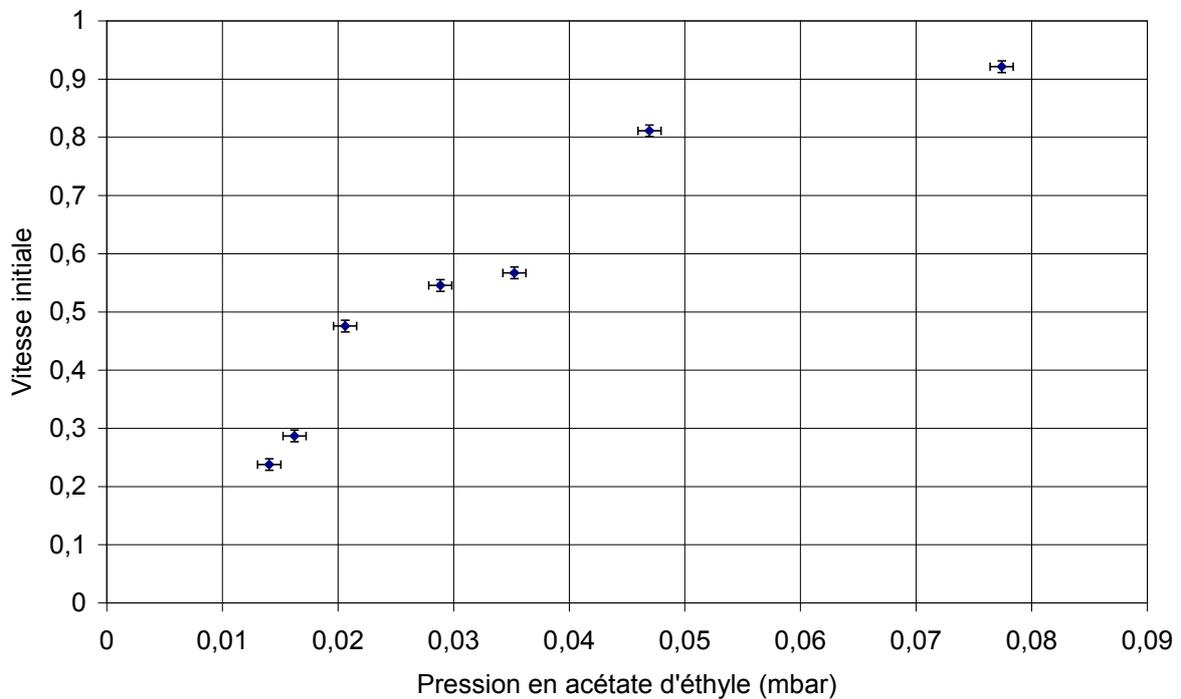


Figure 21 : Vitesse pour $\tau = 0$ en fonction de la pression initiale en acétate d'éthyle
Calcul effectué sur les échantillons avec les conversions extrapolées à 0 minute de temps sous flux

Pour déterminer l'ordre à partir de ces mesures, il faut utiliser le logarithme de la pression et de la vitesse initiale.

IV.3. Calcul de l'ordre de la réaction en acétate d'éthyle

Pour vérifier quel est l'ordre α de la vitesse $v = k(P_{\text{AcOEt}})^\alpha$, un graphique avec le logarithme de ces deux grandeurs va être utilisé, ce qui permet d'accéder à $\ln(v) = \ln(k) + \alpha \ln(P_{\text{AcOEt}})$, or k est ici une constante (seule la pression en acétate est modifiée), la pente obtenue devrait donc être l'ordre partiel de la réaction en acétate. Les figures 22 et 23 présentent ces courbes logarithmiques basées sur les résultats après trois minutes de temps sous flux ou extrapolés à temps sous flux nul. La courbe obtenue par les points directement recueillis à un temps sous flux de trois minutes semble présenter des points alignés sur deux droites, avec de bons coefficients de corrélation (0,9998 pour la basse pression en acétate, 0,9843 pour la haute pression). Sur la courbe liée à l'extrapolation, ces coefficients sont moins bons (0,9959 et 0,9325), en partie à cause du point à la pression de 0,047 bar. Il s'agit d'ailleurs du seul point qui ne soit pas inclus, avec l'erreur relative, sur la droite de corrélation.

Ces courbes semblent indiquer que la réaction a un ordre partiel en acétate d'éthyle différent en fonction de la pression en cet ester : de l'ordre de 2 pour des pressions en ester inférieures à 0,022 bar et de 0,6 pour les pressions supérieures à cette valeur. Néanmoins, une droite, avec un coefficient de linéarité bien moindre peut toujours être envisagée, ce qui modifierait totalement les conclusions obtenues par cette étude. Cette droite ne parviendrait cependant pas à relier les points expérimentaux avec leurs coefficients d'erreur.

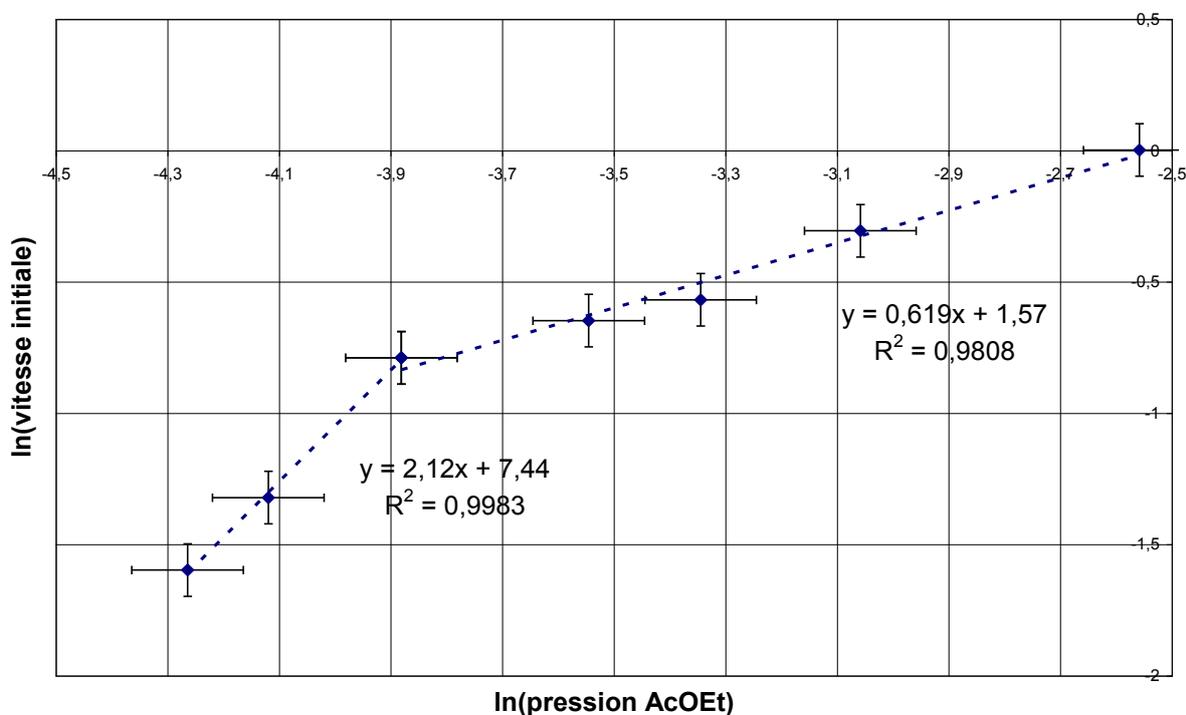


Figure 22 : Logarithme népérien de la vitesse initiale en fonction du logarithme de pression initiale en acétate d'éthyle

Calcul effectué sur les échantillons après 3 minutes de temps sous flux

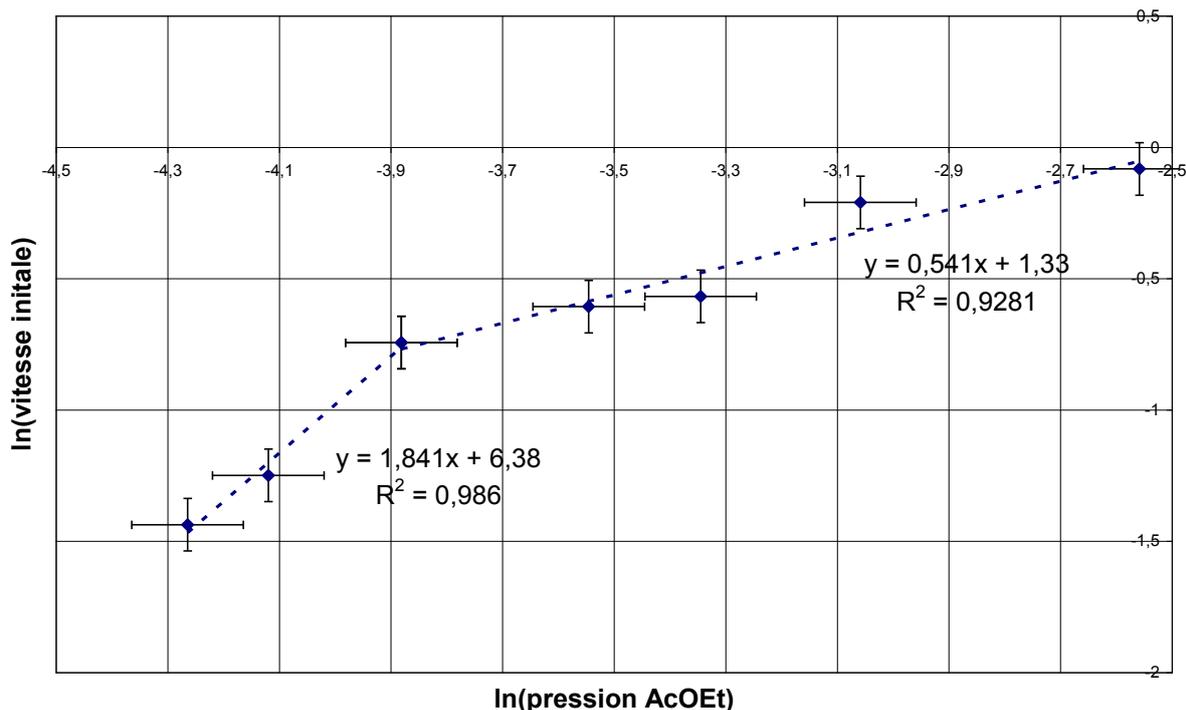


Figure 23 : Logarithme népérien de la vitesse pour $\tau = 0$ en fonction du logarithme de pression initiale en acétate d'éthyle
Calcul effectué sur les échantillons extrapolés à 0 minute de réaction

IV.4. Interprétation de l'ordre partiel en ester

Notre objectif est de trouver le mécanisme qui pourrait être à l'origine de ces valeurs. Plusieurs modèles proposés dans la littérature vont donc être étudiés pour observer si de tels ordres peuvent être obtenus.

IV.4.A. Mécanisme de type Eley-Rideal avec adsorption du méthanol

Ce mécanisme suppose que le méthanol s'adsorbe sur des sites de surface (considérés comme tous identiques) et réagit avec l'ester en phase liquide ou en phase gaz, en considérant que sa concentration est homogène, comme présenté en figure 24.

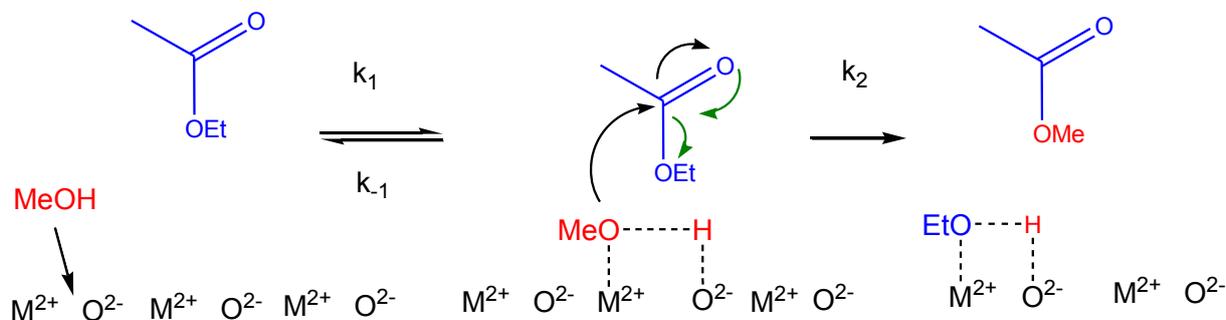


Figure 24 : Les deux étapes du mécanisme de type "Eley-Rideal"

À l'état stationnaire, les vitesses de chacune des étapes sont égales. En particulier, la vitesse de réaction est égale à v_2 , soit $k_2[\text{AcOEt}][^*\text{MeOH}]$. $[^*\text{MeOH}]$ désigne la quantité de sites occupés par le méthanol en surface. Pour aller plus loin, il faut connaître cette quantité de sites occupés.

En régime stationnaire, cette quantité ne varie pas. Dans ce cas, il est possible de la calculer en utilisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire à cet intermédiaire réactionnel comme indiqué par l'équation 6 ($[^*]$ désigne les sites capables d'adsorber le méthanol et non occupés sur la surface).

$$\frac{d[^*\text{MeOH}]}{d\tau} = v_1 - v_{-1} - v_2 = 0 = k_1[^*][\text{MeOH}] - k_{-1}[^*\text{MeOH}] - k_2[^*\text{MeOH}][\text{AcOEt}]$$

Équation 6

En appliquant cette approximation à l'intermédiaire réactionnel méthanol adsorbé, il est possible de trouver la quantité de méthanol adsorbé grâce à l'équation 7 (en utilisant les paramètres présentés en figure 25 et L désignant le nombre de sites total pouvant adsorber le méthanol). Dans ce cas, $L = [^*] + [^*\text{MeOH}]$.

$$[^*\text{MeOH}] = k_1 L \frac{[\text{MeOH}]}{k_{-1} + k_2[\text{AcOEt}] + k_1[\text{MeOH}]}$$

Équation 7

Ce qui amène à l'équation 8 pour la vitesse de la réaction :

$$v = k_1 k_2 L \frac{[\text{MeOH}][\text{AcOEt}]}{k_{-1} + k_2[\text{AcOEt}] + k_1[\text{MeOH}]}$$

Équation 8

Cette équation ne permet pas de déterminer un ordre simple en acétate d'éthyle, car ce dernier apparaît au numérateur et au dénominateur de l'équation. Néanmoins, à partir de cette équation, deux cas limites peuvent être envisagés :

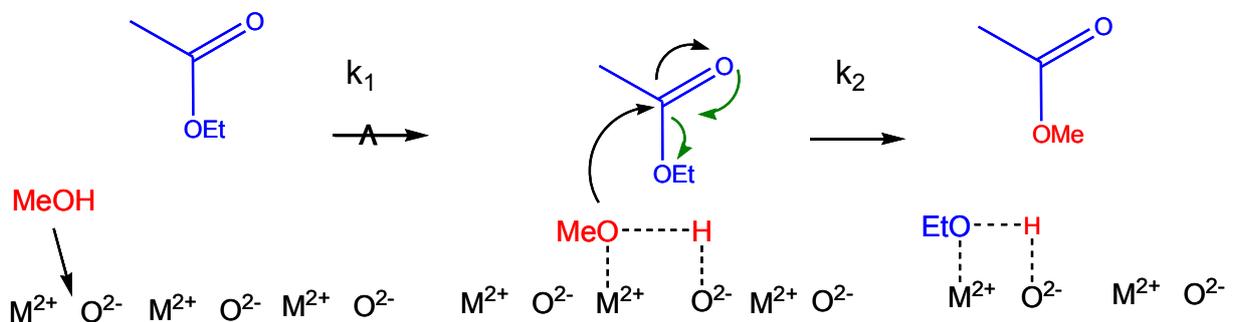


Figure 25 : Eley-Rideal avec étape d'adsorption du méthanol cinétiquement limitante

- *L'adsorption du méthanol est cinétiquement limitante (cas proposé dans la littérature pour la phase liquide)* : dans ce cas, la constante de vitesse k_1 est très faible, ainsi que la constante de réaction retour k_{-1} par rapport à $k_2[\text{AcOEt}]$. La cinétique de la réaction peut

donc être simplifiée, ne dépendant plus que de la première étape de la réaction, comme l'indique la figure 26. L'équation 9 permet alors de calculer la vitesse, l'ordre partiel en acétate d'éthyle est alors nul.

$$v = k_1[\text{MeOH}]$$

Équation 9

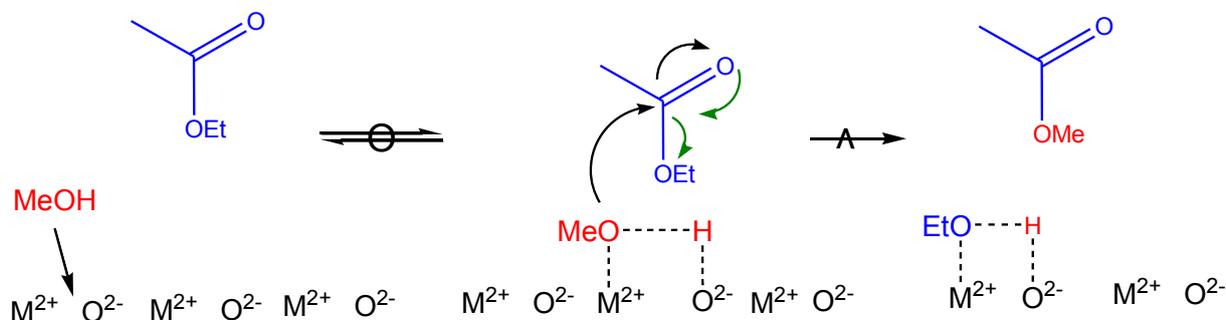


Figure 26 : Eley-Rideal avec étape de réaction cinétiquement limitante

- *La deuxième étape est cinétiquement limitante* : dans ce cas, la première étape devient un pseudo équilibre comme présenté en figure 26, la valeur de $k_2[\text{AcOEt}]$ étant désormais négligeable devant k_1 et k_{-1} . La vitesse est alors définie par l'équation 10, l'ordre en acétate d'éthyle est alors de 1.

$$v = k_1 k_2 L \frac{[\text{MeOH}][\text{AcOEt}]}{k_{-1} + k_1[\text{MeOH}]}$$

Équation 10

Dans le cas où la réaction suit un mécanisme de type Eley-Rideal avec adsorption du méthanol, l'ordre en acétate d'éthyle est de 0 ou de 1 dans les cas limites où, respectivement, la première ou la seconde étape est cinétiquement déterminante. En dehors de ces cas particuliers, vu la forme de l'équation, un ordre partiel compris entre 0 et 1 devrait être obtenu. Cela pourrait être cohérent avec la pente de 0,63 obtenue à haute pression, mais ne peut pas expliquer l'ordre 2 en ester à basse pression.

Nous pouvons rejeter le mécanisme présenté dans la littérature pour la phase liquide, car il implique que l'étape déterminant la vitesse soit la première étape et donc que la vitesse initiale soit indépendante de la quantité d'ester ce qui n'est visiblement pas le cas. **Le mécanisme en phase gaz suit donc un mécanisme différent de celui proposé en phase liquide.**

Inversion des rôles entre l'alcool et l'ester :

Pour savoir si un mécanisme similaire mais inversé (un mécanisme de type Eley-Rideal entre, cette fois, un ester adsorbé et le méthanol en phase gaz) peut expliquer un tel phénomène, il suffit d'inverser les rôles de l'acétate d'éthyle et le méthanol. L'équation 11 est alors obtenue. De nouveau, il apparaît qu'il n'est pas possible d'obtenir un ordre 2 avec une telle équation.

$$v = k_1 k_2 L \frac{[\text{MeOH}][\text{AcOEt}]}{k_{-1} + k_1[\text{AcOEt}] + k_2[\text{MeOH}]}$$

Équation 11

Le mécanisme de type Eley-Rideal, qui décrivait bien le fonctionnement de la réaction en phase liquide, n'est donc plus utilisable pour décrire le comportement en phase gaz. Cela confirme donc ce qui avait été prédit lors de la présentation des différents mécanismes publiés pour la phase liquide ou la phase gaz : l'adsorption du méthanol n'est plus, désormais, l'étape cinétiquement déterminante, ce qui explique pourquoi les catalyseurs qui adsorbent le plus le méthanol ne sont pas nécessairement les plus actifs pour la réaction de transestérification.

Le rejet du mécanisme de type Eley-Rideal nous oblige à chercher une correspondance avec un autre mécanisme. L'autre mécanisme limite le plus décrit dans la littérature est le mécanisme de type Langmuir Hinshelwood.

IV.4.B. Mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood

Le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood fait intervenir une réaction entre deux espèces adsorbées ^[22]. Sa vitesse est donc, en utilisant les notations de la figure 27, $v = k_3 [*AcOEt][*MeOH]$.

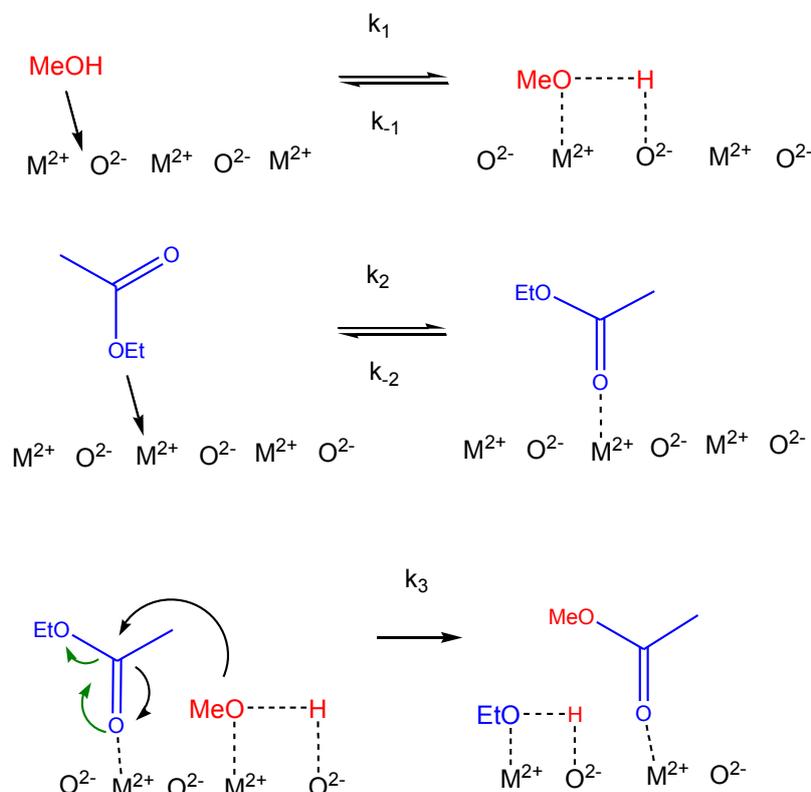


Figure 27 : Mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood

Afin de déterminer $[*AcOEt]$ et $[*MeOH]$, trois équations seront utilisées :

- l'approximation des états quasi-stationnaires à ces deux intermédiaires réactionnels, parfaitement justifiée dans une étude en régime stationnaire. Les deux équations qui en découlent sont présentées en équation 12 et 13.

$$\frac{d[*MeOH]}{d\tau} = v_1 - v_{-1} - v_3 = 0$$

Équation 12

$$\frac{d[*AcOEt]}{d\tau} = v_2 - v_{-2} - v_3 = 0$$

Équation 13

- la conservation du nombre de sites à la surface du catalyseur. Celle-ci pourra s'écrire de deux manières différentes : soit en considérant que les molécules s'adsorbent sur les mêmes sites, eux même étant tous identiques, soit en considérant que les molécules s'adsorbent sur des sites différents. En vitesse initiale, l'adsorption des produits de réaction est négligeable.

Si l'on considère que les molécules s'adsorbent sur des sites identiques, alors l'équation 14 présente la conservation des sites en surface.

$$L = [*] + [*MeOH] + [*AcOEt]$$

Équation 14

La combinaison des équations 12, 13 et 14 permet d'obtenir l'équation 15 qui exprime la relation entre les deux types d'espèces adsorbées à la surface. Cela permet d'établir l'équation 16 pour la quantité d'ester adsorbée à la surface. Une équation similaire (en remplaçant les indices 1 par 2 et inversement et en remplaçant les concentrations en alcool par celles en ester et inversement) permet de trouver la concentration en alcool à la surface. La résolution de ces deux équations permet de trouver les termes nécessaires pour établir la vitesse de la réaction.

$$[*MeOH] = \frac{Lk_1[MeOH] - Lk_2[AcOEt] + (k_{-2} - k_1[MeOH] + k_2[AcOEt])[*AcOEt]}{k_{-1} + k_1[MeOH] - k_2[AcOEt]}$$

Équation 15

$$\begin{aligned} & [k_3(k_2[AcOEt] + k_{-2} + k_1[MeOH])[*AcOEt]^2 \\ & + [k_2[AcOEt](k_{-1} - k_3L) + k_1[MeOH](k_{-2} + k_3L) + k_{-1}k_{-2}][*AcOEt] \\ & - Lk_{-1}k_2[AcOEt] = 0 \end{aligned}$$

Équation 16

Dans le cas où les espèces s'adsorbent strictement sur des sites différents, en notant L le nombre de sites total pour le méthanol et L' pour l'acétate d'éthyle, la conservation des sites s'écrit avec les deux parties de l'équation 16.

$$L = [*] + [*MeOH] \text{ et } L' = [*'] + [*AcOEt]$$

Équation 17

Comme dans le cas précédent, la combinaison des équations 12, 13 et 17 conduit à deux équations du second ordre pour les concentrations en acétate d'éthyle et en méthanol en surface, présentées en équation 18.

$$\begin{aligned} & [k_3(-k_2[AcOEt] + k_{-2})][*AcOEt]^2 \\ & + [k_2[AcOEt](-k_1[MeOH] - k_{-1} + k_3L') + k_1[MeOH](-k_{-2} - k_3L) - k_{-1}k_{-2}][*AcOEt] \\ & + k_2[AcOEt]L'(k_1[MeOH] + k_{-1}) = 0 \end{aligned}$$

Équation 18

Que l'adsorption de l'acétate d'éthyle et du méthanol se fasse sur les mêmes sites ou pas, la concentration de chacun des réactifs à la surface va dépendre d'une manière complexe de la concentration ou de la pression de chacun des deux réactifs.

Des hypothèses sur les étapes cinétiquement déterminantes ou sur l'état de la surface sont présentées en annexe 5. Elles permettent d'obtenir plusieurs lois de vitesses dans lesquels les ordres en acétate d'éthyle sont tous inférieurs ou égaux à 1.

Il semble donc que le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood ne permette pas de trouver d'ordre supérieur à 1.

Il faut donc s'écarter de ces deux mécanismes classiques de la catalyse hétérogène pour trouver des valeurs d'ordre supérieures à 1. Pour établir un nouveau mécanisme, il faut connaître la manière dont l'acétate d'éthyle est adsorbé, afin de savoir comment cette molécule interagit avec le solide et réagit pour former l'acétate de méthyle.

V. Modélisation de l'adsorption de l'acétate d'éthyle sur l'oxyde de magnésium

V.1. Intérêt

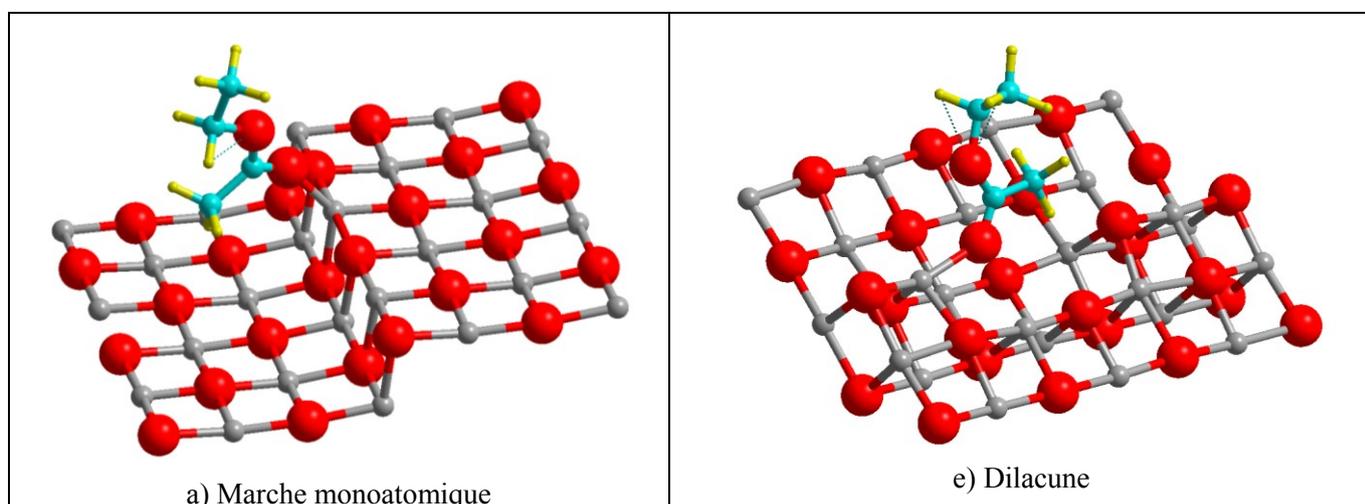
Pour comprendre comment les molécules peuvent réagir en catalyse hétérogène, il est important de savoir quelles interactions celles-ci peuvent entretenir avec la surface. Cela peut être approché par des calculs DFT. L'adsorption du méthanol a déjà été étudiée par ce moyen ^[11,23-26], cette étude a été reprise et complétée au chapitre 2 de cette thèse. Nous rappelons que le méthanol réalise une interaction de physisorption sur la surface (100) sans défaut et une chimisorption avec une déprotonation spontanée sur les défauts de la surface (100) et sur les plans (110) et (111).

De ce fait, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'adsorption de l'acétate d'éthyle sur les défauts des plans (100) et sur les plans (110) et (111). La modélisation de l'adsorption d'esters méthyliques d'acides gras (Fatty Acid Methyl Esters : FAME) sur différents sites de MgO (terrasses, arêtes et coins) a déjà été entreprise très récemment par Ferretti et collaborateurs ^[27], mais, à notre connaissance, la modélisation de l'adsorption d'esters de petite taille sur des surfaces d'oxyde n'a jamais été décrite auparavant. De ce fait, nous avons entrepris des calculs de DFT pour l'adsorption de l'acétate d'éthyle. La méthode d'étude sera la même que celle utilisée au chapitre 2 et 3 pour le CO₂, le méthanol et l'hept-1-ène. Nous étudierons deux cas possibles pour l'adsorption de l'ester : le premier est l'adsorption d'acétate d'éthyle sans modification de sa structure et le second est l'adsorption déprotonante.

V.2. Adsorption de l'acétate d'éthyle non déprotoné

V.2.A. Etude géométrique et énergétique

La figure 28 présente les structures stabilisées des molécules adsorbées sur les différents défauts. Les géométries optimisées montrent que l'adsorption de l'acétate d'éthyle est réalisée grâce à l'interaction entre l'oxygène monovalent du groupe carbonyle de la fonction ester et un des cations magnésium de la surface. En effet, plusieurs autres configurations initiales ont été testées, dans lesquelles l'ester se lie à la surface soit via une seule interaction avec l'oxygène divalent de la fonction ester soit via une double interaction entre un cation magnésium et les deux atomes d'oxygène de l'ester (conformation bidente). Ces structures ne conduisaient pas à des systèmes stables.



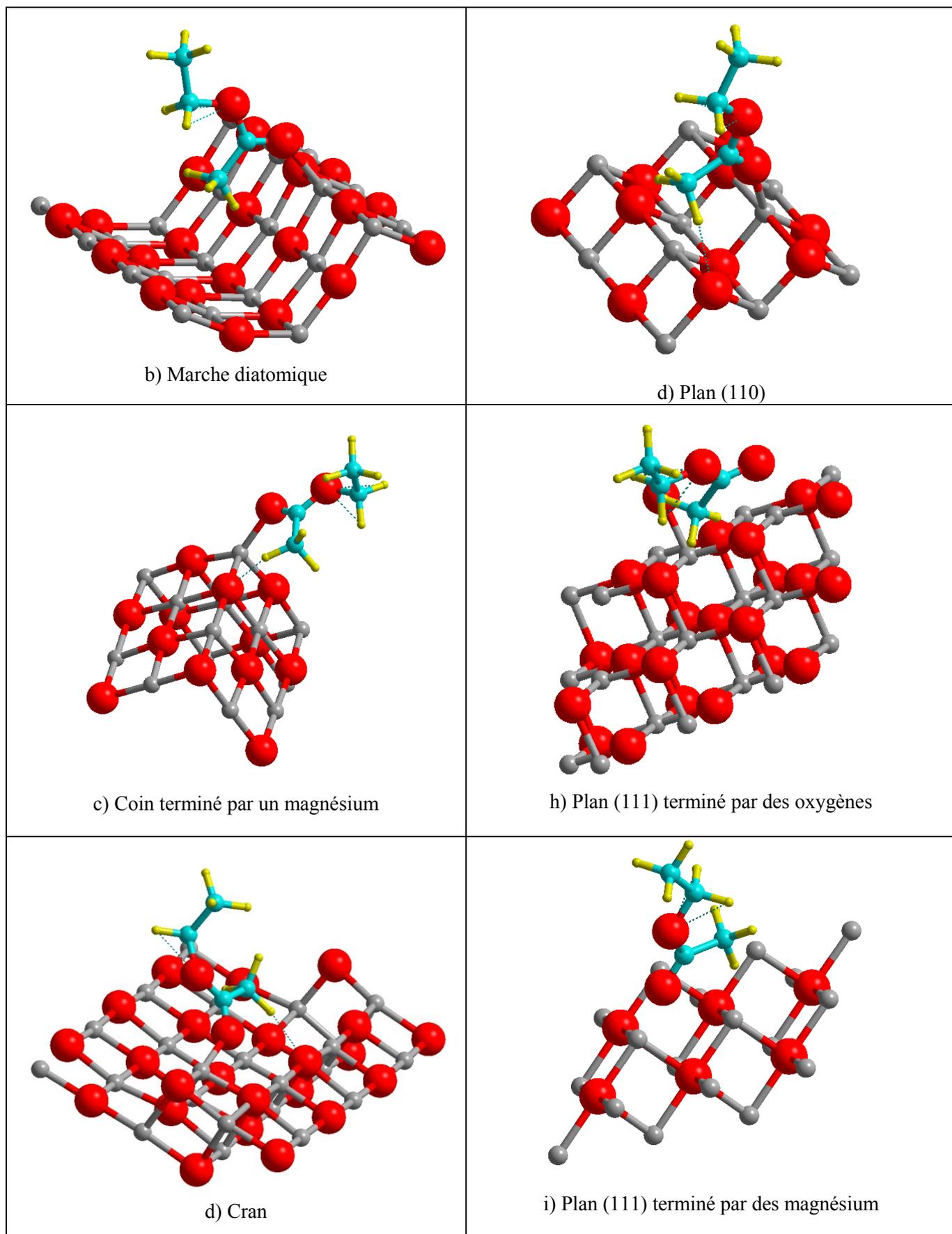


Figure 28 : Adsorption non-déprotonante de l'ester sur différentes surfaces de MgO

Le tableau 6 rapporte certains paramètres géométriques (précisés en figure 29) et les énergies d'adsorption pour différents systèmes acétate d'éthyle adsorbé à la surface de MgO. Pour comparaison, il présente également les valeurs pour des systèmes pour lesquels un ester ou un acide carboxylique réalise des interactions avec des acides de Lewis (H^+ et Mg^{2+}) et les résultats obtenus par Ferretti et collaborateurs pour l'adsorption d'esters gras ^[27]. La surface (111) terminée par des magnésium est l'analogue de la surface terminée par des oxygène, en inversant les types d'atomes et optimisant le système obtenu.

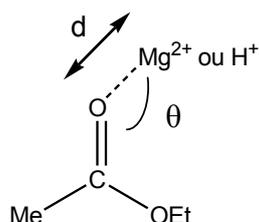


Figure 29 : Angles utilisés pour décrire l'interaction du magnésium avec l'ester

Système	θ	D Å	Energie d'adsorption	
	°		eV	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Terrasse		4,225	0,00	-0,1
		2,474 ^[27]	-0,05 ^[27]	
Marche monoatomique	137	2,098	-0,44	-42,9
Marche diatomique	134	2,127	-0,74	-72,6
		2,298 ^[27]	-0,02 ^[27]	
Bilacune	136	2,125	-1,47	-143,4
Cran	142	2,129	-1,27	-123,7
Coin	121	2,034	-1,00	-97,7
		2,148 ^[27]	-0,67 ^[27]	
Surface (110)	149	2,076	-0,64	-62,8
Surface (111) terminée par O			+0,04	+4,1
Surface (111) terminée par Mg			-0,47	-45,8
Mg^{2+} (sur acide formique) ^[28]	161,3	1,85		-422
H^+ (sur acide formique) ^[29]	115,5	0,968		-801
H^+ (sur formate de méthyle) ^[29]				-844

Tableau 6: Adsorption non-déprotonante de l'acétate d'éthyle sur des défauts de MgO nus

Contrairement à ce qui a été décrit pour des esters de plus grande taille ^[27], l'acétate d'éthyle s'adsorbe sur les différents défauts de la surface (100) de l'oxyde de magnésium à chaque fois avec une énergie non négligeable. Cela est particulièrement vrai pour l'arête de la surface (100), qui correspond aux marches diatomiques dans nos travaux. Cette plus forte interaction est liée à la faible distance entre l'acétate d'éthyle et le cation magnésium, distance qui s'accroît dans le cas d'esters plus longs, sans doute du fait de l'hydrophobicité de l'ester qui le maintient loin de la surface. Cette distinction est importante : Ferretti et collaborateurs, au vu de la faible énergie d'adsorption des esters en déduisaient que le mécanisme de la transestérification des esters gras devait se faire entre le méthanol adsorbé et l'ester en phase liquide. Nos résultats nous incitent à privilégier des voies différentes pour les esters plus petits et mieux adsorbés.

Par ailleurs, l'interaction entre l'oxygène monovalent de l'ester et un acide de Lewis tel le magnésium rappelle celle obtenue en catalyse homogène acide. L'ester, une fois adsorbé, peut être activé par l'interaction avec un cation, ce qui le rendrait son adsorption d'autant plus nécessaire pour réaliser la suite de la catalyse.

V.2.B. Comparaison avec l'activation de l'ester en catalyse homogène

Pour savoir si l'ester adsorbé est réellement activé, il est intéressant de comparer la structure de systèmes protonés ou complexés par des cations métalliques en phase homogène ^[28-30] avec le système adsorbé à la surface de MgO. Les trois données comparées sont :

- *L'angle θ (valeur comprises entre 134 et 149°)*, les valeurs prédites pour l'ester adsorbé sont légèrement supérieures à celles obtenues dans le cas d'un acide carboxylique protoné (l'angle θ entre la fonction carbonyle et la liaison oxygène-hydrogène vaut alors 115,5° ^[29]). Ces valeurs sont inférieures à celles constatées, en phase gaz, entre la fonction carbonyle d'un acide carboxylique et un cation magnésium seul complexé sur l'oxygène ($\theta = 161.3$ ^[28]).
- *La distance entre le cation magnésium et l'oxygène (distance entre 2,076 et 2,127 Å)* : cette distance est, dans le cas d'une molécule adsorbée sur une surface, supérieure à celle constatée dans l'interaction en phase gaz (1.85 Å ^[28]) avec un cation magnésium seul. Cela peut s'expliquer par le fait que les anions d'oxygène présents autour du magnésium repoussent l'acétate. Pour le proton, la distance O-H est plus petite 0,958 Å ^[29] car l'atome d'hydrogène est lui-même plus petit que l'atome de magnésium.
- *L'énergie de la complexation du carbonyle par le magnésium* : les valeurs d'énergie obtenues dans cette étude sont de l'ordre de 50 à 100 kJ.mol⁻¹, valeur non négligeable mais nettement inférieure à ce qui est constaté dans le cas d'interaction entre l'ester et un cation magnésium seul (422 kJ.mol⁻¹). Là encore, cela peut s'expliquer par la répulsion opérée par l'environnement proche de l'ion magnésium dans le cas de la surface d'oxyde, majoritairement constitué d'anions oxygène repoussant fortement la charge partielle négative

de l'oxygène du carbonyle. Pour l'approche d'un proton seul, l'énergie dégagée est encore plus forte (904 kJ.mol^{-1} [31]) que dans le cas du magnésium. De plus, la charge portée par le magnésium de la surface est de +1,7 (cf chapitre 3 I.5.B.i) contrairement à la charge +2 que porte le cation magnésium seul.

La configuration de l'acétate d'éthyle adsorbée sur les défauts de l'oxyde de magnésium est donc voisine de ce que l'on peut attendre dans le cadre d'une activation par un acide de Lewis. En revanche, l'énergie d'adsorption est beaucoup moins importante que celle obtenue avec un seul proton ou un seul cation magnésium.

Une autre manière pour déterminer si l'ester a été activé est d'étudier les charges partielles sur les atomes de l'acétate seul ou adsorbé. L'augmentation de la charge sur le carbone de la fonction ester indique une plus grande électrophilie de celui-ci.

V.2.C. Étude des charges de l'acétate d'éthyle adsorbé et non déprotoné

“There are no chemical bonds, only bonded atoms”

Prof. R.F.W. BADER

La modélisation par la théorie de la fonctionnelle de densité utilise comme référence la densité électronique. En intégrant sur l'espace ces densités de charges à proximité des atomes que l'on souhaite considérer, il est donc possible de connaître la charge partielle présente sur chaque atome, en faisant la différence entre la population électronique que l'atome devrait avoir, en fonction de sa valence et la population effective présente autour de l'atome. La figure 30 indique les charges q_1 et q_2 qui vont nous intéresser lors de cette étude. Cependant, ces études de charges par DFT se heurtent à une difficulté fondamentale, celle de savoir quelle frontière adopter pour délimiter un atome.

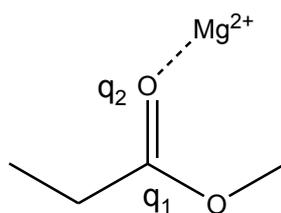


Figure 30 : Notation utilisées pour décrire les charges de l'acétate d'éthyle

La figure 31 indique, pour l'acétate d'éthyle, les lignes de champ du gradient de la densité des charges. Cela permet de situer, pour la molécule d'acétate d'éthyle, les limites entre les atomes : il s'agit des endroits où la densité de charge atteint un minimum local.

Une fois les limites spatiales et donc le volume de chaque atome V_{AT} connus, la charge présente sur chaque atome est calculée en soustrayant la densité de charge électronique intégrée de la charge du noyau de l'atome, comme indiqué dans l'équation 19.

$$q_{AT} = q_{noyau} - \iiint_{V_{AT}} \rho e dV$$

Équation 19

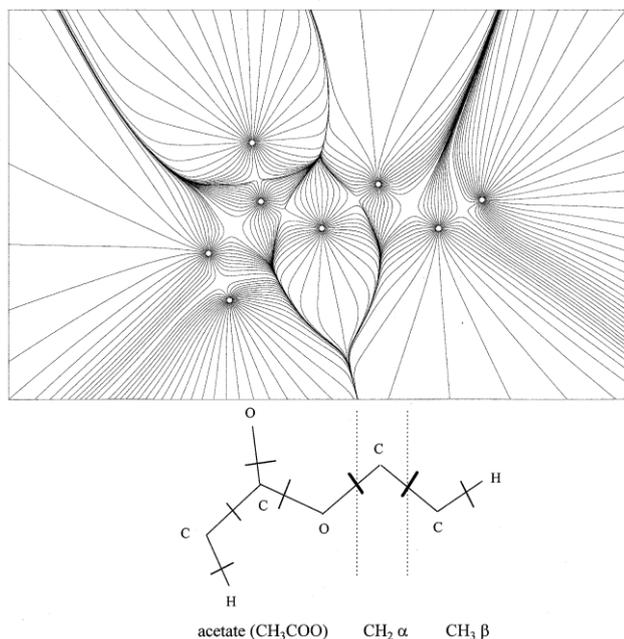


Figure 31 : Lignes de champ du gradient de la densité de charge dans l'acétate d'éthyle. Reproduction de la référence ^[32]

Les mesures de charges de l'acétate d'éthyle sur différents défauts (tableau 7), montrent que la valeur de la charge calculée sur l'atome de carbone de la fonction ester ne varient pas dans un sens unique lors la complexation sur la surface d'oxyde, donc n'activerait pas l'électrophilie du carbone de la fonction ester.

Système	q ₁	q ₂
Libre	+1,502	-1,1384
Complexé sur marche monoatomique	+1,645	-1,001
Complexé sur marche diatomique	+1,485	-1,185
Complexé sur un cran	+1,436	-1,293
Complexé sur une dilacune	+1,460	-1,290

Tableau 7 : Charges présentes sur l'acétate en fonction de la complexation de la fonction carbonyle

Néanmoins, de nombreuses méthodes existent, qui donnent des résultats très différents, comme le montrent le tableau 8 : à partir d'une densité de charge identique, comme celle proposée par

Mandado et collaborateurs ^[33], la charge calculée par la méthode de Bader sera près de huit fois plus importante que celle calculée par la méthode de Hirshfeld. En réalité, la charge selon la méthode de Bader n'est pas très réaliste : elle impliquerait que la liaison C=O soit ionique à plus de 100%.

Système	Référence	Méthode de modélisation	Attribution des charges	q ₁	q ₂
Libre	[34]	STO-3G	Non précisée	+0.312	
	[35]	HF-SCF	Mülliken	+0,78	-0,58
	[35]	HF-SCF	Analyse de population naturelle	+0,95	-0,7
	[33]	B3LYP/Gaussian	Hirshfeld	+0,199	-0,272
	[33]	B3LYP/Gaussian	Bader	+1,506	-1,148
	Ce travail	GGA PW91	Bader	+1,502	-1,1384
Complexé par Li ⁺	[34]	STO-3G	Non précisée	+0,444	
Complexé par Na ⁺	[34]	STO-3G	Non précisée	+0,380	

Tableau 8 : Charges présentes sur l'acétate d'éthyle par différentes méthodes

Le calcul de charge semble donc faire apparaître une absence d'activation du carbone de l'ester lors de la complexation. Néanmoins, un calcul de charge suivant une méthode plus appropriée, telle que la méthode REPEAT (Repeindre Electrostatic Potential Extracted ATomic), qui permet de trouver les charges atomiques reproduisant les potentiels électrostatiques observés autour de la molécule ^[36] donnerait éventuellement d'autres résultats. Un calcul de ce type permettrait d'avoir des charges directement liées à la capacité de l'atome de carbone à attirer un nucléophile.

V.2.D. Comparaison entre l'adsorption non-déprotonante de l'ester et l'adsorption de méthanol

Les énergies d'adsorption de l'ester sur ces défauts sont très faibles par rapports aux énergies calculées et mesurées pour l'adsorption du méthanol à la surface sur ces mêmes défauts ^[11]. Par exemple, l'adsorption du méthanol se fait avec une énergie de 181 kJ.mol⁻¹ sur la marche monoatomique alors que l'adsorption de l'acétate d'éthyle ne se fait qu'avec une énergie de 42,9 kJ.mol⁻¹. Ce phénomène s'observe pour tous les sites des plans (100), (110) et (111). Le méthanol risque donc d'être présent sur davantage de sites actifs de la surface et d'empêcher l'adsorption de l'ester. Cela étant, des interactions supplémentaires peuvent intervenir lorsque deux molécules sont

adsorbées en même temps, ce qui n'a pas encore été considéré dans notre étude. Par ailleurs, il n'est pas évident que l'adsorption se fasse à un niveau de saturation de la surface.

V.3. Adsorption déprotonante

V.3.A. Présentation de l'adsorption

D'après le mécanisme proposé par Haas et collaborateurs ^[10] pour la transestérification en phase gaz, l'ester peut également être déprotoné au niveau du groupe méthyle en α de la fonction carbonyle. Dans ce cas, l'adsorption de l'ester peut être accompagné d'une telle déprotonation. Le tableau 9 indique les énergies mises en jeu lors de ce nouveau type d'adsorption. Globalement, ces adsorptions se font avec une très forte énergie. La figure 32 présente les structures que possède alors l'ester adsorbé.

Système	Energie d'adsorption	
	eV	kJ.mol ⁻¹
Marche monoatomique	-1,27	-124,3
Marche diatomique	-0,84	-82,4
Surface (110)	-1,83	-178,9

Tableau 9: Adsorption déprotonante de l'acétate d'éthyle sur des défauts de MgO nus

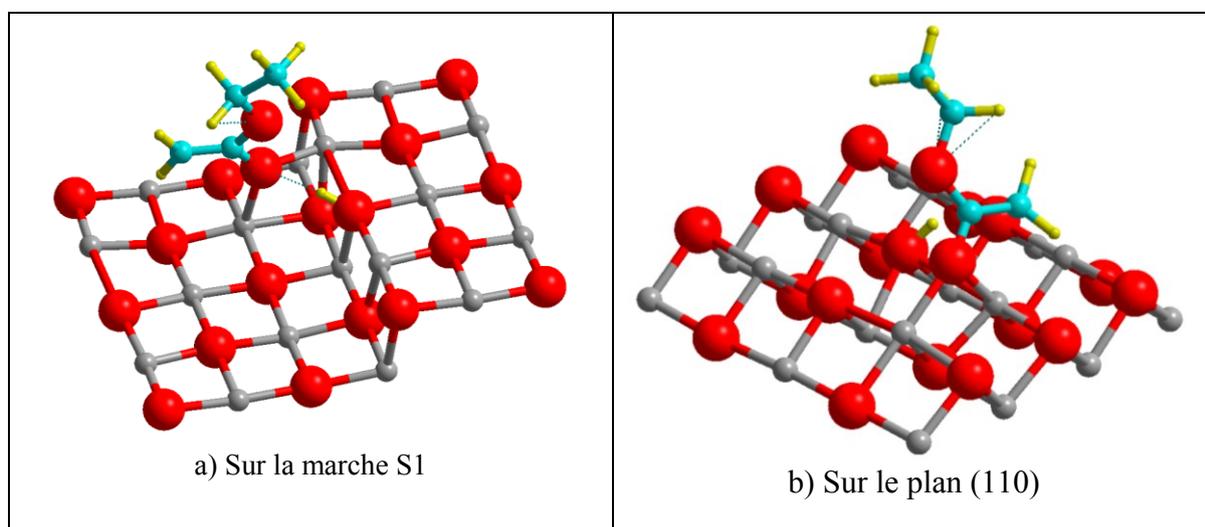


Figure 32 : Adsorption déprotonante de l'ester sur différentes surfaces de MgO

Cette forte adsorption déprotonante pour l'acétate d'éthyle sur des surfaces est liée à la faible énergie nécessaire pour déprotoner l'ester en phase gaz, comme le montre l'affinité protonique présentée dans le tableau 10.

	CH ₂ HCO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃ OH
Affinité protonique de la base associée (kJ.mol ⁻¹)	1526	1563
pKa (H ₂ O)	24,5	15,21

Tableau 10: pKa et affinité protonique de l'acétate d'éthyle et du méthanol

Dans ce cas, l'étape de réaction avec le méthanol prend nécessairement une voie différente. En effet, le carbone de la fonction ester n'est plus, dans le cas déprotoné, un centre électrophile.

Néanmoins, si l'adsorption moléculaire de l'acétate d'éthyle est spontanée, sa déprotonation nécessite une certaine activation, comme présenté en figure 33, qui n'a pas encore été mesurée. Cette énergie permettra de savoir si l'adsorption se fait uniquement de manière déprotonée ou s'il existe une barrière cinétique qui maintient l'acétate d'éthyle sous forme moléculaire à la surface.

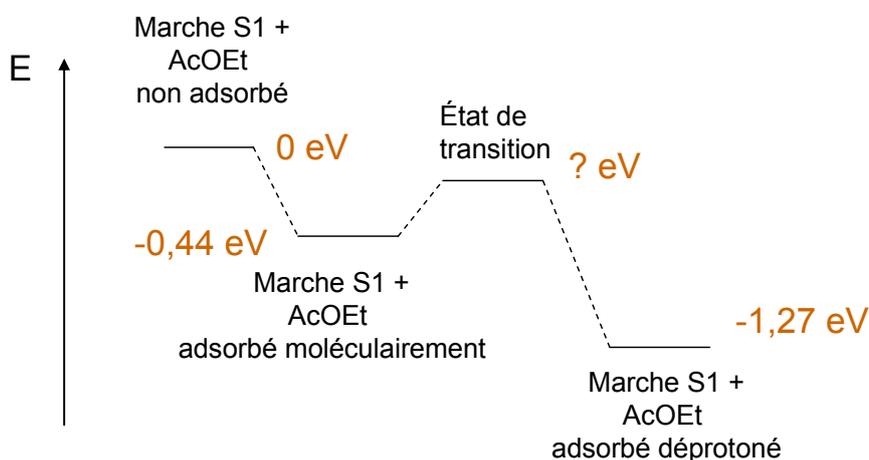


Figure 33 : Mécanisme de la déprotonation

Si l'acétate d'éthyle est présent sous forme déprotoné, il faut déterminer de nouvelles possibilités de mécanismes.

V.3.B. Compétition entre l'adsorption du méthanol et celle de l'ester

L'énergie d'adsorption de l'ester est augmentée en moyenne de plus de 100 kJ.mol⁻¹ lorsque l'ester peut se déprotoner. De ce fait, la compétition entre l'adsorption des deux réactifs ne devrait plus se faire en faveur de l'alcool, comme cela avait été le cas pour l'ester moléculairement adsorbé. Néanmoins, il faudra, pour confirmer cela, regarder la cinétique de la déprotonation de l'ester et étudier les possibilités de coadsorption d'esters et d'alcools à la surface.

Il est difficile d'envisager un mécanisme mettant en jeu deux espèces chargées de manière négative, du fait de la répulsion électrostatique. De ce fait, il faut imaginer que la réaction puisse se

faire entre un méthanol moléculaire et un énolate d'ester ou entre un méthanolate et un ester moléculaire.

Ces indications sur l'ordre de la réactivité en ester et sur l'adsorption comparée de l'ester et du méthanol ne nous permettent pas de proposer directement un mécanisme.

VI. Conclusions et perspectives

VI.1. Un mécanisme lié à l'adsorption du méthanol en phase liquide

Les études sur la catalyse par l'oxyde de magnésium permettent d'aller plus loin dans les interprétations sur cette réaction que ce qui a été fait au chapitre précédent. Ces études permettent de confirmer le caractère poison des hydroxyles dans la transestérification phase gaz. Elles permettent également de trancher sur la plus faible activité du carbonate par rapport à l'ion oxygène toujours dans la phase gaz. Pour la phase liquide, un lien a été trouvé entre la capacité des différents échantillons d'oxyde de magnésium à adsorber le méthanol et la performance catalytique en transestérification. Cela peut être lié aux mécanismes publiés qui présentent l'adsorption du méthanol comme l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme. En revanche, en phase gaz, cela n'est plus le cas. Cela nous incite à chercher d'autres mécanismes pour la transestérification en phase gaz catalysée par l'oxyde de magnésium.

VI.2. Un mécanisme complexe en phase gaz

La cinétique a permis d'observer que deux domaines pour la réactivité en transestérification en fonction de la pression en acétate d'éthyle semblent exister. A basse pression, l'ordre de la réaction en ester est de 2, à haute pression, ce dernier descend à 0,6. L'ordre est nécessairement strictement positif, ce qui exclue un mécanisme de type Eley-Rideal avec l'adsorption du méthanol comme étape cinétiquement déterminante. Le mécanisme en phase gaz de la transestérification de l'acétate d'éthyle par le méthanol catalysée par l'oxyde de magnésium est donc différent en phase liquide et en phase gaz. À haute pression, la valeur de l'ordre de 0,6 est compatible avec plusieurs mécanismes classiques de la transestérification et ne permet donc pas de conclure entre les différentes possibilités.

À basse pression, en revanche, les résultats obtenus dans la mesure de la cinétique en phase gaz permettent d'exclure un mécanisme de type Eley-Rideal dans tous les cas, et un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood en faisant les approximations appropriées par rapport aux données du problème. Il faut donc proposer d'autres mécanismes pour expliquer cet ordre.

Pour avoir plus d'informations et pour proposer un mécanisme, l'étude de l'adsorption de l'acétate d'éthyle sur différents sites de MgO a été menée. Cela a permis d'identifier que la forme la plus stable de l'ester adsorbé est la forme déprotonée. En surface de MgO, il devrait donc y avoir des alcoolates et des énolates anioniques stabilisés par les cations magnésium sauf si la déprotonation est bloquée par des aspects cinétiques. Cela peut donc expliquer que la cinétique de la réaction en phase gaz soit complexe.

VI.3. Des moyens à mettre en œuvre pour déterminer le mécanisme en phase gaz

Le mécanisme en phase gaz de la transestérification reste donc un mécanisme inconnu. Plusieurs méthodes seront mises en place pour tenter de le déterminer. Tout d'abord, il est important de pouvoir connaître l'ordre en méthanol de la réaction. Une étude avec un débit d'ester constant et un débit de méthanol variable doit donc être menée pour savoir l'effet de la variation de la pression partielle en alcool sur la réactivité.

De plus, il conviendra de poursuivre les études de modélisation sur la déprotonation de l'ester à la surface de MgO. Nous avons identifié les formes optimisées de l'ester protoné et déprotoné sur différents type de sites d'adsorption. Désormais, il faudra étudier la cinétique du passage d'une forme à l'autre, et en particulier l'énergie de l'état de transition.

En parallèle, du point de vue expérimental, une étude de la réaction avec des molécules de méthanol deutérées permettra de savoir si le proton en α de la fonction ester peut s'échanger avec d'autres protons présents dans le milieu, et donc savoir si ce proton est labile.

Enfin, l'étude pourra être menée en infra-rouge in-situ, ce qui devrait permettre de connaître la forme des différents intermédiaires réactionnels à la surface.

Bibliographie :

- (1) Dossin, T.; Reyniers, M.; Marin, G. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *62*, 35–45.
- (2) Kapil, A.; Wilson, K.; Lee, A. F.; Sadhukhan, J. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 4818–4830.
- (3) Petitjean, H. De MgO à CaO: modélisation expérimentale et théorique des sites basiques de surface, Université Pierre et Marie Curie, 2009, p. 241.
- (4) Brückner, R. *Mécanismes réactionnels en chimie organique: Méthodes synthétiques, stéréochimie et réactions modernes*; De Boeck Supérieur, 1999; p. 614.
- (5) Dijkstra, A. J.; Töke, E. R.; Kolonits, P.; Recseg, K.; Kövári, K.; Poppe, L. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2005**, *107*, 912–921.
- (6) Guthrie, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 3941–3949.
- (7) Dossin, T. F.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *62*, 35–45.
- (8) Du, Z.; Xiao, Y.; Chen, T.; Wang, G. *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 239–243.
- (9) International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology (the “Gold Book”) **2012**.
- (10) Haas, G. W.; Giblin, D. E.; Gross, M. L. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1998**, *172*, 25–46.

- (11) Petitjean, H.; Tarasov, K.; Delbecq, F.; Sautet, P.; Krafft, J. M.; Bazin, P.; Paganini, M. C.; Giamello, E.; Che, M.; Lauron-Pernot, H.; Costentin, G. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 3008–3016.
- (12) Moulin, B.; Oliviero, L.; Bazin, P.; Daturi, M.; Costentin, G.; Maugé, F. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, *13*, 10797–807.
- (13) Pighini, C.; Belin, T.; Mijoin, J.; Magnoux, P.; Costentin, G.; Lauron-Pernot, H. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 6952–6962.
- (14) Lide, D. R. 83th handbook of chemistry and physics **2003**.
- (15) Stokes, G. G. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society* **1851**, *9*.
- (16) Rhodes, M. J. *Introduction to particle technology*; John Wiley and Sons, 2008; Vol. 7, p. 450.
- (17) Air Liquide Encyclopédie des gaz, entrée “Diazote”, <http://encyclopedia.airliquide.com/>, dernier accès le 9 décembre 2011 **2011**.
- (18) Vogel, E.; Teske, V. Viscosity Measurements on Methanol Vapor and Their Evaluation. *Journal of chemical and engineering data* **2006**, *51*, 628–635.
- (19) Page, J.-F. *Le Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*; Editions TECHNIP, 1978; p. 622.
- (20) Germain, J.-E.; Maurel, R. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*. **1958**, *247*, 1854.
- (21) Keller, V.; Lauron-Pernot, H.; Djéga-Mariadassou, G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *188*, 163–172.
- (22) Langmuir, I. *Transactions of the Faraday Society* **1922**, *17*, 607.
- (23) Rodriguez, A. H.; Branda, M. M.; Castellani, N. J. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 10603–10609.
- (24) Rodríguez, A. H.; Branda, M. M.; Castellani, N. J. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2006**, *769*, 249–254.
- (25) Gay, I.; Harrison, N. *Surface Science* **2005**, *591*, 13–22.
- (26) Branda, M. .; Belelli, P. .; Ferullo, R. .; Castellani, N. . *Catalysis Today* **2003**, *85*, 153–165.
- (27) Ferretti, C. A.; Fuente, S.; Ferullo, R.; Castellani, N.; Apesteguía, C. R.; Cosimo, J. I. Di *Applied Catalysis A: General* **2012**, *413-414*, 322–331.
- (28) Remko, M. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2000**, *505*, 269–281.
- (29) Bagno, A.; Scorrano, G. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 1536–1544.
- (30) Bene, J. E. Del; Radovick, S. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 6936–6941.

- (31) Wiberg, K. B.; Waldron, R. F. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7705–7709.
- (32) Carballo, E.; Mosquera, R. A.; Legido, J. L.; Romani, L. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1997**, *93*, 3437–3443.
- (33) Mandado, M.; Alsenoy, C. V.; Mosquera, R. A. *Chemical Physics Letters* **2005**, *405*, 10–17.
- (34) Corset, J.; Froment, F.; Deschamps, E.; Loupy, A.; Nee, G.; Ny, G. Le; Tchoubar, B. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2645–2654.
- (35) Kristyan, S.; Göbölös, S. *Computational and Theoretical Chemistry* **2011**, *975*, 24–30.
- (36) Campañá, C.; Mussard, B.; Woo, T. K. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5*, 2866–2878.

Conclusion générale

Cette thèse a permis d'approfondir notre connaissance de la catalyse hétérogène basique, autant par des concepts qui permettent d'appréhender le lien entre la basicité d'une surface et sa réactivité que par l'étude du fonctionnement d'une réaction particulière : la transestérification.

En premier lieu, la catalyse de réactions modèles de basicité sur une surface de MgO comportant un recouvrement variable en carbonates a été mise en œuvre, confirmant le rôle de poison de cet adsorbat dans la catalyse basique. Une approche associant spectroscopie infra-rouge et modélisation a permis d'identifier quatre types de carbonates présents en surface de cet oxyde et de préciser la géométrie de leurs sites d'adsorption. L'étude expérimentale et théorique de l'énergie d'interaction entre CO₂, acide de Lewis, et le méthanol, acide de Brønsted, a montré que les échelles de basicité de ces deux sondes étaient différentes. Par ailleurs, la température de désorption du CO₂ de ces sites n'est pas corrélée à l'activité catalytique des sites envers les acides de Brønsted. Ces constatations permettent de redéfinir les renseignements donnés par les différentes méthodes de caractérisation de la basicité des solides en distinguant basicité de Lewis, de Brønsted, thermodynamique et cinétique. En pratique, par exemple, il a été établi que l'utilisation d'une méthode telle que la thermodésorption de CO₂ très employée pour sonder la basicité de surface ne donne pas d'indications directement corrélables à la réactivité basique d'un matériau.

La classification des carbonates en infra-rouge a également permis de faire émerger une nouvelle méthode d'étude des plans disponibles sur l'oxyde de magnésium. Cette méthode a été utilisée pour connaître la surface naturelle de l'oxyde après un prétraitement simple en température ou après un prétraitement comportant une étape de réhydroxylation. Cela a permis de proposer une explication à l'activité basique particulièrement élevée trouvée pour ces deux échantillons lorsqu'ils sont prétraités à des températures intermédiaires. Celle-ci est en effet liée à la présence de plans (110) partiellement découverts et éventuellement défectueux, révélés par la formation de carbonates particuliers lors de l'adsorption de CO₂. Ces plans se restructurent à plus haute température lors du départ des derniers adsorbats de la surface ce qui peut expliquer la présence d'un maximum d'activité pour des températures intermédiaires de prétraitement et, éventuellement, être généralisé pour d'autres réactions catalysées par l'oxyde de magnésium présentant le même type de phénomène.

Cette étude dans des réactions modèles de basicité a été étendue à des matériaux comportant des bases faibles et des cations magnésium ou zinc. Cela nous a permis de montrer que l'affinité protonique de l'anion basique était un bon moyen d'évaluer le potentiel catalytique de ces matériaux dans des réactions modèles de basicité. Le classement, par basicité croissante, des solides à base de magnésium est donc acétate < hydroxyde < carbonate < oxyde. Tous ces solides ont un comportement

uniquement basique en catalyse. Ce n'est en revanche pas le cas des catalyseurs comportant des ions silicates, qui convertissent le MBOH selon des voies acides et basiques.

Ces matériaux ont été engagés dans la réaction de transestérification de l'acétate d'éthyle par le méthanol, choisie pour sa simplicité, mise en œuvre en phase liquide et en phase gaz. Pour une mise en œuvre en phase gaz, les matériaux ayant un comportement purement basique ont un comportement similaire à celui qu'ils avaient dans la réaction modèle de décomposition du MBOH. En revanche, en phase liquide, les conversions en catalyse dans ces réactions ne sont plus directement comparables. De plus, nous avons trouvé que les solides convertissant partiellement le MBOH selon la voie acide ont une activité exacerbée par rapport à ceux qui n'auraient qu'une réactivité basique du même niveau. Cet effet est vérifié dans tous les cas mais il se manifeste plus fortement lorsque la transestérification est menée en phase liquide. Cela permet donc de proposer certains critères de choix des catalyseurs pour la transestérification en phase gaz (il faut choisir un catalyseur ayant une très forte activité basique) et en phase liquide (il faut choisir un catalyseur ayant le ratio adéquat d'activités acide et basique). Néanmoins, d'autres propriétés, tels des effets de confinement, peuvent être évoqués pour expliquer la réactivité en phase liquide.

Pour tenter d'expliquer ces comportements, l'étude de la transestérification a été reprise sur différentes surfaces de MgO. Le lien entre les réactions modèles de basicité et la transestérification en phase gaz a ainsi été confirmé. Par ailleurs, il a été constaté que la catalyse en phase liquide se fait d'autant mieux que les catalyseurs sont capables d'adsorber des quantités importantes d'alcools. Ce dernier renseignement confirme que l'adsorption de méthanol sur les catalyseurs est l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme de transestérification en phase liquide. Pour la phase gaz, un autre mécanisme doit être recherché puisque le comportement des catalyseurs est différent. Ce mécanisme n'ayant jamais été étudié dans la littérature, l'étude cinétique de l'ordre de la réaction en fonction de la pression en ester a été menée. Ces travaux n'ont pas permis de conclure mais, renforcés par des résultats de modélisation de l'adsorption de l'ester montrant que celle-ci avait lieu de manière déprotonante, nous avons pu proposer l'intervention d'une étape d'adsorption de l'ester au cours du mécanisme en phase gazeuse.

Les perspectives de ce travail concernent essentiellement les aspects portant sur les réactions de transestérification qui marquaient ici le début d'une étude. Plusieurs axes pourront être poursuivis :

- Pour avancer dans l'identification du mécanisme en phase gazeuse, la cinétique de la réaction en fonction de la pression partielle en méthanol devra être entreprise. Par ailleurs pour connaître le mode d'adsorption de l'acétate d'éthyle, l'utilisation de molécules deutérées permettra de conclure sur la nature déprotonée ou pas de l'acétate d'éthyle adsorbé.
- Pour préciser le rôle de l'acidité des matériaux dans ce type de réaction, des caractérisations de cette propriété devront être menées par des méthodes classiques telles que la spectroscopie IR – molécule sonde.

- Pour préciser le rôle éventuel des effets de confinement en phase liquide, une étude spécifique des matériaux poreux à base de silicates devra être entreprise de manière systématique. Par ailleurs, La variation de la longueur des chaînes carbonées de l'alcool et/ou de l'ester devrait également donner des renseignements sur ce point.
- Enfin, à plus long terme, il sera important d'engager des études sur la caractérisation des interactions entre la surface et les réactifs en milieu liquide ou sur leur modélisation, analogues à ce qu'il est possible de faire à l'heure actuelle en phase gazeuse

Annexe 1 : Réactions modèles de basicité et spectroscopie DRIFT

I. Mise en œuvre des réactions modèles de basicité

I.1. Utilisation de la réaction de décomposition du MBOH

I.1.A. Présentation du test

Le test de décomposition du MBOH est mis en œuvre en phase vapeur à pression atmosphérique, avec analyse chromatographique en phase gaz. La figure 1 présente le montage expérimental utilisé.

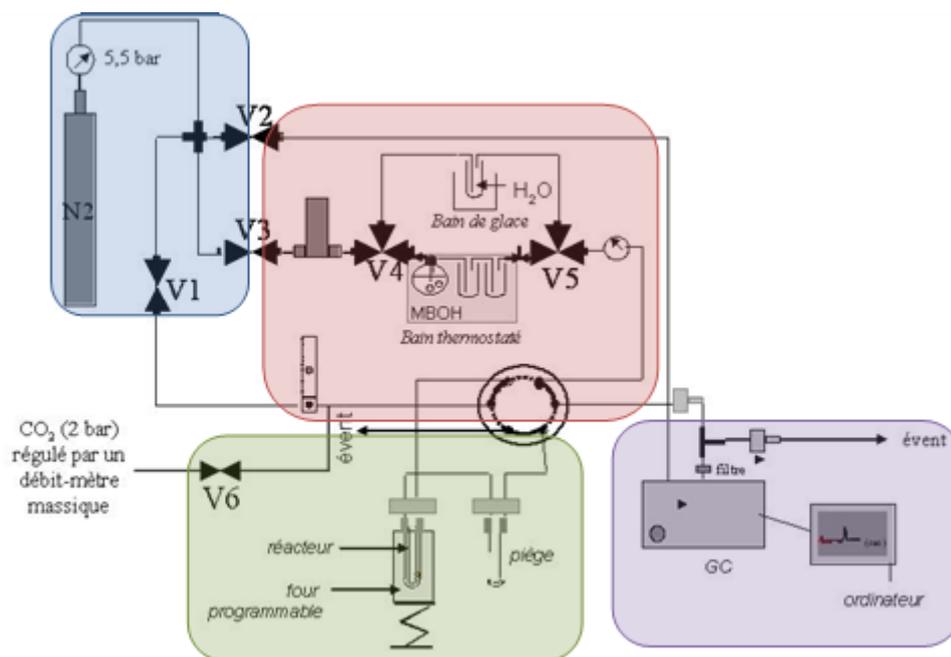


Figure 1 : Schéma du montage relatif au test MBOH

Il est constitué d'un circuit de prétraitement thermique permettant de préparer la surface (prétraitement direct et prétraitement avec ajout d'eau et de CO₂) et d'un circuit de réaction, réalisés en tube en inox de diamètre 1/8". On peut distinguer quatre zones dans ces circuits :

- *En bleu* : La zone d'alimentation en gaz alimente l'ensemble du système. Le diazote (azote U, pureté > 99,99%, Air Liquide) est utilisé à la fois comme gaz de prétraitement de l'échantillon, diluant du réactif et éluant pour l'analyse chromatographique.
- *En rouge* : La zone de distribution des gaz alimente le circuit de prétraitement de l'échantillon et le circuit de réaction par lequel le MBOH est acheminé sur l'échantillon. Le gaz de prétraitement et le diluant du MBOH sont respectivement délivrés par un débit-mètre à bille et un débit-mètre massique. En sortie de débit-mètre, le gaz de la voie réaction est envoyé dans un saturateur, plongé dans un cryostat, contenant le MBOH conservé à une température de 293 K, soit avec une pression de vapeur saturante de 1,73 kPa. Une vanne six voies permet ensuite de connecter soit le circuit de prétraitement,

soit le circuit de réaction, sur le réacteur contenant l'échantillon à tester. *En vert* : La zone de réaction est constituée d'un réacteur en quartz en U équipé d'un fritté de porosité 1 et de 10 mm de diamètre, sur lequel est déposé l'échantillon de catalyseur. Le réacteur est installé de telle sorte que le gaz traverse l'échantillon par le dessous.

- *En violet* : La zone d'analyse détecte les gaz en sortie de réacteur pendant la réaction. L'analyse des produits est effectuée toutes les 9 minutes par un chromatographe en phase vapeur Perichrom PR2100 équipé d'une colonne tétracyanoéthylrique pentaerythryol sur chromosorb P et d'un détecteur FID. La colonne de chromatographie est maintenue à 120°C.

I.1.B. Conditions expérimentales

40 mg de catalyseur sont introduits pour chaque mesure. Les traitements thermiques ont lieu dans un four tubulaire vertical sous flux de diazote à 20 mL.min⁻¹. La carbonatation éventuelle est réalisée en exposant le catalyseur à un flux de CO₂ (Air Liquide) régulé par un débitmètre Brooks dilué à 5 % dans le circuit de diazote à 20 mL.min⁻¹. Le saturateur contenant le MBOH (Sigma-Aldrich 129763, 98 % de pureté) est traversé par un flux de diazote à 45 mL.min⁻¹.

I.2. Utilisation de la réaction d'isomérisation de l'hept-1-ène

I.2.A. Présentation du test

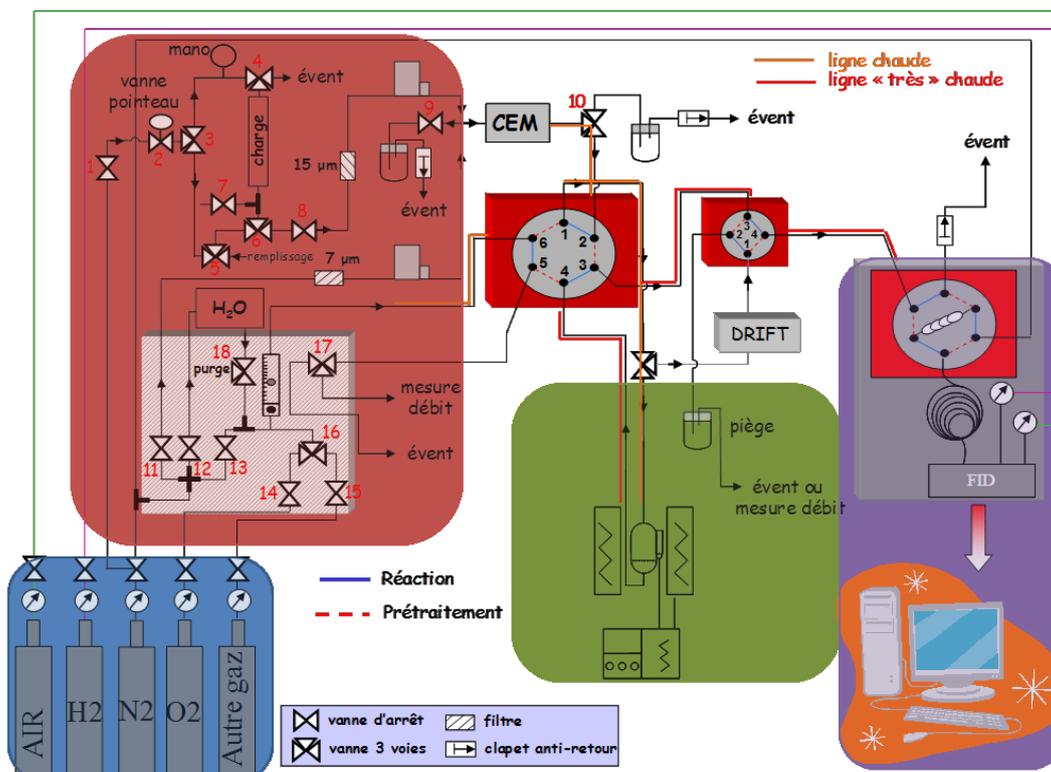


Figure 2 : Schéma du montage relatif au test hept-1-ène

Il est constitué sur le même principe que le montage pour le MBOH et présenté en figure 2. Pour les différentes zones, nous n'indiquerons donc que les modifications pour l'hept-1-ène

- *En bleu* : La zone d'alimentation en gaz.
- *En rouge* : La zone de distribution des gaz et des liquides alimente le circuit de prétraitement de l'échantillon et le circuit de réaction. Le gaz de prétraitement et le diluant de l'hept-1-ène sont respectivement délivrés par un débitmètre à bille et un débitmètre massique pour gaz (Bronkhorst) d'échelle comprise entre 0 et 50 mL.min⁻¹. L'hept-1-ène est introduit par un débitmètre massique pour liquide (Bronkhorst) d'échelle comprise entre 0 et 1,5 g.h⁻¹. Le gaz et le liquide sont introduits ensemble dans le mélangeur, maintenu à une température de 373 K puis dirigés, suivant l'état de la vanne 6 voies, vers le chromatographe ou vers la zone de réaction.
- *En vert* : La zone de réaction.
- *En violet* : La zone d'analyse détecte les gaz en sortie de réacteur pendant la réaction. L'analyse des produits est effectuée toutes les 6 minutes par un chromatographe en phase gaz Perichrom PR 2100 équipé d'une colonne CPWax 57 CB d'une longueur de 50 m et d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne est maintenue à 60°C et un flux de 50 mL.min⁻¹ est utilisé comme éluant.

I.2.B. Conditions opératoires

40 mg de réactifs sont introduits pour chaque mesure. Les traitements thermiques ont lieu dans un four tubulaire vertical sous flux de diazote à 20 mL.min⁻¹. La carbonatation éventuelle est réalisée en exposant le catalyseur à un flux de CO₂ (Air Liquide) régulé par un débitmètre Brooks à 5 % dans le circuit de diazote à 20 mL.min⁻¹. L'hydratation éventuelle est réalisée en exposant le catalyseur à un flux de H₂O réalisé en faisant barboter un flux de diazote à 20 mL.min⁻¹ dans de l'eau maintenue par un bain eau-glace à 0°C, avec donc une pression de vapeur saturante de 840 Pa.

Lors de la réaction, les débits respectifs de diazote et d'hept-1-ène sont de 45 mL.min⁻¹ et de 0,3 g.h⁻¹.

II. Mesure infra-rouge DRIFT

II.1. Infra-rouge et réflexion diffuse

La spectroscopie de réflectance est une technique d'investigation de la composition spectrale de la radiation réfléchiée par une surface. Dans le cas d'une surface idéalement mate, cette réflexion est dite diffuse (par opposition à la réflexion spéculaire dans le cas de surfaces polies). La réflexion diffuse peut être considérée comme le résultat de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur un ensemble de particules dont les faces sont inclinées aléatoirement. Pour des particules isolées dont la

taille est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, une diffusion de la lumière a lieu, dont la distribution suit pour des particules sphériques la théorie de la dispersion de Mie.

On définit ainsi pour un monocristal la réflectance diffuse absolue : $R_{\infty \text{échantillon}} = \frac{J}{I_0}$ où

I_0 est l'intensité incidente et J l'intensité diffusée dans toutes les directions de l'espace. En pratique on la mesure par rapport à une référence, KBr dans notre cas, de sorte que l'on

obtient la réflectance relative : $R_{\infty} = \frac{R_{\infty \text{échantillon}}}{R_{\infty \text{référence}}}$

La théorie de Kubelka-Munk ^[1] constitue la théorie simplifiée de la réflexion diffuse la plus générale dans le cas des poudres. Supposant une distribution isotrope de la diffusion de la lumière, l'absence de toute réflexion spéculaire, la distribution aléatoire de la taille des particules (supposées très petites devant l'épaisseur de l'échantillon), on peut définir la fonction de Kubelka-Munk :

$$F_{(R_{\infty})} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

qui présente les mêmes propriétés que l'absorbance dans le cas de l'IR en transmission (loi de Beer-Lambert). Une exploitation quantitative des spectres de DRIFTS peut alors être envisagée.

II.2. Mise en œuvre expérimentale

Cellule et traitements thermiques des échantillons

L'échantillon pulvérulent est broyé et disposé (20 mg environ, le dispositif ne permet pas de déterminer avec précision la masse introduite) dans le creuset chauffant d'une cellule Thermo Spectra-Tech (figure 3), pouvant atteindre la température de 1023 K.

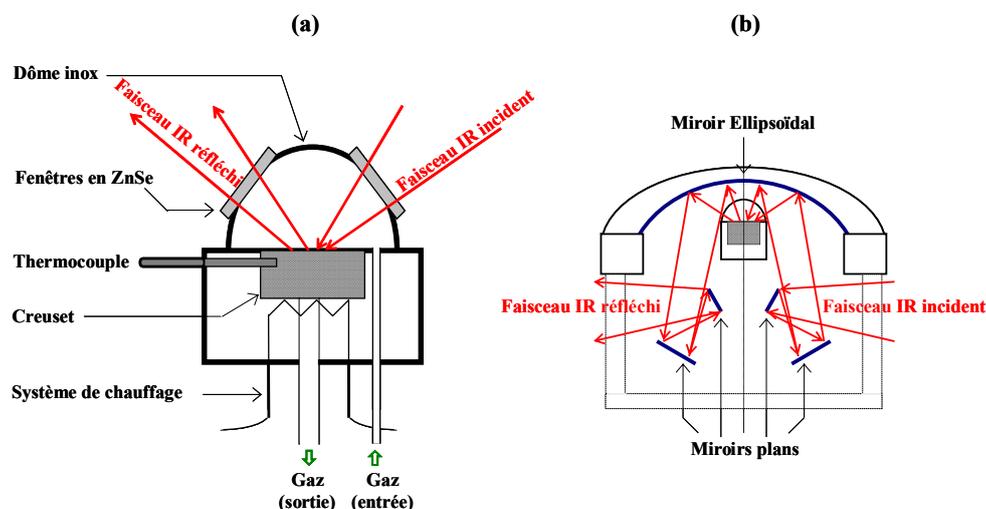


Figure 3. Appareillage DRIFTS: (a) cellule inox et creuset porte échantillon; (b) cavité dans laquelle est incluse la cellule, permettant d'irradier l'échantillon et de recueillir le signal diffusé.

Les traitements thermiques sont identiques à ceux utilisés pour la catalyse.

II.3. Enregistrement des spectres

L'enregistrement des spectres DRIFTS est effectué à la température indiquée et sous le flux gazeux choisi, à l'aide d'un spectromètre Bruker IFS 66V muni d'un détecteur DTGS (résolution : 4 cm^{-1} , 256 scans par spectre), entre 3900 et 600 cm^{-1} . Le spectre de référence est enregistré à l'aide de KBr (Fluka, > 99,5 %) déshydraté à 473 K pendant 2 heures sous flux d'argon ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Il permet la conversion du spectre brut en unité de Kubelka Munk.

III. Mesure en infra-rouge par transmission

III.1. Cellule et traitements thermiques des échantillons

L'échantillon, sous forme d'une pastille autosupportée de 30 mg pressée à 10^6 Pa , est placé dans une cellule en quartz à fenêtres en KBr (figure 4), comportant une zone de traitement thermique et une zone d'enregistrement de spectre. Le porte-échantillon est déplacé d'une zone à l'autre au moyen d'aimants. La cellule est reliée à un bâti permettant de traiter l'échantillon sous vide ($\sim 10^{-6}$ torr, 10^{-4} Pa) et d'introduire des molécules sondes, dont la purification est assurée par 3 cycles gel-pompage-dégel. Le dioxyde de carbone (Air liquide) est introduit par doses successives à pression fixée (1,2 torr, puis 6 torr) à l'aide d'un volume jaugé ($1,3 \text{ cm}^3$) connecté à la cellule. La dernière mesure est réalisée avec une pression d'équilibre en CO_2 . L'introduction des molécules sondes est présenté en figure 5.

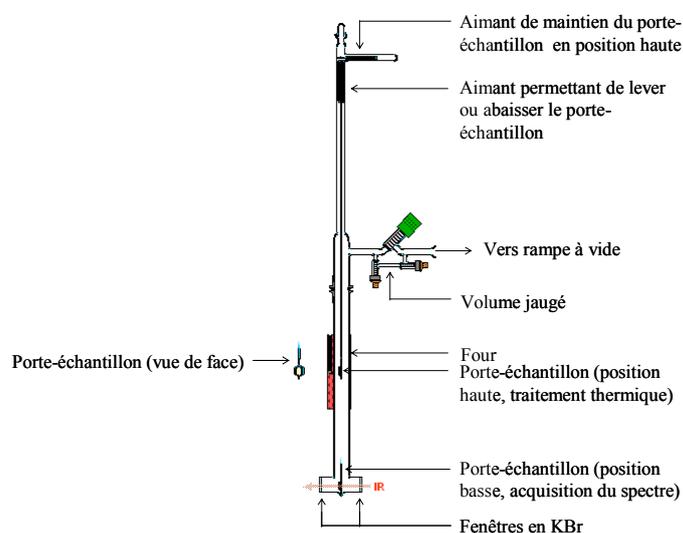


Figure 4. Cellule pour l'infra-rouge in situ (d'après le site Internet du LCS –Caen)

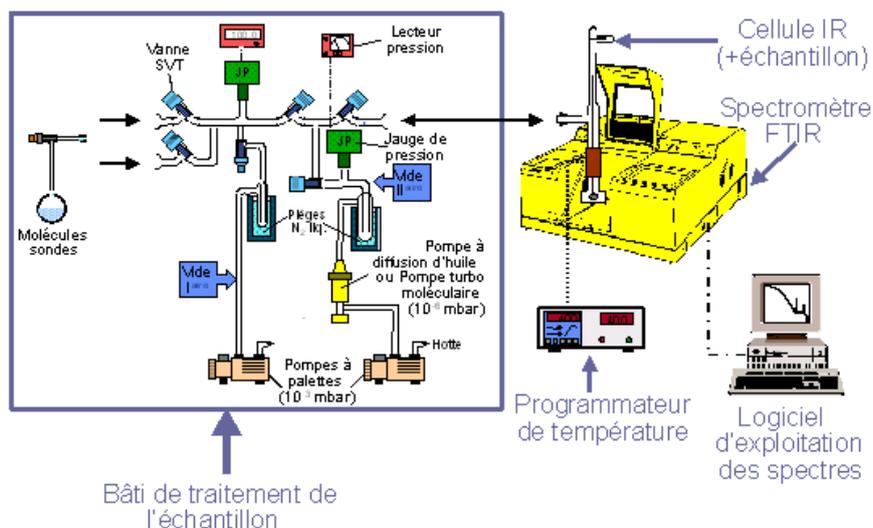


Figure 5. Schéma du bâti IR in situ (d'après le site Internet du LCS –Caen)

III.2. Enregistrement des spectres

Les spectres sont enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Nicolet Magna 550, équipé d'un détecteur DTGS (résolution 2 cm^{-1} , 64 scans par spectre), entre 4000 et 400 cm^{-1} . Le spectre de référence (« blanc ») est enregistré avant le spectre de l'échantillon et soustrait à ce dernier, la pastille étant en position haute (hors du faisceau IR).

Annexe 2 : Synthèses et caractérisations des matériaux à base de magnésium et/ou de zinc

I. Synthèses

I.1. Synthèse des espèces à base de magnésium

I.1.A. Synthèse de l'hydroxycarbsyn

Ce solide a été obtenu par précipitation grâce au protocole de Janet et collaborateurs ^[2] :

Une solution de 100 mL à 0,5 mol.L⁻¹ de Mg(NO₃)₂•6H₂O (Acros 423885000) est ajoutée goutte à goutte dans une solution de pH = 10,5 contenant une concentration de 1,5 mol.L⁻¹ de (NH₄)₂CO₃ (Aldrich 20,786-1) sous forte agitation. La solution est laissée à mûrir pendant 24h.

La solution est ensuite centrifugée et rincée 5 fois avec 25 mL d'eau distillée, rincée une fois avec 25 mL d'éthanol, et séchée pendant 2h à 80°C à l'air.

I.1.B. Synthèse de la magnésite MgCO₃

A partir de l'hydromagnésite commerciale ou de l'hydroxycarbsyn, un traitement de calcination durant deux heures à 350°C est effectué sous air dans un four à moufle, après une montée en température à 5°C.min⁻¹.

Ce protocole a été mis au point à partir de l'analyse thermodifférentielle –gravimétrique de l'hydromagnésite présentée en figure 6. Cette courbe a été obtenue par une montée en température à 5°.min⁻¹ sous un flux à 100 mL.min⁻¹ d'air. Sur cette figure, la masse de l'échantillon en fonction de la température est représentée en vert. La courbe de la dérivée de la masse est en bleu et les flux thermiques sont en rouge. Il apparaît que le traitement à 350°C permet de retirer les molécules d'eau de réseau, et les températures supérieures transforment le carbonate de magnésium en oxyde de magnésium.

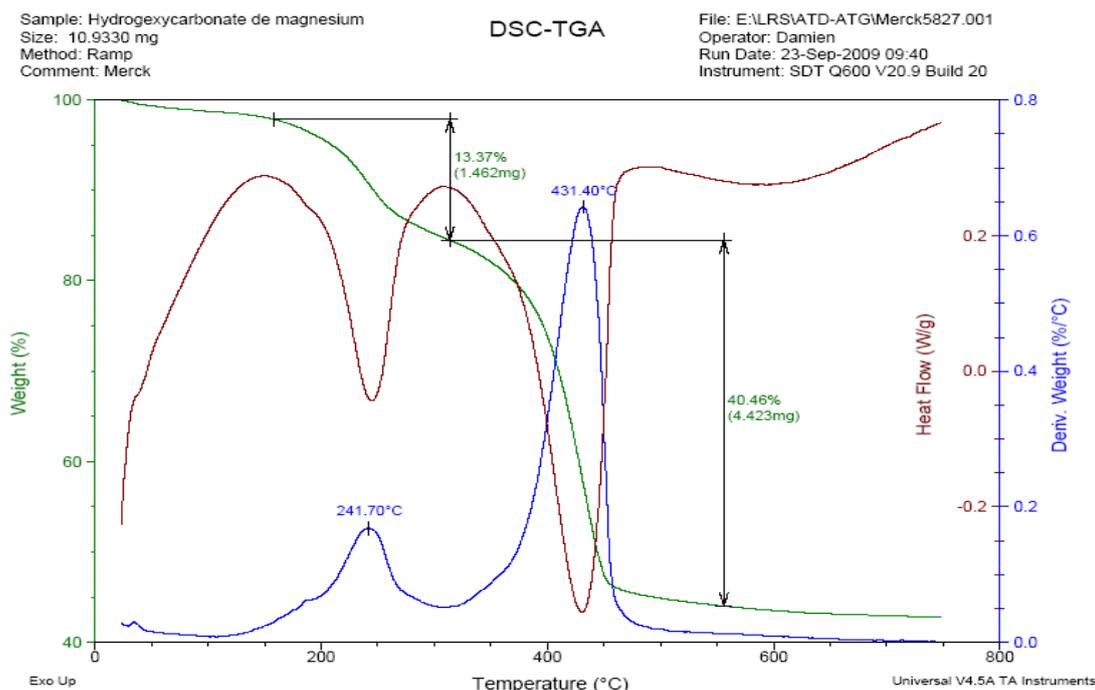


Figure 6 : Analyse thermogravimétrique de l'hydromagnésite commerciale

I.1.C. Synthèse du phosphate de magnésium $Mg_3(PO_4)_2$

Ce solide a été obtenu par précipitation grâce à un protocole décrit par Hiroaki et collaborateurs^[3].

100 mL de solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Acros 423885000) sont ajoutés à 100 mL de solution d'acide phosphorique (Carlo Erba Reagent 406002) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sous forte agitation, puis une solution de NH_4OH à 20% (Carlo Erba Reagent 419941) est ajoutée jusqu'à atteindre un pH de 7 (environ 30 mL d'ajout). Le produit est centrifugé et rincé 5 fois avec de l'eau distillée puis séché à 100°C , et enfin calciné 2 h à l'air à 400°C dans un four à moufle.

I.1.D. Synthèse du silicate de magnésium *Silisyn-x*

Ce solide a été obtenu par voie sol-gel grâce à un protocole décrit par Kalampounias et collaborateurs^[4]. x désigne la proportion de magnésium souhaitée dans le produit final.

Une quantité de $(100-x)$ mmol de tétraéthylorthosilicate (Fluka 86578) et une de x fois mmol de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Acros 423885000) sont mélangées avec 800 mmol d'une solution d'acide nitrique (VWR) à 2 mol.L^{-1} . La solution est agitée pendant une heure, puis vieillie jusqu'à formation d'un gel. La solution est thermostatée à 60°C dans un autoclave pendant 3 jours puis séchée à 60, 90 et 130°C pendant 20, 24 et 40 h. Enfin, le gel est stabilisé en calcinant sous air à 100°C , 300°C et 700°C pendant 1, 2 et 5 heures dans un four à moufle, avec une montée en température à 1°C.min^{-1} .

I.1.E. Synthèse de l'oxalate de magnésium MgC_2O_4

50 g d'acétate de magnésium (Merck 0250) sont dissous dans 100 mL d'eau distillée. La solution est centrifugée pour éliminer le surplus d'acétate insoluble, puis le liquide est chauffé à 40°C. L'oxalate précipite lorsque 50 mL de solution d'acide oxalique à 6 mol.L⁻¹ sont ajoutés dans la solution saturée d'acétate de magnésium. Le solide est ensuite séché 24 h à 90°C à l'air, ce qui permet d'obtenir le $MgC_2O_4 \cdot 4H_2O$. Une calcination à 350°C pendant 2 heures sous air permet de retirer les molécules d'eau de réseau.

I.1.F. Synthèse de l'hydroxyde de magnésium

25,64 g de nitrate de magnésium hexahydrate (Acros 423885000) sont dissous dans de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 mL. Une solution à 1 mol.L⁻¹ en magnésium est ainsi préparée. Elle est placée dans un bain thermostaté à 25°C. Une solution à 8 mol.L⁻¹ en ammoniac est ajoutée goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un pH de 10 afin de faire précipiter l'hydroxyde de magnésium.

Le précipité est centrifugé et lavé jusqu'à disparition des ions nitrates qui auraient pu encore s'y trouver. Quatre à cinq lavages sont nécessaires pour éliminer les ions nitrates. Le précipité est ensuite placé à l'étuve à 60°C.

I.1.G. Synthèse de l'oxyde de magnésium

500 mg d'hydroxyde de magnésium sont positionnés dans un creuset. Ils sont placés sous vide dans un four circulaire. Ils subissent une rampe de température de 1°C.min⁻¹ jusqu'à la température de 1000°C. Lorsque cette température est atteinte, elle est maintenue pendant un palier de 2 heures.

I.2. Synthèses des espèces à base de zinc

Deux types d'espèces à base de zinc ont été utilisés. Les espèces du premier type sont les hydroxynitrates de zinc massiques, qui ont été synthétisés par précipitation ou par décomposition de nitrate de zinc. La figure 7 présente l'analyse thermo-gravimétriques et thermo-différentielles de l'un de ces hydroxynitrates. Cette figure permet de s'apercevoir que ces espèces se décomposent facilement, ce qui devra être pris en compte lors de la synthèse. Cela permet aussi de caractériser les hydroxynitrates de zinc synthétisés, en regardant les différentes étapes de leurs décompositions.

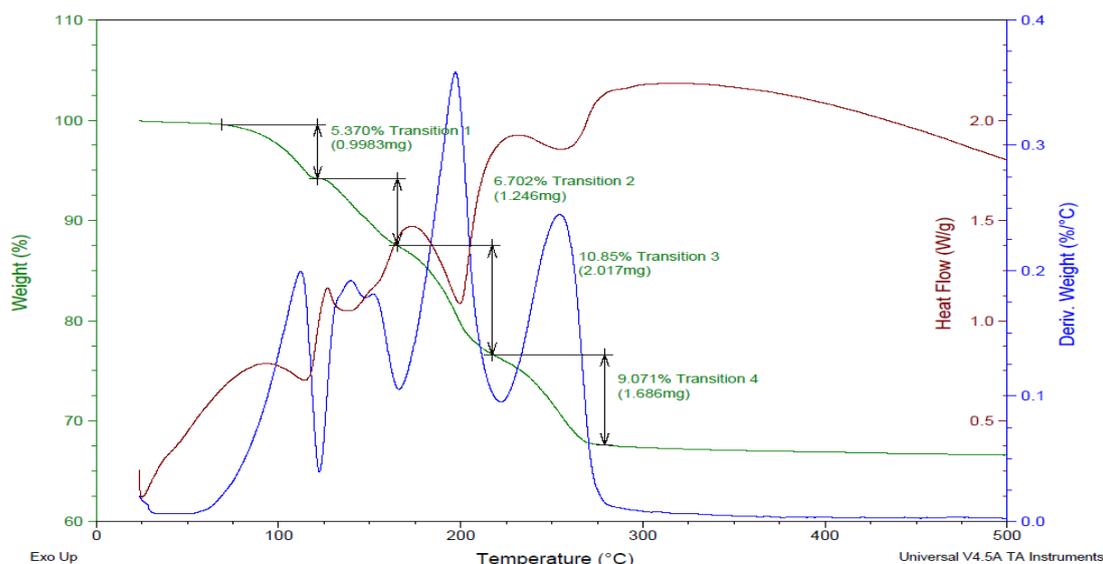
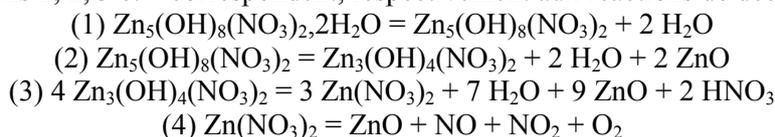


Figure 7 : Analyse thermogravimétrique (masse en vert avec échelle de gauche, dérivée de la masse en bleu avec échelle à droite) et thermodifférentielle de l'hydroxynitrate de zinc $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
 Les transitions 1, 2, 3 et 4 correspondent, respectivement aux réactions de décomposition :



I.2.A. « Zn_5 » $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

I.2.A.i. Première voie de synthèse (précipitation par la soude)

Protocole proposé par Newman et Jones ^[5]

Une solution de soude (50 mL à $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$) est versée goutte à goutte dans 20 mL d'une solution de nitrate de zinc à $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (élaborée à partir de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ Aldrich 96482 pureté 99%). Un précipité blanc se forme, il est filtré sur fritté porosité 5. Le solide obtenu est placé à l'étuve à 50°C pendant 2 h.

I.2.A.ii. Seconde voie de synthèse (précipitation par l'urée)

Proposée par Stählin et Oswald ^[6]

La solution résultant du mélange d'une solution d'urée (50 mL à 2 mol.L^{-1}) et d'une solution de zinc (50 mL à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, élaborée à partir de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ Aldrich 96482 pureté 99%) est portée à reflux sous atmosphère inerte de diazote pendant 15 h. Un précipité blanc est filtré et placé à l'étuve à 50°C pendant 2 h.

I.2.B. « Zn_3 » $Zn_3(OH)_4(NO_3)$

Synthèse élaborée à partir de l'étude de la décomposition thermique menée par Auffredic et Louër ^[7] qui ont permis d'identifier les différentes espèces obtenues par décomposition du nitrate de

zinc. 5,0 g de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 96482 pureté 99%) sont placés 1 semaine à l'air libre dans une étuve à 120°C.

I.2.C. « Zn_1 » $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Synthèse également établie à partir des travaux d'Auffredic et Louër^[7].

5,0 g de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 96482 pureté 99%) sont placés 2 semaines à l'air libre dans une étuve à 65°C.

I.2.D. Zinc supporté sur silice

Échantillons séchés

Synthèse élaborée à partir des études d'imprégnation du catalyseur menées par Chouillet et collaborateurs^[8] ainsi que par Catillon-Mucherie et collaborateurs^[9].

2 g de silice Aerosil Degussa 380 (de surface spécifique 380 m^2g^{-1}) sont imprégnés par 4,4 mL d'une solution aqueuse contenant une concentration de 0,695 mol.L^{-1} de nitrate de zinc (élaborée à partir de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 96482 pureté 99%). Le solide est ensuite séché sur une boîte de Pétri (24 h), dans une étuve réglée à différentes températures (25, 50, 90, 120, 140, 150, 200°C). Les échantillons seront notés Zn/SiO_2 *temp-S* avec *temp* désignant la température de séchage à l'étuve.

Échantillons calcinés

Une partie de ces échantillons sera ensuite calcinée. Après le séchage, la calcination se fait sous flux de 100 mL.min^{-1} d'air industriel. Les échantillons subiront une montée en température à 7,5°C.min⁻¹ jusqu'à 450°C puis seront maintenus 3 heures à 450°C. Les échantillons seront ensuite ramenés à température ambiante. Ils seront notés Zn/SiO_2 *temp-C* avec *temp* désignant la température de séchage à l'étuve.

La quantité d'oxyde de zinc à la surface des échantillons calcinés est mesurée grâce à la spectrométrie UV-visible, l'oxyde de zinc étant un semi-conducteur capable d'absorber le rayonnement UV du fait de l'écart entre sa bande de valence et sa bande de conduction. La figure 8 présente ces mesures pour différents échantillons calcinés comportant la même quantité de zinc. Cela permet de s'apercevoir que la quantité de ZnO sur les échantillons séchés à 363 et 473 K puis calciné est non nulle, mais inférieure à ce qui peut être obtenu pour d'autres échantillons contenant pourtant également 10% en masse de zinc. La totalité du zinc n'est donc pas présente uniquement sous forme d'oxyde de zinc.

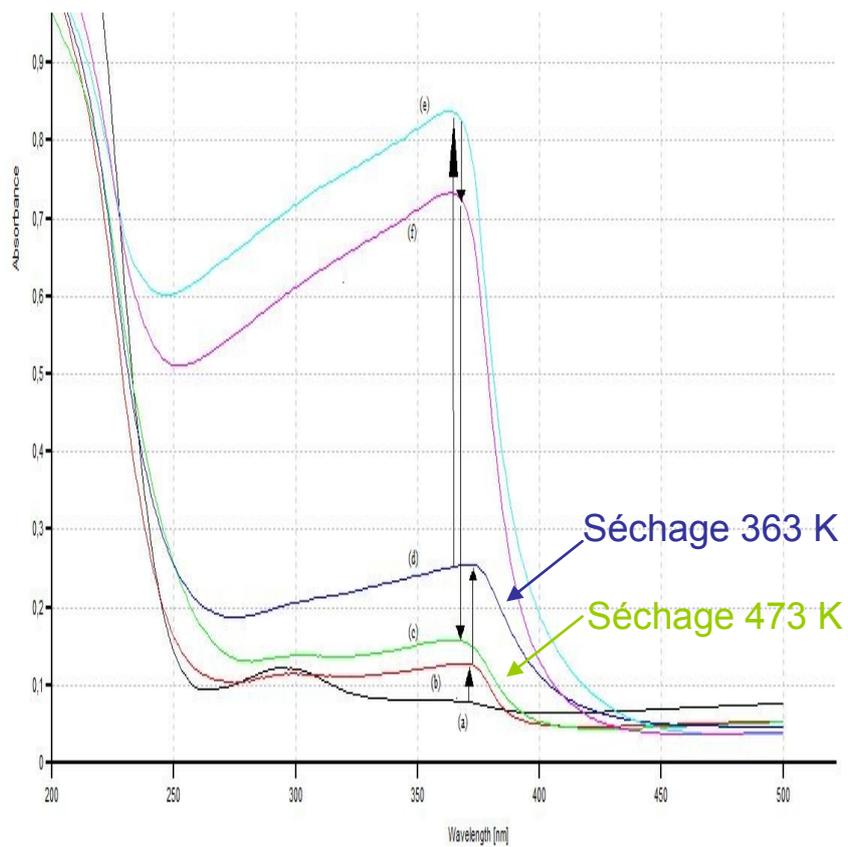


Figure 8 : Spectre d'adsorption dans l'UV des échantillons Zn/silice calcinés

II. Mesures de diffraction des rayons X

II.1. Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X consiste à mesurer les angles de diffraction d'un faisceau incident de rayons X par les plans cristallins, qui se comportent alors comme un réseau. Les interférences entre rayons diffractés par des plans réticulaires voisins sont constructives si la différence de marche qui les caractérise vaut un nombre entier de fois la longueur d'onde λ du faisceau incident monochromatique [10]. La relation de Bragg $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ est alors vérifiée (n est l'ordre de la diffraction (nombre entier), d_{hkl} la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl) diffractant l'onde incidente, et θ l'angle de diffraction). Au cours de la mesure, λ est maintenue constante, si bien que faire varier l'angle de diffraction permet de mesurer les distances inter-réticulaires.

La méthode d'analyse des poudres consiste à placer un échantillon polycristallin dans le faisceau de rayons X monochromatique. Dans ce cas, il y a toujours des cristallites dont l'orientation obéit à la loi de Bragg pour un plan (hkl), à l'origine d'une série de cônes de diffraction. L'intensité diffractée est recueillie dans un plan contenant le rayon incident, et les maxima observés sont caractéristiques de la structure cristalline.

L'enregistrement des diffractogrammes est effectué à l'aide d'un diffractomètre Brüker D8 advance (raie $K\alpha$ du cuivre, $\lambda = 1,5418\text{\AA}$; tension d'accélération : 30 kV et courant 30 mA), pour 2θ entre 6 et 90° par pas de $0,02^\circ$. La poudre après broyage est aplanie dans la cavité centrale d'un disque de pyrex. Les échantillons sont identifiés par indexation sur la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

II.2. Caractérisation des carbonates de magnésium

Caractérisation de l'hydromagnésite commerciale :

Le diffractogramme de rayons X du matériau (figure 9) est conforme à celui des fiches JCPDS.

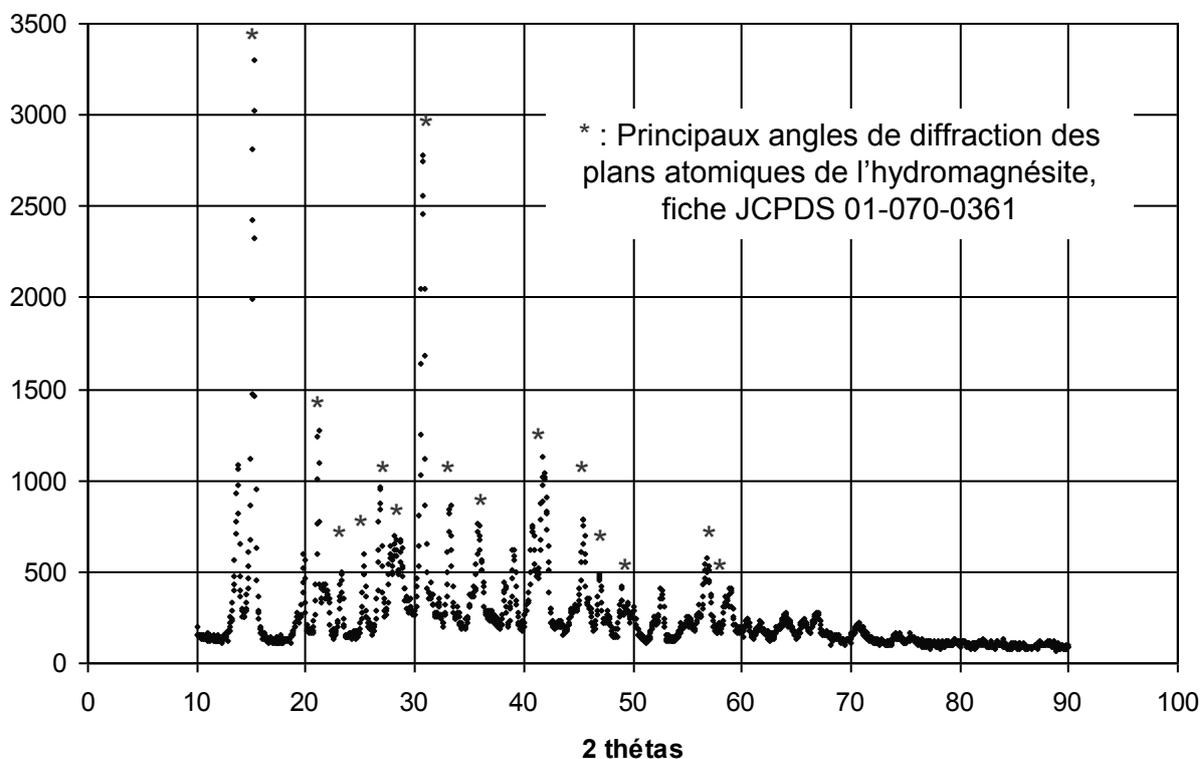


Figure 9 : diffractogramme de rayons X de l'hydromagnésite commerciale

La diffraction de rayons X (figure 10) de l'hydroxycarbsyn présente certaines raies attribuables à de $\text{Mg CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, d'autres raies ne sont pas attribuables à des produits connus dans la base de données JCPDS :

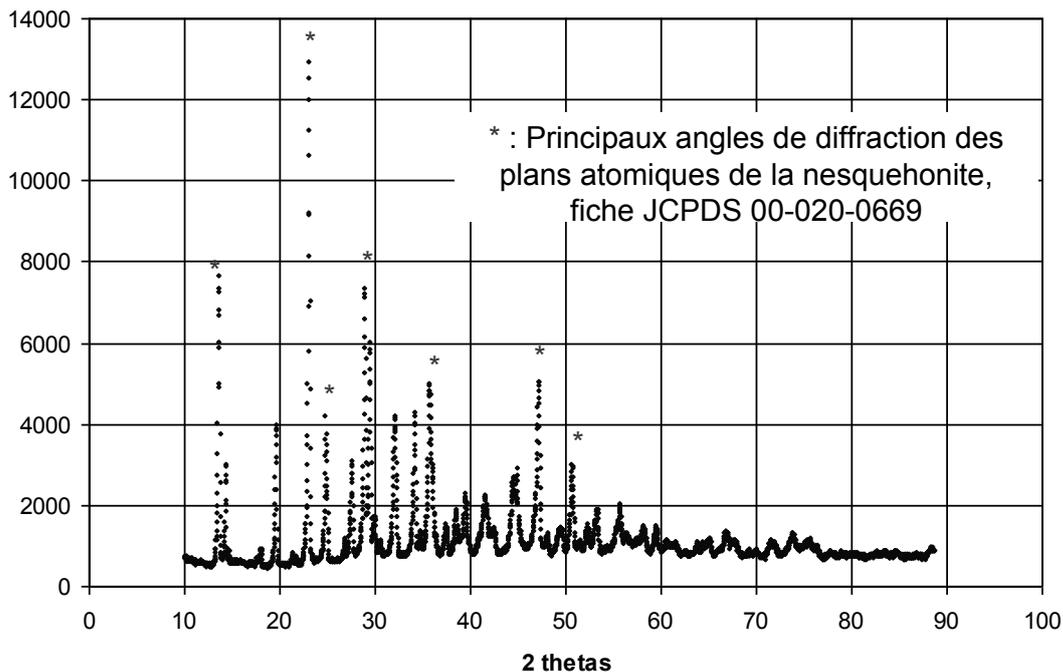


Figure 10 : diffractogramme de rayons X de l'hydroxycarbsyn

Lorsque le produit est laissé à l'air libre pendant 3 semaines, on s'aperçoit que son spectrogramme est modifié (figure 11). De nouvelles bandes apparaissent, qu'il n'a pas été possible d'attribuer :

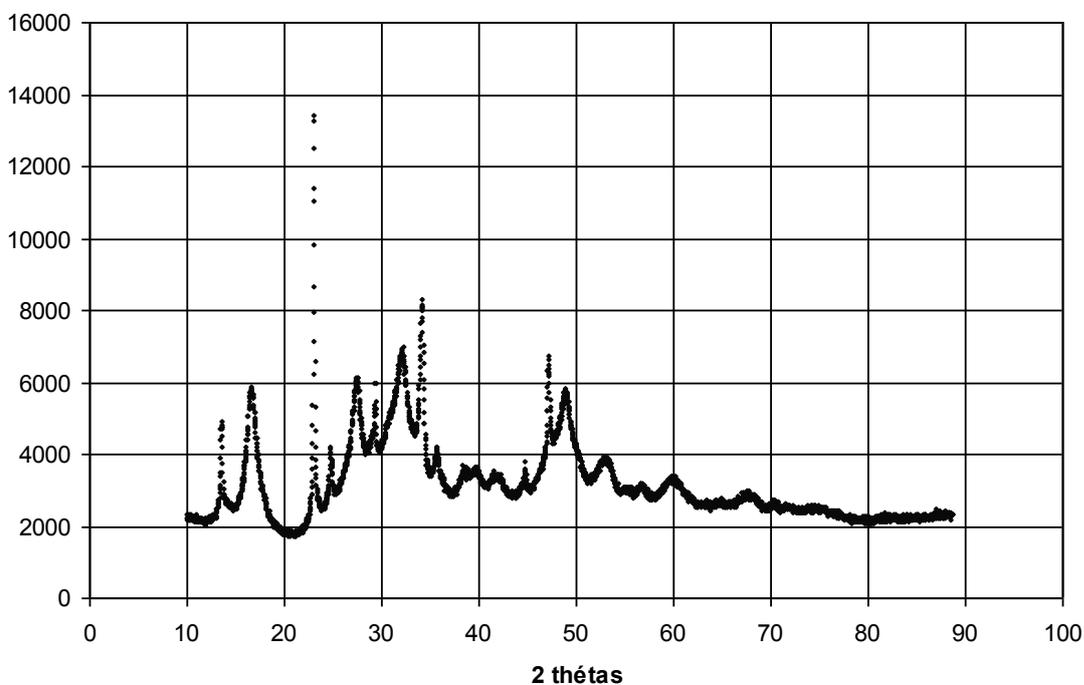
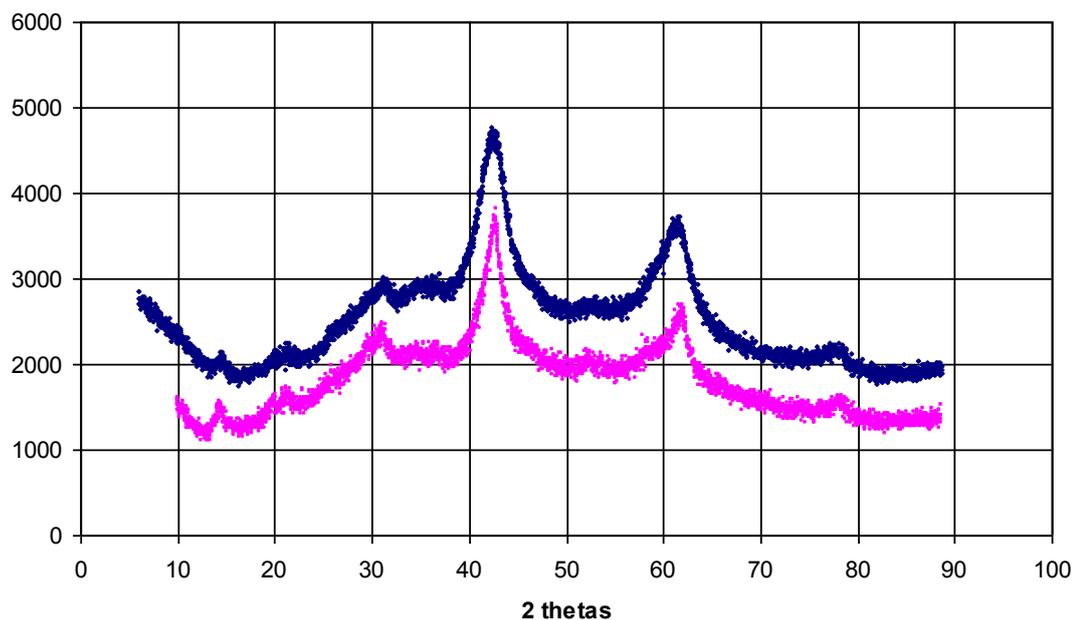


Figure 11 : diffractogramme de l'hydroxycarbsyn après 3 semaines à l'air libre

Enfin, la figure 12 présente les deux diffractogrammes associés à la magnésite, qui présentent deux bandes larges à $2\theta = 42$ et 62° . Le produit est majoritairement amorphe. Il n'a pas été possible d'attribuer ces bandes.



Bleu : précurseur hydroxycarbsyn, fushia : précurseur hydromagnésite

Figure 12 : diffractogramme de la magnésite obtenue après calcination des deux matériaux précédents

II.3. Caractérisation du phosphate de magnésium

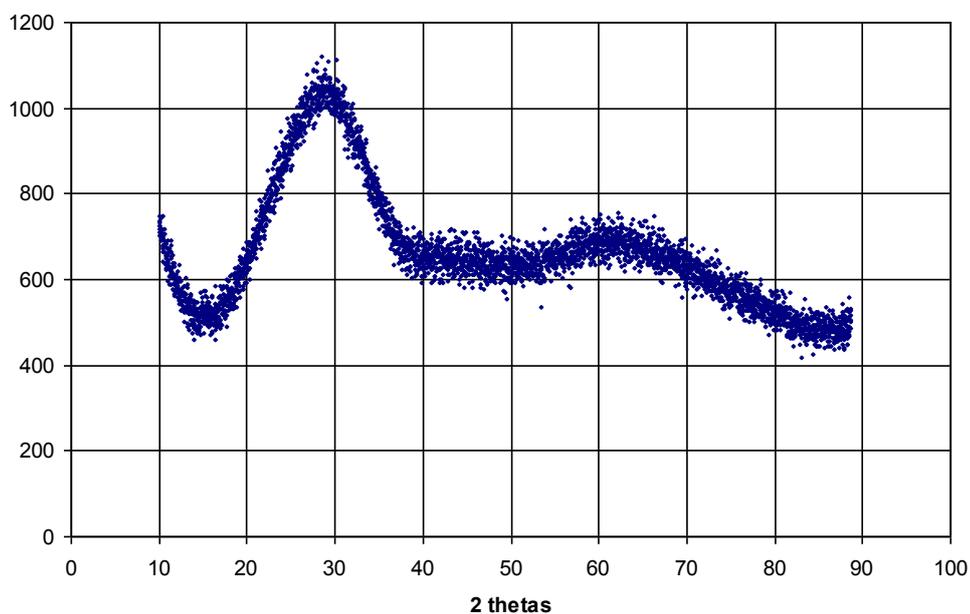


Figure 13 : diffractogramme du phosphate de magnésium

Le diffractogramme relatif au phosphate de magnésium est caractéristique d'un matériau amorphe.

II.4. Caractérisation du silicate de magnésium

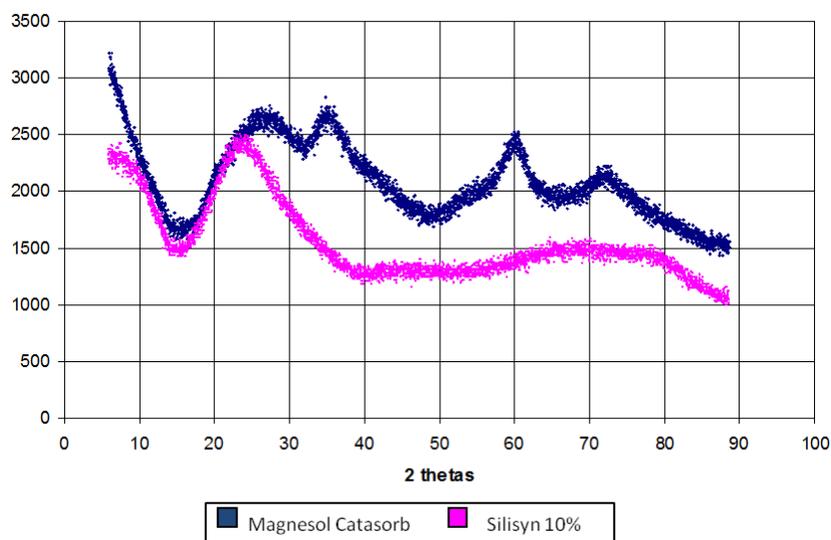


Figure 14 : diffractogrammes des silicates de magnésium

La figure 14 présente le diffractogramme du silisyn-10 et du Magnesol Catasorb. Ces diffractogrammes sont caractéristiques de matériaux globalement amorphes, même si le Magnesol Catasorb présente des bandes très larges attribuables à des domaines mal cristallisés. Ces bandes peuvent être rapprochées de celles de l'oxyde de magnésium, dont les deux plus grandes bandes sont à 40 et à 60°, selon la fiche JCPDS 01-087-0653.

II.5. Caractérisation de l'acétate de magnésium

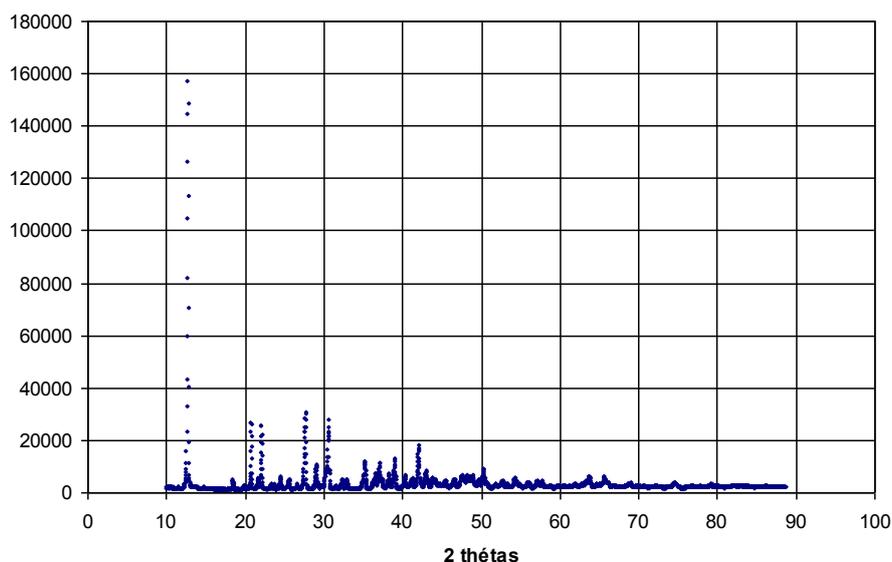


Figure 15 : diffractogramme de l'acétate de magnésium

Le diffractogramme de l'acétate de magnésium est conforme à celui attendu d'après les fiches JCPDS 00-011-0709

II.6. Caractérisation de l'oxalate de magnésium

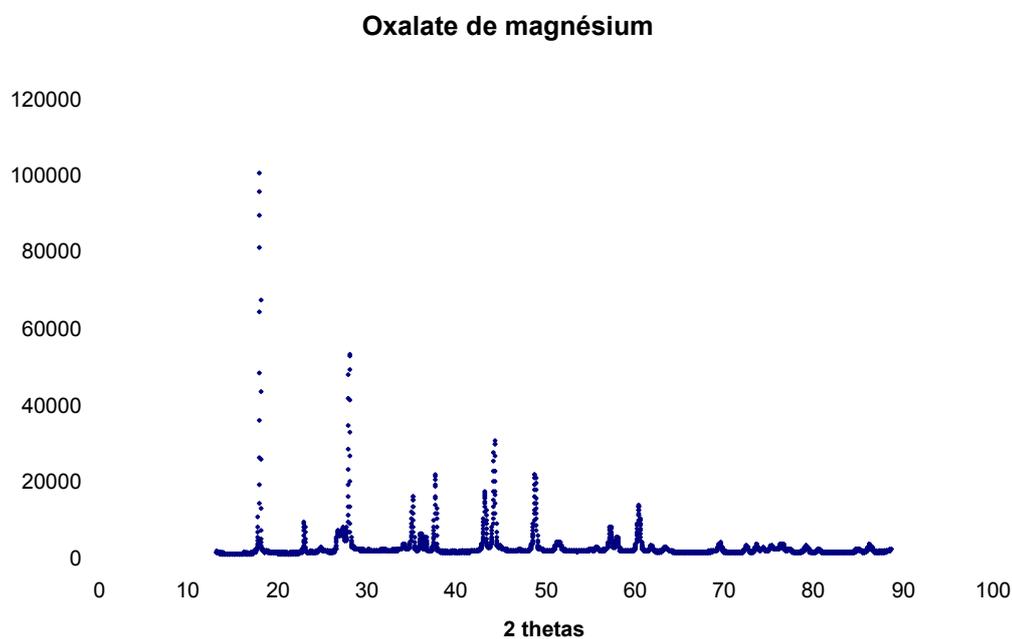


Figure 16 : spectrogramme de rayons X de l'oxalate de magnésium
Le diffractogramme de l'oxalate de magnésium est conforme à celui attendu d'après les fiches JCPDS 00-026-1223

II.7. Caractérisation de l'hydroxyde et de l'oxyde de magnésium

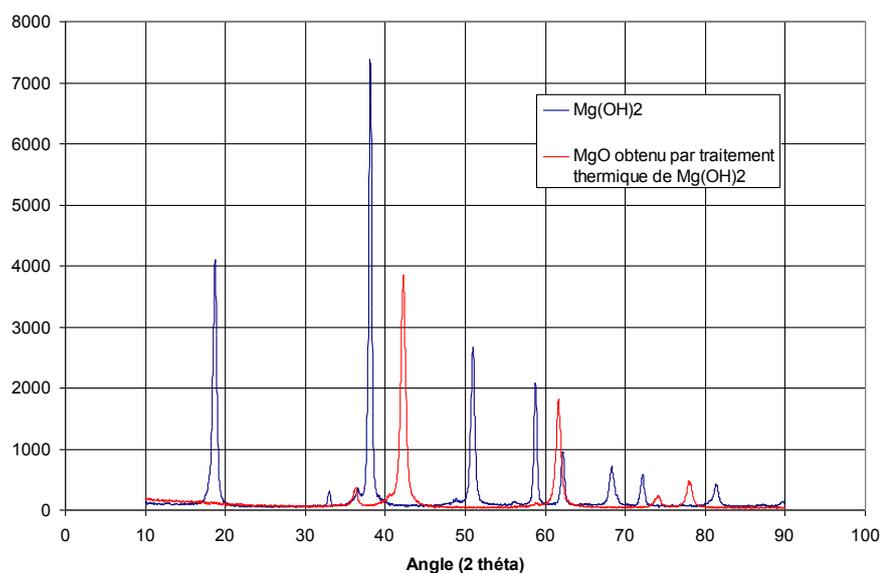


Figure 17 : Diffractogramme de l'hydroxyde et de l'oxyde de magnésium
La figure 17 présente les diffractogrammes pour ces deux matériaux, qui sont conformes aux diffractogrammes attendus d'après les fiches JCPDS 01-082-2453 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et 01-087-0653 (MgO)

III. Caractérisation Infra-rouge

III.1. Réalisation

Les spectres d'infrarouge ont été réalisés avec 3 mg d'échantillon dans 150 mg de bromure de potassium. Afin d'obtenir des pastilles contenant très peu d'eau (le bromure de potassium est très hygroscopique), les échantillons ont été mis à sécher à l'étuve une nuit à 80°C. Les nombres d'onde des bandes observées seront attribués d'après les résultats obtenus dans la littérature.

III.2. Spectres des carbonates de magnésium

III.2.A. Hydromagnésite commerciale

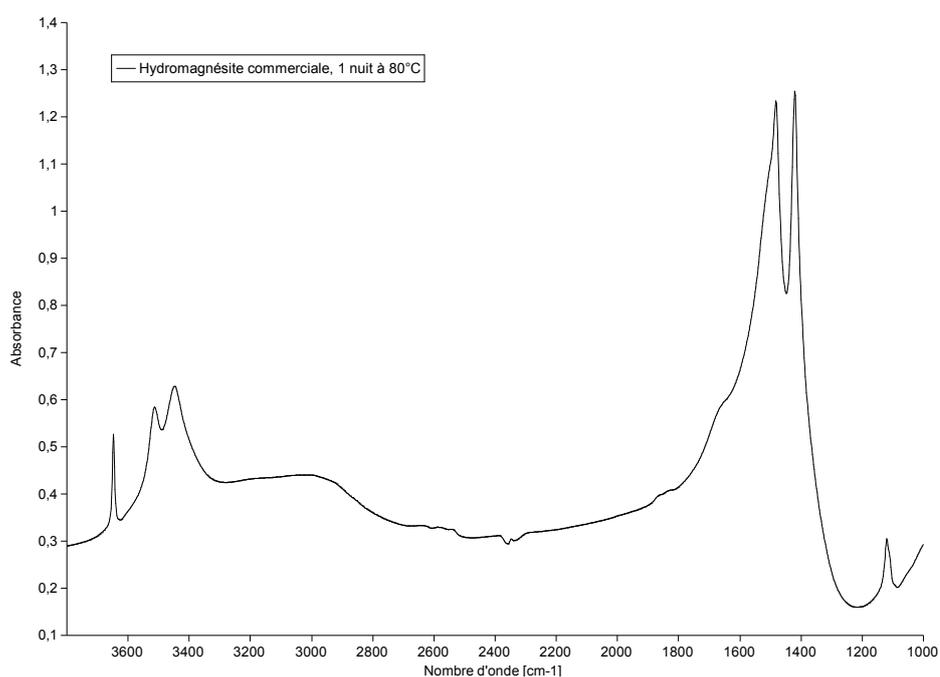


Figure 18 : Spectre IR de l'hydromagnésite commerciale

Groupe fonctionnel	Bande associée selon la référence [2]	Bande présente sur l'hydromagnésite commerciale :
OH	3648	3648,7
		3513,7
OH	3448	3448,1
CO ₃	1482	1483
CO ₃	1424	1421,3
HCO ₃	1119	1120,4

Tableau 1 : Attribution des bandes IR de l'hydromagnésite

La bande à 3650 cm⁻¹ est la signature de l'hydromagnésite^[11,12]. La bande supplémentaire à 3513 cm⁻¹ n'a pas pu être attribuée.

III.2.B. Hydroxycarbsyn

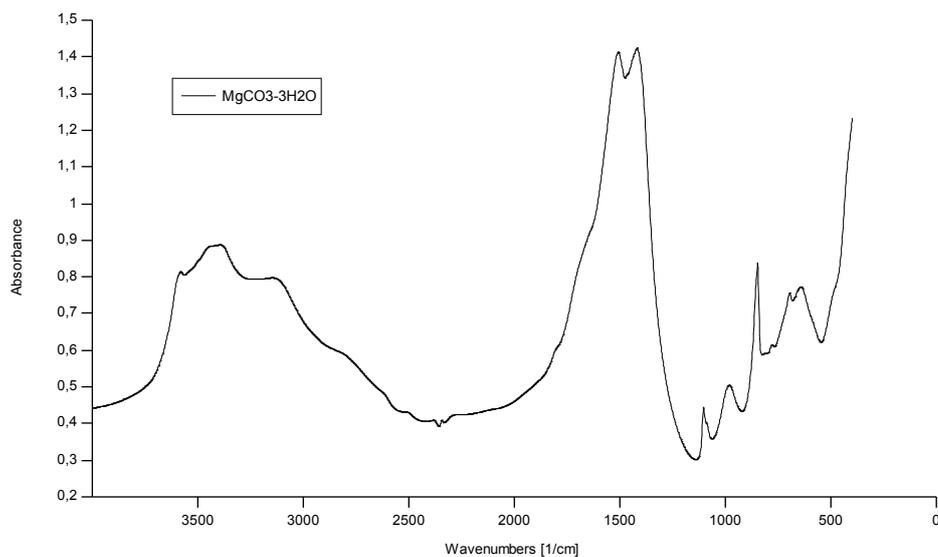


Figure 19 : Spectre IR de l'hydroxycarbsyn après 3 semaines à l'air libre

Groupe fonctionnel :	Bande associée selon les références		Bande observées sur le matériau synthétisé
	[13]	[14]	
CO ₃ ²⁻	852	854	858,5
HCO ₃ ⁻		972	983,5
CO ₃ ²⁻	1099	1099	1105
CO ₃ ²⁻	1425	1427	1421,3
H ₂ O		1467	
CO ₃ ²⁻	1519	1517	1508,1
H ₂ O	1648	1667	1670
OH		3350	
OH		3460	3396
OH	3600	3508	3583,1

Tableau 2 : Attribution des bandes IR de la nesquehonite

Le produit synthétisé (hydroxycarbsyn) n'est donc pas de l'hydromagnésite (il manque la bande fine à 3650 cm⁻¹) d'après ce spectre IR pris 3 semaines après la synthèse. Sa signature infrarouge est très proche de celle de la nesquehonite.

III.2.C. Magnésite par calcination de l'hydromagnésite commerciale

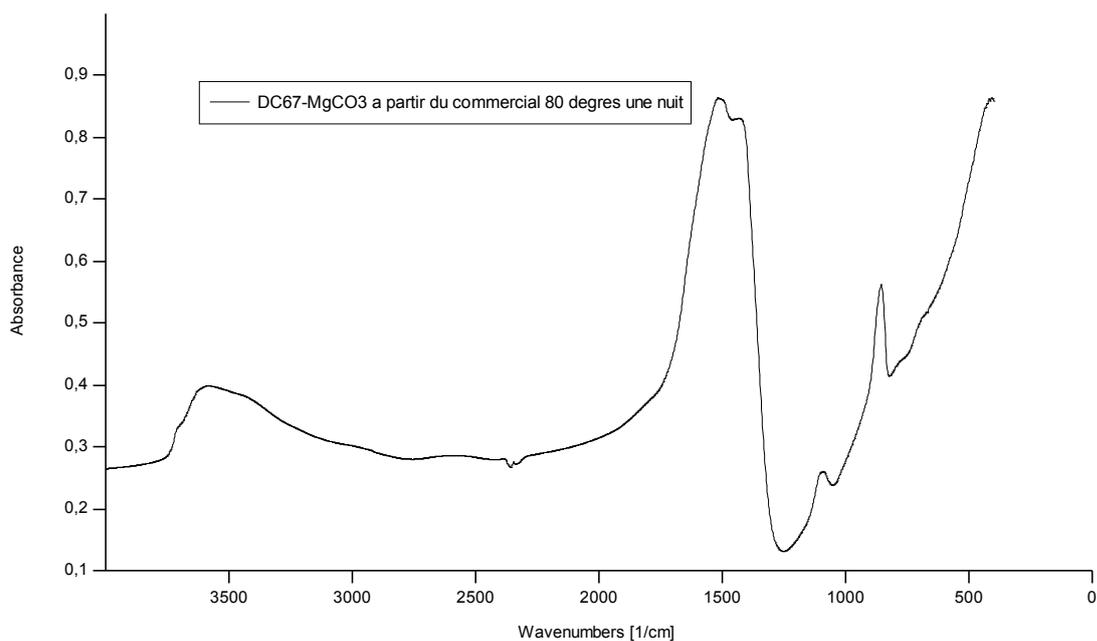


Figure 20 : Spectre IR de la magnésite

Bandes présentes selon la référence ^[15]	Bandes présentes sur le matériau synthétisé :
1599	1502
1436	1432
	1093
911	
875	856

Tableau 3 : Attribution des bandes IR du carbonate de magnésium

Le spectre infra-rouge de la magnésite indique bien que la structure initiale de l'hydromagnésite (caractérisée par une bande d'absorption à 3650 cm^{-1}) a été perdue. Il y a deux bandes larges au niveau des vibrations ν_3 des carbonates. Le faible écart entre la bande ν_{3h} et ν_{3l} indique que le carbonate se trouve proche de la symétrie D_{3h} , ce qui est caractéristique des carbonates de réseau de la magnésite.

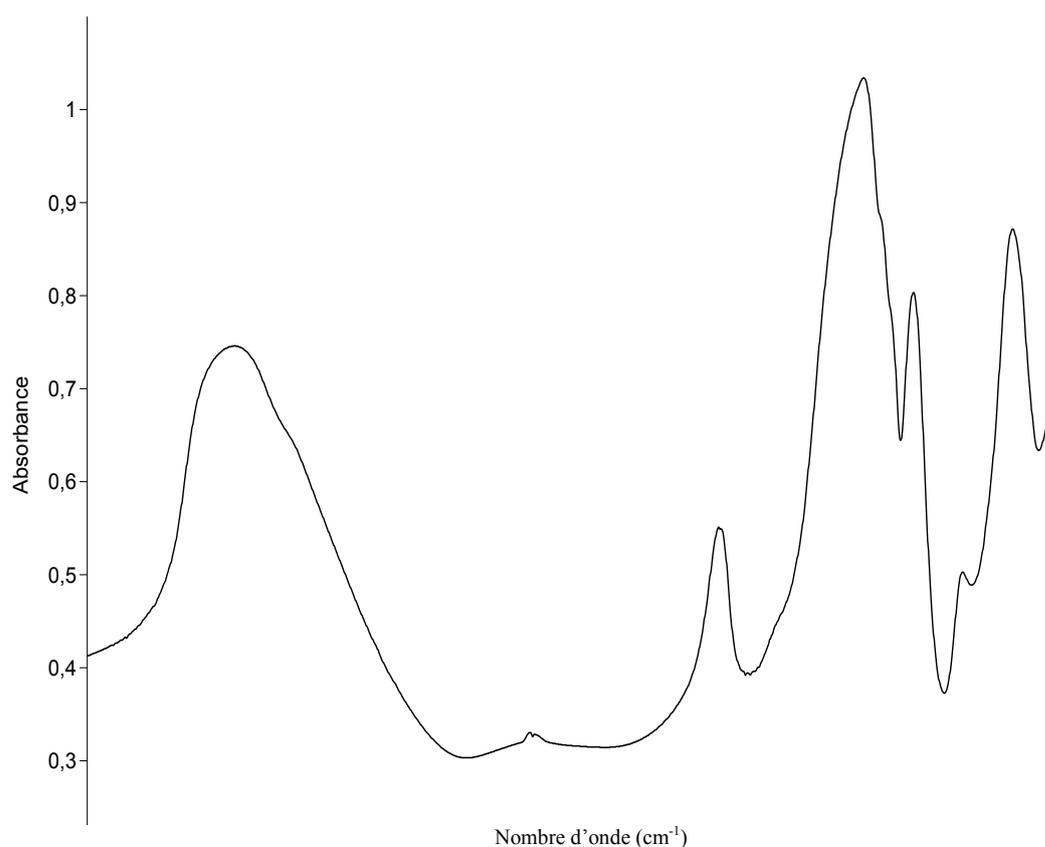
III.3. Spectre du phosphate de magnésium

Figure 21 : Spectre IR du phosphate de magnésium

Bandes présentes selon la référence ^[16]	Bandes présentes sur le matériau synthétisé :
3460	3423
1640	1646,9
	1380,8
1230	
1135	1118,5
938	939,16
768	754,03
	565,04

Tableau 4 : Attribution des bandes IR du phosphate de magnésium

Le spectre infra-

rouge du phosphate de magnésium semble indiquer qu'il s'agit bien de $Mg_3(PO_4)_2$ du fait de la grande similarité entre les bandes observées et celles indiquées dans la littérature. La principale exception concerne l'absence de la bande à 1230 cm^{-1} , ou plutôt son recouvrement par une bande inconnue à 1380 cm^{-1} . Cela peut être lié à la formation de carbonates à la surface de ce matériau.

III.4. Spectres des silicates de magnésium

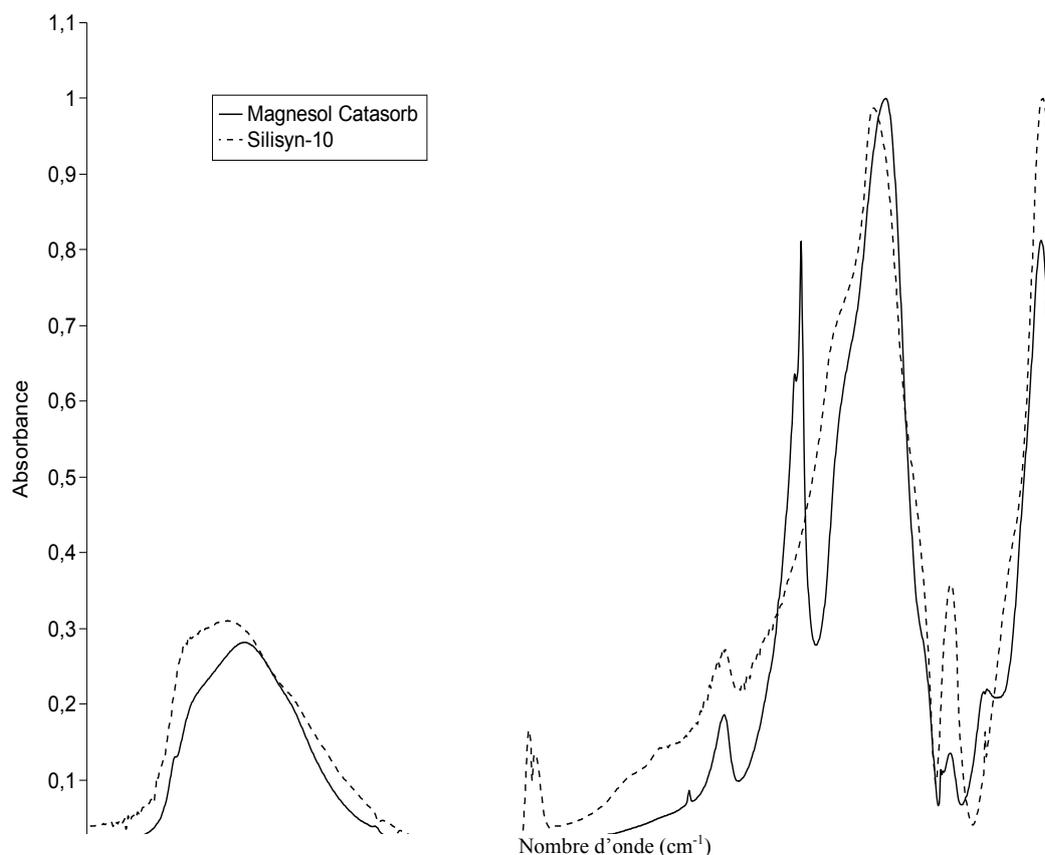


Figure 22 : Spectre IR du silicate de magnésium

Le silicate de magnésium synthétisé (silisyn-10) et le commercial (Magnesol Catasorb) présentés en figure 22 ont des spectres en infra-rouge relativement similaires, à l'exception de bandes supplémentaires sur le spectre lié au Magnesol Catasorb, ce qui peut être lié à la présence de structures supplémentaires sur ce matériau, qui avaient déjà été mise à jour par la diffraction des rayons X. Suivant leur coordination, les tétraèdres de silicate ont des fréquences de vibration qui varient entre 850 et 1100 cm^{-1} [17-19]. Cela permet d'expliquer la bande à 1040 cm^{-1} , qui apparaît de manière équivalente sur les deux espèces. Malgré le passage à l'étuve avant analyse, de l'eau physisorbée apparaissant à 1640 cm^{-1} , est visible sur les deux échantillons.

Pour les bandes supplémentaires du Magnesol, la bande apparaissant à 660 cm^{-1} peut être attribuée à des vibrations dans un réseau MgO [17]. En revanche, la bande à 1350 cm^{-1} n'a pas pu être attribuée, elle apparaît néanmoins sur certains spectres de silicate de magnésium présentés dans la littérature, sans être commentée [19].

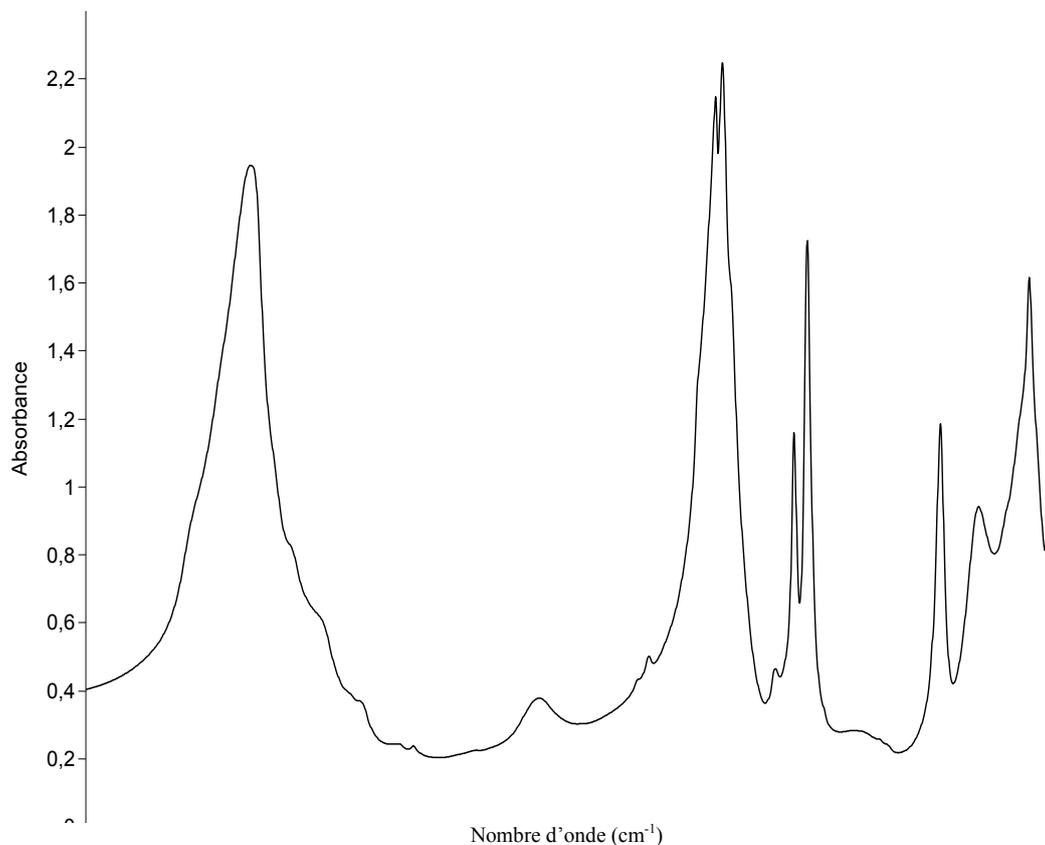
III.5. Spectre de l'oxalate de magnésium

Figure 23 : Spectre IR de l'oxalate de magnésium

Bandes présentes selon la référence ^[17]	Bandes présentes sur le matériau synthétisé :
3350	3390,2
1600-1660	1639,2
1360	1373,1
1310-1320	1322,9
830	829,24

Tableau 5 : attribution des bandes IR de l'oxalate de magnésium

Le produit présente les mêmes bandes d'absorption que celles décrites pour l'oxalate de magnésium dans la littérature. Cela indique que le produit formé est bien le produit souhaité.

IV. Mesures de surfaces spécifiques

IV.1. Principe

La description des isothermes d'adsorption dans le cas de la formation de multicouches a été réalisée par Brunauer, Emmett et Teller. Dans l'hypothèse de sites de surface tous équivalents (même force pour l'interaction) et de l'adsorption en multicouches selon un processus semblable à celui de la condensation du gaz, l'écriture de l'égalité des vitesses d'augmentation et de diminution de l'étendue de chaque couche permet d'aboutir à la forme linéarisée de l'équation B.E.T. :

$$\frac{P}{q(P^* - P)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C - 1}{q_m C} \frac{P}{P^*}$$

où P^* est la pression de vapeur saturante du gaz, C une constante caractéristique des équilibres d'adsorption et de condensation, q la quantité de gaz adsorbée et q_m sa quantité nécessaire pour la formation d'une monocouche. Ces constantes peuvent être déterminées par la régression linéaire de l'équation B.E.T, en faisant varier la pression P . Si la molécule de gaz adsorbée occupe l'aire s sur la surface, l'aire A du solide (m^2) se déduit par :

$$A = q_m N_A s$$

où N_A est la constante d'Avogadro.

IV.2. Procédure

Les mesures d'adsorption de diazote sont effectuées sur un appareil Micromeritics ASAP 2010. L'échantillon est préalablement dégazé sous vide à 393 K pendant au moins cinq heures. L'analyse de l'échantillon à la température de l'azote liquide est ensuite réalisée et les mesures de surfaces spécifiques sont calculées par la méthode B.E.T.

V. Mesure par spectroscopie de photoélectrons X

V.1. Principe

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons XPS consiste à analyser en énergie cinétique les électrons issus de l'ionisation des éléments d'un solide irradié par un faisceau monochromatique de rayons X. La mesure de l'énergie cinétique E_c des photoélectrons et la connaissance de l'énergie d'irradiation $h\nu$ permet de remonter directement à l'énergie de liaison des électrons par la relation de conservation de l'énergie. Cette technique donne donc directement accès à la structure électronique des différents éléments constitutifs du matériau.

Les faibles valeurs des libres parcours moyen des photoélectrons dans les solides font de l'XPS une technique d'analyse de surface. Dans la gamme d'énergie cinétique utilisée (inférieure à 1400 eV), les informations obtenues proviennent d'une épaisseur de matériau très inférieure à 10 nm.

Cette technique renseigne principalement sur les proportions relatives des éléments présents dans les premières couches atomiques et sur leur état d'oxydation.

V.2. Spectres XPS des silicates de magnésium

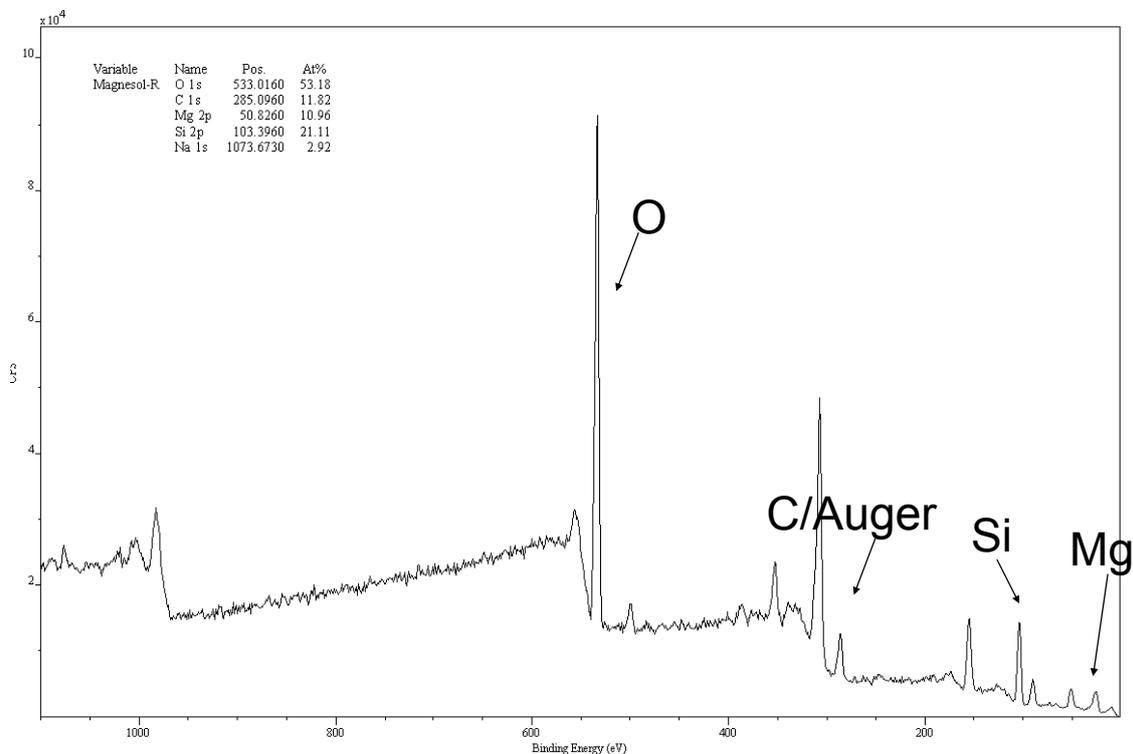


Figure 24 : spectre XPS du silicate de magnésium Magnisol Catasorb

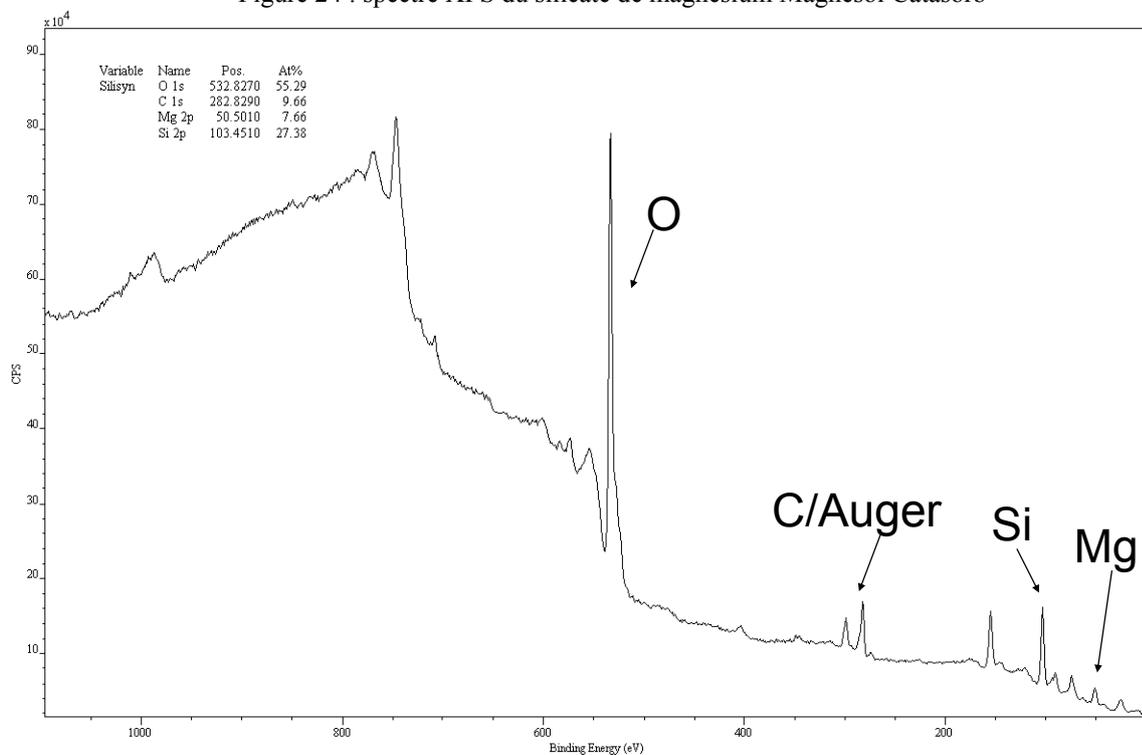


Figure 25 : spectre XPS du silicate de magnésium Silisyn-20

Annexe 3 : Réaction de transestérification

I. En phase liquide

I.1. Introduction des réactifs

Dans un schlenk (figure 26) conservé dans une étuve, 40 mg de catalyseur tamisé (grains entre 125 et 200 μm) sont introduits. L'ensemble est placé sous vide, puis sur une circulation de diazote (azote U, Air Liquide).

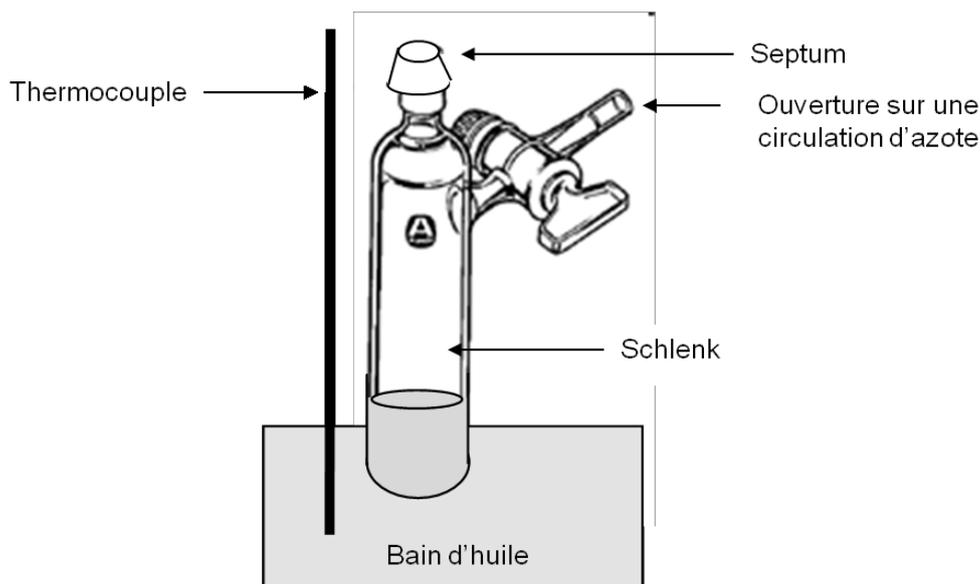


Figure 26 : Montage pour la transestérification phase liquide

1 mL de 1,4 dioxane anhydre (Sigma Aldrich 296309, pureté 99,8%, eau <0,005%) puis 10 mL de méthanol anhydre (Sigma Aldrich 322415, pureté 99,8%, eau <0,002%) et enfin 1 mL d'acétate d'éthyle anhydre (Sigma Aldrich 270989, pureté 99,8%, eau <0,005%) sont introduits par des seringues à travers le septum. Le schlenk est en dehors d'un bain d'huile de silicone thermostaté à 343 K. L'ajout de l'acétate d'éthyle indique le temps $t=0$ de la réaction. Le schlenk est ensuite fermé et plongé dans le bain d'huile pendant 5h. Il y a donc une période brève pendant laquelle le mélange se réchauffe pour atteindre la température de réaction.

I.2. Analyse de la conversion

Des prélèvements de petites quantités de liquide (4 gouttes) sont effectués à l'aide d'une seringue à travers le septum à quatre moments clés de la réaction :

- À $t=0$ et à température ambiante avant l'introduction du schlenk dans le bain d'huile de silicone.
- À $t=10$ minutes, le milieu réactionnel étant à température de réaction
- À $t=5$ h, le milieu réactionnel étant toujours à température de réaction
- À $t=5\text{h}10$ le milieu réactionnel étant revenu à température ambiante.

La solution prélevée est introduite dans des piluliers contenant environ 2 mL de butan-1-ol. Elle est injectée en quantité de 0,1 μ L dans une chromatographie phase gaz (Perichrom équipé d'une colonne CPWax 57 CB d'une longueur de 50m et d'un détecteur à ionisation de flamme). Les temps de rétention sont indiqués dans le tableau 5, le butanol ayant un temps de rétention de 11 minutes.

Un exemple de chromatogramme est présenté en figure 27. L'aire de chacun des pics détectés par chromatographie phase gaz est comparée à l'aire du 1,4 dioxane. Pour comparer les pics appartenant à des espèces différentes, le coefficient de réponse relatif de chaque espèce a été déterminé et présenté dans le tableau 5. Le coefficient de réponse de l'acétate de méthyle est normalisé à 1. Cette étude sera aussi utile pour la phase gaz, le chromatographe utilisé étant le même.

Molécule	AcOMe	AcOEt	MeOH	EtOH
Coefficient de réponse	1	0,591437429	2,0668931	1,01944003
Temps de rétention	4,7	5,05	5,25	5,65

Tableau 6 : Coefficients de réponse en chromatographie

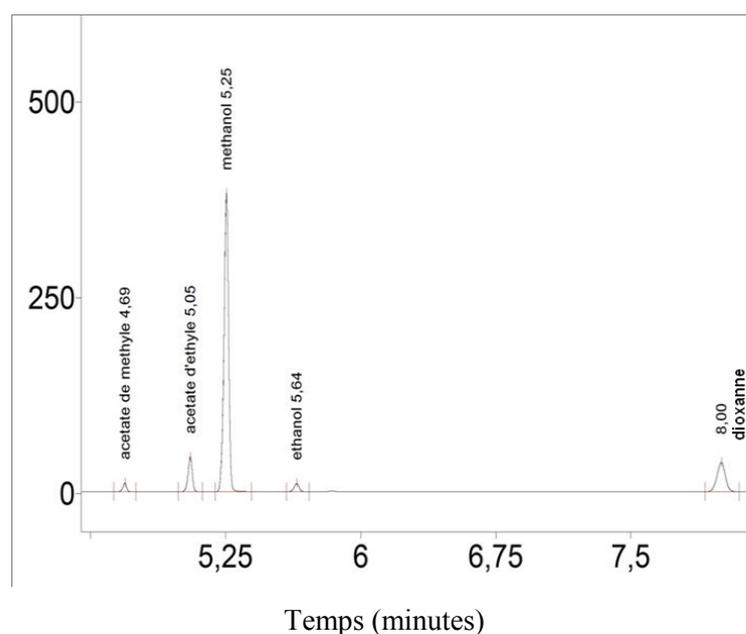


Figure 27 : Chromatogramme CPG de la phase liquide

I.3. Étude de la dissolution des produits

Après réaction, une centrifugation à 9000 tour/minute est effectuée et liquide surnageant est récupéré puis filtré sur fritté de porosité 0.

Sur ce filtrat, deux tests sont effectués :

- *Etude de la dissolution du catalyseur à base de magnésium.* Le filtrat est rendu basique par 1 mL d'une solution d'ammoniac à 20% AnalR Normapur 21188. Du noir ériochrome

T (Prolabo) est ensuite ajouté. La couleur de la solution permet alors de savoir si du magnésium est présent sous forme dissoute.

La sensibilité de ce test a été étudiée avec une solution de 10 mL de méthanol dans lequel ont été ajoutés différentes quantités d'acétate de magnésium, entièrement soluble. La même solution sans acétate de magnésium sert de référence. La solution est ensuite rendue basique de la manière décrite ci-dessus. L'ajout de NET permet alors de discriminer les solutions dans lesquelles aucun cation magnésium n'avait été dissout (la solution est alors bleue) des solutions contenant une quantité de magnésium supérieure ou égale à $0,011 \text{ g.L}^{-1}$ qui ont alors une coloration rouge « vineux ».

- *Etude de la possibilité de catalyse homogène.* Le filtrat est remis dans les conditions réactionnelles pendant 15 heures. De nouveau, des prélèvements sont effectués à l'ambiante à température de réaction en début et en fin de réaction. Si la conversion n'évolue pas, il n'y a sans doute pas de catalyse homogène.

II. En phase gaz

II.1. Montage utilisé

Le montage employé est identique à celui utilisé pour la conversion de l'hept-1-ène présenté en figure 2, avec comme modification :

- *Étude de « screening » des différentes bases en transestérification :* l'hept-1-ène en phase liquide est remplacé par un mélange de méthanol (Sigma Aldrich 322415, pureté 99,8%, eau <0,002%) et d'acétate d'éthyle (Sigma Aldrich 270989, pureté 99,8%, eau <0,005%) (rapports volumiques 10 : 1).
- *Étude de la cinétique de la réaction :* le méthanol est seul dans la bouteille pour l'injection en phase liquide. Après le débitmètre massique en phase gaz mais avant l'arrivée dans l'injecteur, le diazote barbote dans un bain d'acétate d'éthyle, lui-même placé dans un bain réfrigérant eau-éthanol de température réglable entre -20 et 20°C, ce qui permet d'ajuster la pression partielle en acétate d'éthyle.
- L'analyse par CPG a lieu toutes les 8 minutes

II.2. Conditions expérimentales

Étude de « screening » des différentes bases en transestérification :

40 mg de catalyseur tamisé sont introduits pour chaque mesure. Sauf mention contraire dans le texte, le solide est prétraité à température de la réaction soit 393 K. Les traitements thermiques ont lieu dans un four tubulaire vertical sous flux de diazote à 20 mL.min^{-1} . Le mélange liquide est introduit avec un débit de $0,225 \text{ g.h}^{-1}$ et le diazote à 45 mL.min^{-1} . Le diazote plonge ensuite dans le barboteur d'acétate d'éthyle et est ensuite introduit, avec le méthanol, dans l'évaporateur.

Étude de la cinétique de la réaction :

Le méthanol est introduit avec un débit de $0,675 \text{ g.h}^{-1}$, le diazote à 45 mL.min^{-1} . Il plonge dans l'acétate d'éthyle placé dans un bain thermostaté dont la température est ajustée entre 253 K et 293 K.

La température de la réaction est de 333 K.

Annexe 4 : Méthodes de calcul

L'échelle de description visée (moléculaire) et les phénomènes étudiés (adsorption de différents acides : CO₂, hept-1-ène, méthanol et acétate d'éthyle) imposent l'usage de la mécanique quantique et donc la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'énergie du système est exprimée comme une fonction de la densité électronique ρ , qui doit donc être recherchée. Cette méthode est la plus utilisée actuellement dans la résolution de l'équation de Schrödinger, y compris en catalyse hétérogène. Nous souhaitons modéliser la surface d'un solide, sur lesquelles les espèces voient leurs propriétés modulées non seulement par leur agencement local mais aussi par le caractère étendu du support oxyde. Deux approches complémentaires de modélisation de la surface peuvent être abordées : périodique ou par agrégats. Dans cette thèse, l'approche périodique sera la seule utilisée.

I. Théorie de la fonctionnelle de densité avec une approche périodique

I.1. Démarche

Le concept fondamental de la théorie de fonctionnelle de densité est que l'énergie d'un système électronique dépend de la densité de charge $n(r)$. La valeur minimale de cette énergie est obtenue pour la densité $n_0(r)$ de l'état fondamental. Ainsi pour N électrons évoluant dans le potentiel $v(r)$ dû aux noyaux, il existe une fonctionnelle $F[n(r)]$, telle que l'énergie E_0 de l'état fondamental est donnée par :

$$E_0 = \min \left\{ \int v(r)n(r)dr + F[n(r)] \right\}$$

avec $F[n] = E_{cin}^0[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{r-r'} drdr' + E_{xc}[n]$

$E_{cin}^0[n]$: énergie cinétique pour un gaz d'électrons de densité $[n(r)]$ sans interaction.

$E_{xc}[n]$: terme d'échange et de corrélation.

Le calcul des variations de $E[n]$ conduit à :

$$\int \delta n \left(\frac{\partial E_{cin}^0[n]}{\partial n} + v(r) + \int \frac{n(r')}{r-r'} dr' + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n} - \mu \right) dr$$

où μ est le potentiel chimique associé à la contrainte sur le nombre d'électrons $\int n(r)dr = N$.

Par analogie avec le cas du problème "à un électron", ce principe variationnel se ramène à résoudre N équations de Schrödinger effectives "à un électron" (ou équation de Kohn-Sham)

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \psi_i(r) = \mu_i \psi_i(r)$$

décrivant son mouvement dans le potentiel effectif : $v_{eff}(r) = v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r)$, où $v(r)$ est le potentiel d'interaction électron-noyau et les deux autres termes sont les potentiels d'interaction électron-électron (Hartree : $v_H(r) = \int \frac{n(r')}{r-r'} dr'$) ; et d'échange-corrélation : $v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n}$.

En pratique, ces équations couplées autocohérentes sont résolues par itération. On part d'une fonction $n(r)$ d'essai, on en déduit $v_{eff}(r)$, puis on résout l'équation de Schrödinger, ce qui donne les nouveaux $\psi_i(r)$ et une nouvelle densité $n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2$. Il reste toutefois à expliciter $E_{xc}[n]$, ce qu'on ne sait pas faire de façon exacte, de sorte qu'on a recours à des approximations.

1.2. Approximations utilisées

L'approximation la plus utilisée est de supposer que $E_{xc}[n]$ est une fonction ne dépendant que de la coordonnée spatiale (LDA : approximation de la densité locale), ce qui revient à l'assimiler pour chaque r à la contribution d'échange-corrélation d'un gaz uniforme d'électrons (ξ_{xc}^0) de même densité, que l'on sait calculer par ailleurs :

$$E_{xc} = \int n(r) \xi_{xc}^0(n(r)) dr$$

Cette approximation locale peut entraîner un certain nombre d'artefacts dans les systèmes où la densité de charge varie vite. C'est le cas dans notre cas, avec l'oxyde de magnésium. Il est possible de les corriger partiellement par des fonctionnelles dites "Approximation du Gradient Généralisé" (GGA), qui introduisent des termes qui dépendent du gradient de la charge $n(r)$ dans l'énergie d'échange-corrélation ou dans le potentiel correspondant. C'est l'approximation GGA qui va être retenue pour cette étude.

1.3. Modèle périodique

Le modèle périodique prend en compte le caractère étendu et répétitif du solide cristallin à l'aide de conditions périodiques aux bords. Le principe en est schématisé sur la figure 28. Une cellule unitaire est ainsi reproduite à l'infini dans plusieurs directions de l'espace. Dans notre cas, nous avons reproduit la cellule dans les trois directions de l'espace. De plus, dans la direction z , nous avons introduit une partie de vide de manière à singulariser des surfaces.

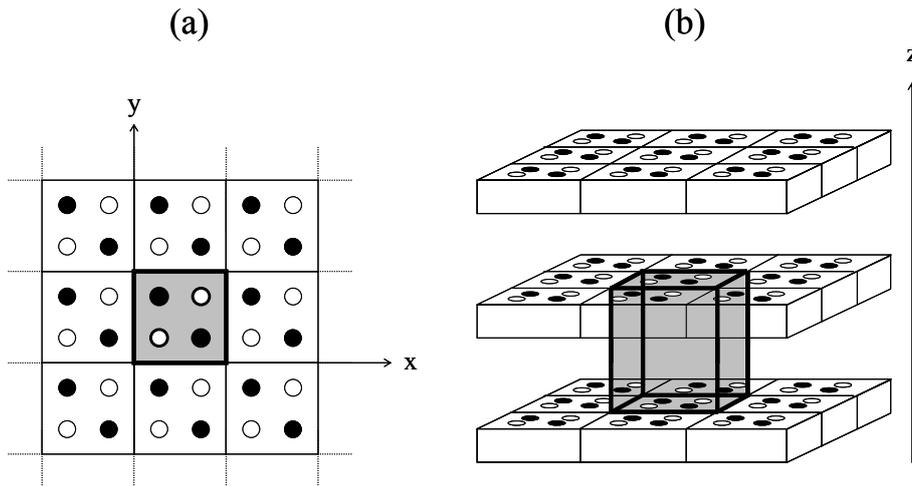


Figure 28. Schéma de la modélisation d'une surface en description périodique. Vue de dessus (a) et en perspective (b) des surfaces modélisées, comportant deux types d'atomes (représentés par des cercles blancs et noirs). La cellule unitaire (parallélépipédique ici) est grisée.

Ce mode de description présente l'avantage de prendre en compte les effets à longue portée de type électrostatique (champ de Madelung) et de modéliser à l'aide de cellules unitaires de petite taille des systèmes étendus sans effet de bord néfaste.

Gâce au théorème de Bloch, la fonction d'onde du système peut être décomposée en un nombre fini de fonctions (fonctions de Bloch), apparentées à des ondes planes et associées à des bandes d'énergie. Ainsi, ce théorème permet de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono-électroniques pour un nombre infini de point k dans un volume fini (zone de Brillouin). Afin de réaliser une interpolation optimale, des méthodes permettant de réaliser l'échantillonnage discret de l'espace des points k ont été développées.

Les bases d'onde planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par constructions le théorème de Bloch. En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie. Le nombre d'onde est défini à partir d'une énergie de coupure (ou Cut-Off) E_{cut} , qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique.

II. Démarche

II.1. Principe du calcul d'énergie avec le code VASP

Le code VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package, version 5.0), développé à l'Université de Vienne par Kresse, Furthmüller et Hafner ^[20,21], a été utilisé. L'échange et la corrélation sont pris en compte par la fonctionnelle GGA PW91 de Perdew et Wang ^[22].

Le cycle représenté sur la figure 29 indique le principe itératif de la résolution de l'état fondamental par DFT (code VASP) pour une géométrie du système donnée. Une densité de charge

initiale et des fonctions d'ondes mono-électroniques sont choisies arbitrairement, afin de construire les différents termes de l'Hamiltonien. Sa diagonalisation est menée à bien par la méthode de Davidson suivie par la méthode de minimisation du résidu. Cet Hamiltonien permet la résolution de l'équation de Schrödinger et donc d'extraire *in fine* une nouvelle densité de charge, que le code mélange avec la densité initiale selon la méthode de Broyden. Dans notre cas, le critère de convergence E_{conv} est fixé à 10^{-6} eV par cellule unitaire de modélisation.

Une fois que le cycle auto-cohérent a permis de calculer l'énergie fondamentale d'une structure donnée, une relaxation géométrique peut être effectuée afin d'identifier la géométrie menant à une contrainte minimale. Un calcul précis des forces agissant sur le système à chaque itération de l'optimisation de géométrie est ainsi réalisé à l'aide du théorème d'Hellmann-Feynman.

$$F_i = -\frac{dE}{dR_i} = -\frac{\partial E}{\partial R_i}$$

où E est l'énergie totale de système, Φ la fonction d'onde normalisée et R_i la position du noyau i . A partir du calcul des forces, la relaxation géométrique est réalisée avec une méthode de gradient conjugué, jusqu'à ce que le critère de convergence sur les forces (valeur maximale des forces) de 10^{-2} eV.Å⁻¹ soit atteint.

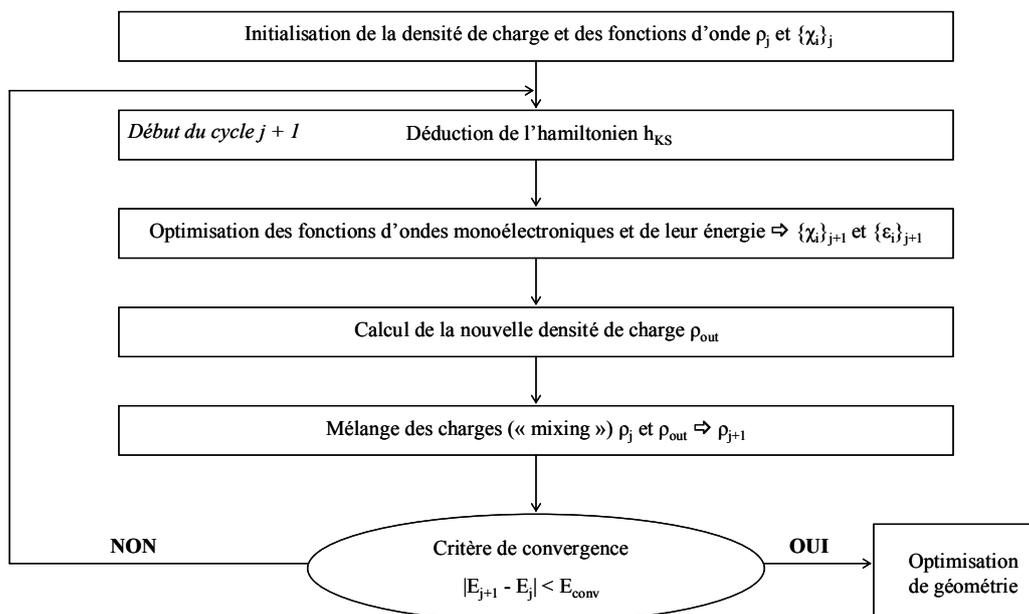


Figure 29. Pour une géométrie donnée, ce cycle auto-cohérent permet de calculer l'énergie électronique fondamentale par DFT (code VASP).

Suivant les systèmes modélisés, une quantité variable d'atomes est fixée afin de reproduire les géométries imposées par le réseau de l'oxyde de magnésium. Tous les autres atomes sont autorisés à relaxer.

II.2. Pseudo-potentiels

L'interaction entre les électrons de cœur et de valence est décrite par l'approche PAW ^[13]. Les potentiels ont été choisis en reprenant les valeurs optimales utilisées lors de thèses précédentes ^[23,24]

Pour la surface (111), une nouvelle étude a été entreprise pour déterminer si le potentiel devait être modifié. Pour cela, l'énergie du Cut-Off a été augmentée de 400 eV à 450 eV. La variation sur l'énergie de surface a été inférieure à 1%, ce qui nous a amené à conserver le même niveau de précision pour les calculs sur cette surface.

II.3. Grille de points k

La méthode de Monkhorst et Pack est utilisée pour la construction de la grille de points k dans la zone de Brillouin. Les points k retenus pour les surfaces sont repris des travaux des thèses précédentes ^[23,24]. Pour les surfaces (110) et (111), la valeur retenue est 2x2x1.

II.4. Détermination du paramètre de maille

Le paramètre de maille du solide massif a été optimisé en recherchant le minimum de l'énergie d'une maille du monocristal de MgO en fonction du paramètre de maille. La distance ainsi déterminée vaut 4,254 Å (surestimation de 1% par rapport à la valeur expérimentale de 4,213 Å ^[25]).

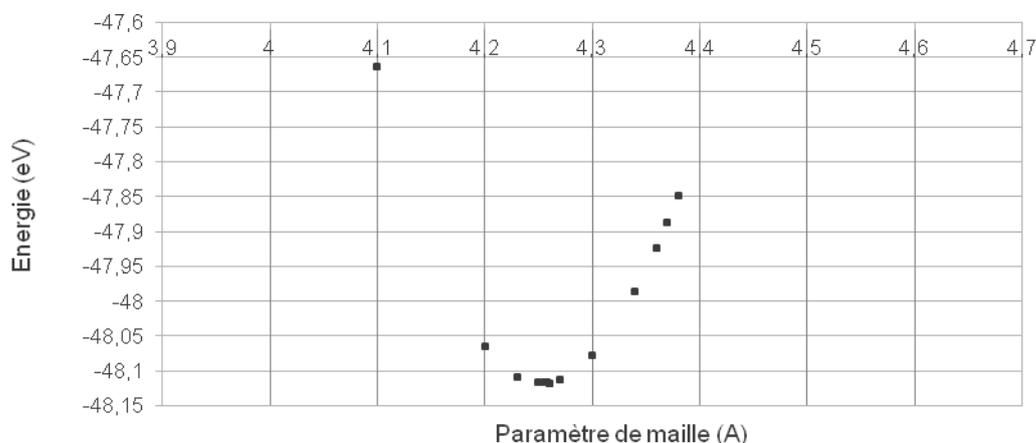


Figure 30 : énergie d'une maille de MgO en fonction du paramètre de maille

III. Calcul des paramètres du systèmes

III.1. Calculs des molécules isolée

Les molécules isolées sont modélisées en choisissant une cellule unitaire de grande dimension (une boîte parallélépipédique de 15x16x17 Å) permettant d'éviter l'interaction entre les images produites par l'approche périodique. C'est ainsi que nous avons optimisé l'énergie totale des molécules de gaz étudiées dans cette thèse à savoir le dioxyde de carbone, l'eau, le but-1-ène et le méthanol.

III.2. Fréquences de vibration

Les fréquences harmoniques du carbonate adsorbé sont évaluées automatiquement, en calculant la dérivée seconde de l'énergie autour de la position d'équilibre (avec une variation de $\pm 0,02 \text{ \AA}$ dans chacune des 3 coordonnées cartésiennes) et en diagonalisant la matrice Hessienne obtenue. Tous les calculs de fréquences sont réalisés en autorisant à vibrer tous les atomes issus du dioxyde de carbone et ceux de la couche supérieure du matériau. Les autres atomes de la cellule ont été figés.

Du fait de la bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et théoriques pour les vibrations du dioxyde de carbone, aucun facteur d'anharmonicité n'a été appliqué aux résultats obtenus.

III.3. Charges atomiques

En intégrant sur l'espace ces densités de charges à proximité des atomes que l'on souhaite considérer, il est donc possible de connaître la charge partielle présente sur chaque atome, en faisant la différence entre la population électronique que l'atome devrait avoir, en fonction de sa valence et la population effective présente autour de l'atome. Cependant, ces études de charges par DFT se heurtent à une difficulté fondamentale, celle de savoir quelle frontière adopter pour délimiter un atome. Selon la théorie quantique des atomes dans les molécules de R.F.Bader, il faut considérer les minima de la densité électronique pour établir les limites des atomes ^[26].

Une fois les limites spatiales et donc le volume de chaque atome V_{AT} connus, la charge présente sur chaque atome est calculée en soustrayant la densité de charge électronique intégrée de la charge du noyau de l'atome, comme indiqué dans l'équation suivante.

$$q_{AT} = q_{noyau} - \iiint_{V_{AT}} \rho e dV$$

III.4. Thermodynamique de la désorption

À partir de l'équation définissant l'enthalpie libre de réaction chimique, à savoir : $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$, il est possible de développer les termes enthalpiques et entropiques. Le terme enthalpique additionne l'énergie du système à 0K et l'énergie apportée par l'agitation thermique à plus haute température, le terme entropique est lié aux degrés de liberté du système, sur le site d'adsorption et les déplacements possibles des atomes. Tous ces éléments peuvent être obtenus grâce à des considérations sur l'état du système et à des données obtenues par modélisation DFT. Cette équation a été inspirée du travail de David Loffreda ^[27] pour une description réaliste de la thermodynamique de l'adsorption et a été adaptée à l'adsorption de CO_2 sur des surfaces d'oxyde de magnésium.

Annexe 5 : Calculs de cinétiques

Ces calculs correspondent aux différentes hypothèses formulées dans le chapitre 5 pour un mécanisme de la transestérification de type Langmuir-Hinshelwood.

Les deux équations pour le mécanisme sans simplification sont présentées en équation 1 et 2 :

$$[*\text{MeOH}] = \frac{Lk_1[\text{MeOH}] - Lk_2[\text{AcOEt}] + (k_{-2} - k_1[\text{MeOH}] + k_2[\text{AcOEt}])(*\text{AcOEt})}{k_{-1} + k_1[\text{MeOH}] - k_2[\text{AcOEt}]}$$

Équation 1

Ce qui correspond à une équation pour l'acétate d'éthyle

$$\begin{aligned} & [k_3(k_2[\text{AcOEt}] + k_{-2} + k_1[\text{MeOH}])(*\text{AcOEt})^2 \\ & + [k_2[\text{AcOEt}](k_{-1} - k_3L) + k_1[\text{MeOH}](k_{-2} + k_3L) + k_{-1}k_{-2}](*\text{AcOEt}) \\ & - Lk_{-1}k_2[\text{AcOEt}] = 0 \end{aligned}$$

Équation 2

Hypothèse : la réaction entre les espèces adsorbées est cinétiquement déterminante

L'approximation classique est que l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de réaction entre les espèces adsorbées. Dans ce cas, les premières étapes deviennent des pseudos équilibres et la vitesse peut s'écrire sous la forme de l'équation 3 si les sites sont identiques

$$v = k_3 L^2 \frac{\frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_2}{k_{-2}} [\text{MeOH}][\text{AcOEt}]}{\left(1 + \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{MeOH}] + \frac{k_2}{k_{-2}} [\text{AcOEt}]\right)^2}$$

Équation 3

Ou sous la forme de l'équation 4 si ils sont différents

$$v = k_3 LL' \frac{\frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_2}{k_{-2}} [\text{MeOH}][\text{AcOEt}]}{\left(1 + \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{MeOH}]\right)^2 \left(1 + \frac{k_2}{k_{-2}} [\text{AcOEt}]\right)^2}$$

Équation 4

Dans ces deux cas, il est impossible d'obtenir un ordre 2 en ester. Cela signifie que l'étape cinétiquement limitante est à chercher ailleurs ou qu'il n'y a pas d'étape cinétiquement limitante.

Hypothèse : il n'y a quasiment pas de molécules adsorbées à la surface

Il est possible d'imaginer que la quasi-totalité des sites de surface soient libres. Cela permet d'éviter les compétitions entre l'adsorption de l'ester et celle de l'alcool et donc de permettre l'ordre le

plus élevé pour la réaction. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption de l'ester comme de l'alcool se simplifie : $v_1 = k_1[\text{MeOH}]L$ et $v_2 = k_2[\text{AcOEt}]L$, ne faisant plus intervenir les quantités adsorbées de réactifs.

Dans ce cas, l'équation 1 se simplifie et l'équation 5 est obtenue :

$$[*\text{MeOH}] = \frac{Lk_1[\text{MeOH}] - Lk_2[\text{AcOEt}] + k_{-2}[*\text{AcOEt}]}{k_{-1}}$$

Équation 5

Et l'équation 2 en équation 6 :

$$k_3k_{-2}[*\text{AcOEt}]^2 + [k_3L(k_1[\text{MeOH}] - k_2[\text{AcOEt}]) + k_{-1}k_{-2}][*\text{AcOEt}] - Lk_{-1}k_2[\text{AcOEt}] = 0$$

Équation 6

Or, la vitesse globale de l'équation peut s'écrire sous la forme $v = v_2 - v_{-2}$, c'est-à-dire sous la forme de l'équation 7 :

$$v = Lk_2[\text{AcOEt}] - k_{-2}[*\text{AcOEt}]$$

Équation 7

La vitesse peut donc s'écrire sous la forme de la somme d'un terme dépendant directement de la pression en acétate d'éthyle et d'un deuxième terme lié à la couverture en acétate d'éthyle de la surface. Ce deuxième terme s'obtient en résolvant l'équation 6 qui est du second degré. La résolution de cette équation fera intervenir des termes linéaires par rapport à la pression et une racine carrée contenant des termes élevés à la puissance 2.

Hypothèse : la surface est quasiment uniquement composée de sites libres et de sites recouverts par du méthanol

Alors l'équation 1 devient l'équation 8

$$[*\text{MeOH}] = \frac{Lk_1[\text{MeOH}] - Lk_2[\text{AcOEt}] + k_{-2}[*\text{AcOEt}]}{k_{-1} + k_1[\text{MeOH}] - k_2[\text{AcOEt}]}$$

Équation 8

En posant $\alpha = k_1[\text{MeOH}] - k_2[\text{AcOEt}]$, l'équation 8 se simplifie en équation 9 :

$$[*\text{MeOH}] = \frac{L\alpha + k_{-2}[*\text{AcOEt}]}{k_{-1} + \alpha}$$

Équation 9

Et l'équation 2 peut être mise sous la forme de l'équation 10:

$$\begin{aligned}
& k_3 k_{-2} [*AcOEt]^2 \\
& + [k_3 L (k_1 [MeOH] - k_2 [AcOEt]) + k_{-1} k_{-2} + k_1 k_2 [MeOH]] [*AcOEt] \\
& - L k_{-1} k_2 [AcOEt] = 0
\end{aligned}$$

Équation 10

Qui, elle aussi, se simplifie en utilisant α :

$$k_3 k_{-2} [*AcOEt]^2 + [k_3 L \alpha + k_{-1} k_{-2} + k_1 k_2 [MeOH]] [*AcOEt] - L k_{-1} k_2 [AcOEt] = 0$$

Équation 11

La vitesse est égale au produit de la constante k_3 par les concentrations à la surface $[*MeOH]$ et $[*AcOEt]$, ce qui donne, en utilisant l'équation 9

$$v = \frac{k_3 L \alpha \alpha [*AcOEt] + k_3 k_{-2} [*AcOEt]^2}{k_{-1} + \alpha}$$

Équation 12

Qui peut s'exprimer, en utilisant la valeur de $k_3 k_{-2} [*AcOEt]^2$ donnée par l'équation 11

$$v = \frac{k_{-1} k_2 [AcOEt] + (k_{-1} k_{-2} + k_1 k_2 [MeOH]) [*AcOEt]}{k_{-1} + \alpha}$$

Équation 13

$[*AcOEt]$ dépendant selon des termes au maximum d'ordre 1 en $[AcOEt]$, l'équation 29 permet de dire que la vitesse globale de l'équation ne dépassera pas l'ordre 1 en $[AcOEt]$.

Références

- (1) KUBELKA, P. *Journal of the Optical Society of America* **1948**, *38*, 448.
- (2) Janet, C. M.; Viswanathan, B.; Viswanath, R. P.; Varadarajan, T. K. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 10267–10272.
- (3) Hiroaki, O.; Hiroki, K.; Atsushi, T. *Phosphorus Research Bulletin* **2008**, *22*, 27.
- (4) Kalampounias, A. G.; Bouropoulos, N.; Katerinopoulou, K.; Yannopoulos, S. N. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354*, 749–754.
- (5) Newman, S. P.; Jones, W. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *148*, 26–40.
- (6) Stählin, W.; Oswald, H. R. *Journal of Solid State Chemistry* **1971**, *3*, 252–255.
- (7) Auffredic, J.-P.; Louër, D. *Journal of Solid State Chemistry* **1983**, *46*, 245–252.
- (8) Chouillet, C.; Villain, F.; Kermarec, M.; Lauron-Pernot, H.; Louis, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3565–3575.
- (9) Catillon-Mucherie, S.; Ammari, F.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H.; Touroude, R.; Louis, C. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 11619–11626.
- (10) Bragg, W. H. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1916**, *109*, 252.
- (11) Hopkinson, L.; Rutt, K.; Cressey, G. The Transformation of Nesquehonite to Hydromagnesite in the System CaO-MgO-H₂O-CO₂: An Experimental Spectroscopic Study **2008**, *116*, 387–400.
- (12) Zhang, Z.; Zheng, Y.; Ni, Y.; Liu, Z.; Chen, J.; Liang, X. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 12969–12973.
- (13) Ferrini, V.; Vito, C. De; Mignardi, S.; Vincenzo Ferrini; Caterina De Vito *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *168*, 832–837.
- (14) Coleyshaw, E. E.; Crump, G.; Griffith, W. P. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, *59*, 2231–2239.
- (15) Valenzano, L.; Noël, Y.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C.; Ferrero, M.; Dovesi, R. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **2007**, *117*, 991–1000.
- (16) Miller, F. A.; Wilkins, C. H. *Analytical Chemistry* **1952**, *24*, 1253–1294.
- (17) Hunt, J. M.; Wisherd, M. P.; Bonham, L. C. *Analytical Chemistry* **1950**, *22*, 1478–1497.
- (18) Espinose de la Caillerie, J.-B. d'; Kermarec, M.; Clause, O. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 17273–17281.
- (19) El-Naggar, I. M.; Abou-Mesalam, M. M. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *149*, 686–692.

- (20) Kresse, G.; Hafner, J. *Physical Review B* **1993**, *47*, 558–561.
- (21) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15–50.
- (22) Perdew, J. P.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Physical Review B* **1992**, *46*, 6671–6687.
- (23) Chizallet, C. Nature et réactivité des sites basiques de l'oxyde de magnésium: rôle des hydroxyles. Approche mixte expérimentale et théorique, Université Pierre et Marie Curie, 2006, p. 282.
- (24) Petitjean, H. De MgO à CaO: modélisation expérimentale et théorique des sites basiques de surface, Université Pierre et Marie Curie, 2009, p. 241.
- (25) Angenault, J. *Symétrie & structure*; Vuibert, 2001; p. 646.
- (26) Bader, R. F. W. *Atoms in molecules: a quantum theory*; Clarendon Press, 1994; p. 438.
- (27) Loffreda, D. *Surface Science* **2006**, *600*, 2103–2112.