

Réaction d'isomérisation de l'oléate de méthyle et de l'alcool oléique en présence de catalyseurs bimétalliques CoSn supportés

Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 10, Numéro 5-6, 374-81, Double 5-6, SEPTEMBRE-OCTOBRE-NOVEMBRE-DÉCEMBRE 2003, UTILISATIONS ET APPLICATIONS DES MATIÈRES PREMIÈRES RENOUVELABLES

Auteur(s) : K. DE OLIVEIRA, H. KHIEM, Y. POUILLOUX, J. BARRAULT , Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique UMR CNRS 6503, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers 40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France Téléphone : 05-49-45-35-40 Fax : 05-49-45-33-49 <yannick.pouillouxuniv-poitiers.fr> .

Author(s) : K. DE OLIVEIRA, H. KHIEM, Y. POUILLOUX, J. BARRAULT

Résumé : Les composés naturels sont en majorité dans la configuration cis mais au cours de leur transformation ils peuvent facilement s'isomériser en composés trans qui pourraient être à l'origine de certaines maladies cardio-vasculaires. L'objectif de notre étude est de suivre la réaction d'isomérisation cis-trans de l'oléate de méthyle et de l'alcool oléique sous azote et hydrogène en présence de catalyseurs CoSn supportés sur alumine et préparés par différentes techniques (sol-gel ou co-impregnation). Cette étude a montré que les catalyseurs monométalliques ne permettent pas l'isomérisation cis-trans de l'ester ou de l'alcool sous atmosphère d'azote ou d'hydrogène. En revanche, l'association du cobalt et de l'étain favorise l'isomérisation cis-trans de l'ester méthylique lorsque la réaction est réalisée en milieu hydrogénant, l'activité initiale étant très augmentée lorsque la pression d'hydrogène passe de 1 à 80 bar. La présence de cobalt métallique semble favoriser la réaction d'isomérisation, puisque les systèmes CoSn préparés par voie sol-gel et exempts d'espèces métalliques s'avèrent moins isomérisants. Toutefois, l'ajout d'étain limite la réaction d'isomérisation par recouvrement des espèces cobalt en inhibant l'adsorption et l'activation de l'hydrogène. L'alcool oléique seul est préférentiellement déshydraté en présence du système CoSn mais il peut aussi s'isomériser sous forte pression d'hydrogène.

Summary : The objective of our work is the study of the cis\trans isomerization of methyl oleate and oleyl alcohol under nitrogen and hydrogen in the presence of CoSn catalysts supported on alumina. The influence of the preparation method has been studied and we have also determined the behavior of different metal on the isomerisation reaction. We have shown that the monometallic catalysts have not allowed the cis\trans isomerization under nitrogen and hydrogen. Nevertheless, the isomerization reaction of methyl oleate is favoured in the presence of CoSn catalyst under 1 bar of hydrogen, the initial activity increasing with hydrogen pressure. It seems that the presence of Co⁰ and SnOx particles is responsible to the isomerization reaction. Moreover, the presence of tin inhibits the isomerization reaction by limiting the hydrogen adsorption at the surface of catalysts. The XPS analysis shows that there is a coverage of Co species by tin oxides. The oleyl alcohol is mainly dehydrated into ethers over CoSn catalysts when the reaction is performed under nitrogen or hydrogen whereas it is isomerized under high hydrogen pressure.

Mots-clés : oléate de méthyle, isomérisation, $\text{CoSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Keywords : methyl oleate, isomerization, $\text{CoSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$

ARTICLE

Auteur(s) : K. DE OLIVEIRA, H. KHIEM, Y. POUILLOUX, J. BARRAULT

Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique UMR CNRS 6503, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers 40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France

Téléphone : 05-49-45-35-40

Fax : 05-49-45-33-49

<yannick.pouilloux@univ-poitiers.fr>

Depuis une dizaine d'année, l'utilisation et l'exploitation de matières premières d'origine végétale, provenant de l'agriculture à des fins non alimentaires, suscitent un grand intérêt pour l'économie (faible coût, utilisation des terres en jachère, développement de nouveaux procédés et marchés), pour la stratégie (disponibilité, diversité, et évolution de ces produits), et pour l'écologie (faible écotoxicité et grande biodégradabilité pour l'environnement). Aujourd'hui, ces matières premières issues de la biomasse deviennent aussi compétitives que les sources de carbones fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon), en raison de l'épuisement inéluctable de ces réserves et de paramètres liés à la protection de l'environnement. Les huiles provenant des oléagineux et leurs dérivés, tels que les alcools ou les acides sont utilisées pour leurs propriétés (émulsifiante, antistatique, antioxydante, tensioactive...) dans de nombreux secteurs industriels comme l'industrie de la détergence, des lubrifiants et de la cosmétique. Toutefois, leur transformation peut entraîner des réactions secondaires telle que l'isomérisation cis/trans de la fonction éthylénique. Par exemple, l'hydrogénation sélective d'esters gras issus de l'huile de tournesol en alcools montre une isomérisation notable de la double liaison (cis en trans) des esters et des alcools résultants. Ce travail s'inscrit donc dans une étude approfondie de l'isomérisation cis-trans de l'oléate de méthyle ($\text{C}_{18} : 1 \Delta^9$ cis) et de l'alcool oléique (alcool insaturé correspondant $\text{Al.C}_{18} : 1 \Delta^9$ cis). L'objectif est de suivre cette réaction en utilisant des catalyseurs solides (contenant du cobalt et/ou de l'étain, supportés par une alumine) préparés par différentes techniques (sol-gel ou co-imprégnation). Les catalyseurs classiques d'hydrogénation généralement utilisés dans l'industrie pour réduire les fonctions oléfiniques sont des catalyseurs monométalliques, massiques ou supportés de type nickel de Raney ou platine sur alumine, mais les plus utilisés restent encore des catalyseurs de type chromites de cuivre [1, 2]. Les métaux du groupe VIII sont généralement les plus employés en hydrogénation sélective des composés carbonyles insaturés mais ils sont très peu sélectifs pour l'hydrogénolyse des esters [3, 4]. D'autres études ont pu montrer que les systèmes bimétalliques ou pseudo-bimétalliques, associant un métal noble (Rh, Ru, Pd...) et un promoteur sont actifs dans la réduction des esters en alcools, mais aucun n'est sélectif en alcool oléique [5]. Cependant, il a été montré que l'association d'un métal (Ru, Co) avec de l'étain permet l'hydrogénolyse sélective de l'oléate de méthyle en alcool oléique [6-8]. Toutefois, les réactions parasites telles que la transestérification et/ou l'isomérisation

géométrique modifient la sélectivité en alcool oléique selon le schéma suivant (*figure 1*) [7]. L'élaidate de méthyle (C18 :1t) est thermodynamiquement plus stable que l'isomère cis. La proportion d'esters insaturés trans, ainsi que celle des alcools insaturés trans, est plus faible pour le catalyseur à base de ruthénium-étain que celui contenant du cobalt-étain. D'autre part, la vitesse d'isomérisation dépend également du support utilisé. Sur charbon actif, les esters cis ainsi que les alcools cis sont rapidement isomérisés en trans alors que l'alumine est le support pour lequel la vitesse initiale est la plus faible. Toutefois, à conversion élevée, on observe 80 % d'esters trans et d'alcools trans, quel que soit le support utilisé. Outre l'aptitude à hydrogéner les liaisons C = C et C = O, les métaux du groupe VIII sont connus pour influencer sur la migration des insaturations ainsi que sur l'isomérisation cis-trans. Bien que la migration de l'insaturation éthylénique soit fonction de différents facteurs, tels que l'environnement, la température et la teneur en métal, ces métaux ont été classés selon leur action sur le déplacement de cette liaison [9, 10] : Os, Ir, Pt < Ru, Rh < Ni < Cu < Pd. Cousins et Feuge [11] ont montré que l'hydrogénolyse de l'oléate de méthyle en présence de solvant à une température de 30 °C conduit à un rapport trans/cis supérieur à 2. De plus, Mendes *et al.* [12, 13] ont observé l'isomère trans de l'acide oléique lors de l'hydrogénolyse de l'acide oléique en présence de catalyseurs RuSn. Albright *et al.* [14] ont mis en évidence trois réactions lors de l'hydrogénation des triglycérides : i) l'hydrogénation de la fonction éthylénique, ii) la réduction de la fonction carbonyle, et iii) l'isomérisation de la fonction éthylénique (géométrique et de position). En effet, l'hydrogénolyse en présence de catalyseurs comme le nickel, le palladium, le platine, le ruthénium, le rhodium, et autres, conduit inévitablement à l'isomérisation cis/trans. Le mécanisme de la réaction en présence de tels catalyseurs implique un état de transition avec une configuration semi-hydrogénée libre de rotation [14-16]. L'existence de cet état de transition conduit aussi à l'isomérisation de la double liaison quand l'addition totale de l'hydrogène est suffisamment lente. Bien que l'hydrogénolyse soit la cause principale de la présence d'isomères d'acides gras dans les graisses et les huiles alimentaires, des isomères similaires peuvent être trouvés dans d'autres lipides également.

Si les acides gras de configuration cis font partie de la « logique du vivant », leurs isomères trans apparaissent plus que jamais comme « bio-illogiques » (acides gras trans ou AGT). La question était de savoir si la lipase pancréatique distinguait les isomères trans des isomères cis. Chez l'homme, divers isomères cis et trans-octadécénoïques, présents dans les corps gras alimentaires partiellement hydrogénés, ont été caractérisés dans les phospholipides du cœur, mais aussi de l'aorte, du foie ou du cerveau. Entressangles *et al.* [17] ont montré que les enzymes (acyl transférase) responsables de la biosynthèse des phospholipides peuvent reconnaître l'acide C18 :1-9t comme un acide gras saturé ; tout se passe pour l'enzyme comme si la double liaison n'existait pas. Les études sur les AGT ont montré qu'ils peuvent développer des maladies cardiovasculaires. Les isomères trans apparaissent dans les huiles soumises à des traitements thermiques à une température minimum de 190 °C et dans les produits alimentaires contenant des huiles traitées. C'est le cas fréquent pour la désodorisation (220 à 260 °C pendant quelques minutes à plusieurs heures). Bien que le mécanisme de cette isomérisation ne soit pas totalement élucidé, la formation de ces isomères trans paraît inéluctable dans les conditions actuelles de désodorisation, ce que

confirme l'analyse de très nombreux échantillons prélevés de par le monde. Par ailleurs, les huiles de soja et de colza représentent entre le quart et le tiers des huiles alimentaires consommées annuellement en France. De façon générale, toutes ces huiles doivent être désodorisées (voire même raffinées), donc chauffées, pour être propres à la consommation humaine, la désodorisation ayant pour objectif de produire des huiles sans saveur, ni flaveur ou odeur particulière, et de meilleure tenue à l'oxydation.

Pour cette raison, des tentatives pour réduire la teneur des acides gras trans dans les produits alimentaires ont été réalisées. Une contribution importante est la réduction de ces acides gras insaturés des graisses hydrogénées [18].

Wolff *et al.* [19] ont étudié l'acide linoléique (C18 :3-9c, 12c, 15c) et démontré que les isomères géométriques formés lors de l'hydrogénation partielle des huiles dépendent de la composition initiale de l'huile, de la nature du catalyseur et de la température d'hydrogénation (*figure 2*).

Jacobs *et al.* ont montré que les acides gras insaturés trans résultant de l'hydrogénation des corps gras peuvent être éliminés en utilisant la sélectivité de forme des zéolithes. En effet, le produit de la réaction catalysée par les zéolithes doit avoir une taille spécifique ou une configuration adaptée pour pouvoir migrer à l'intérieur des pores ou des cages des zéolithes [20].

Dans cet article, nous présentons l'ensemble des résultats obtenus dans la réaction d'isomérisation cis/trans de l'oléate de méthyle et de l'alcool oléique en présence de catalyseurs à base de cobalt et d'étain supporté sur alumine. Au cours de ce travail, nous avons étudié l'influence de la méthode de préparation ainsi que l'influence des différents facteurs opératoires, et déterminé le rôle de chacun des composants du catalyseur sur l'activité en isomérisation.

Partie expérimentale

Tests catalytiques

- *Sous pression atmosphérique* : la réaction est effectuée dans un montage classique de distillation équipé d'une arrivée de gaz et d'un col de prélèvement. Le milieu réactionnel (43,5 g de réactif et 0,9 g de catalyseur) mis sous agitation constante, est porté à la température de 270 °C sous azote, puis l'azote est remplacé par l'hydrogène, temps t₀ de la réaction. Des prises d'échantillons à intervalles de temps réguliers sont effectuées et analysées par chromatographie en phase gaz.
- *Sous pression d'hydrogène (ou d'azote)* : la réaction est mise en œuvre dans un réacteur micropilote sous pression de type autoclave. Le réactif et le catalyseur sont introduits dans l'autoclave et l'ensemble est purgé à l'azote et agité. La température est progressivement augmentée jusqu'à 270 °C sous azote à 50 bar. L'azote est alors remplacé par l'hydrogène, ce qui détermine le temps t₀ de la réaction. La pression est maintenue à 80 bar pour l'hydrogène (50 pour l'azote). Les conditions standard de réaction sont les suivantes :

Température 270 °C	Pression 80 bar pour H2 (50 pour N2)
Masse du catalyseur 2,2 g	Vitesse d'agitation 1000 trs/min
Volume de réactif 100 cm ³	

Les échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse équipée d'un injecteur split/splitless et d'un détecteur FID et d'une colonne BPX 70, phase cyanopropyl-siloxane (diamètre int. : 0,22 mm, longueur : 25 m et épaisseur de phase : 0,25 mm). Les produits de la réaction sont dissous dans du dodécane (1 pour 5 en masse de nC₁₂), puis injectés dans le chromatographe en phase gaz.

Préparation des catalyseurs

- *par voie sol-gel* : La méthode de préparation par voie sol-gel décrite par Mizukami [21] a été utilisée afin de préparer les catalyseurs Co, Sn et CoSn supportés par l'alumine. Les sels métalliques (CoCl₂ et SnCl₂) dissous dans l'éthanol (20 mL) et dans l'hexylène glycol sont préalablement chauffés à 90 °C pendant 30 minutes avant l'introduction de l'isopropylate d'aluminium. Le mélange est maintenu à 90 °C pendant 4 heures. La polymérisation est alors amorcée par ajout d'eau. L'agitation et la température sont maintenues pendant 3 heures. Après refroidissement, le gel est mis sous vide et progressivement chauffé jusqu'à 120 °C. Le solide est enfin séché sous azote à 170 °C pendant 4 heures.
- *par imprégnation* : Une série de catalyseur (CoB, SnB et CoSnB supportés) a été préparée suivant le protocole décrit par Narasimhan [22]. La première étape consiste à imprégner le support sous agitation (12 heures) par les sels métalliques en solution dans l'eau (5 cm³ de solution par gramme de support). Les métaux ainsi déposés sont réduits par une solution fraîchement préparée de borohydrure de sodium (Fluka). La quantité de NaBH₄ engagée durant l'étape de réduction est fonction de la teneur globale en métaux déposés. Ainsi le rapport molaire du nombre total de moles de métal sur la quantité molaire du réducteur est toujours égal à 7×10^{-2} . Après réduction, le mélange est maintenu sous agitation pendant 12 heures. Le solide est ensuite filtré, lavé à l'eau et à l'éthanol. Il est alors successivement séché pendant 8 heures à l'étuve et sous azote à 120 °C (4 heures). Tous les catalyseurs sont ensuite réduits sous hydrogène à 300 °C pendant 8 heures.

- *Caractérisation par XPS et par analyse élémentaire* : Les analyses XPS (spectrométrie de photoémission par rayonnement X) ont été effectuées au laboratoire de physico-chimie moléculaire de l'Université de Pau et des pays de l'Adour, sous la direction du professeur C. GUIMON. Les analyses élémentaires ont été effectuées au laboratoire du CNRS de Solaize.

Résultats

Préparation et caractérisation des catalyseurs CoSn supportés sur alumine

Les caractéristiques XPS des catalyseurs préparés par voie sol-gel rassemblées dans le *tableau 1* montrent que la méthode par voie sol-gel conduit à un appauvrissement de la

surface en cobalt. Le rapport $(\text{Sn}/\text{Co})_{\text{surf}}$ est doublé (2,1 au lieu de 1). La dispersion des métaux dans le bimétallique est plus faible que celle observée pour les monométalliques. Du point de vue qualitatif (*tableau 2*), les espèces de surface sont assez semblables. L'étain est uniquement présent sous forme oxyde SnO_y et le cobalt sous forme oxyde. En effet, le rapport de l'intensité du pic principal sur l'intensité du pic satellite (I_p/I_s) nous indique que le cobalt est essentiellement à l'état d'oxydation II ($I_p/I_s < 2$) sous forme CoO .

Tableau 1. Analyses XPS des catalyseurs préparés par imprégnation (CoB, SnB et CoSnB) et par voie sol-gel (Co, Sn et CoSn)

Catalyseur	Analyse élémentaire ^(a)			XPS ^(a)			Dispersion ^(b)	
	Co/Al	Sn/Al	Sn/Co	Co/Al	Sn/Al	Sn/Co	Co	Sn
$\text{CoSnAl}_2\text{O}_3$								
$\text{Co}_{3,5}$	0,041	0	0	0,018	–	–	44	–
$\text{Co}_{3,8}\text{Sn}_{7,9}$	0,049	0,051	1,0	0,019	0,040	2,1	39	78
$\text{Sn}_{4,1}$	–	0,019	–	–	0,022	–	–	100
$\text{Co}_{2,3}\text{B}_{1,1}$				0,057				
$\text{Co}_{2,3}\text{Sn}_{4,9}\text{B}_{1,5}$	0,048	0,052	1,1	0,013	0,022	1,7	39	78
$\text{Sn}_{4,4}\text{B}_{0,8}$				0,037				

(a) rapport molaire ; (b) $\% (M/\text{Al}_{\text{XPS}})/(\text{M}/\text{Al}_{\text{analyse élémentaire}})*100$.

Les résultats obtenus en XPS montrent que seul le catalyseur imprégné suivant la méthode de Narasimhan contient du cobalt à l'état métallique (Co^0). À la surface de ce solide, on note la présence conjointe de cobalt à l'état métallique et d'oxyde de cobalt (principalement Co_3O_4). L'étain est présent sous les deux formes oxydes SnO_x et SnO_y , où l'espèce SnO_x est certainement proche du cobalt métallique de surface puisque l'énergie de liaison est proche de celle de l'étain métallique, alors que l'espèce SnO_y est libre à la surface ou éventuellement en association avec l'oxyde de cobalt [23]. D'après Pouilloux *et al.* [23], les oxydes d'étain libres SnO_y sont responsables des réactions de transestérification pendant l'hydrogénation sélective de l'oléate de méthyle en alcool oléique, alors que les particules métalliques libres Co^0 favorisent l'hydrogénation de la fonction éthylénique de l'oléate de méthyle en stéarate de méthyle, et de l'alcool oléique en alcool stéarique.

Réaction d'isomérisation cis-trans de l'oléate de méthyle

Nous allons maintenant nous intéresser à la réaction d'isomérisation cis-trans de l'oléate de méthyle et de l'alcool oléique, avec les catalyseurs contenant du cobalt et/ou de l'étain supportés par l'alumine, pré-réduits ou non par le borohydrure de sodium, décrits et caractérisés ci-dessus :

Sous atmosphère d'azote ou d'hydrogène

Dans un premier temps, la réaction d'isomérisation a été étudiée en l'absence de catalyseur dans les conditions standard décrites précédemment. En l'absence ou en présence des catalyseurs à base de cobalt et/ou d'étain préparé par voie sol-gel ou par co-imprégnation, nous n'observons pas d'isomérisation de la double liaison de l'ester sous azote. De même, l'isomérisation n'est pas observée sous 1 bar d'hydrogène en présence des catalyseurs Co, Sn et CoSn préparés par voie sol-gel. En présence des systèmes CoB et SnB, nous n'observons pas d'isomérisation de l'oléate de méthyle, alors qu'il y a une petite quantité d'oléate de méthyle en présence du CoSnB/Al₂O₃ (figure 3). Après une période d'induction (3 heures), l'oléate de méthyle s'isomérisé en élaidate de méthyle avec une activité initiale de $3,5 \times 10^{-3}$ mole d'oléate de méthyle formée/h.g de catalyseur. L'isomérisation tend alors vers un palier puisque après 24 heures de réaction, le rapport [Trans/(Cis + Trans)] est de 40 % et après 48 heures, il avoisine 50 % (figure 3). Apparemment, seul le système CoSnB (Narasimhan) est actif. La présence conjointe de cobalt métallique et d'espèce SnOx proche de l'étain à l'état métallique peut expliquer l'isomérisation de l'oléate de méthyle (tableau 2). Il est connu que les espèces métalliques favorisent ce type de réactions.

Tableau 2. Répartition des éléments à la surface des catalyseurs préparés par imprégnation et par voie sol-gel et déterminée par XPS

Catalyseurs		Co2p ^{3/2}			Sn 3d ^{5/2}	
CoSn-Al ₂ O ₃	Sn/Co ^(a)	Co°	Co oxyde (%)	Ip/Is	SnOx (%)	SnOy (%)
Co _{3,5}	0	0	100	1,8	–	–
Co _{3,8} Sn _{7,9}	1,0	0	100	1,4	0	100
Sn _{4,1}	–	–	–	–	0	100 ^(b)
Co _{2,3} B _{1,1}	–	0	100	1,9	–	–
Co _{2,3} Sn _{4,9} B _{1,5}	1,1	15	85	2,6	30	70
Sn _{4,4} B _{0,8}	–	–	–	–	0	100
BE (eV)		777,9	781,5		484,9	486,7

(a) rapport molaire ; (b) Energie de liaison : 487,1 eV.

Les catalyseurs Co et Sn supportés par l'alumine exempts d'espèces métalliques sont sans effet sur la liaison éthylénique de l'ester sous atmosphère d'azote ou d'hydrogène.

Sous 50 bar d'azote

Seul le catalyseur CoSnB a été testé sous 50 bar d'azote car les résultats précédents ont montré que ce catalyseur est actif en isomérisation. Une faible activité initiale est enregistrée ($0,4 \times 10^{-3}$ mole d'oléate de méthyle formée/h.g de catalyseur) et la formation d'une petite quantité d'oléate de méthyle est observée.

Sous 80 bar d'hydrogène Influence de la méthode de préparation (influence du bore)

La réaction d'isomérisation a été étudiée sous 80 bar d'hydrogène en présence des solides CoSn sol-gel et CoSnB imprégné de même rapport Sn/Co de 1,0. La *figure 4* montre que l'allure des courbes d'isomérisation est semblable quelle que soit la méthode de préparation. Toutefois la réduction du catalyseur CoSn par le borohydrure de sodium (méthode Narasimhan) entraîne une augmentation de l'activité initiale (*tableau 3*) puisque cette valeur passe de 6,9 à 15,1. Le système CoSnB est donc initialement plus isomérisant que le solide CoSn sol-gel. Cependant à conversion élevée (90 %), la même quantité d'isomère trans est observée (*figure 4*). La formation d'aluminate de cobalt pendant la synthèse des catalyseurs sol-gel pourrait expliquer l'activité non négligeable de ces catalyseurs.

Tableau 3. Activités initiales des catalyseurs CoSn/Al₂O₃ et CoSnB/Al₂O₃ (Sn/Co = 1,0) lors de l'isomérisation de l'oléate de méthyle sous 80 bar d'hydrogène

Méthode de préparation (Sn/Co = 1,0)	Sol-gel	Narasimhan
Activité initiale $\times 10^3$ (mole/h.g catalyseur)	6,9	15,1

La présence d'espèces métalliques Co⁰ sur le catalyseur réduit par le borohydrure de sodium peut en partie expliquer la plus grande activité des solides CoSnB/Al₂O₃. Toutefois, on ne peut exclure une participation du bore dans la réaction d'isomérisation du fait de son caractère acide de Lewis. D'après ces résultats, il semble que le cobalt métallique de surface Co⁰ et l'oxyde d'étain SnOx qui peuvent être en interaction soient responsables de la réaction d'isomérisation C18 :1c en C18 :1t sous hydrogène. Les catalyseurs sol-gel qui ne contiennent que du Co^{II} (oxyde de cobalt) et des oxydes SnOy (oxyde d'étain libre ou éventuellement lié au Co^{II}) sont moins isomérisants que les catalyseurs supportés (présence de Co⁰ et de SnOx).

Influence de la teneur en étain dans la réaction isomérisation de l'oléate de méthyle en présence des catalyseurs CoSn sol-gel

Une série de catalyseur a été préparée en faisant varier la quantité d'étain de façon à obtenir un rapport Sn/Co de 0,5, 1 et 2. Nous avons étudié par XPS l'influence de la teneur en étain sur la nature des espèces de surface du catalyseur cobalt-étain alumine préparé par voie sol-gel (*tableau 4*). Une diminution de la dispersion en étain est observée lorsque le rapport

Sn/Co augmente. Toutefois cette dispersion demeure élevée (> 60 %) et l'étain paraît relativement bien réparti dans le solide. Au contraire, le rapport $(\text{Co}/\text{Al})_{\text{surf.}}$ est 2 à 3 fois inférieur à celui calculé à partir de la composition globale. L'ajout d'étain entraîne une diminution de la dispersion du cobalt. De ce fait, le rapport $(\text{Sn}/\text{Co})_{\text{surf.}}$ est le double de celui observé dans la masse.

Tableau 4. Analyses XPS des catalyseurs CoSn préparés par voie sol-gel. Influence du rapport Sn/Co sur les teneurs en surface du cobalt et de l'étain

Catalyseurs	Analyse élémentaire ^(a)			XPS ^(a)			Dispersion ^(b)	
	Co/Al	Sn/Al	Sn/Co	Co/Al	Sn/Al	Sn/Co	Co	Sn
Co _{3,5}	0,041	0	0	0,018	-	-	44	-
Co _{3,5} Sn _{3,5}	0,044	0,021	0,5	0,018	0,021	1,1	41	100
Co _{3,8} Sn _{7,9}	0,049	0,051	1,0	0,019	0,040	2,1	39	78
Co _{3,7} Sn _{14,4}	0,053	0,103	2,0	0,018	0,070	3,8	34	68
Sn _{4,1}	-	0,019	-	-	0,022	-	-	100

(a) rapport molaire ; (b) % $(\text{M}/\text{Al}_{\text{XPS}})/(\text{M}/\text{Al}_{\text{analyse élémentaire}})*100$.

Du point de vue qualitatif (*tableau 5*), une seule forme oxyde d'étain est observée quelle que soit la teneur. Il n'y a pas de cobalt métallique, seulement des espèces oxyde sous forme CoO. Toutefois, l'augmentation de la teneur en étain semble modifier légèrement le pourcentage de Co^{II} à la surface. En effet, le rapport de l'intensité du pic principal à celle du pic satellite (I_p/I_s) passe par un minimum lorsque la teneur en étain augmente. Le pic satellite du Co^{II} est beaucoup plus important que celui du Co^{III} (*figure 5*). Il semble donc que pour le rapport Sn/Co égal à 1, la proportion de Co^{II} soit plus élevée.

Tableau 5. Analyses XPS des catalyseurs CoSn préparés par voie sol-gel. Influence du rapport Sn/Co sur les espèces présentes à la surface du cobalt et de l'étain

Catalyseurs	Sn/Co ^(a)	Co 2p ^{3/2}		Sn 3d ^{5/2}	
		Oxyde Co (%)	I_p/I_s	SnOx (%)	SnOy (%)
Co _{3,5}	0	100	1,8	-	-
Co _{3,5} Sn _{3,5}	0,5	100	2,0	0	100

Co _{3,8} Sn _{7,9}	1,0	100	1,4	0	100
Co _{3,7} Sn _{14,4}	2,0	100	1,6	0	100
Sn _{4,1}	–	–	–	–	100 ^(b)
BE (eV)		781,5		484,9	486,7

(a) rapport molaire ; (b) énergie de liaison : 487,1 eV.

La *figure 6* montre que l'ajout d'étain modifie les propriétés isomérisantes des catalyseurs CoSn sol-gel. Les activités initiales en isomérisation de l'oléate de méthyle déterminées à partir des courbes de conversion de la *figure 6* et reportées dans le *tableau 6* montrent que l'activité initiale décroît fortement quand le rapport Sn/Co augmente. En effet, pour un rapport Sn/Co compris entre 0 et 0,5, on observe une augmentation de la vitesse d'isomérisation. En absence d'étain, la vitesse d'isomérisation est grande en raison d'une forte adsorption de la double liaison sur les atomes de cobalt. L'ajout d'une petite quantité d'étain pourrait modifier la vitesse d'hydrogénation de la double liaison en limitant l'adsorption d'hydrogène à proximité de la double liaison adsorbée. En effet, l'ajout d'un peu d'étain modifie les propriétés électroniques des métaux et en particulier du cobalt. De ce fait, la double liaison peut s'adsorber à la surface du catalyseur sans pour autant être hydrogénée totalement. Il y a alors isomérisation de la double liaison par rotation autour du carbone adsorbé. La *figure 7* qui représente le rapport de la vitesse initiale d'isomérisation sur la vitesse initiale d'hydrogénolyse de l'oléate de méthyle montre que pour de faibles quantités d'étain la réaction d'isomérisation est prépondérante puisque le rapport V_{iso}/V_{hydro} proche de 8 est très supérieur à 1. Cette perte d'activité est probablement due à la prédominance de l'espèce SnOy sur l'oxyde de cobalt. Pour un rapport Sn/Co supérieur ou égal à 1, l'étain inhibe la réaction d'isomérisation en limitant l'adsorption de la double liaison et de l'hydrogène. Dans ce cas, la vitesse d'isomérisation diminue fortement, passant de 7,9 à 3,6. Les analyses XPS montrent qu'il y a recouvrement important du cobalt par les espèces étain. Ces catalyseurs sont plus actifs dans la réaction de réduction de l'oléate de méthyle en alcool oléique, comme le montre la *figure 7* où le rapport V_{iso}/V_{hydro} est plus proche de 1 [23].

Tableau 6. Activités initiales des catalyseurs CoSn sol-gel en fonction du rapport Sn/Co dans la réaction d'isomérisation de l'oléate de méthyle sous 80 bar d'hydrogène

Rapport Sn/Co	0,0	0,5	1,0	2,0
Activité initiale × 10 ³ (mole d'oléate/h.g.catalyseur)	16,7	25,7	7,9	3,6

Réaction d'isomérisation cis/trans de l'alcool oléique

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'isomérisation de l'alcool oléique en présence de catalyseur CoSn supporté.

Sous atmosphère d'azote et d'hydrogène

La réaction effectuée sous atmosphère d'azote en présence du catalyseur CoSn sol-gel (Sn/Co = 1,0) ne montre pas d'isomérisation cis-trans de l'alcool oléique. Par contre, une déshydratation de l'alcool oléique (Al.C18 :1c) en éthers lourds [(C₁₈H₃₅)₂O] et en octadécènes est observée (tableau 7).

Tableau 7. Isomérisation de l'alcool oléique en présence des catalyseurs CoSnB/Al₂O₃ et CoSn/Al₂O₃ sol-gel (Sn/Co = 1,0). Influence de la méthode de préparation du catalyseur sur la conversion et la sélectivité

Catalyseur	Activité	Conversion	Sélectivité (%)		
	(mol/h.gcatalyseur)	(%)	Alcool élaïdique	Ethers lourds	Octadécènes
Sous azote					
Co _{3,8} Sn _{7,9}	1	20	–	18,7	5,4
Co _{2,3} Sn _{4,9} B _{1,5}	4	85	4,3	89,5	1,0
Sous hydrogène					
Co _{3,8} Sn _{7,9}	1	37	–	32,0	
Co _{2,3} Sn _{4,9} B _{1,5}	2,9	85	10,5	79,0	

Dans le cas du catalyseur CoSnB/Al₂O₃ réduit par le borohydrure de sodium, la réaction de déshydratation est prépondérante puisque l'activité initiale (mole d'éther formée/h.g_{cata}) passe de 1 à 4. Les produits primaires et majoritaires sont les éthers lourds [(C₁₈H₃₅)₂O] et la sélectivité en éthers atteint 90 % pour une conversion de l'alcool oléique de 90 %. La réaction d'isomérisation est très faible puisqu'une faible quantité d'alcool élaïdique (Al.C18 :1t) est observée.

La réaction de déshydratation peut être favorisée par le caractère acide du support (aluminat de cobalt) ou par la présence de bore à la surface du catalyseur. La réaction d'isomérisation de l'alcool oléique a ensuite été étudiée sous atmosphère d'hydrogène en présence des catalyseurs CoSn sol-gel et CoSnB supporté sur alumine. Initialement, le catalyseur supporté est nettement plus actif que celui préparé par voie sol-gel (conversions de l'oléate de méthyle respectivement de 85 % et 37 %). Seul le catalyseur CoSnB isomérisé l'alcool oléique (tableau 7). Comme précédemment, il se forme des éthers et des oléfines. Que ce soit sous azote ou sous hydrogène, le catalyseur préparé par co-imprégnation est toujours plus actif que celui synthétisé par voie sol-gel. La réaction d'isomérisation de l'alcool oléique est moins importante que la réaction de déshydratation de l'alcool en éthers lourds [(C₁₈H₃₅)₂O] puis en alcènes.

Sous 80 bar d'hydrogène en présence du catalyseur supporté

Seul le système CoSnB (Sn/Co = 1,0) a été étudié sous 80 bar de pression d'hydrogène car il est le plus actif des catalyseurs testés jusqu'à maintenant. D'après la *figure 8*, ce sont l'alcool élaïdique (Al.C18 :1t) et l'alcool stéarique (Al.C18 :0) qui sont les produits primaires de réaction. La formation des alcènes et des éthers lourds est minimisée. C'est le Co⁰ métallique qui est responsable de l'hydrogénation de l'alcool cis et trans en alcool saturé (Al. C18 :0). Apparemment, la pression d'hydrogène limite fortement la réaction de déshydratation. L'ensemble de ces résultats montre que la réaction d'isomérisation cis-trans de l'alcool oléique en alcool élaïdique est minimisée par rapport à la réaction de déshydratation de ce même alcool en éthers lourds (sous atmosphère d'azote ou d'hydrogène) pour les deux systèmes étudiés : CoSn/Al₂O₃ sol-gel et CoSn/Al₂O₃ supporté. Le contraire est observé sous 80 bar d'hydrogène et en présence du catalyseur supporté, la pression d'hydrogène limitant donc fortement la réaction de déshydratation. Le schéma réactionnel reporté sur la *figure 9* présente toutes les réactions observées durant la transformation de l'alcool oléique sous azote ou sous hydrogène.

Conclusion

L'étude de l'isomérisation de l'oléate de méthyle (en élaïdate de méthyle) et de l'alcool oléique (en alcool élaïdique) en présence de catalyseurs préparés soit par co-imprégnation suivie d'une réduction par le borohydrure de sodium, soit par la méthode sol-gel, a montré que :

- Sous atmosphère d'azote ou d'hydrogène, les systèmes Co/Al₂O₃ et Sn/Al₂O₃ réduits ou non par le borohydrure de sodium ne permettent pas l'isomérisation ;
- L'association Co et Sn entraîne l'isomérisation de l'oléate de méthyle en milieu hydrogénant, l'activité initiale augmentant fortement quand la pression d'hydrogène passe de 1 à 80 bar. En revanche, cette même réaction est très minimisée sous azote, même à forte pression (50 bar) ;
- La présence de Co⁰ métallique de surface favorise l'isomérisation cis-trans, puisque les systèmes CoSn préparés par voie sol-gel et exempts d'espèces métalliques s'avèrent moins isomérisants ;
- L'ajout d'une forte teneur en étain limite considérablement l'isomérisation de la double liaison par recouvrement des espèces cobalt par de l'étain. L'adsorption de double liaison ou d'hydrogène est fortement inhibée.
- L'alcool oléique seul est préférentiellement déshydraté en présence du système CoSn. Le catalyseur CoSnB/Al₂O₃ favorise nettement cette réaction par rapport au catalyseur obtenu par voie sol-gel. L'azote ou l'hydrogène n'ont que peu d'influence sur cette réaction à pression atmosphérique. En revanche, l'isomérisation cis-trans de l'alcool oléique est prépondérante sous 80 bar d'hydrogène en présence du système CoSnB/Al₂O₃.

Il semble donc que la présence d'espèces métalliques à la surface du catalyseur favorise les réactions secondaires d'isomérisation cis-trans de l'oléate de méthyle et de l'alcool oléique, alors que l'ajout d'étain permet de limiter cette réaction.

RÉFÉRENCES

1. ADKINS H. *Organic Reactions*, vol. 8, 1964, 1-27.
2. REIKE RD, THAKUR DS, ROBERTS BD, WHITE GT. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74, 4, 1997, 333-339.
3. WEHNER PS, GUSTAFSON BL, TUSTIN GC. *J. Catal.*, 88, 1984, 246-248.
4. ABOULAYT A, CHAMBELLAN A, MARTIN MA, SAUSSEY J, MAUGE F, LAVALLEY JC, MERCIER C, JACQUOT R. *Heterogenous Catalysis and Fine chemicals III*, Guisnet M and al. (editors). Elsevier Sciences Publishers BV, Amsterdam, 1993, 131-138.
5. FERRETTI OA, BOURNOUVILLE JP, MABILON G, MARTINO G, CANDY JP, BASSET JM. *J. Mol. Cat.*, 67, 1991, 283-294.
6. POUILLOUX Y, PICCIRILLI A, BARRAULT J. *J. Mol. Cat. A : chemical*, 108, 1996, 161-166.
7. POUILLOUX Y, AUTIN F, GUIMON C, BARRAULT J. *J. Catal.*, 176, 1998, 215-224.
8. POUILLOUX Y, AUTIN F, PICCIRILLI A, BARRAULT J. *Applied Catalysis General*, 169, 1998, 65-75.
9. RYLANDER PN. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 47, 1970, 482-486.
10. KITAYAMA Y, MURAOKA M, TAKAHASHI M, KODAMA T, ITOH H, TAKAHASHI E, OKAMURA M. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73, 10, 1996, 163-169.
11. COUSINS ER, FEUGE RO. *JAOCs*, 37, 435, (1960).
12. MENDES MJ, SANTOS OAA, JORDÃO E AND SILVA AM. *Applied Catalysis A : General*, vol. 217, issues 1-2, 2001, 253-262.
13. COSTA CM, JORDAO E, MENDES MJ, SANTOS OAA, BOZON-VERDURAZ F. *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 66, n° 1, 1999, 155.
14. ALBRIGHT LF. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 40/5, 1963, 16.
15. GECCHI G, MALLET G, UCCIANI E. *Riv. Ital. Sost. Grasse*, 58/5, 1981, 228.
16. ALLEN RR. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63/10, 1986, 1328.
17. ENTRESSANGLES B. *O.C.L.*, vol. 2, n° 3, 1995, 163.
18. HASMAN JM. *Inform*, 6/11, 1995, 1206.
19. WOLFF RL. *O.C.L.*, vol. 2, n° 5, 1995, 391.

20. Jacobs, WO 98/54275.

21. CHEAH KY, TANG TS, MIZUKAMI F, NIWA S, TOBA M, CHOO YM. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 69, n° 5, 1992, 410-416.

22. NARASIMHAN CS, DESPHANDE VM, RAMNARAYAN K. *Appl. Catal.*, 48, 1989, L 1 -L6.

23. POUILLOUX Y, AUTIN F, BARRAULT J. *Catalysis Today*, 63, 2000, 87-100. n

Illustrations

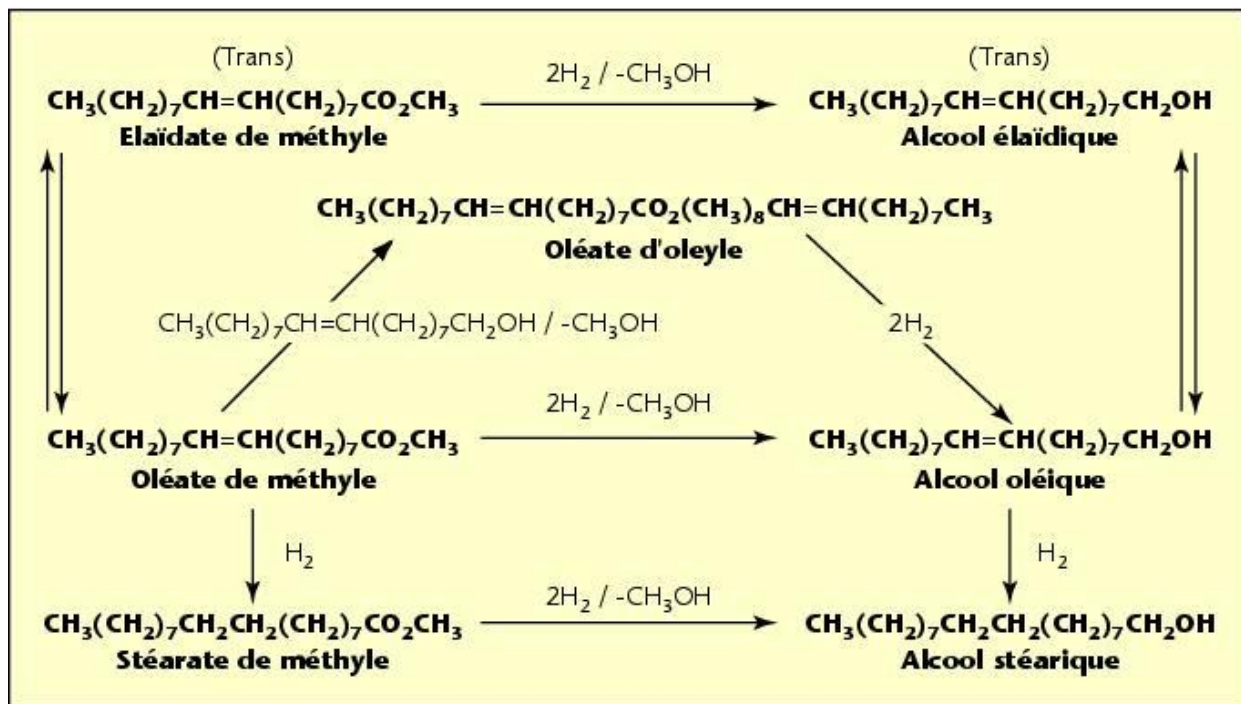


Figure 1. Schéma réactionnel de l'hydrogénation d'esters et ses réactions parallèles.

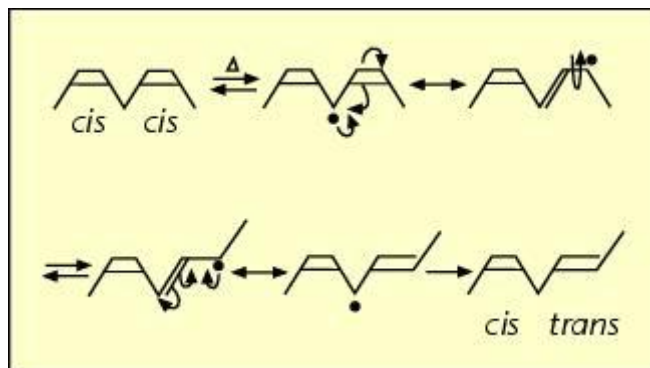


Figure 2. Mécanisme réactionnel hypothétique de l'isomérisation cis/trans des liaisons éthyléniques de l'acide linoléique (système méthylène interrompu) soumis à un traitement thermique sous vide [19].

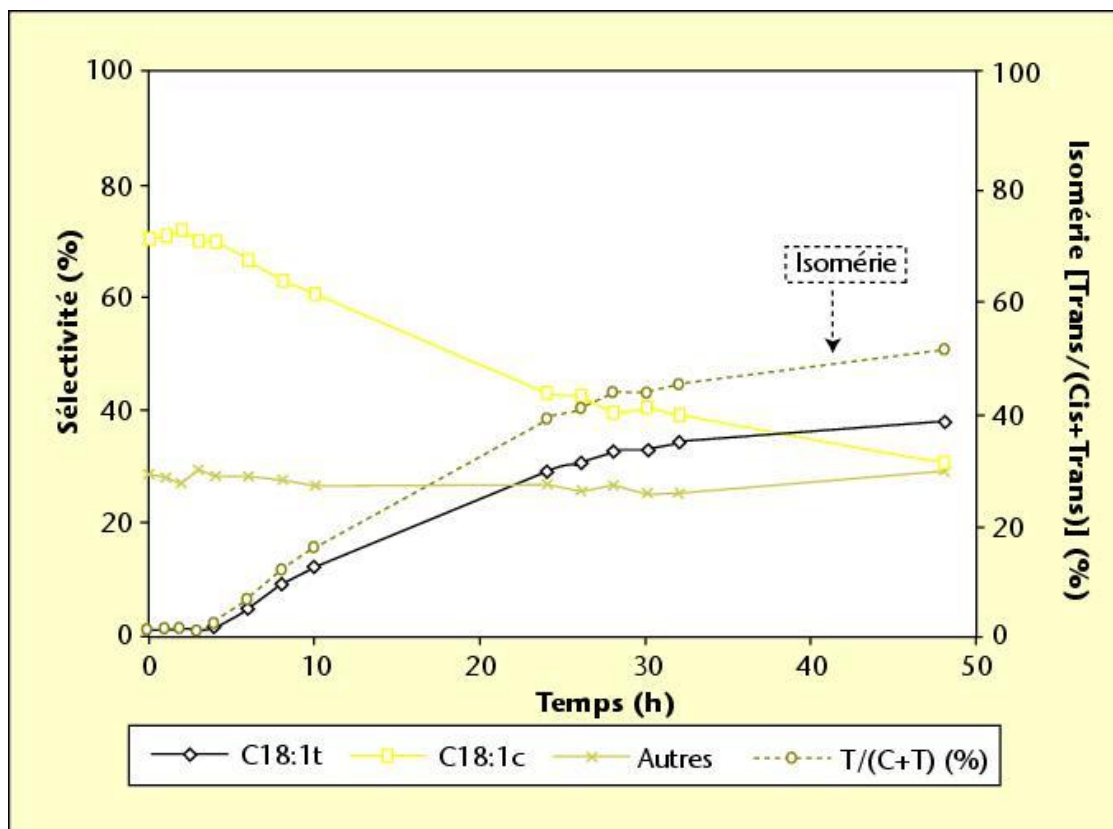


Figure 3. Isomérisation cis-trans de l'oléate de méthyle en présence de catalyseurs CoSnB/Al₂O₃ sous 1 bar d'hydrogène.

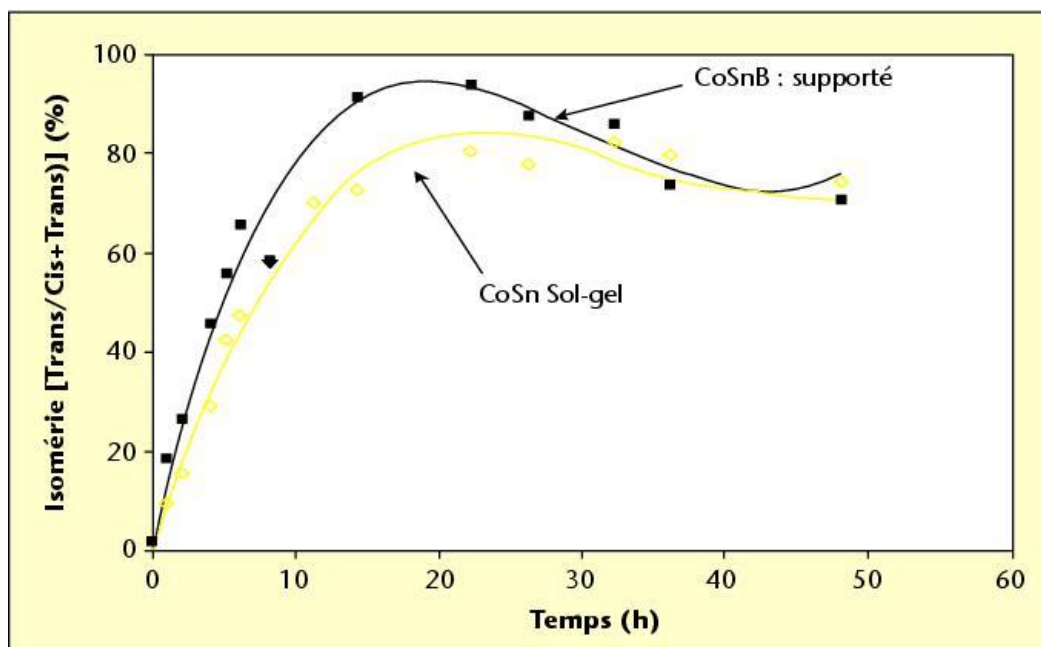


Figure 4. Isomérisation de l'oléate de méthyle en fonction du temps sous 80 bar d'hydrogène. Influence de la méthode de préparation du catalyseur (Sn/Co = 1,0).

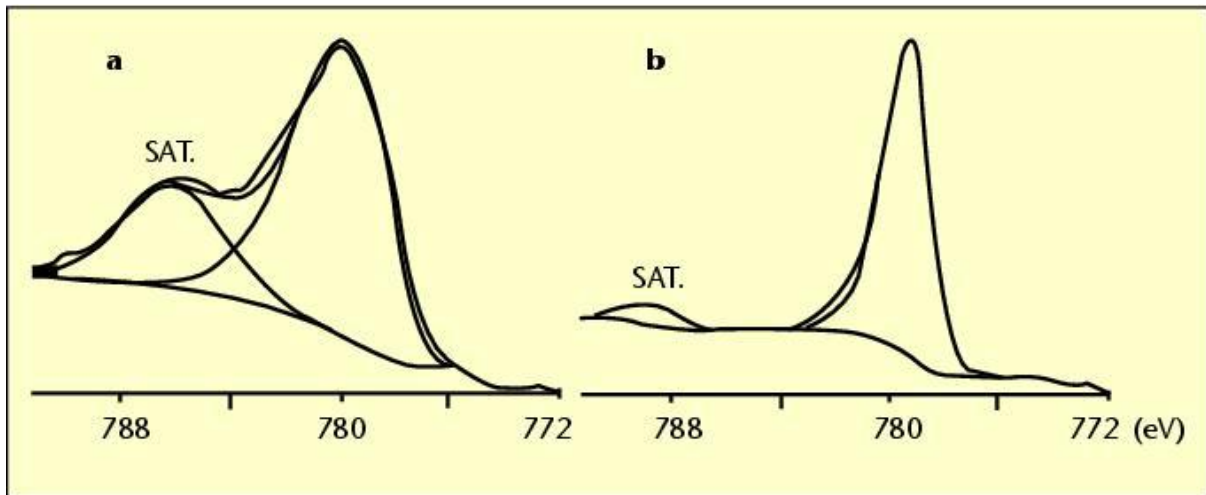


Figure 5. Spectres XPS de Co 2p_{3/2} des catalyseurs **a)** CoSnB/Al₂O₃ et **b)** CoSnAl₂O₃.

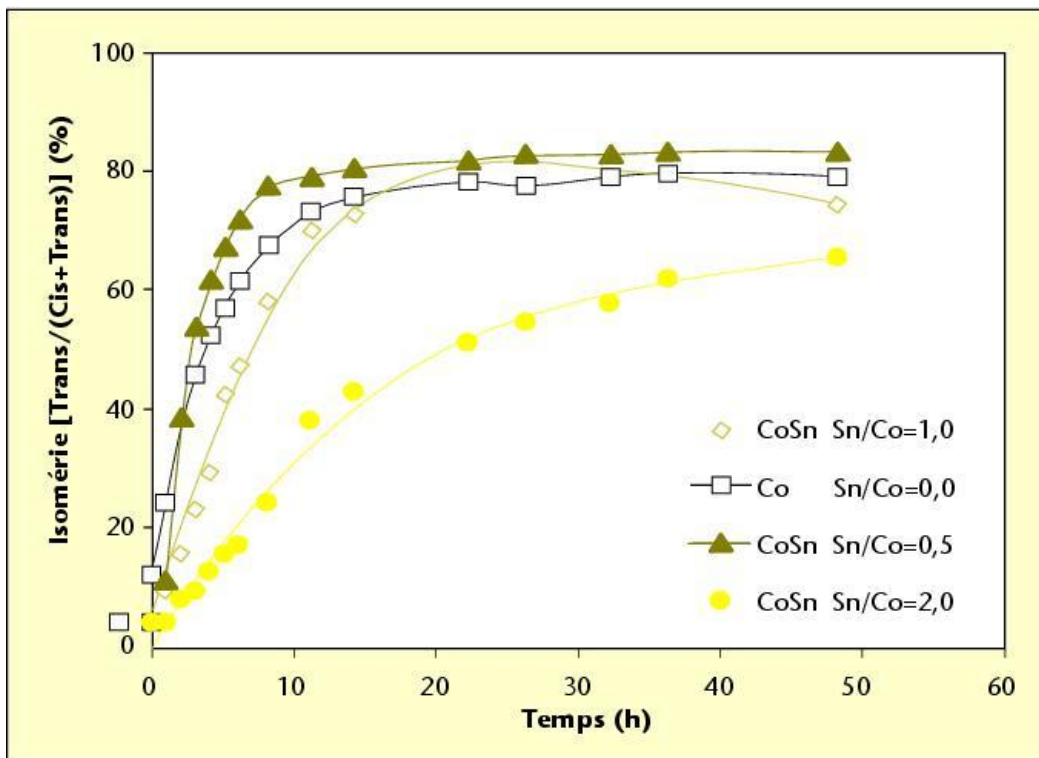


Figure 6. Influence du rapport Sn/Co sur l'isomérisation de l'oléate de méthyle en fonction du temps sous 80 bar d'hydrogène en présence de catalyseurs sol-gel CoSn/Al₂O₃.

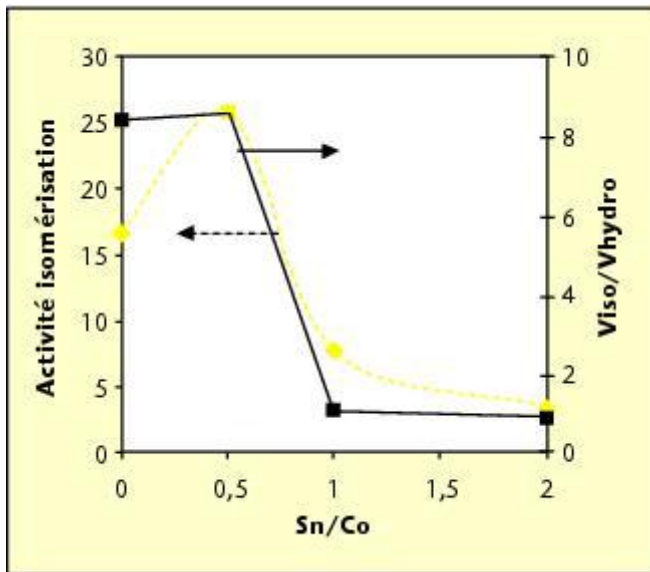


Figure 7. Rapport de la vitesse initiale d'isomérisation cis/trans sur la vitesse initiale de l'hydrogénolyse de l'oléate de méthyle et activité initiale de la réaction d'isomérisation de l'ester en fonction du rapport Sn/Co dans la masse.

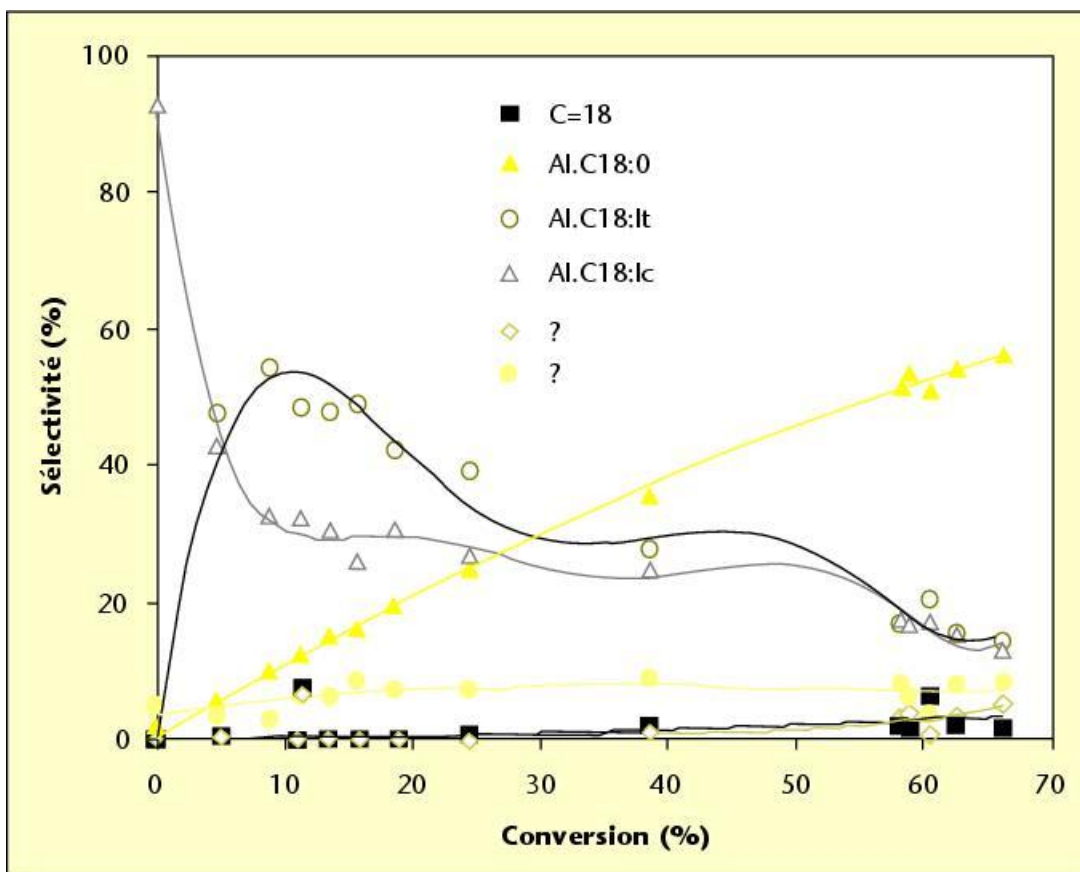


Figure 8. Isomérisation de l'alcool oléique sous 80 bar d'hydrogène en présence du système supporté CoSnB (Sn/Co = 1,0).

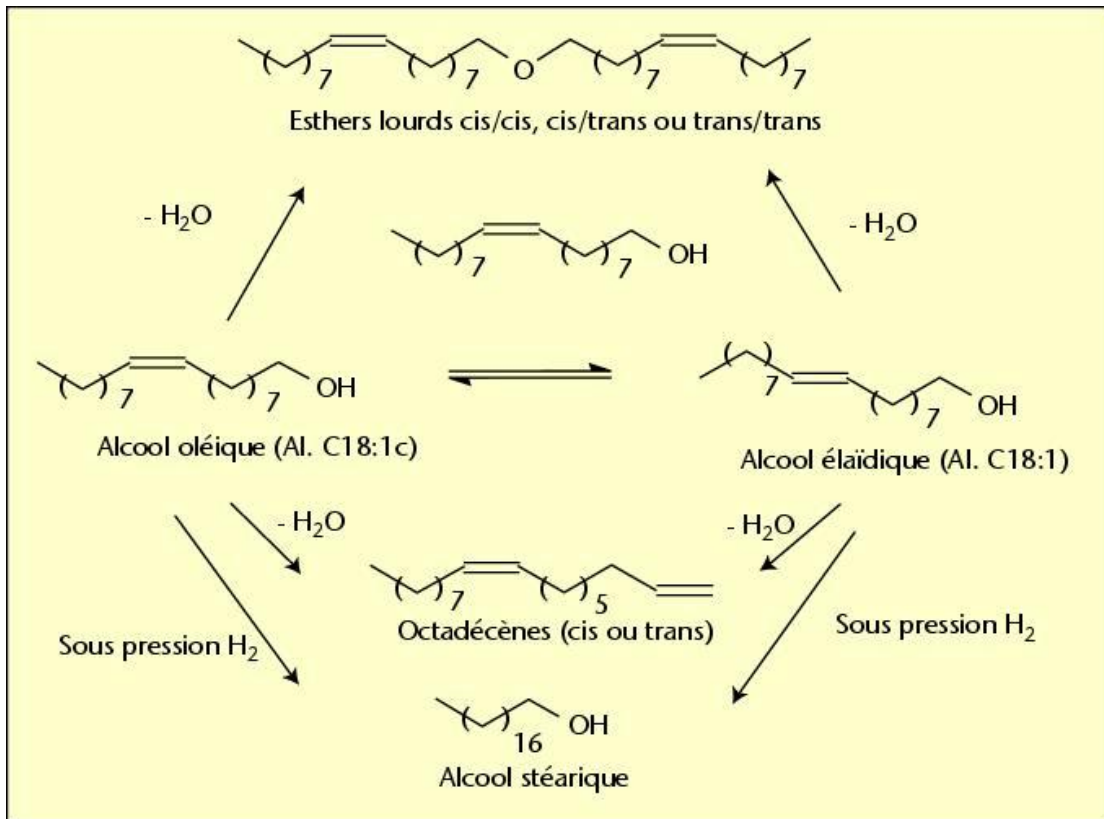


Figure 9. Schéma réactionnel de la transformation de l'alcool oléique sur catalyseur CoSn-alumine.