

THESE

Présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

Pour obtenir le titre de

Docteur en Chimie

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Spécialité Molécules et Matière Condensée

Soutenue le 10 juin 2015

par

Thomas BONNOTTE

**Développement de catalyseurs hétérogènes pour la réaction de
déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique**

Jury :

Rapporteurs :

Mme Catherine PINEL, Directeur de Recherche CNRS, Université de Lyon I

Mme Guylène COSTENTIN, Directeur de recherche CNRS, Université Paris VI

Examineurs :

Mme Claire COURSON, Maître de Conférences, Université de Strasbourg

Mme Catherine BATIOT-DUPEYRAT, Professeur, Université de Poitiers

Mme Françoise MAUGE, Directeur de Recherche CNRS, ENSI Caen

Directeur :

Franck DUMEIGNIL, Professeur, Université de Lille I

Co-Directeur :

Sébastien PAUL, Professeur, Ecole Centrale de Lille

Remerciements

Je souhaiterais remercier vivement mon directeur de thèse Franck Dumeignil pour sa patience, son aide et ses judicieux conseils.

Je voudrais également remercier chaleureusement Sébastien Paul et Benjamin Katryniok, pour leurs conseils, pour l'assistance qu'ils ont toujours su m'apporter dans le quotidien du travail de thèse.

Je remercie sincèrement Guylène Costentin, qui m'a accueilli à Paris au LRS pour les expériences sur le MBOH, Arnaud Beaurain pour les expériences d'XPS, et bien évidemment Jean-Charles Morin pour toute son assistance et ses explications ainsi que son implication dans les expériences de spectroscopie FTIR.

Je remercie Johann Jezequel et Gérard Cambien sur qui j'ai toujours pu compter dans mon travail au quotidien, et avec qui ce fut un plaisir de travailler. Je souhaite remercier tout particulièrement Benjamin, qui pendant toute ma thèse qui m'a énormément aidé

Je ne remercierai jamais assez mes collègues qui ont rendu ce travail possible, Jorge, Cyrille, David, Samadhan, Ajay, Maryam, Marcia, Fabien, Joëlle, Svetlana et Robert. Je souhaite aussi remercier Manel du LRS. Je remercie toutes ces personnes qui m'ont (sup)porté pendant ces longues années.

Enfin tout ce travail n'aurait jamais été possible sans le soutien de mes amis et sans le soutien indéfectible et inconditionnel de mes parents et de mon frère.

Je remercie les rapporteurs de ce manuscrit, Guylène Costentin et Catherine Pinel, qui ont accepté d'évaluer ce travail ainsi que les membres du jury, Claire Courson, Catherine Batiot-Dupeyrat et Françoise Maugé.

Résumé

A l'heure de la transition énergétique, la production d'un grand nombre d'intermédiaires chimiques conventionnellement pétrosourcés doit être repensée dans le contexte d'un épuisement inexorable des ressources fossiles. La principale alternative consiste en l'utilisation de la biomasse, ressource chimiquement complexe qui nécessite de repenser les réactions impliquées.

L'un de ces intermédiaires, l'acide acrylique, peut être produit par déshydratation en phase gaz de l'acide lactique. Cependant, les principaux obstacles à la réalisation de cette réaction sont *(i)* la forte sensibilité de l'acide lactique à l'activation thermique qui entraîne la formation de produits secondaires indésirables (acétaldéhyde, acide propionique) ainsi que des phénomènes de polymérisation et *(ii)* la nécessité d'une fine association de sites acides et basiques et non pas d'un catalyseur purement acide comme c'est souvent le cas pour les réactions de déshydratation.

Nous avons synthétisé, caractérisé et testé des séries de catalyseurs candidats avant de nous concentrer sur les hydroxyapatite, matériau versatile. Les solides ont été optimisés par substitution des espèces OH^- par des ions F^- , ce qui a permis d'améliorer la sélectivité en acide acrylique tout en atténuant la formation d'acétaldéhyde. Nous avons montré l'impact de cette substitution sur la cristallinité, la surface spécifique et le rapport Ca/P, paramètre majeur modulant leurs propriétés acides et basiques. L'adsorption de propyne suivie par FTIR suggère une adsorption concertée de l'acide lactique sur les sites acides et basiques impliqués, ce qui semble expliquer les performances supérieures observées.

Mots clés : Valorisation de la biomasse, catalyse hétérogène, acide lactique, acide acrylique, déshydratation, apatites.

Abstract

In the context of an inexorable depletion of the petrol resources, the synthesis of numerous chemical intermediates from renewable biomass has become into the focus of research. Nevertheless, due to the complexity of biobased molecules, the chemical processes have to be reconsidered, which has given rise to the biorefinery concept.

One of the most interesting intermediates for the chemical industry is acrylic acid, which can be derived from lactic acid by catalytic dehydration in the gas phase. The realization of this reaction is complex due to a strong thermal activation leading to the formation of undesired by-products (acetaldehyde and propanoic acid) as well as polymerization.

We studied this reaction over various catalyst families, before focusing on hydroxyapatites, which were further optimized by replacing the hydroxyl ions with fluoride. This notably enabled increasing the selectivity to acrylic acid while reducing the formation of the undesired acetaldehyde. We evidenced an important impact of this substitution on crystallinity, specific surface area and on the surface Ca/P ratio. This latter is known to be a key parameter to control the acidity and the basicity of the hydroxyapatites. Using FT-IR spectroscopy with propyne as a probe molecule, we could show that lactic acid was concertedly adsorbed on basic and acid sites, which might be at the origin of the observed superior performances

Key words: Biomass valorization, heterogeneous catalysis, lactic acid, acrylic acid, dehydration, apatites.

Table des matières

I.	Introduction.....	8
1.	Introduction générale.....	8
2.	Projet GALAC : production d'acide acrylique à partir du glycérol <i>via</i> l'acide lactique.....	12
i.	Acide lactique : marché et applications	12
ii.	Acide acrylique : marché et applications.....	14
II.	Etat de l'art	18
1.	Production de l'acide lactique.....	18
i.	Production d'acide lactique par voie biochimique.....	18
ii.	Production d'acide lactique par voie chimique.....	23
2.	Production de l'acide acrylique	33
i.	Production d'acide acrylique par voie biochimique.....	33
ii.	Production d'acide acrylique par voie chimique	35
3.	Déshydratation en phase gaz de l'acide lactique en acide acrylique.....	42
i.	Réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique	43
ii.	Déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique en phase gaz sur les zéolithes	45
iii.	Déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique sur des catalyseurs à base de phosphates.....	59
iv.	Remarques sur les conditions expérimentales.....	79
4.	Conclusions.....	81
III.	Travail expérimental.....	94
1.	Dispositifs de test catalytique et méthodologie.....	94
i.	Dispositif de test n°1 et méthodes d'analyse associées.....	95
ii.	Dispositif de test n°2 et méthodes d'analyse associées.....	100
iii.	Protocole standard de test catalytique	102
iv.	Exploitation des résultats de test catalytique	103
2.	Synthèses et préparations de catalyseurs.....	103
i.	Oxydes de métaux	104
ii.	Hydroxyapatites et halogénoapatites	111
3.	Caractérisation des catalyseurs.....	114
i.	Analyse chimique élémentaire	114
ii.	Adsorption/Désorption d'azote.....	114
iii.	Diffraction aux rayons X.....	115
iv.	Spectrométrie de photoélectrons X	115

TABLE DES MATIERES

v. Désorption en température programmée d'ammoniac.....	115
vi. Evaluation des propriétés acido-basiques : conversion du 2-methyl-3-butyn-2-ol	116
vii. Adsorption de propyne suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en transmission	118
IV. Evaluation des performances catalytiques	122
1. Conditions opérationnelles	122
i. Remplissage du réacteur	122
ii. Stabilité de la composition de l'alimentation à l'étape d'évaporation de la solution d'acide lactique	123
iii. Tests à blanc	125
iv. Conclusions	129
2. Etude de la conversion de l'acide lactique en acide acrylique en présence de catalyseurs à base d'oxydes de métaux	129
i. Zéolithe NaY modifiée par KI	129
ii. Oxydes non modifiés	131
iii. Oxydes mixtes.....	134
iv. Oxydes modifiés par imprégnation.....	138
v. Conclusions sur les performances catalytiques des oxydes	143
3. Etude de la conversion de l'acide lactique en acide acrylique en présence d'apatites	144
i. Influence du ratio Ca/P et des paramètres de préparation des hydroxyapatites sur leurs performances catalytiques.....	144
ii. Influence de la substitution du Ca sur les performances catalytiques des hydroxyapatites. .	147
iii. Influence de la substitution des (OH ⁻) par des ions halogénures sur les performances catalytiques des hydroxyapatites.....	148
iv. Tests catalytiques effectués sur la série homogène de fluorapatites et la référence hydroxyapatite correspondante.....	152
v. Chloro-, bromo- et iodoapatites.....	155
4. Conclusions.....	155
V. Caractérisations.....	159
1. Composition chimique élémentaire	159
i. Apatites déficientes substituées	161
ii. Hydroxyapatites stœchiométriques	161
iii. Fluorapatites.....	162
iv. Conclusions.....	167
2. Propriétés texturales	167
3. Caractéristiques cristallographiques	172

TABLE DES MATIERES

4. Propriétés acides et basiques des hydroxo- et fluoro- apatites.....	178
i. Détermination des propriétés acides des apatites de la série S3	178
ii. Détermination des propriétés basiques des apatites de la série S2	181
iii. Etude FTIR des apatites de la série S2	183
VI. Conclusions et perspectives	208

I. Introduction

1. Introduction générale

Face à la raréfaction des ressources fossiles associée aux problématiques environnementales, l'industrie pétrolière ainsi que les nombreux secteurs qui en dépendent (énergie, carburants, pharmaceutique, matériaux plastiques, agroalimentaire, etc.) doivent préparer leur transition et envisager l'utilisation de nouvelles matières premières. Cette raréfaction, déjà prédite par J. M. Hubbert dans les années 40^[3], est due à une exploitation croissante et toujours plus rapide de ressources en quantités limitées ayant mis plusieurs dizaines voire centaines de millions d'années à se former à partir de la biomasse. De nos jours, des efforts de recherche considérables sont consentis afin d'utiliser directement cette biomasse comme matière première dans les différents secteurs concernés, en particulier dans le premier d'entre eux, celui de l'énergie, et, plus précisément, celui des carburants.

En 2010, la consommation mondiale de carburants était composée à plus de 97 % de carburants issus de ressources fossiles (**Figure 1**)^[1]. Cependant, le besoin croissant en carburants est désormais en partie assuré par des carburants alternatifs, comme les biocarburants issus de la biomasse. Il existe 3 générations de biocarburants, issus respectivement pour la 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} génération (G1, G2 et G3) de plantes oléifères ou sucrières (colza, soja, canne à sucre, etc.), de lignocellulose (déchets végétaux) et d'algues. Il existe encore 350 projets de production de G1 (bioéthanol ou biodiesel) de par le monde (essentiellement en Asie) et les G1 sont les seuls biocarburants actuellement en production à capacité industrielle (même si de nettes avancées sont en cours avec des pilotes pour G2 opérationnels, principalement aux Etats-Unis et en Europe^[4]). Le taux d'intégration mondial est en augmentation mais connaît certains ralentissements, voire de légères régressions suite à de mauvaises récoltes ou aux récents débats concernant l'utilisation de surfaces arables pour d'autres besoins que l'alimentaire

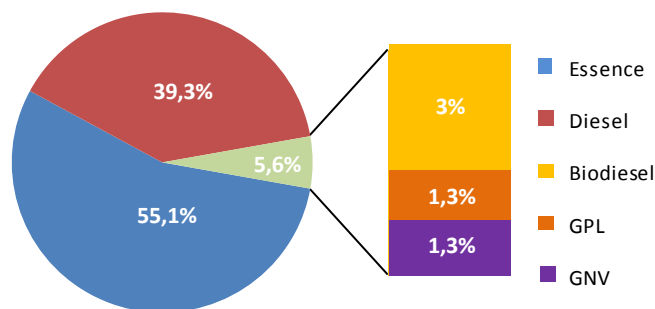


Figure 1. Consommation mondiale d'énergie dans les transports routiers en 2010^[1]

Le biodiesel G1 est obtenu à partir de plantes oléagineuses telles que le colza, le soja, ou encore le tournesol. L'huile contenue dans ces plantes obtenue par pressage est constituée majoritairement d'un mélange de lipides (triglycérides) comprenant divers acides gras (acide palmitique, acide oléique, ...).

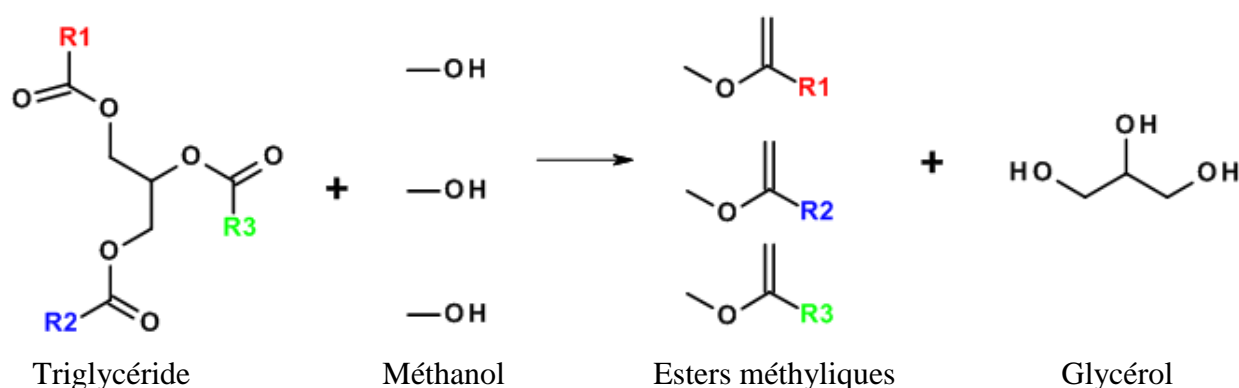


Figure 2. Schéma de la réaction de transestérification des triglycérides

La production d'esters méthyliques à partir de triglycérides et de méthanol (**Figure 2**) est un procédé faisant appel à la catalyse (principalement basique) relativement bien maîtrisé, avec des rendements proches de 100 %. C'est ce mélange d'esters qui constitue le « biodiesel ». Lors de cette réaction, pour 3 molécules d'ester formées, on obtient également une molécule de glycérol. Afin d'être en mesure de proposer un procédé rentable, il est nécessaire d'en valoriser les co-produits comme le glycérol, premier co-produit de la réaction, lequel représente environ 10 % en masse de la totalité des produits. Employé dans l'industrie pharmaceutique, alimentaire, cosmétique (savons), ou, plus récemment, en formulation dans les liquides utilisés pour les cigarettes électroniques, le glycérol de haute pureté possède

également, comme molécule plateforme, une forte valeur ajoutée. En effet, les transformations de ce triol par voie chimique permettent d'accéder à de nombreux dérivés et intermédiaires de l'industrie, et, notamment, à certaines molécules aujourd'hui produites directement ou indirectement à partir de ressources fossiles (**Figure 3**). Le prix du glycérol (brut ou raffiné) dépend essentiellement du marché des matières premières et reste relativement peu élevé bien que volatil.

L'une des nombreuses voies de valorisation du glycérol est l'obtention d'un grand intermédiaire de l'industrie chimique, l'acide acrylique. Comme présenté dans la **Figure 3**, cette réaction se fait en deux étapes, par l'intermédiaire de l'acroléine ou de l'acide lactique ^[2].

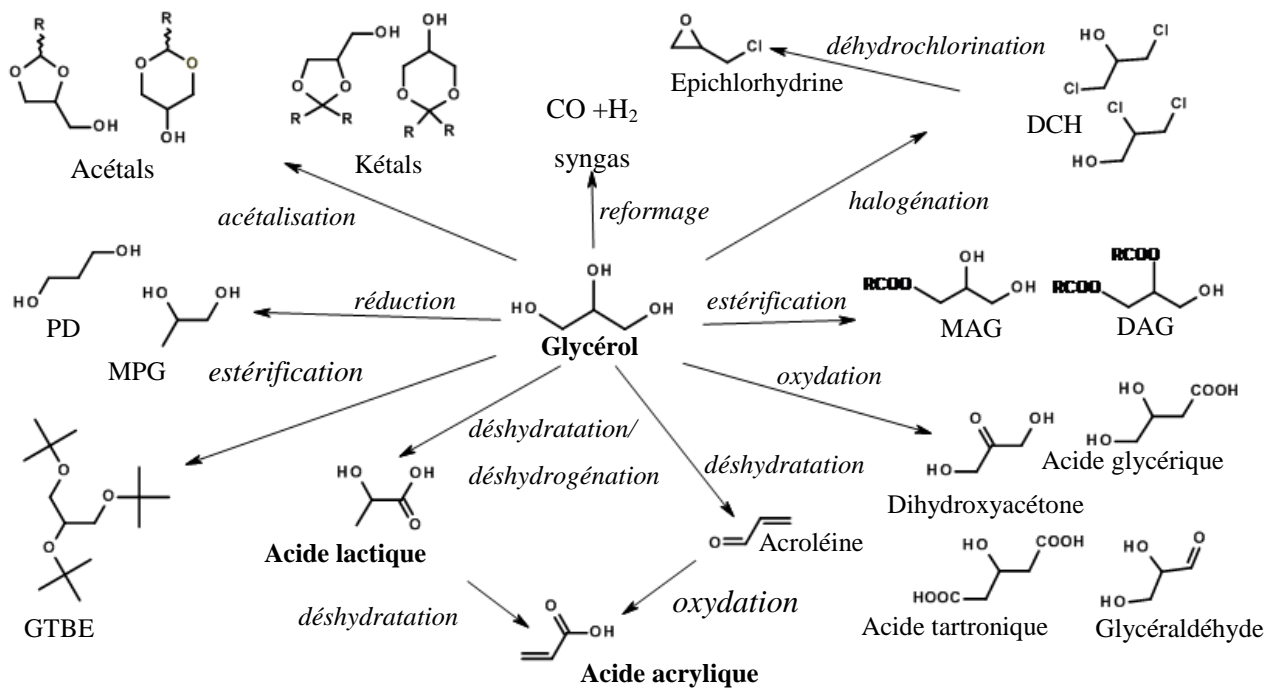


Figure 3. Schéma des principales voies de valorisation du glycérol^[2]

Comme on peut le voir, on peut obtenir en deux étapes l'acide acrylique à partir du glycérol. Il existe deux voies possibles : l'une passe par la formation d'acide lactique par déshydratation ou déshydrogénation qui est ensuite déshydraté en acide acrylique. On peut également passer par une première étape de déshydratation du glycérol en acroléine qui par oxydation donne lieu à la formation de l'acide acrylique.

La déshydratation du glycérol peut se faire en phase liquide ou en phase gaz. En phase liquide, la réaction est souvent réalisée dans des conditions supercritiques ce qui rend difficile son application au sein d'un procédé industriel^[5]. Le meilleur rendement en acroléine obtenu par Suzuki *et Coll.* est de 80% et est en revanche obtenu à pression atmosphérique, par catalyse homogène. Cependant, faisant appel à un procédé complexe, les conditions de ces performances seront difficilement transposables à un procédé industriel^[6].

En phase gaz, la déshydratation du glycérol en acroléine est obtenue en présence de catalyseurs tels que les hétéropolyacides de tungstène supportés, les zéolithes ou les oxydes mixtes mais l'ensemble de ces catalyseurs souffrent de fortes désactivations dues au cokage^[5]. Le meilleur rendement en acroléine de 87% est obtenu avec un catalyseur à base d'hétéropolyacide de tungstène supporté sur silice, par Xu *et Coll.*^[7].

Passer par l'acroléine comme intermédiaire pose donc des problèmes techniques en phase liquide ou bien catalytiques (désactivations) en phase gaz.

Il est également possible de synthétiser l'acide acrylique à partir de l'acide lactique formé par déshydratation ou déshydrogénation du glycérol. Bien que la réaction soit peu étudiée dans la littérature, un rendement d'au moins 90% en acide lactique a été obtenu en conditions hydrothermales à 300°C, en présence d'une base alcaline^[8]. Cependant, de récentes publications ont montré la faisabilité de la réaction en conditions douces (<140°C), en présence de catalyseurs métalliques^[9]. De plus contrairement à l'acroléine, l'acide lactique est non toxique, non volatile et est aujourd'hui majoritairement produit par voie biotechnologique (fermentation) alors que l'acroléine est produite à partir de propène. Enfin, la réaction de déshydratation de l'acide lactique fait l'objet d'une riche littérature, relatant essentiellement l'usage de catalyseurs à bases de phosphates et de zéolithes. Il reste cependant un large champ de recherche à explorer car l'acide lactique est une molécule très réactive, qui lors de la réaction de déshydratation peut aussi facilement former de l'acétaldéhyde par décarboxylation ou décarbonylation. Les chercheurs s'attèlent aujourd'hui à mieux appréhender la réactivité de l'acide lactique et à proposer des catalyseurs adaptés à la réaction de déshydratation en acide acrylique.

La réaction de formation en deux étapes d'acide acrylique à partir de glycérol, présentée dans la **Figure 4**, en deux étapes fait l'objet du projet ANR GALAC (ANR-2010-CD2I-011-01) au sein duquel les travaux présentés dans le présent manuscrit ont été effectués. Ce projet propose une alternative basée sur la biomasse au procédé actuel de production d'acide

acrylique, ce dernier étant basé sur l'utilisation d'un dérivé du pétrole comme molécule de départ, à savoir le propène. La tâche qui nous a été affectée porte sur l'étude expérimentale de la seconde étape, la production d'acide acrylique à partir de la déshydratation de l'acide lactique.

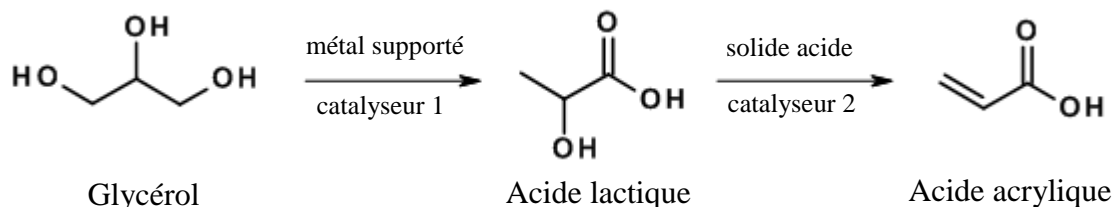


Figure 4. Synth\u00e8se en deux \u00e9tapes de l'acide acrylique \u00e0 partir de glyc\u00e9rol *via* l'acide lactique

2. Projet GALAC : production d'acide acrylique \u00e0 partir du glyc\u00e9rol *via* l'acide lactique

Avec respectivement une production mondiale de 260 kt/an^[10] et 4,7 Mt/an en 2012^[11], l'acide lactique et l'acide acrylique (et leurs d\u00e9riv\u00e9s) sont de tr\u00e8s importants produits et interm\u00e9diaires de l'industrie chimique, l'Europe \u00e9tant le deuxi\u00e8me producteur mondial d'acide lactique et d'acide acrylique. Etant donn\u00e9es les importantes diff\u00e9rences de production actuelles, l'acide acrylique obtenu \u00e0 partir d'acide lactique n'a pas vocation, tout du moins \u00e0 court terme, \u00e0 remplacer l'acide acrylique issu du prop\u00e8ne mais \u00e0 venir compl\u00e9ter une demande croissante, en offrant une alternative reposant sur des ressources renouvelables.

i. Acide lactique : march\u00e9 et applications

L'acide lactique a \u00e9t\u00e9 mis en \u00e9vidence en 1780 par le chimiste su\u00e9dois Carl Wilhelm Scheele^[12]. Ce compos\u00e9 ainsi que ses d\u00e9riv\u00e9s sont utilis\u00e9s dans de nombreux secteurs de l'industrie. Ils sont aujourd'hui principalement produits par fermentation de sucres^[13] \u00e0 l'aide de bact\u00e9ries ana\u00e9robies. L'acide lactique peut \u00eatre produit par r\u00e9action chimique, mais ces proc\u00e9d\u00e9s ne sont pas viables \u00e9conomiquement et l'on obtient un m\u00e9lange rac\u00e9mique de ces \u00e9nantiom\u00e8res, impropre \u00e0 un usage alimentaire. En effet seul l'\u00e9nantiom\u00e8re *L*(+) est m\u00e9tabolisable par le corps humain, l'\u00e9nantiom\u00e8re *D*(-) provoquant des acidoses, c'est-\u00e0-dire un d\u00e9s\u00e9quilibre du pH sanguin qui passe \u00e0 des valeurs inf\u00e9rieures au pH naturel \u00e9valu\u00e9 entre 7,35 \u00e0 7,45)^[14, 15] (**Figure 5**).

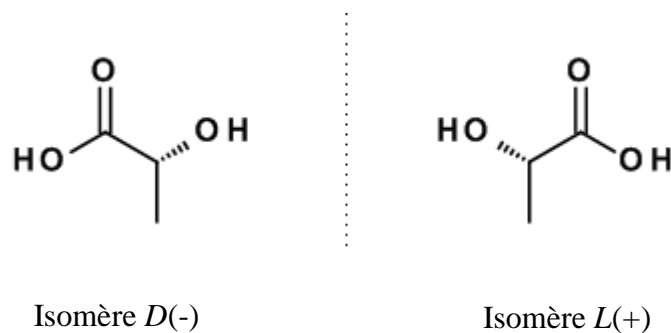


Figure 5. Enantiomères $D(-)$ et $L(+)$ de l'acide lactique^[16]

L'énantiomère $L(+)$ de l'acide lactique est ainsi largement utilisé dans l'industrie alimentaire (entre 70 et 85% de la demande en acide lactique) comme acidifiant, conservateur ou agent antibactérien. Il est, par exemple, utilisé dans le processus de fermentation du fromage ou du yaourt. Bien qu'étant un produit issu du processus de fermentation, il est parfois utilisé de manière additionnelle afin de diminuer le pH et ainsi éviter la croissance de microorganismes indésirables^[15]. Dans les industries pharmaceutique et cosmétique, il intervient dans la composition de pommades topiques et, plus généralement, de soins dermatologiques tirant partie de ses propriétés antibactériennes, ou encore dans la composition de produits d'hygiène buccale. Initialement utilisé pour ses propriétés hygroscopiques, comme agent de terminaison de résines phénoplastes ou impliqué dans l'élaboration d'adhésifs, sa récente implication dans l'élaboration de bio-polymères explique l'intérêt croissant suscité par l'acide lactique et ses dérivés. Cette évolution de la demande se traduit par une prévision de croissance de la production de 9% par an entre 2012 et 2017, pour atteindre quelque 367 kt/an^[10]. Ceci est essentiellement dû à une demande croissante en biopolymères qui devrait tripler entre 2012 et 2015^[17]. Les mélanges de polymères d'acide lactique $D(-)$ et $L(+)$ permettent d'élaborer un polymère biodégradable aux propriétés et applications variées : l'acide polylactique PLA. Etant biocompatible, il possède des applications comme implants, fils de suture chirurgicale, systèmes de relargage contrôlé de médicaments, etc. De plus en plus, ils viennent remplacer des objets du quotidien issus à l'origine de la pétrochimie (PET), comme les gobelets en plastique jetables^[18, 19].

L'acide lactique peut être également valorisé par voie chimique et notamment servir de précurseur au propylène glycol ou à l'acide acrylique (**Figure 6**), un intermédiaire très important de l'industrie chimique.

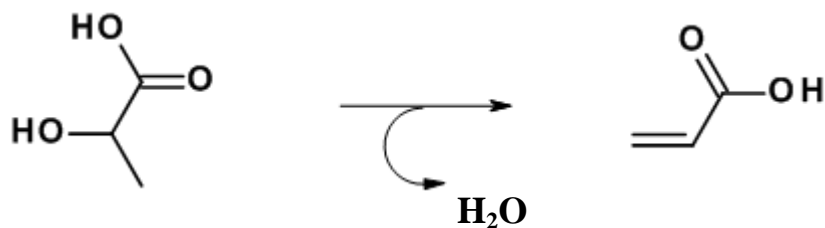


Figure 6. Schéma de la réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique

ii. Acide acrylique : marché et applications

L'acide acrylique, préparé pour la première fois par oxydation de l'acroléine en 1843^[20] est un intermédiaire très important qui intervient dans la synthèse de nombreux polymères, peintures, absorbants, détergents, adhésifs, revêtements, etc. Il existe deux procédés industriels principaux de production d'acide acrylique, basés sur deux intermédiaires issus de la pétrochimie, l'acétylène et le propène^[21, 22]. Cependant, le procédé basé sur l'acétylène fut très vite abandonné au profit de celui basé sur le propène, plus rentable et plus simple à mettre en place^[22].

En revanche, la production de propène est très volatile et augmente continuellement : en 15 ans, le prix à la tonne a triplé ;^[23] en Europe, en 2014, le prix à la tonne du propène de grade chimique a augmenté de près de 60% par rapport au prix du début de l'année 2013^[24]. Ces variations de prix du propène ont un impact direct sur le prix de l'acide acrylique (**Figure 7**)^[25]

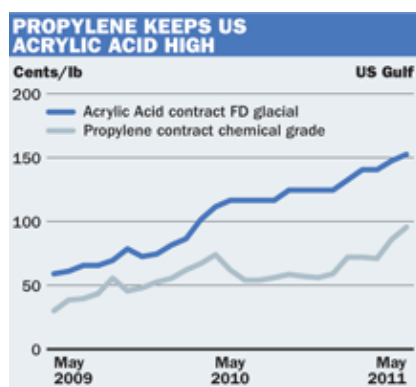


Figure 7. Impact des variations du prix du propène sur le prix de l'acide acrylique en Europe^[25, 26]

INTRODUCTION

Il y a donc un intérêt certain à utiliser des ressources peu coûteuses et renouvelables comme le glycérol dont le prix à la tonne en début d'année 2014 (FOB, US) se négociait autour de 1091 \$ (glycérol de grade technique, c'est-à-dire d'une pureté minimale de 98 %, issu de ressources végétales) alors qu'à la même époque le propène était presque 40 % plus cher, avec une tonne négociée autour de 1521 \$^[27, 28].

C'est dans ce contexte économique que se définit le projet GALAC dont le contexte scientifique sera développé dans le chapitre établissant l'état de l'art de l'étape de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique.

1. IFPEN.
2. Santacesaria, E., Vitiello, R., Tesser, R., Russo, V., Turco, R., Di Serio, M., *Chemical and Technical Aspects of the Synthesis of Chlorohydrins from Glycerol*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **53**(22): p. 8939-8962.
3. Hubbert, M.K., *Nuclear Energy and the Fossil Fuels*, in *Spring Meeting of the Southern District, American Petroleum Institute*. 1956: Plaza Hotel, San Antonio, Texas.
4. Monot, F.P., P. (IFPEN). <http://www.biofuelstp.eu/spm5/pres/monot.pdf>.
5. Katryniok, B., Paul, S., Capron, M., Dumeignil, F., *Towards the Sustainable Production of Acrolein by Glycerol Dehydration*, ChemSusChem, 2009. **2**(8): p. 719-730.
6. Suzuki, N.T., M., K. Corporation, Editor. 2006.
7. Xu, B.-Q., Chai S.-H.; Takahashi, T.; Shima, M.; Sato, S.; Takahashi, R., N.C.C. Ind., Editor. 2007.
8. Kishida, H., Jin, F., Zhou, Z., Moriya, T., Enomoto, H., *Conversion of Glycerin into Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Reaction*. Chemistry Letters, 2005. **34**(11): p. 1560-1561.
9. Dusselier, M., Van Wouwe, P., Dewaele, A., Makshina, E., Sels, B.F., *Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis*, Energy & Environmental Science, 2013. **6**(5): p. 1415-1442.
10. IHS.
11. Marketpublishers.com.
12. Scheele, C.W., Mjolk, O., *Vetenskaps-Academiens nya Handlingar*, Kgl., 1780. **1**: p. 116-124.
13. John, R.P., Anisha, G.S., Nampoothiri, K.M., Pandey, A., *Direct lactic acid fermentation: Focus on simultaneous saccharification and lactic acid production*, Biotechnology Advances, 2009. **27**(2): p. 145-152.
14. Datta, R., Tsai, S.-P., Bonsignore, P., Moon, S.-H., Franck, J.R., *Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives*, FEMS Microbiology Reviews, 1995. **16**(2-3): p. 221-231.
15. Castillo Martinez, F.A., Balciunas, E.M., Salgado, J.M., Dominguez, J.M., Converti, A., de Souza Oliveira, R.P., *Lactic acid properties, applications and production: A review*, Trends in Food Science & Technology, 2013. **30**(1): p. 70-83.
16. Groot, W., van Krielen, J., Sliemers, O., de Vos, S., *Production and Purification of Lactic Acid and Lactide*, in *Poly(Lactic Acid)*, 2010, John Wiley & Sons, Inc. p. 1-18.
17. Beacham, W. *A map updating the global bioplastics picture*. 2012 [cited 2014; Available from: <http://www.icis.com/Articles/2012/03/12/9539967/a-map-updating-the-global-bioplastics-picture.html>.
18. Abdel-Rahman, M.A., Tashiro, Y., Sonomoto, K., *Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria: Overview and limits*, Journal of Biotechnology, 2011. **156**(4): p. 286-301.
19. Naranayan, N., Roychoudhury, P.K., Srivastava, A., *L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization*, Electronic Journal of Biotechnology, 2004. **7**(2).
20. Redtenbacher, J., Ann., 1843. **Ann.**(47).
21. Ohara, T., Sato, T., Shimizu, N., Prescher, G., Schwind, H., Weiberg, O., Marten, K., Greim, H., *Acrylic Acid and Derivatives*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
22. Bauer, W., *Acrylic Acid and Derivatives*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000, John Wiley & Sons, Inc.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

23. Boswell, C. <http://www.icis.com/Articles/2012/04/16/9549968/on-purpose-technologies-ready-to-fill-propylene-gap.html>. 2012;
24. Wedle, N. <http://www.icis.com/Articles/2014/09/25/9823932/EPCA-Olefins-evolution.html>. 2014;
25. Boswell, C. *Acrylate prices drive new manufacturing routes*. 2011
26. Mellor, T. <http://www.icis.com/resources/news/2012/11/29/9619715/price-and-market-trends-europe-acrylates-players-look-for-price-direction-from-december-propylene/>. 2012.
27. Dietrich, J. <http://www.icis.com/globalassets/global/icis/pdfs/sample-reports/chemicals-propylene.pdf>. 2014
28. Landress, L. <http://www.icis.com/globalassets/global/icis/pdfs/sample-reports/chemicals-glycerine.pdf>. 2014

II. Etat de l'art

Depuis le brevet sur la production d'acrylates à partir d'acide lactique et de lactate d'alkyle déposé en 1958 par Holmen^[1], l'étude de la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique fait l'objet d'une grande attention, avec la publication nombreuse et régulière de brevets ou d'articles dans des revues scientifiques. Dans ce chapitre, l'ensemble des procédés de production de l'acide lactique et de l'acide acrylique sera décrit et discuté avant d'aborder la réaction de déshydratation en phase gaz de l'acide lactique en acide acrylique, sous l'angle de la catalyse hétérogène et des principaux groupes de catalyseurs qui y sont associés.

1. Production de l'acide lactique

Depuis sa découverte, l'acide lactique est majoritairement produit par fermentation (sous forme de lactate de calcium), avec des débuts d'exploitation commerciale par la société the Avery Lactate Company, aux Etats-Unis dès 1881^[2, 3]. Bien qu'il existe des voies chimiques de production, celles-ci restent inexploitées car plus coûteuses à l'heure actuelle que les voies biochimiques^[4]. De plus, les voies chimiques ne donnent jusqu'à présent que des mélanges racémiques, ce qui représente un défaut majeur pour la synthèse d'acide polylactique nécessitant une pureté chirale maximale^[5] ou par rapport à son emploi dans l'industrie alimentaire^[6].

i. Production d'acide lactique par voie biochimique

Il existe une très grande variété de voies biochimiques pour la production d'acide lactique mettant en œuvre divers types de biocatalyseurs, de procédés et de substrats et différant de par la pureté optique obtenue, les rendements, le coût nutritionnel, la productivité etc... Dans cette sous-section sont brièvement décrits les principaux biocatalyseurs, substrats et procédés associés.

a. Biocatalyseurs pour la production d'acide lactique

Les différents biocatalyseurs peuvent être classés selon les groupes suivants :

- Mycètes : ces biocatalyseurs du genre *Rhizopus* (et principalement *R. Oryzae*) ont de nombreux avantages par rapport aux bactéries, comme leur mise en forme naturelle sous forme de filaments ou pellets simplifiant les procédés^[7], leur énantiosélectivité pour le (L+)-acide lactique^[8], leurs faibles coûts nutritifs (sources d'azote, de carbone, de phosphore, de soufre et sels inorganiques), leurs propriétés amylolytiques qui permettent d'utiliser directement l'amidon sans passer par l'étape de saccharification^[9]. On peut ainsi produire de l'acide lactique à partir de mélasse^[10], de biomasse lignocellulosique^[11] ou d'amidon brut grâce aux mycètes. En revanche, il existe encore certains obstacles tels que la production de produits secondaires^[12] (éthanol et acide fumarique) ou les limites du transfert de l'oxygène nécessaire aux mycètes^[13].
- Bactéries : les bactéries comme les bactéries lactiques (*Lactobacillales* (bactéries lactiques, LAB)), les souches de *Bacillales* (BS), le colibacille (*Escherichia Coli*, EC) ou encore *Corynebacterium Glutamicum* (CG)^[5], qu'elles soient utilisées en conditions anaérobies ou aérobies, permettent d'obtenir de meilleurs rendements qu'avec les mycètes (jusqu'à 95% de rendement basé sur les sucres fermentés)^[6]. Les LAB homofermentaires sont préférées (aux hétérofermentaires) pour leur excellente sélectivité en acide lactique. Cependant elles requièrent un mélange complexe de nutriments. Bien que très avancés, les procédés basés sur les LAB peuvent être améliorés par la sélection de souches plus résistantes à l'acidité du milieu, comme la souche marine *Halolactibacillus Halophilus* qui peut travailler à pH 9 et haute température, rendant possible la fermentation et la saccharification simultanées (SSF)^[5,6]^[14]. Les résultats obtenus avec les BS montrent qu'il sera possible de travailler à plus haute température^[15], à concentration élevée en acide lactique, avec des coûts nutritionnels moins élevés, de réaliser la SSF (cf. II.1.i.b) de la biomasse lignocellulosique ou encore de travailler en fermentation ouverte^[16]. L'EC présente l'avantage d'être facilement manipulable génétiquement et d'avoir des besoins nutritionnels assez simples mais résiste cependant beaucoup moins aux concentrations élevées d'acide lactique. Les procédés basés sur les LAB et BS restent plus productifs en acide lactique, mais certains procédés basés sur l'EC permettent de produire directement du PLA à partir de glucose^[5]. Enfin, des souches de CG génétiquement

modifiées peuvent générer de grandes quantités d'acide lactique d'une grande pureté optique (*D*-acide lactique, 99%) et faire travailler ces souches en conditions anaérobiques permet de canaliser l'énergie de la cellule sur la synthèse d'acide lactique et non sur sa croissance^[17].

- Levures : les levures comme *Candida*, *Pichia*, etc... sont intéressantes d'un point de vue procédé car elles peuvent se développer dans un milieu minéral, à de très faibles valeurs de pH. Ceci permet de récupérer l'acide lactique très facilement en s'affranchissant de l'usage d'agents neutralisants tels que le carbonate de calcium, principale source de déchets des procédés de fermentation pour la synthèse d'acide lactique.
- Microalgues ou cyanobactéries : peu de résultats ont été reportés sur les microalgues pour la production d'acide lactique. Cependant, Hirayama *et Coll.* ont obtenu à l'aide de *Nannochlorum* sp. 26A4 du *D*-acide lactique d'une pureté optique de 99,8% dans des conditions anaérobiques et en absence de lumière^[5].

b. Matières premières pour la production d'acide lactique par voie biochimique

Bien évidemment, une part non négligeable du coût du procédé ainsi que son efficacité (rendement, pureté optique, productivité) sont directement liés à la matière première employée et aux éventuels traitements préliminaires nécessaires. La matière première sélectionnée dépend essentiellement du biocatalyseur appliqué, et la recherche s'efforce donc de développer des biocatalyseurs capables de produire de l'acide lactique à partir de matières premières renouvelables issues, par exemple, des déchets de l'industrie agricole ou alimentaire, de biomasse non alimentaire non valorisée, de déchets végétaux, de protéines, de glycérol, de yaourt, de biomasse lignocellulosique (*par ex* : les déchets de papier^[15]) ou algale, au lieu des premières matières actuellement utilisées plus raffinées mais aussi conséquemment plus coûteuses (glucose, sucrose et amidon)^[5]. Nous proposons ici un bref aperçu des avancées réalisées à l'aide de ces nouvelles ressources :

- Biomasse lignocellulosique, matières riches en amidon et déchets agro-alimentaires : auparavant, l'utilisation de matière riche en amidon nécessitait une première étape de gélification, liquéfaction et de saccharification enzymatique (transformation de l'amidon en glucose), suivie de la transformation des sucres en acide lactique. Les coûts de ce procédé en deux étapes peuvent être abaissés à l'aide de LAB capables de

combiner ces deux étapes (décomposition de l'amidon et conversion en acide lactique)^[18, 19]. C'est ce qui est décrit comme la SFFSSF en section II. a.. Certaines bactéries comme *Lactobacillus Amylophilus* GV6 en présence d'amidon donnent des résultats encourageants mais encore insuffisants pour passer à la commercialisation^[5]. Les ressources actuellement étudiées sont l'amidon de maïs, de manioc, d'orge et de pomme de terre, les plants et épis de maïs, les panais, les coques des graines de coton, la farine de seigle, la mélasse de betteraves et de sorgho, les résidus de jus de canne à sucre filtré, la cellulose, et toutes sortes de déchets végétaux (pelures de banane, de mangue, etc...)^[19].

- Produits laitiers : l'industrie laitière génère, en grandes quantités, du lactosérum. Le lactosérum représente une matière première avec un fort potentiel car il contient à la fois les éléments nécessaires à la production d'acide lactique (lactose) ainsi que des vitamines et des minéraux pouvant servir à la croissance des biocatalyseurs en présence, comme *Lactobacillus Helveticus* R211. De même, les déchets issus de la production de yaourts habituellement sucrés permettraient une meilleure production d'acide lactique grâce au glucose ou sucrose additionnels^[5].
- Glycérol : le glycérol, produit secondaire de la filière du biodiesel, peut être utilisé comme matière première pour la production d'acide lactique, en présence d'une souche EC modifiée (les souches sauvages produisant de l'éthanol en majorité) 'EC AC-521'. Le D-acide lactique obtenu a une pureté optique de 99,9%^[20] et une analyse pour un procédé rentable basé sur cette souche et du glycérol brut (glycérol brut à 85%, purifié en première étape du procédé) fut même proposé^[21], avec un rapport prix de vente/coût de production estimé à 1,53.
- Microalgues : les microalgues sont utilisées ici comme biomasse car elles représentent une ressource très peu coûteuse et facile à obtenir en très peu de temps^[5]. Par exemple, *Hydrodicton Reticulum* contient 47,5% de sucres réducteurs (35% de glucose). A partir de *H. Reticulum* séchée à l'air, et de *Lactobacillus Coryniformis* subsp. *Torquens*, Nguyen *et Coll.* obtiennent ainsi du D-acide lactique d'une pureté optique allant jusqu'à 99,5%^[22].

c. Procédés pour la production d'acide lactique par voie biochimique

Bien que maîtrisés, les procédés actuels de fermentation principalement basés sur les biocatalyseurs de type LAB et les sucres purs et raffinés (glucose, sucrose) comme substrats comportent des étapes pouvant être largement améliorées. Ces procédés diffèrent selon le substrat et le biocatalyseur employé, mais dans la grande majorité des cas il est nécessaire d'effectuer la séparation entre le biocatalyseur et le produit final, de contrôler la valeur du pH à l'aide d'ajouts maîtrisés d'agents neutralisants [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2$, CaCO_3] et de limiter les concentrations élevées d'acide lactique qui inhibent la production d'acide lactique. L'acide lactique est d'ailleurs souvent récupéré sous forme de lactate et non d'acide à l'aide de ces agents. Il n'y a donc pas de production directe d'acide lactique.

Les procédés usuels de production d'acide lactique par voie biochimique sont la fermentation en batch fermé, en semi-continu (ajout continu ou discontinu de substrat), la fermentation répétée (en batch fermé ou semi-continu) ou la fermentation continue (ajout continu de milieu stérile associé à un soutirage du milieu réactionnel à débit égal). Chacun de ces procédés comportent de nombreux avantages et inconvénients^[5] :

- Fermentation en batch fermé : ce procédé permet d'éviter toute contamination biologiques (souches bactériennes indésirables) mais reste limité à cause de l'inhibition due au substrat ou au produit formé. Il a été prouvé que le rendement en acide lactique était plus élevé lors de l'emploi de concentrations initiales en sucre assez élevées^[23].
- Fermentation en semi-continu : à la différence du précédent procédé, le substrat, qui devient inhibiteur de la réaction à de trop hautes valeurs de concentration, est introduit au cours de la fermentation (en continu, en intermittence ou graduellement). Ce procédé est particulièrement adapté aux biocatalyseurs sensibles à la concentration du substrat. En revanche, il ne permet pas d'éviter l'inhibition causée par la trop grande concentration en acide lactique. L'équipe de Bai *et Coll.* améliore ainsi la productivité en acide lactique de presque 60% en passant du réacteur batch fermé à la fermentation en semi-continu avec une alimentation continue en glucose^[5, 24]. La fermentation en semi-continu est ainsi le procédé le plus courant pour la production industrielle d'acide lactique.
- Fermentation répétée : ce procédé consiste principalement à recycler des biocatalyseurs (centrifugation, filtration, précipitation de mycètes). Cette technique permet de diminuer

le temps de fermentation et d'augmenter le rendement et la productivité en acide lactique. La diminution du temps de fermentation est un critère relativement important pour rendre les procédés de fermentation plus productifs. Aussi, ce procédé est sujet à développements supplémentaires^[5].

- Fermentation continue : ce procédé permet d'éviter les problèmes inhérents aux concentrations trop élevées en acide lactique et en substrat. Il est encore possible de l'améliorer, notamment du fait que certaines ressources et cellules ne sont pas utilisées pendant le procédé^[5].

d. Conclusions

Bien que connue depuis plus d'un siècle, la production d'acide lactique par voie biochimique couvre un large champ de recherche et d'innovation, avec des avancées certaines depuis la découverte de la génétique et le développement de la bio-ingénierie. En exploitant ou modifiant diverses souches bactériennes ou fongiques, des levures ou des micro algues, les chercheurs s'emploient à exploiter une biomasse moins coûteuse que les sucres afin de mettre au point un procédé basé sur une biomasse non alimentaire aussi rentable que les procédés actuels. Ces procédés nécessitent encore la plupart du temps un contrôle fin du pH et produisent une tonne de déchets (gypse) pour une tonne d'acide lactique, déchets générés lors de l'étape de récupération de l'acide lactique à partir du lactate.

ii. Production d'acide lactique par voie chimique

La production d'acide lactique par voie chimique représente moins de 10% de la production mondiale. Le procédé commercial encore utilisé (principalement par Musashino) n'est d'ailleurs pas basé sur une ressource renouvelable mais sur l'acétaldéhyde (produit à partir d'éthylène, issu de la pétrochimie) selon le mécanisme suivant^[6] (**Figure 1**) :

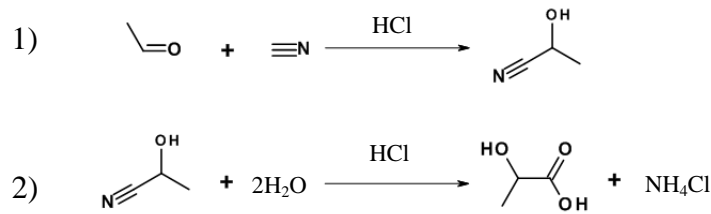


Figure 1. Production d'acide lactique à partir d'acétaldéhyde *via* le lactonitrile

Le principal obstacle à l'utilisation de la voie chimique est sa non-stéréospécificité, au-delà même des différences de coûts entre les deux voies. Cependant, différentes ressources, renouvelables ou non, ont été étudiées pour la production d'acide lactique. La **Figure 2** présente les différents types de ressources ainsi envisagées, notamment le glycérol, pour la production d'acide lactique par voie chimique^[25] :

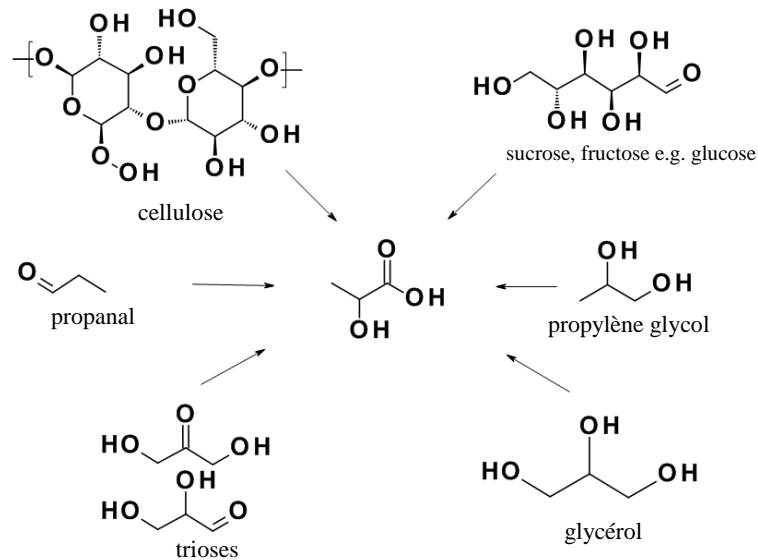


Figure 2. Différentes ressources envisagées pour la production d'acide lactique par voie chimique

Les différentes ressources présentées peuvent être converties en acide lactique (et ses dérivés) dans diverses conditions (catalyse hétérogène ou homogène, milieu aqueux, milieu alcoolique...) et en présence de différents catalyseurs. Ces derniers sont présentés dans la suite, organisée par type de matière première.

a. Production d'acide lactique à partir de cellulose

La cellulose, polymère de glucose, est difficilement convertie directement en acide lactique et nécessite usuellement un prétraitement visant à la décomposer en hexoses tels que le glucose ou le fructose, lui-même converti en dihydroxyacétone (DHA) ou glycéraldéhyde

(GLH), ces deux derniers composés étant des tautomères. A partir de DHA ou GLH, on peut alors former en milieu alcoolique des lactates d'alkyles.

Cependant, de récentes publications proposent d'utiliser la cellulose directement pour la production d'acide lactique :

- En catalyse homogène en conditions douces : dos Santos *et Coll.* obtiennent après 8 h un rendement de 11% (base carbone) en acide lactique à partir de cellulose microcristalline, en présence de dilaurate de dibutylétain. Ce procédé ne comprend pas de prétraitement, mais la conversion (24%) de la cellulose demeure faible^[26].
- En catalyse hétérogène, un rendement en acide lactique de 28% mol (47% de conversion) fut obtenu par Chambon *et Coll.* dans l'eau à 190°C en présence d'alumine dispersée sur oxyde de tungstène^[27]. Ces derniers rapportent dans un brevet des résultats similaires avec de l'oxyde d'étain dispersé sur alumine (rendement de 23% mol, pour une conversion de 44%)^[28].
- En conditions hydrothermales, en présence d'espèces alcalines : Zhang *et Coll.* ont optimisé la réaction avec un rendement de 42% (carbone) en acide lactique, à partir de poudre commerciale de papier filtre, en présence de poudres commerciales de nickel et de zinc dans une solution à 2,5 mol/L de NaOH à 300°C^[29]. L'équipe de Sánchez *et Coll.* a pu atteindre un rendement en acide lactique de 45% à partir de la cellulose et de l'hémicellulose contenues dans des épis de maïs^[30]. Bien que plus rapides, les procédés en conditions hydrothermales donnent des sélectivités et des productivités en acide lactique faibles, et l'on doit récupérer l'acide lactique à partir des sels à l'aide d'acides forts comme l'acide sulfurique, générant ainsi autant de déchets qu'en voie biochimique^[25].

La conversion directe de la cellulose en acide lactique est complexe car, souvent, lors de la décomposition de di- ou monosaccharides, les espèces formées continuent de réagir et de nombreuses réactions compétitrices interviennent. Il est donc plus simple de passer par des disaccharides (sucrose) ou des hexoses (glucose, fructose), voire des trioses (DHA, GLH).

b. Production d'acide lactique à partir d'hexoses

La production d'acide lactique à partir d'hexoses se fait en général après obtention par rétro-aldolisation du fructose en DHA et GLH. De même, par isomérisation, on passera du

glucose au fructose pour obtenir à nouveau des trioses. Nous discuterons dans cette partie uniquement des procédés de conversion directe d'hexoses en acide lactique.

- En catalyse homogène en conditions douces : dans l'eau en présence de sulfate ou de chlorure d'aluminium, Rasrendra *et Coll.* obtiennent un rendement en acide lactique de 30 et 35% (carbone) à partir de *D*-glucose à 140°C^[31].
- En catalyse hétérogène : l'équipe de Wang *et Coll.* à seulement 100°C sous atmosphère inerte avec l'aide d'un polymère d'imidazole et d'épichlorhydrine mais également en présence de NaOH obtiennent un rendement en acide lactique de 63% (avec une conversion de 99%)^[32] à partir de glucose. L'équipe d'Epane *et Coll.* ont obtenu un meilleur rendement à l'aide de KOH et d'alumine, en l'absence de solvant mais assisté par micro-ondes à 180°C. Ils obtiennent ainsi un rendement de 75% en acide lactique avec une conversion du glucose de 99%^[33]. Là encore, il s'agit bien sûr du sel et non de l'acide qui est récupéré. D'autres équipes rapportent des résultats obtenus en absence d'espèces alcalines. Zeng *et Coll.* obtiennent 34% de rendement molaire (avec une conversion de près de 93%) dans de l'eau en présence d'oxyde mixte Al-Zr à partir de glucose à 180°C mais sous une pression de 1,7 MPa^[34].
- En conditions hydrothermales : en l'absence d'espèces alcalines, à 300°C et à une pression de 25 MPa, Biker *et Coll.* obtiennent, en présence de sulfate de zinc, un rendement de 48% en acide lactique à partir du fructose. Cependant, on notera que de meilleurs rendements sont obtenus en utilisant directement des trioses comme le DHA, allant jusqu'à 86% de rendement^[35].

On constate que là encore les rendements restent bien faibles, et les meilleurs résultats sont obtenus dans des conditions hydrothermales, ou en présence d'espèces d'alcalines, ce qui pose le problème de la conversion en acide du sel obtenu. Comme il s'agit ici de réaction en cascades (rétro-aldolisation des hexoses en trioses, eux-mêmes déshydratés en pyruvaldéhyde (PAL), lequel formera alors par réaction de Cannizzaro l'acide lactique), il sera plus facile d'utiliser les trioses, même si ce sera moins intéressant économiquement^[25].

c. Production d'acide lactique à partir de trioses par voie chimique

Les chimistes se sont inspirés du vivant pour réaliser la production d'acide lactique par voie chimique, en partant du pyruvaldéhyde qui est éliminé sous forme de *D*-acide lactique

(D-LA) lors du processus métabolique par l'ensemble d'enzymes du système glyoxalase. Par imitation de ces enzymes, Eriksen *et Coll.* ont préparé des complexes de chrome et de rhodium, avec lesquels ils réussissent à former de l'acide lactique à partir du pyruvaldéhyde puis à partir de GLH et de DHA^[25, 36]. Par la suite, de nombreuses équipes ont développé différents procédés de catalyse hétérogène ou homogène, dans diverses conditions (chimie douce, hydrothermales, etc...).

- En catalyse homogène : en 2005, Hayashi *et Coll.* obtiennent un rendement proche de 90% en lactate de méthyle à l'aide de chlorure d'étain dans du méthanol, à 90°C en 3 h. Si les catalyseurs à base d'étain fonctionnent bien dans l'alcool, ils sont médiocres en milieu aqueux car les sels d'étains sont relativement peu solubles et l'on observe un précipité brun (probablement un hydroxyde d'étain^[25]). En revanche, les chlorures d'aluminium et de chrome donnent respectivement des rendements en acide lactique de 89 et 92% à 140°C, en seulement 1h30^[37]. Dusselier *et Coll.* proposent alors un mécanisme général (**Figure 3**) pour la formation d'alkyles de lactate en milieu alcoolique ou d'acide lactique en milieu aqueux à partir de trioses (GLH et DHA)^[25] :

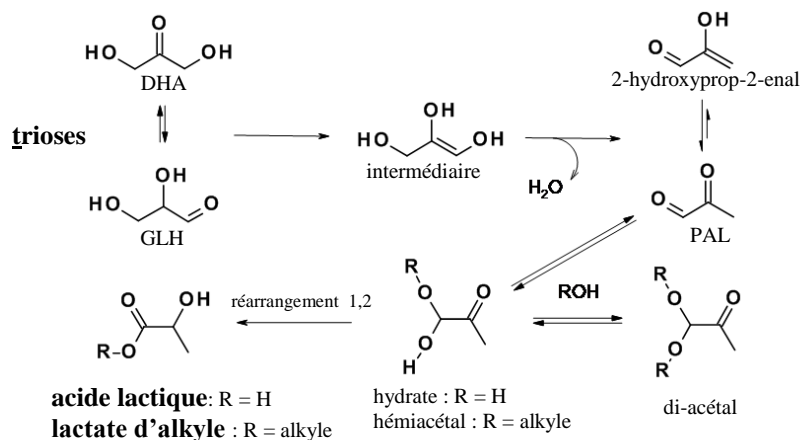


Figure 3. Mécanismes de conversion des trioses en acide lactique ou lactate d'alkyle proposé par Dusselier *et Coll.*^[25]

- En catalyse hétérogène : de nombreux catalyseurs ont été développés récemment mais essentiellement pour la production d'esters lactiques et non d'acide lactique car la réaction est plus aisée dans de l'alcool que dans l'eau. Ainsi, à l'aide de zéolithe béta imprégnée d'étain, Taarning *et Coll.* obtiennent dans l'eau et le méthanol à 80°C des rendements de 90 % et 99%, respectivement. En revanche, si la zéolithe est totalement stable dans le méthanol, l'apparition inévitable de sites de Brønsted dans l'eau fait

chuter le rendement en acide lactique à 21% dès la seconde itération de la réaction, or ce sont les sites de Lewis qui ont été identifiés comme sélectifs pour la synthèse de l'acide lactique^[38]. D'autres catalyseurs également à base d'étain [Sn-MCM-41^[39], Sn-CSM^[40] (silice mésoporeuse imprégnée de carbone)] donnent des rendements proches ou égaux à 100% en lactates d'alkyle, mais ces derniers chutent à des valeurs proches de 75% dans l'eau. Les résultats obtenus en catalyse hétérogène restent donc inférieurs à ceux obtenus en catalyse homogène avec les sels d'aluminium^[37].

Bien sûr, il est plus facile d'utiliser le PAL directement. En effet, on peut obtenir le lactate désiré, en phase aqueuse en présence d'une base dans des conditions de chimie douce. Ainsi, Jin *et Coll.* qui étudient la conversion de biopolyols en phase aqueuse à l'aide de catalyseurs à base de métal supportés obtiennent 100% de rendement en lactate de sodium à partir de PAL (1,1 mol.L⁻¹) en présence de NaOH (2,4 mol.L⁻¹) dans l'eau à seulement 65°C et en 30 min^[41].

d. Production d'acide lactique à partir de glycérol par voie chimique

Comme relaté dans la première partie, le projet GALAC a pour ambition de produire l'acide lactique par voie chimique à partir de glycérol. Nous aborderons dans cette section les récents travaux réalisés dans ce but.

On peut produire l'acide lactique à partir du glycérol (GLY) après une première étape d'oxydation suivie d'une étape de déshydratation ou d'hydratation. L'étape d'oxydation peut être réalisée par déshydrogénation en milieu réducteur ou inerte en présence d'une base, ou sous atmosphère inerte en conditions alcalines. Le schéma suivant représente les différents mécanismes et conditions pour la synthèse d'acide lactique (sous forme de lactate) à partir de glycérol :

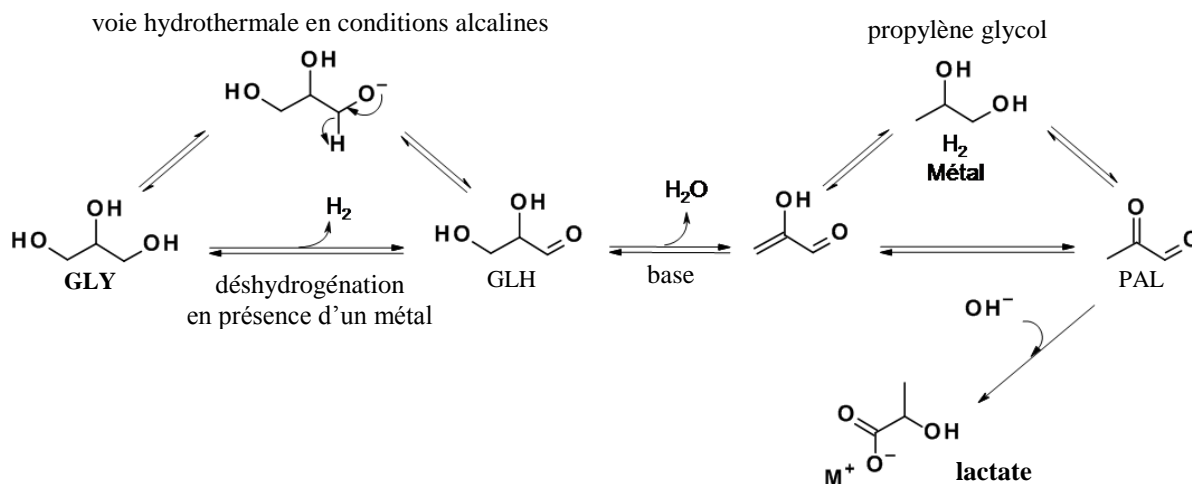


Figure 4. Schéma des mécanismes de production d'acide lactique à partir de glycérol par voie hydrothermale en conditions alcalines ou en conditions réductrices

- En milieu réducteur ou inerte : suite aux travaux de Montassier *et Coll.* sur l'hydrogénolyse du glycérol en phase aqueuse en présence d'un catalyseur métallique et sous pression d'hydrogène ^[42, 43], l'équipe de Maris *et Coll.* a étudié la formation d'acide lactique en présence d'un catalyseur à base de métal (Pt, Ru) sur charbon actif en présence d'une base (NaOH, CaO). Ils obtiennent ainsi un rendement de 58% avec le catalyseur Pt/C et 0,8 mol.L⁻¹ de CaO à 200°C sous une pression en hydrogène de 4 MPa. En absence de base, les auteurs n'observent pas d'acide lactique (seuls le propylène glycol et l'éthylène glycol sont formés)^[44]. Auneau *et Coll.* montrent le rôle de l'atmosphère sur leur catalyseur à base d'iridium sur CaCO₃^[45] avec lequel ils obtiennent 75% de rendement en acide lactique sous pression d'hélium (3 MPa) à 180°C et en présence de NaOH (1,0 mol.L⁻¹)^[46]. Sous pression d'hydrogène, c'est la formation du 1,2-propanediol qui est favorisée. Roy *et Coll.* obtiennent un rendement similaire avec de l'oxyde de cuivre supporté sur alumine, sous pression d'azote de 1,4 MPa avec un rapport NaOH/glycérol de 1,1 à 240°C^[47].
- En conditions hydrothermales alcalines : la réaction est possible à de plus hautes températures en absence de métal. Ainsi, Kishida *et Coll.* rapportent un rendement de 90% molaire en acide lactique à 300°C, en présence de soude^[48]. Ils ont étudié d'autres alcalins et alcalino-terreux et identifié KOH comme le meilleur catalyseur pour un rendement similaire^[49]. Bien que les rendements soient élevés, une autre équipe a cherché à améliorer ces procédés à faible productivité due aux faibles concentrations de

glycérol. Ils ont obtenu un rendement relativement proche (85%) à des concentrations près de 8 fois plus élevées^[50].

- En milieu oxydant : il est possible d'obtenir l'acide lactique à partir du glycérol par oxydation du glycérol. Le schéma suivant (**Figure 5**) présente les mécanismes de cette réaction, proposé par Shen *et Coll.*^[51] et adapté par Dusselier *et Coll.*^[25]. Ils obtiennent un rendement de 86% mais seulement après 176 h de réaction. De plus, là encore il s'agit de lactate et non de l'acide qui est obtenu :

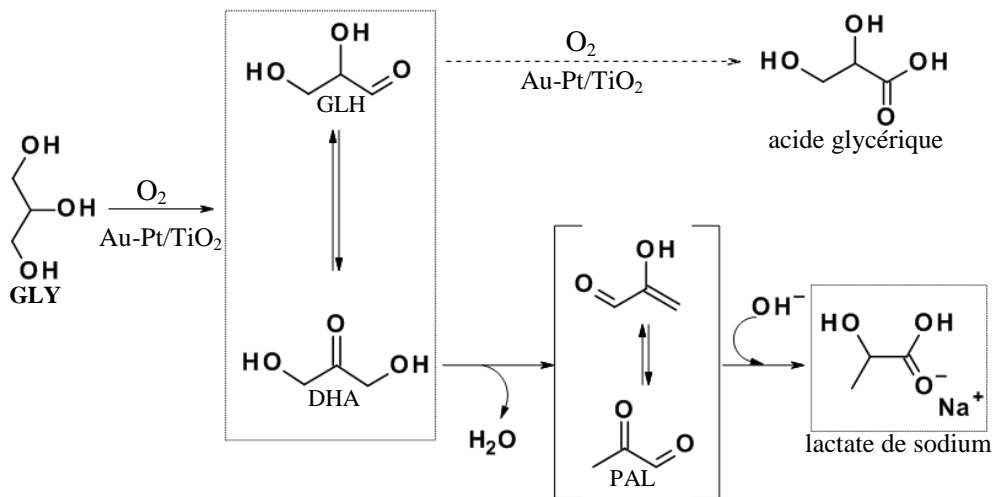


Figure 5. Mécanisme d'oxydation du glycérol en acide lactique en présence de Au-Pt/TiO₂^[25]

Les procédés basés sur le glycérol souffrent là encore du fait que ce soit l'ester et non l'acide qui est produit et de leurs productivités qui restent globalement faibles.

e. Production d'acide lactique à partir d'autres substrats par voie chimique

Il existe d'autres substrats à partir desquels il est possible d'obtenir de l'acide lactique. Plusieurs équipes ont étudié la conversion de polyols (sorbitol^[52], xylitol^[53], mannitol^[53]). Les rendements obtenus restent faibles (40% maximum^[52]). Le propylène glycol a également été l'objet de quelques publications^[54, 55], notamment par Dimitratos *et Coll.* qui obtiennent 90% de rendement en lactate, grâce à un catalyseur à base d'or et de palladium supporté sur dioxyde de titane, en présence de NaOH et sous une pression d'oxygène de 1 MPa^[55]. Ils ont également étudié la réactivité de l'hydroxyacétone et du PAL à partir desquels ils obtiennent respectivement 84 et 100% de rendement, dans des conditions relativement similaires à celles

de Jin *et Coll.*^[41]. Enfin, Dakka *et Coll.* obtiennent 80% de rendement en lactate à partir de propanal (PPL), selon un procédé en 5 étapes représenté dans le schéma de la **Figure 6** ci-après^[56].

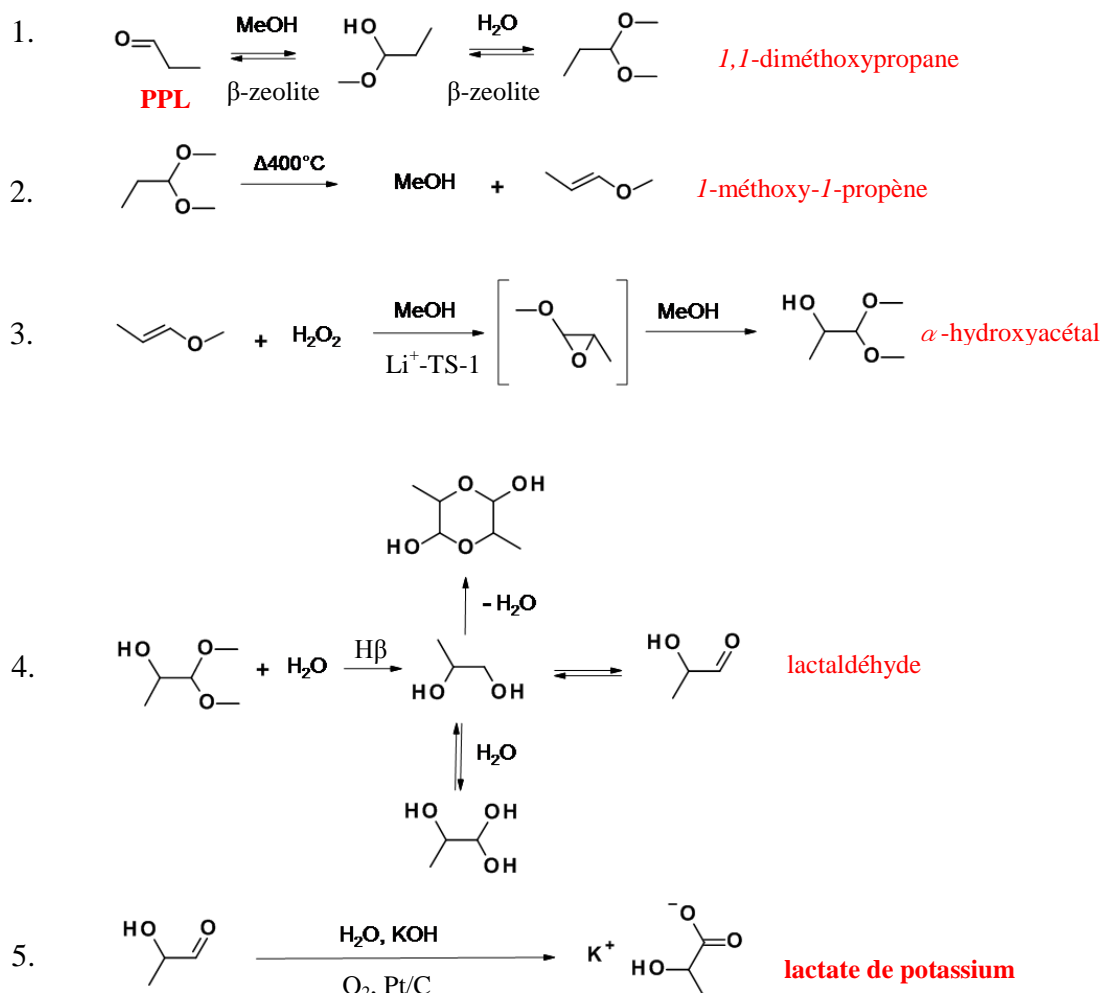


Figure 6. Etapes proposées pour le mécanisme de synthèse de lactate à partir de propanal^[56]

f. Conclusions

La production d'acide lactique par voie chimique est réalisable à partir de nombreuses matières premières issues de la biomasse telles que la cellulose, les hexoses et trioses, les polyols et les aldéhydes (propanal, pyruvaldéhyde). A l'instar des procédés biochimiques, les procédés développés en voie chimique ne permettent souvent pas de synthétiser directement l'acide lactique mais un sel ou un ester, ce qui pose des problèmes pour la récupération de la forme acide. De plus, ces procédés ne permettent pas d'obtenir une pureté optique, mais

seulement des mélanges racémiques impropres à certaines applications, comme la polymérisation. Toutefois, des efforts sont effectués pour tendre vers une certaine pureté optique étant donné que l'augmentation de la demande en acide lactique est essentiellement due à l'intérêt croissant porté au PLA. La production de *D*-LA par fermentation est bien moins développée que celle de *L*-LA. Or, il y a un intérêt croissant à incorporer des quantités précises du *D*-LA par stéréocomplexation aux polymères de *L*-PLA, permettant d'améliorer grandement les propriétés thermiques et mécaniques des polymères obtenus au final. Il est très difficile de développer un procédé permettant d'obtenir directement un mélange aux proportions énantiomériques exactes pour une polymérisation directe, aussi il est primordial de développer deux voies de production distinctes de *D*-LA et *L*-LA. Il y aura donc un intérêt croissant pour une productivité en *D*-LA plus importante, afin de développer des polymères plus complexes aux propriétés modulables^[25].

Ainsi, Kadik *et Coll.* obtiennent un excès énantiomérique de 33% à l'aide d'une membrane liquide supportée^[57] et arrivent même à une pureté quasi totale en *D*-LA à l'aide d'une membrane à fibre creuse, avec cependant de très faibles débits^[58]. Boonpan *et Coll.* réussissent à obtenir un excès énantiomérique de 63% à plus haut débit à l'aide d'une membrane en PTFE imprégnée d'AliquatTM336 et d'un sélecteur chiral, la β -cyclodextrine qui ne s'associe qu'au *D*-acide lactique^[59]. D'autres solutions sont envisageables, comme l'utilisation d'enzymes pour réaliser des réactions énantiosélectives. Déjà, en 1991 Parida *et Coll.* réalisaient l'estérification sélective du *L*-LA, dans du toluène à l'aide de butanol et de la lipase *Candida Cylindracea*. La pureté optique mesurée est quasi-totale^[60]. Tout récemment, Van Wouwe *et Coll.* ont utilisé une lipase pour l'hydrolyse énantiosélective d'un mélange racémique de lactates *D* et *L* de méthyle. Ils rapportent un excès énantiomérique de 93% et posent les bases pour la production de *D* et *L*-PLA *via* un procédé chimique associé à un procédé biochimique, pour une productivité 3 fois plus élevée que celle des procédés biochimiques les plus productifs^[61].

La voie chimique est encore en développement mais possède un potentiel certain pour obtenir une productivité élevée en *D*-LA plus efficacement que par fermentation. L'utilisation de sucres en catalyse hétérogène permet d'obtenir des esters, ce qui évite les problèmes de déchets générés lors des procédés de fermentation. De plus, les procédés en catalyse hétérogène ne nécessitent pas les très nombreuses étapes de purification associées à la fermentation. Enfin, les catalyseurs développés ne se désactivent pas en présence d'esters et les milieux réactionnels alcooliques sont totalement recyclables. Le véritable levier pour la

voie chimique sera donc la capacité d'agir sur la chiralité de l'acide lactique ou de ses dérivés pour concurrencer efficacement les voies biochimiques.

En revanche, pour la valorisation de l'acide lactique par sa transformation en molécules d'intérêt telles que l'acide acrylique, l'acide pyruvique, le propylène glycol, le 2,3-pentanedione ou le dilactide, la chiralité n'a pas d'importance et c'est dans cette optique de valorisation que ces présents travaux explorent la synthèse d'acide acrylique à partir d'acide lactique par voie catalytique hétérogène.

2. Production de l'acide acrylique

Molécule de grand intérêt de par ses très nombreuses applications, les quelques 6 millions de tonnes d'acide acrylique produites par an^[62] sont aujourd'hui presque exclusivement issues des pétro-ressources. Afin de mettre en face de la forte demande des alternatives basées sur des ressources renouvelables et/ou des procédés biotechnologiques, la recherche a connu quelques avancées significatives donnant même lieu à des concrétisations au plan industriel, comme la récente annonce de Cargill, BASF et Novozymes qui se sont associés pour la production d'« acide acrylique basé sur la biomasse »^[63]. Le procédé associe la production d'acide 3-hydroxypionique (3-HPA, isomère de l'acide lactique) par fermentation de glycérol^[64] et la déshydratation de 3-HPA en acide acrylique, grâce à un catalyseur acide^[65]. Par ailleurs, l'acide lactique a été identifié comme une source d'acide acrylique, à la fois en voies chimique et biochimique^[25].

i. Production d'acide acrylique par voie biochimique

Un effort considérable est réalisé dans le domaine de la bio-ingénierie afin d'utiliser les micro-organismes pour obtenir un procédé industriellement viable (*cf.* l'alliance citée ci-dessus) mais également l'association OPX-Biotechnologies & Dow Chemical qui proposent également un « bioacrylic acid » produit à partir de sucres (dextrose ou sucrose) *via* le 3-HPA. Les modèles de production sont donc identiques entre les deux groupes producteurs^[66, 67]. Il est cependant possible d'obtenir l'acide acrylique ou un acrylate par voie biochimique.

L'acide acrylique sous sa forme acrylate est un intermédiaire^[68] (sous forme d'ester de la coenzyme A) dans le système métabolique de bactéries comme *Clostridium Propionicum*, capable de réduire le lactate en propionate^[69]. Etabli par Dalal *et Coll.*, le schéma enzymatique est représenté ci-dessous dans la **Figure 7** :

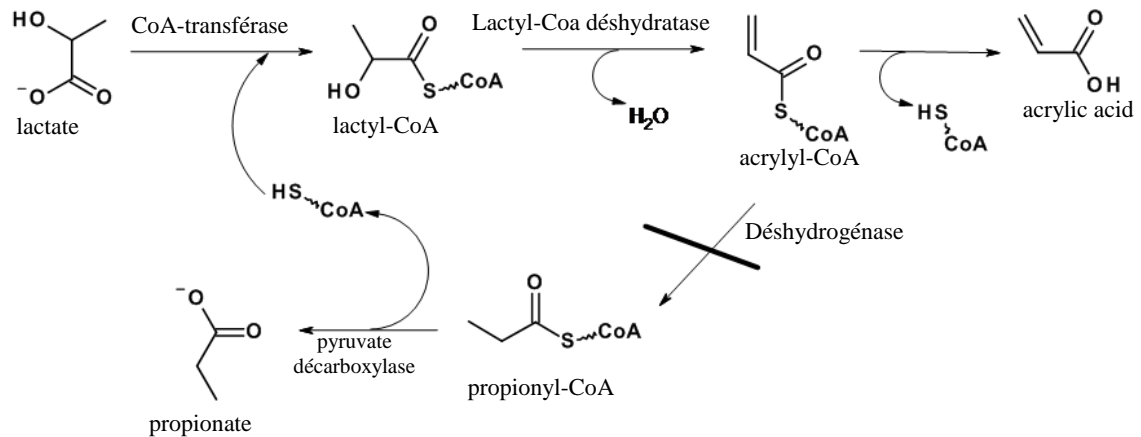


Figure 7. Schéma simplifié de la voie métabolique de réduction directe chez *C. Propionicum*^[70]

En modifiant les gènes impliqués dans la voie métabolique de réduction de *C. Propionicum* ou en utilisant des agents bloquants (comme l'acide 3-butynoïque), il est possible d'éviter la déshydrogénase qui transforme l'acrylyl-CoA en propionyl-CoA (symbolisé par la barre oblique). Cependant, les concentrations obtenues restent très limitées, du fait de la présence de la déshydrogénase difficilement bloquée mais également de la présence d'autres voies parallèles à la réduction directe^[71]. De plus, l'augmentation de la concentration en acide acrylique peut inhiber la croissance des souches, d'où l'importance de sélectionner des souches mutantes plus résistantes^[72].

Bien que l'acide acrylique soit identifié au sein de voies métaboliques d'algues, de bactéries et de champignons, souvent sous sa forme associée à la coenzyme A (acrylyl-CoA), pour des raisons de faisabilité et de productivité c'est la fermentation des sucres^[71] qui est principalement étudiée. Le groupe de Straathof *et Coll.* propose ainsi un aperçu des voies établies ou supposées pour la production d'acrylate à partir de sucres,^[73] et représenté dans la **Figure 8**.

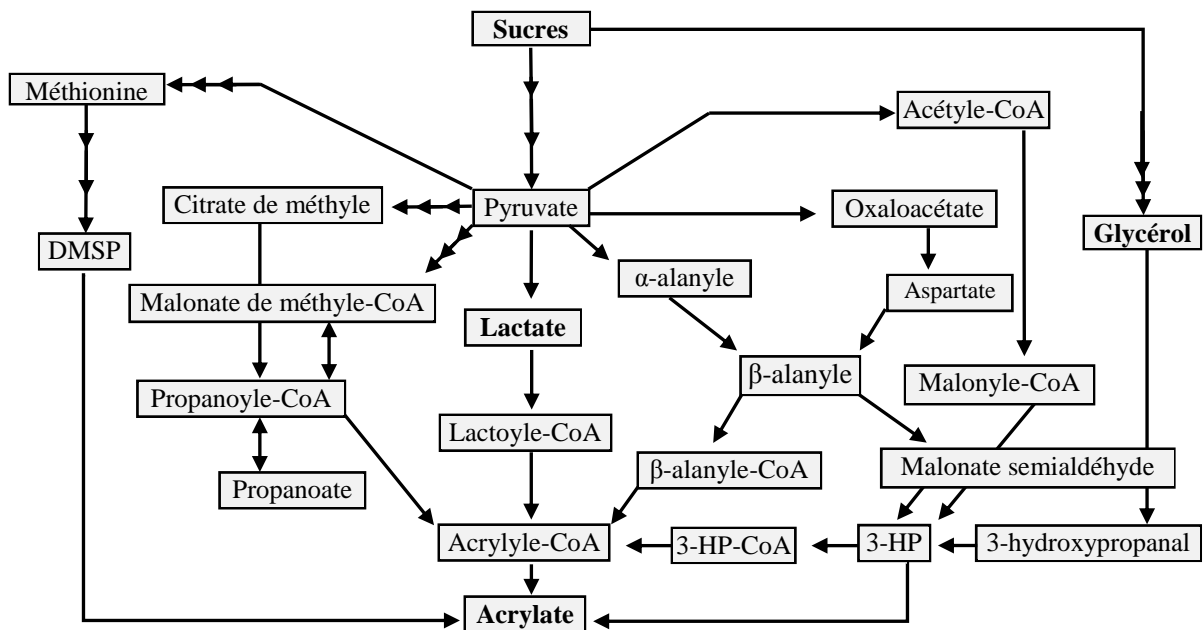


Figure 8. Schéma des voies métaboliques pour la biosynthèse d'acrylate à partir de sucres^[73]

En se basant sur les voies métaboliques établies, des modèles de croissance bactérienne et un modèle de production de bioéthanol, l'équipe de Lunelli *et Coll.* propose un procédé de synthèse d'acide acrylique à partir de glucose *via* le pyruvate et le lactate^[74, 75]. En revanche, en 2013 Straathof *et Coll.*^[76] notent que les procédés basés sur l'activité enzymatique souffrent toujours de fermentations parallèles et de la nécessité d'un accepteur d'électron externe. Il n'y a pas donc pas à ce jour de procédé intégralement biotechnologique pour la production d'acide acrylique ou de ses esters de rendement suffisamment élevé, qui soit passé à l'étape de production industrielle.

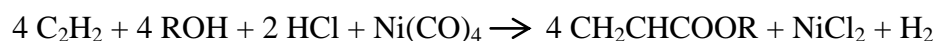
ii. Production d'acide acrylique par voie chimique

Historiquement produit par divers procédés basés sur des ressources pétrosourcées, l'acide acrylique est aujourd'hui très majoritairement produit par oxydation du propène en acide acrylique *via* l'acroléine. Avec la raréfaction des ressources fossiles, la production d'acide acrylique à partir de molécules issues de la biomasse comme l'acide lactique ou le glycérol est un sujet primordial comme en témoignent les récentes publications et annonces de procédés.

a. Production d'acide acrylique par voie chimique à partir de molécules pétrosourcées

Bien que le procédé actuel basé sur le propène soit aujourd'hui la principale voie de production d'acide acrylique, il existe d'autres procédés parfois utilisés industriellement :

- Procédé basé sur l'acétylène : ce procédé fut le principal procédé de production de l'acide acrylique jusque dans les années 1980 où le coût et la disponibilité de l'acétylène lui valurent d'être remplacé par le propène. La réaction fut décrite en 1939 par W. Reppe et utilisée par la suite par des groupes comme Toa Gosei Chemical ou Röhm & Haas. La réaction se déroule à 40°C à pression atmosphérique en présence d'eau (formation de l'acide) ou d'alcool (formation d'un ester), d'un acide et de tétracarbonyle de nickel (**Figure 9**)^[77] :



Où R = H, alkyle, ou aryle.

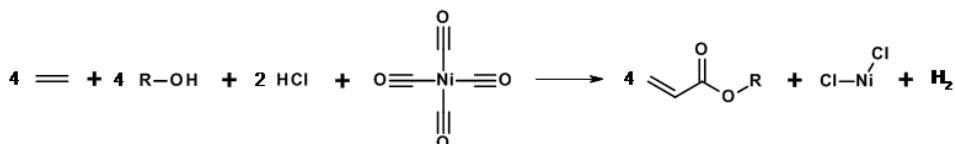


Figure 9. Equation pour la formation d'acide acrylique à partir d'acétylène

Ce procédé pose le problème de l'utilisation du tétracarbonyle de nickel qui s'avère extrêmement toxique et inflammable. Le procédé de Reppe fut adapté à haute pression (13,9 MPa) à 200°C en présence d'eau, de CO et de bromure de nickel et de cuivre (**Figure 10**) :

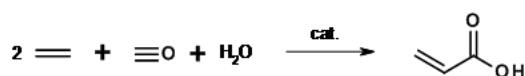
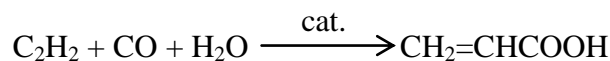


Figure 10. Equation du procédé de Reppe à haute pression pour la formation d'acide acrylique à partir d'acétylène

Ce procédé fut établi par BASF et utilisé également par Badische Corp., mais il fut abandonné au profit de celui basé sur le propène, bien que BASF produise encore une faible quantité d'acide acrylique grâce à ce procédé, et ce même si du tétracarbonyle de nickel est obtenu à l'issue de la réaction.

- Procédé basé sur l'acrylonitrile : ce procédé qui donne lieu à la synthèse d'ester repose en réalité également sur le propène car l'acrylonitrile est obtenu par ammoxydation du propène. Si l'on considère le rendement global de ce procédé en se basant non pas sur l'acrylonitrile mais sur le propène, il apparaît que le procédé direct à partir du propène permet un meilleur rendement. De plus le procédé basé sur l'acrylonitrile produit de grandes quantités de bisulfate d'ammonium. Ce procédé fut donc abandonné par plusieurs groupes tels qu'Ugine Kuhlmann ou Mitsubishi Petrochemical. Cependant, Asahi Chemical l'utilise encore. La première étape consistait à réaliser l'hydrolyse de l'acrylonitrile en acrylamide en présence d'un catalyseur à base de cuivre et d'acide sulfurique. On procédait ensuite à l'estérification de l'acrylamide.
- Procédé basé sur les cétènes : ce procédé fut abandonné par B. F. Goodrich et Celanese dès lors qu'il fut suspecté que l'intermédiaire β -propiolactone était cancérigène. De plus, ce procédé basé sur l'acide acétique ou l'acétone comportait de nombreuses étapes. La réaction (basée sur l'acide acétique) peut s'écrire ainsi ^[77] :



Figure 11. Equation pour la production d'acide acrylique à partir d'acide acétique *via* un cétène.

- Procédé basé sur l'éthylène cyanhydrine : ce procédé développé pour subvenir à la forte demande lors de la première guerre mondiale fut abandonné à cause de l'utilisation de cyanure d'hydrogène et de déchets de bisulfate d'ammonium. On produisait l'éthylène cyanhydrine en faisant réagir de l'oxyde d'éthylène avec du cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur basique. On obtenait ensuite l'acide acrylique en faisant réagir l'éthylène cyanhydrine avec de l'acide sulfurique.
- Procédé basé sur le propène: ce procédé initialement développé en une étape puis en deux étapes est à ce jour le procédé le plus utilisé industriellement. Le propène, de coût relativement peu élevé, est oxydé en une étape ou deux, *via* l'acroléine. Les réactions sont décrites dans ci-après^[78] (**Figure 12**) :

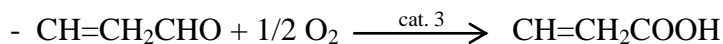
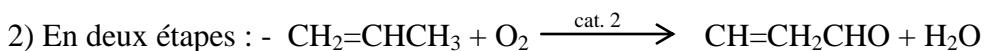
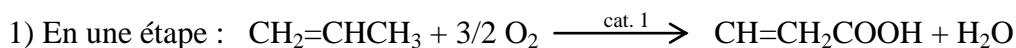


Figure 12. Equations pour la production en une ou deux étapes d'acide acrylique à partir de propène^[78]

Le procédé en une étape fut remplacé par celui en deux étapes car son rendement supérieur (85% contre 50 à 60%). De plus, le catalyseur (composé principalement d'oxyde de molybdène supporté sur un oxyde de tellure (cat.1)) se désactive relativement rapidement. Le procédé en deux étapes est le suivant : lors de la première étape, le propène est oxydé en acroléine à une température située entre 330 à 430°C et en présence d'un catalyseur à base de molybdate de bismuth (cat.2). Le rendement de cette première étape est supérieur ou égal à 85%. L'acroléine formée réagit ensuite en présence d'oxygène entre 200°C et 300°C, en présence d'un catalyseur contenant des oxydes complexes de molybdène et de vanadium (cat.3). Le rendement de cette seconde étape sur l'acroléine est généralement proche de 100%. Au cours des années, les catalyseurs ont été modifiés avec l'ajout de nombreux éléments comme le fer, le nickel, le bismuth, du cuivre, du tellure, de l'arsenic. Ces nombreux additifs permettent d'activer la réaction à température plus basse et améliorent la productivité^[78]. De nombreux catalyseurs ont été brevetés entre autres par Celanese^[79], Nippon Kayaku^[80], BASF^[81], Nippon Shokubai^[82, 83] etc...

Aujourd'hui, le procédé en deux étapes a supplanté tous les autres et est le principal moyen de production d'acide acrylique. L'ensemble de ces procédés basés sur la pétrochimie est regroupé dans le schéma suivant (**Figure 13**)^[78] :

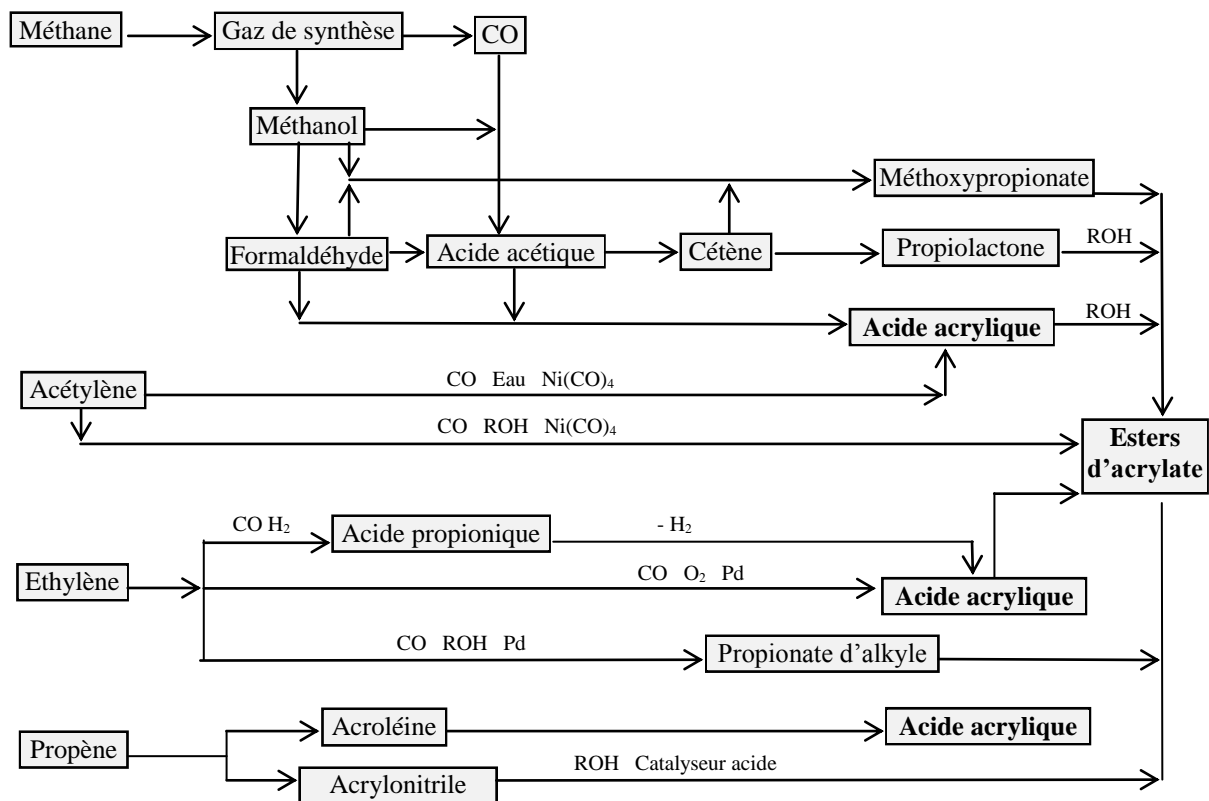


Figure 13. Schéma global des voies de fabrication d'acide acrylique et d'esters d'acrylate à partir de ressources issues de la pétrochimie^[78]

Bien que ces procédés soient largement adoptés, la recherche tend à proposer des solutions de production d'acide acrylique indépendantes des ressources fossiles afin de répondre à la demande croissante en procédés compatibles avec la notion de développement durable. Comme expliqué précédemment, des entreprises proposent déjà des procédés de production d'acide acrylique biosourcé associant des étapes de catalyses biotechnologique et chimique et s'affranchissant des ressources pétrochimiques. Certaines molécules issues de la biomasse ont été identifiées comme sources potentielles pour la production d'acide acrylique.

c. Production d'acide acrylique à partir de molécules issues de la biomasse par voie chimique

Il existe aujourd'hui quelques réactions basées sur des molécules issues de la biomasse comme le glycérol, le 3-HAP ou l'acide lactique pour la production d'acide acrylique, pour des procédés en voie chimique. Certains procédés ont même été mis en œuvre (ou sont en cours de mise en œuvre) comme le procédé d'Arkema basé sur le glycérol, *via* sa filiale Sartomer (gamme Sarbio[®]) qui produit des acrylates et des acrylates de méthyle (monomères et oligomères)^[84-86]. Citons aussi la seconde étape du procédé développé par Dow Chemical et OPX Biotechnologies, qui consiste en la déshydratation du 3-HPA en acide acrylique^[66, 67, 87] sur des catalyseurs à base d'argile bentonite. L'une des voies qui est aujourd'hui la plus étudiée est la production directe ou indirecte (*via* l'acide lactique) par voie chimique d'acide acrylique à partir du glycérol.

Production d'acide acrylique à partir du glycérol : le glycérol est une molécule d'intérêt grandissant dans la thématique de la valorisation de la biomasse. En effet, depuis que son prix a chuté suite au développement de la filière du biodiesel, il est devenu l'une des molécules plateformes les plus étudiées pour son potentiel dans la synthèse de molécules biosourcées d'intérêt (*cf. schéma voies de valorisation du glycérol Chapitre I Figure 3*). L'une des voies consiste en l'oxydation du glycérol en acroléine^[88] qui est, comme on l'a vu précédemment, un intermédiaire dans la synthèse d'acide acrylique à partir du propène. Les deux étapes sont relativement bien maîtrisées, avec des rendements élevés pour chacune. L'étape d'oxydation de l'acroléine en acide acrylique est déjà industriellement connue, car il s'agit de la seconde étape du procédé de production d'acide acrylique basé sur le propène.

La déshydratation du glycérol, plus complexe, se réalise en phase gaz ou phase liquide, sur un catalyseur acide comme les zéolithes (type ZSM-5 ou β ^[86], MFI^[89, 90], HY^[91, 92] ou HPA^[93, 94]). De récentes publications récentes font la synthèse des avancées à propos de l'étape de déshydratation du glycérol^[88, 95]

La déshydratation du glycérol se réalise en phase gaz ou phase liquide, sur un catalyseur acide comme les zéolithes (type ZSM-5 ou β ^[86], MFI^[89, 90], HY^[91, 92]). Les auteurs des récents travaux comme Kim *et Coll.*, Possato *et Coll.* ou de De Oliveira *et Coll.* étudient l'influence du ratio Si/Al^[91, 96] et de la structure^[90, 91]. Les rendements en acroléine sont très

prometteurs (jusqu'à 90%^[96]). Si les zéolithes présentent un intérêt certain de par leur malléabilité en terme d'acidité et de structure, elles souffrent néanmoins de désactivation avec la formation de coke due aux limitations de diffusion interne dans les micropores^[88].

Une autre catégorie de catalyseurs est à l'étude, à base d'hétéropolyacides (HPA) supportés. Ces solides de la classe des polyoxométallates peuvent aussi voir leurs propriétés acides ajustées grâce à leur composition modulable. Du fait de leur faible surface spécifique intrinsèque, ils sont généralement dispersés sur un support comme de la silice, de l'alumine, de la zircone ou de l'oxyde de titane. Il en existe plus d'une centaine de variétés^[97] mais ce sont principalement des clusters de structure de type Keggin ($H_nX_2M_{12}O_{40}$) ou Dawson ($H_nX_2M_{18}O_{62}$) qui sont considérés pour cette réaction, où X représente l'atome central non métallique de la structure (Si^{4+} , P^{5+} , etc...), et M l'espèce métallique (Mo^{6+} ou W^{6+}). Celle-ci peut toutefois être également substituée par d'autres ions métalliques tels que V^{5+} , Co^{2+} , Zn^{2+} . Selon la nature des éléments constituants, on peut gagner en stabilité thermique, en acidité, en potentiel d'oxydation ou en stabilité à l'hydrolyse^[98]. Ils sont aujourd'hui largement étudiés sous forme de bulk^[99-101], supportés^[94, 102-104] ou sous forme de sels alcalins^[105, 106]. Au problème récurrent de stabilité dans le temps des HPAs et de dispersion, Katryniok *et Coll.* ont proposé la dispersion d'acide silicotungstique sur une silice mésoporeuse sur laquelle ils avaient au préalable greffé de la zircone. En optimisant les paramètres structuraux de la silice selon les travaux de Tsukuda *et Coll.*^[99] et en utilisant l'interaction zircone-HPA décrite par Chai *et Coll.*^[107] renforçant les propriétés acides des HPA, ils proposent ainsi un catalyseur stable dans le temps, donnant un bon rendement en acroléine (69% après 24h)^[94] et démontrent par la suite la faisabilité d'un procédé comprenant des phases de régénération du catalyseur en présence d'oxygène^[93].

De même, des équipes ont travaillé sur l'oxydeshydratation du glycérol en acide acrylique. Ainsi, Shen *et Coll.* obtiennent un rendement de 26% en acide acrylique à partir du glycérol à 300°C en présence d'oxyde mixte $V_1W_{0.25}$ ^[108]. Soriano *et Coll.* obtiennent des résultats similaires^[109] mais les améliorent en introduisant du niobium dans l'oxyde mixte pour obtenir jusqu'à 34% de rendement en acide acrylique, grâce à l'augmentation de la force des sites acides générée par la présence de niobium^[110]. Witsuthammakul *et Coll.* proposent un procédé constitué d'un réacteur à double lit fixe sur lequel ils réalisent dans un premier temps la déshydratation du glycérol sur une zéolithe HZSM-5 puis l'oxydation des produits formés sur un oxyde mixte V-Mo-O. Les auteurs obtiennent un rendement global de 38%. On notera l'excellente sélectivité en acide acrylique de 98% obtenue dans la seconde étape, pour une

conversion de 48%.^[111]. Assez récemment des progrès significatifs ont été obtenus par Chierigato *et Coll.* qui réussissent à obtenir un rendement de 50% en acide acrylique directement à partir du glycérol (one-pot) également grâce à un catalyseur W-V-Nb. Ils attribuent ces performances à des conditions initiales fortement oxydantes pour réaliser rapidement et efficacement la première étape d'oxydation afin d'éviter la formation de produits lourds par oligomérisation ou formations de cétales.^[112]

Si le glycérol semble offrir une voie prometteuse pour la synthèse d'acide acrylique, une autre molécule issue de la biomasse permet d'obtenir l'acide acrylique par voie chimique, à savoir l'acide lactique. Comme il s'agit du sujet principal de ce travail de thèse, cette voie sera plus spécifiquement discutée en détails dans la section suivante.

3. Déshydratation en phase gaz de l'acide lactique en acide acrylique

La réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique en phase gaz est abordée pour la première fois en 1958 par Holmen dans son brevet portant sur la production d'acrylates par déshydratation d'acide lactique et de lactates d'alkyles^[1]. Il rapporte jusqu'à 68% de rendement en acide acrylique (exemple 2) à l'aide d'un catalyseur constitué d'un mélange $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CaSO}_4$ (ratio molaire de 1 : 25) à 400°C dans un réacteur en Pyrex de 25,4 cm de longueur et de diamètre externe de 2,86 cm. Une solution aqueuse à 10% massique en acide lactique est alors injectée à environ 10 à 15 mL.h⁻¹ grâce à une ampoule de coulée, directement jointe à la tête du réacteur contenant 65 mL de volume apparent de catalyseur. L'entraînement de la phase vapeur se fait grâce à un gaz inerte et un condensat du flux en sortie de réacteur est obtenu grâce à un système de refroidissement à l'eau suivi d'un piège froid de glace carbonique. La méthode d'analyse n'est pas décrite. Le brevet relate également la réactivité du lactate de méthyle ou de butyle, ou l'utilisation de solutions d'acide lactique plus concentrées, mais les rendements sont de loin inférieurs à celui obtenu dans l'exemple 2. Le brevet contient également de nombreux exemples portant sur l'utilisation de catalyseurs à base de phosphates ou de pyrophosphates et de sulfates d'alcalins (Na, K, Cs), d'alcalino-terreux (Ca, Ba) ou de lanthanide (La). De plus, Holmen remarque déjà les médiocres résultats (rendements quasi-nuls sur les catalyseurs à base de molybdène) obtenus à l'aide de catalyseurs classiques de déshydratation (catalyseurs acides), à savoir les

acides phosphorique et silico-phosphorique, WO_3 , $\text{W}_2\text{O}_5/\text{Al}$, TiO_2 , Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 , NaVO_3 , MoO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , NiMoO_2 et ZnMoO_3 .

Ces premiers travaux mettent en avant les sulfates et phosphates comme des catalyseurs plus ou moins efficaces pour la déshydratation de l'acide lactique ou des lactates en acide acrylique ou acrylates, et notent que les catalyseurs usuels de déshydratation de l'industrie chimique ne sont pas du tout sélectifs en acide acrylique, démontrant la particularité de la déshydratation de l'acide lactique

i. Réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique

La réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique est étudiée de façon très approfondie en phase gaz en une étape, mais également dans l'eau en conditions supercritique et subcritique^[113-116] voire par voie indirecte (acétoxylation de l'acide lactique en acide 2-acétoxypropionique qui est ensuite pyrolysé en acide acrylique)^[117]. La réaction de déshydratation peut être représentée simplement selon le schéma suivant (**Figure 13**) :

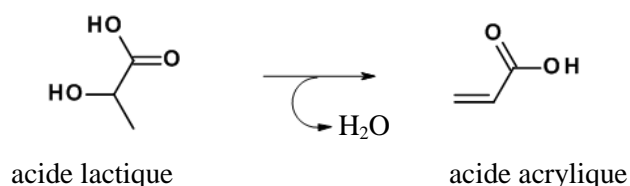


Figure 13. Schéma de la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique

Cependant, que ce soit en phase gaz ou liquide, il existe des réactions parallèles et secondaires à celle de déshydratation limitant la sélectivité en acide acrylique. Les réactions parallèles de décarboxylation ou décarbonylation de l'acide lactique en acétaldéhyde sont tout particulièrement limitantes. De plus, l'hydrogène issu de la réaction de décarboxylation de l'acide lactique peut entraîner des réactions secondaires de réduction de l'acide lactique ou de l'acide acrylique en acide propionique. La formation de l'acétaldéhyde est favorisée par rapport à la formation d'acide acrylique avec des énergies d'activation de $115 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $137 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement, d'après les calculs de Wadley *et Coll.*^[118]. Les différentes réactions mises en jeu dans la conversion de l'acide lactique sont représentées dans la **Figure 14**^[118] :

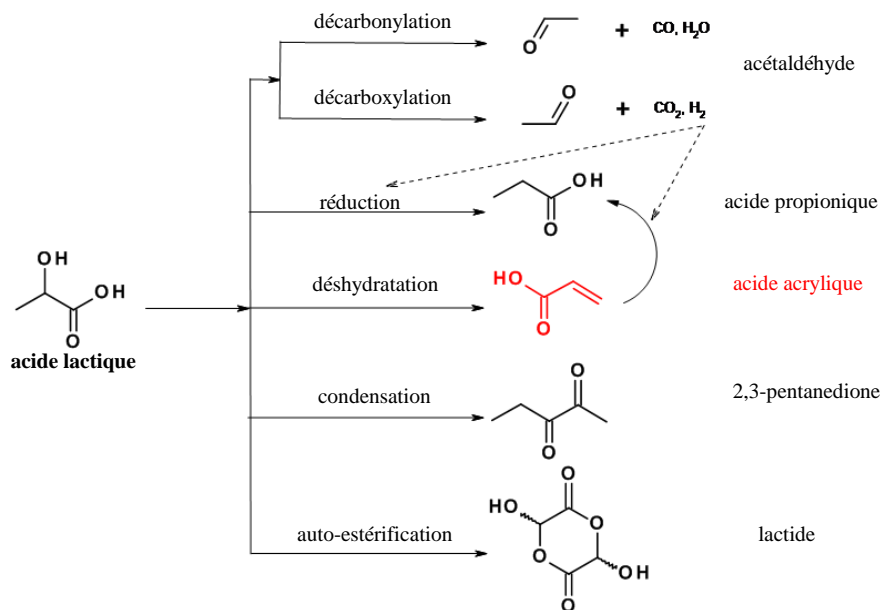


Figure 14. Différents produits de réaction possibles lors de la conversion de l'acide lactique en acide acrylique

La formation de l'acétaldéhyde est souvent attribuée à la présence de sites acides moyens et forts lors de la déshydratation de l'acide lactique en phase gaz en présence d'un catalyseur^[119] et on l'observe d'ailleurs également lors de la conversion de l'acide lactique dans l'eau en conditions supercritique ou subcritique, conditions potentiellement très acides^[113]. L'acide lactique est donc facilement converti en acétaldéhyde. Les autres produits (2,3-pentanedione, acide acétique, éventuellement le lactide et l'hydroxyacétone) sont généralement formés en moindres quantités.

En raison des réactions parallèles ou secondaires, il est difficile d'obtenir des rendements élevés en acide acrylique et le catalyseur joue donc un rôle primordial dans l'orientation des sélectivités. Mais ce n'est pas l'unique obstacle car dans les solutions aqueuses d'acide lactique, de nombreuses espèces chimiques sont également présentes, susceptibles de réagir en amont, à l'intérieur et en aval du réacteur. En effet, selon la concentration massique en acide lactique, des oligomères se forment en solution et leur proportion augmente avec la concentration en acide lactique^[120, 121]. Ainsi, pour une solution donnée à 20% pds. en acide lactique, la quantité réelle d'acide lactique ne représente que 96,3% de la masse supposée. Une fraction s'est dimérisée en acide lactoyllactique. A 90% pds., ce pourcentage chute à 66% et l'on peut retrouver jusqu'à 5 oligomères différents. Les solutions commerciales d'acide lactique sont d'ailleurs labellisées avec un titrage « **d'environ 90%** massique en acide lactique ». En préparant une solution diluée à l'aide d'une solution très concentrée, on doit tenir compte du rétablissement de l'équilibre entre l'acide lactique et ses oligomères. Cela

pose aussi la question de l'équilibre entre l'acide lactique et ses oligomères dans les condensats obtenus en sortie de réacteur à 4°C étant donné que des oligomères ont pu se former lors de l'évaporation de la solution d'acide lactique. Ces incertitudes ne sont pas négligeables dans les calculs effectués pour évaluer la conversion et les sélectivités. On peut donc également penser que le procédé employé et les conditions opératoires imposées peuvent avoir une influence sur la distribution des espèces en entrée ou sortie de réacteur.

Ces nombreux obstacles à la formation de l'acide acrylique à partir d'acide lactique ont donné lieu à de nombreuses publications sur le sujet depuis le brevet d'Holmen^[1]. Les différentes équipes ont travaillé non seulement pour développer un catalyseur sélectif pour l'acide acrylique mais également pour comprendre le mécanisme réactionnel en jeu, ce qui permettrait d'aller plus loin dans le développement du procédé et des catalyseurs.

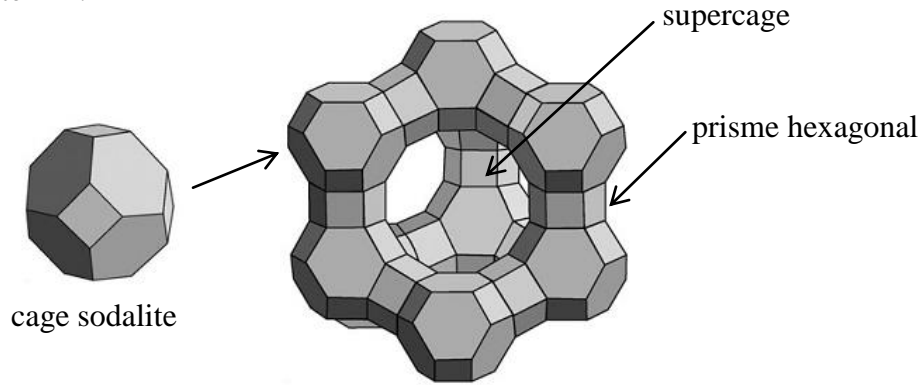
Au sein des différents catalyseurs développés, on distingue essentiellement 3 groupes : les zéolithes, les sulfates et les phosphates. Ces derniers, notamment les hydroxyapatites, ont récemment tout particulièrement attiré l'attention du monde académique.

ii. Déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique en phase gaz sur les zéolithes

A la suite du brevet d'Holmen^[1], d'autres catalyseurs se sont révélés sélectifs pour la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique, comme les zéolithes. En 1993, Takafumi *et Coll.* déposent un brevet relatant l'utilisation de zéolithes pour un procédé de préparation d'acides carboxyliques insaturés ou de leurs esters^[122]. A la suite de leurs essais infructueux avec la silice et la silice-alumine, ils obtiennent de meilleurs résultats en utilisant des zéolithes synthétiques de type Faujasite (X ou Y). Des exemples de compositions de ces catalyseurs sont donnés pour les zéolithes de type NaX ou NaY :

- Zéolithe type NaX : $\text{Na}_{77+m}(\text{AlO}_2)_{77+m}(\text{SiO}_2)_{115-m} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ ($0 < m < 17$)
- Zéolithe type NaY : $\text{Na}_{56+n}(\text{AlO}_2)_{56+n}(\text{SiO}_2)_{136-n} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ ($-8 < n < 20$)

Les zéolithes de type Faujasite sont définies par leur composition ([Ca, Na, Mg], Si Al) et leur structure caractéristique dite « sodalite » : des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ associés selon un réseau cristallin formant des cavités appelées « supercages » comme représenté dans la figure suivante^[123] :



Structure cristalline des zéolithes de types Y

Figure 15. Représentation de la structure cristalline des zéolithes de types Y et X

Différant par leur composition, les zéolithes de types Y et X sont départagées par le ratio Si/Al. Pour un ratio $\text{Si}/\text{Al} \approx 1.25$, on parle de zéolithe de type X. Pour un ratio égal ou supérieur à 3, on parle de zéolithe de type Y^[124]. L'auteur teste également un « tamis moléculaire », une zéolithe commerciale appelée Molecular Sieve 13X[®] dont la composition est donnée pour $1 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2.8 \pm 0.2 \text{ SiO}_2 : x\text{H}_2\text{O}$ ^[125]. La dénomination NaY indique que tous les défauts de charges dans la structure cristalline sont compensés non pas par H^+ mais par Na^+ .

Dans l'exemple 4 du brevet, les inventeurs testent la déshydratation du lactate de méthyle (ML) en acrylate de méthyle (MA). Si Holmen *et Coll.* obtenaient des rendements inférieurs en acide acrylique et acrylates en utilisant des esters d'acide lactique, Takafumi *et Coll.* réussissent à atteindre des rendements bien plus élevés : ils vaporisent directement (à travers une couche préchauffée en amont du lit catalytique) dans un réacteur en quartz de diamètre interne de 1,5 cm et long de 45 cm chauffé à 240°C, une solution de lactate de méthyle dans du méthanol (50% pds.) sous flux de diazote. Le lit catalytique est constitué de 10 g de Molecular Sieve 13X[®] et ils obtiennent une conversion de 99% avec une sélectivité de 93% en MA et de 2% en acide acrylique. Le procédé est très efficace et réalisé à seulement 240°C, mais, comme il sera montré dans d'autres travaux, la déshydratation des esters est plus aisée que celle de l'acide. Les inventeurs ne reportant pas d'exemple traitant de la déshydratation de

l'acide lactique, et il est ainsi difficile d'estimer les performances du procédé. En revanche, ils démontrent la possibilité d'étudier les zéolithes comme catalyseurs de déshydratation de l'acide lactique.

En plus de ces premiers résultats, confirmés par d'autres travaux sur la déshydratation d'alcools^[126] ou du α -hydroxyisobutyrate de méthyle (une molécule analogue au lactate de méthyle) sur des zéolithes modifiées à avec K^+ et Cs^+ ^[127], l'équipe de Huang a étudié des zéolithes modifiées pour la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique^[128-133].

Ils publient une première étude sur la déshydratation du ML en MA sur des zéolithes de type NaY (Si/Al = 4.5; *Shanghai Hengye Molecular Sieve Co. Ltd.*) modifiées par échange ionique avec du KCl (KNaY)^[134]. Dans des conditions très similaires à celles Takafumi et dans un réacteur en quartz identique^[122], ils observent entre NaY et KNaY une légère baisse de la conversion (de 88,6% à 83%) mais surtout une nette augmentation de la sélectivité en MA, passant de 32,1% à 45,7%.

Les auteurs ont cherché à expliquer cette différence de sélectivité en étudiant l'acidité de leurs catalyseurs par adsorption de pyridine suivie par infrarouge et par désorption en température programmée d'ammoniac (TPD-NH₃). Les données infrarouges révèlent la présence de sites acides de Lewis et l'absence de sites de Brønsted. En revanche, ils n'observent pas de différence significative entre les deux catalyseurs. Par contre, la TPD-NH₃ démontre une différence de force de sites acides. Pour les deux catalyseurs, deux pics (T_{m1} et T_{m2}) de désorption sont observés, à des températures relativement basses (**Tableau 1**) :

Catalyseur	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)
NaY	185	275
KNaY	158	258

Tableau 1. Données de la TPD-NH₃ sur les zéolithes NaY et KNaY^[134]

Ces données montrent que la force des sites acides de Lewis de NaY, initialement peu élevée, est encore diminuée après échange ionique avec le potassium. Ce serait donc, d'après les auteurs, une diminution de la force des sites acides qui favoriserait la formation d'acide acrylique. Ils ne discutent toutefois pas de l'éventuelle basicité générée par la substitution de Na^+ par K^+ ni de l'évolution du nombre de sites acides. Les auteurs tentent alors d'améliorer

les performances obtenues à l'aide KNaY en optimisant la température de réaction entre 280 et 370°C. L'ensemble des résultats catalytiques obtenus est présenté dans le **Tableau 2**.

Catalyseur	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	Rendement (%)
NaY	340	88.6	32.1	28.4
	280	71.5	48.1	34.4
KNaY	310	72.2	45.8	33.1
	340	83	45.7	37.9
	370	85.2	37.2	31.7

LHSV : 0.4 h⁻¹

Tableau 2. Performances catalytiques de NaY et KNaY pour la déshydratation du lactate de méthyle en acrylate de méthyle^[134]

On observe nettement deux tendances inverses avec l'augmentation de la température : l'augmentation de la conversion (de 71,5 à 85,2 %) et une diminution de la sélectivité en acrylate de méthyle (de 48,1 à 37,2%). On notera surtout la différence significative de sélectivité entre 340 et 370°C, qui expliquerait les piètres performances obtenues par Takafumi avec les esters d'acide lactique^[122]. Si les données sont insuffisantes, on peut supposer que les basses températures favorisent la formation de MA, mais qu'au-delà d'un seuil de température, la formation d'acétaldéhyde est favorisée.

A supposer que la déshydratation nécessite la participation d'un site acide à l'instar de la formation de l'acétaldéhyde, il sera difficile d'obtenir à la fois une haute conversion associée à une bonne sélectivité. Les catalyseurs développés devront être très sélectifs en acide acrylique (ou ester), mais, si possible, capables de travailler à température modérée pour éviter la formation de l'acétaldéhyde. Par la suite, Huang *et Coll.* ont travaillé sur la modification des zéolithes pour améliorer la sélectivité en acide acrylique de ces catalyseurs.

a. Zéolithes NaY modifiées par des lanthanides pour la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique

Huang *et Coll.* ont commencé par modifier les mêmes zéolithes NaY avec des lanthanides, par imprégnation à humidité naissante à l'aide de solutions de nitrates de lanthanides (La, Ce, Sm et Eu)^[128, 131, 132].

Les auteurs étudient l'impact de l'imprégnation (nature du lanthanide, taux d'imprégnation, méthode de préparation) sur les performances catalytiques, ainsi que sur les propriétés acides (nature et densité des sites) ou basiques. Les résultats catalytiques obtenus (les calculs de conversion et de sélectivités sont identiques aux nôtres, décrit dans le chapitre III) sont présentés dans le **Tableau 3**:

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)				Référence
		AA	AC	PA	Ot.	
NaY	100	34.8	16.1	1.6	47.5	
0.5%La/NaY	100	45.3	10.4	2.1	42.2	
1%La/NaY	100	43.8	6.8	1.7	47.7	
2%La/NaY	100	56.3	12.3	1.6	29.8	
3%La/NaY	100	50.2	11.9	2.3	35.6	[128]
4%La/NaY	100	44.9	18.5	3.4	33.2	
2%Ce/NaY	100	45.8	9.5	2.0	42.7	
2%Sm/NaY	100	36.0	12.8	2.0	49.2	
2%Eu/NaY	100	40.2	16.1	3.3	40.4	
NaY	96.1	14.8	10.8	1.6	72.8	
2%La-NaY	97.6	36.2	19.3	3.8	40.7	[132]
2%La/NaY	98.5	56.3	12.3	1.6	29.8	

AA : Acide acrylique AC : Acétaldéhyde PA : Acide propionique Ot: Autres (CO_x et produits inconnus)

Conditions de test

T : 350°C Sol A. Lac. : 38% pds. LHSV : 3 h⁻¹ N₂ : 30 mL.min⁻¹ M. Cat. : 1.5 g TOS : 360 min

Tableau 3. Résultats des tests catalytiques effectués par Huang *et Coll.* sur les zéolithes modifiées par imprégnation de lanthanides

Ces résultats donnent beaucoup d'informations :

- Ils démontrent la capacité des zéolithes modifiées à convertir sélectivement l'acide lactique en acide acrylique. Le meilleur résultat est obtenu avec 2%La/NaY, avec une conversion totale de l'acide lactique pour une sélectivité en acide acrylique de 56,3%.
- Le lanthane permet d'obtenir une sélectivité en acide nettement plus importante qu'avec les autres lanthanides. Etant donné que c'est l'élément de masse molaire la plus faible, on peut se poser toutefois la question si cela n'est pas dû à la différence de quantité

d'éléments. Cela peut être également une question de taille (rayon ionique) et/ou d'état d'oxydation.

- Les auteurs font varier le taux d'imprégnation en lanthane, pour trouver un optimum à 2% en masse. Ce taux sera repris dans les autres publications du groupe^[129-131, 133].
- Si les résultats sont remarquables, on note que les auteurs n'ont pas pu totalement les interpréter, avec une très forte proportion de produits classés comme « autres » (Ot.). Après analyse par GC et GC-MS, les auteurs estiment que la phase gaz en sortie de piège contient de l'acide acrylique, de l'acétaldéhyde et des CO_x.

Les auteurs testent la conversion de l'acide acrylique dans les mêmes conditions, afin de différencier NaY et 2%La/NaY. Sur NaY, l'acide acrylique est converti à 31% (produits non décrits) tandis que la conversion est quasi nulle sur 2%La/NaY. En observant la coloration des deux catalyseurs après test, ils en déduisent que la formation de coke est fortement diminuée grâce à la présence des lanthanides qui limiteraient les réactions secondaires de décomposition de l'acide acrylique.

Enfin, les auteurs tentent d'étudier l'influence de la méthode de préparation. Ils préparent deux zéolithes contenant 2% de lanthane. L'une par imprégnation à humidité naissante (2%La/NaY) et l'autre qu'ils préparent eux-mêmes par synthèse hydrothermale (2%La-NaY) en intégrant dans le milieu réactionnel le lanthane. Ils veulent ainsi comprendre où se situe le lanthane au sein de la zéolithe. Les différents sites accessibles au lanthane dans la structure faujasite de NaY sont représentés dans la **Figure 16** suivante^[135] :

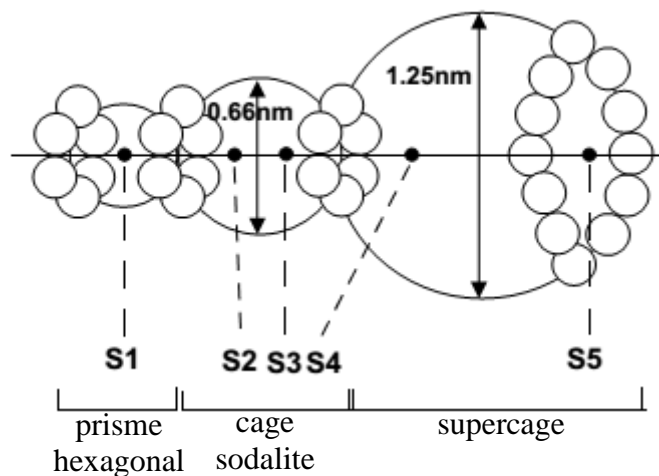


Figure 16. Représentation des sites accessibles aux ions hors réseau cristallin des zéolithes de type NaY^[135]

Selon Nery *et Coll.*, Na migre vers le site S4 au sein de la supercage tandis que La et Ce migrent vers le S2 situé dans la cage sodalite^[128, 136]. Les auteurs suggèrent alors que l'amélioration des performances catalytiques serait due, soit à des effets de charge (La^{3+} a un état d'oxydation plus élevée que Na^+), ou bien que les sites situés dans la cage sodalite comprenant un lanthane seraient plus sélectifs en acide acrylique. En préparant la zéolithe en présence de La^{3+} , les auteurs suggèrent que La^{3+} intègre le réseau cristallin (en se substituant à l'aluminium), modifiant ainsi totalement les propriétés de la zéolithe comme représenté dans la **Figure 17** :

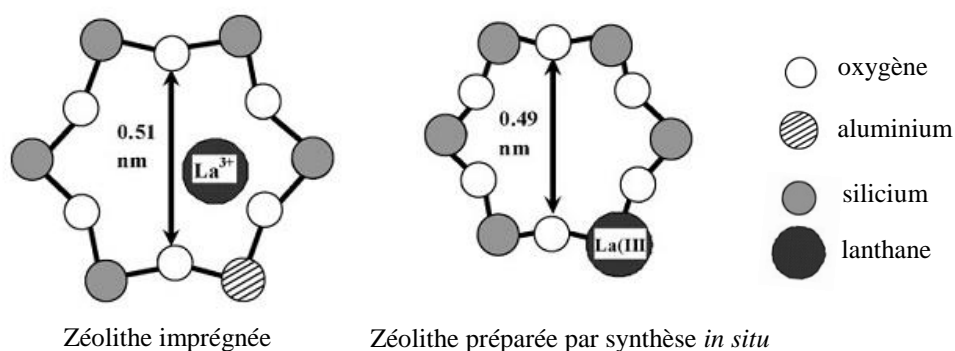


Figure 17. Représentation des localisations possibles du lanthane selon la méthode de préparation des zéolithes^[136]

Dans la continuation de leur premier travail, ils ont également évalué les propriétés acides des zéolithes modifiées par TPD- NH_3 . Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 4** :

Catalyseur	Sites acides ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)			Acidité totale ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Densité de sites acides ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)
	W	M	S		
NaY	837	664	34	1535	3.1
2% La/NaY	826	485	35	1346	2.5
2% Ce/NaY	711	471	25	1207	2.4
2% Sm/NaY	680	527	23	1230	1.9
2% Eu/NaY	727	614	30	1371	2.1
2% La-NaY	711	471	25	1207	2.4

W : Weak (100 – 200°C)

M : Medium (201 – 400°C)

S : Strong (401 – 600°C)

Tableau 4. Evaluation de l'acidité des zéolithes par TPD- NH_3 ^[128]

Bien que l'on ne puisse réellement départager les propriétés des zéolithes modifiées entre elles, on observe que par rapport à NaY, il y a une nette diminution de la densité basique. Les auteurs supposent toutefois que le fait que 2%La/NaY ait conservé un nombre important de sites acides faibles pourrait être une explication des bonnes performances du catalyseur. La diminution de l'acidité est considérée comme un atout pour éviter les réactions secondaires. De plus, l'introduction de La^{3+} dans la cage sodalite semble provoquer une augmentation de la surface spécifique de 8% ainsi que du volume poreux. La diminution de l'acidité (en force et densité) est considérée comme un atout pour éviter les réactions secondaires.

Avec ces résultats, Huang *et Coll.* mettent en évidence une nouvelle famille de catalyseurs sélectifs vers l'acide acrylique lors de la déshydratation de l'acide lactique. Ils obtiennent un rendement maximal en acide acrylique de 56,3% à 350°C avec une zéolithe NaY imprégnée à 2% en masse de lanthane.

L'équipe de Huang a poursuivi ses travaux sur la base de ces premières conclusions sur les modifications des zéolithes NaY par des lanthanides. Ils observent que ceux-ci induisent une baisse de la densité et de la force des sites acides et modifient la nature du site réactionnel, soit par un effet de charge, soit par une modification des propriétés structurales (modification de la cage sodalite). Ils étudient alors la modification des zéolithes par un alcalin et des alcalino-terreux.

b. Zéolithes NaY modifiées par du potassium et des métaux alcalino-terreux.

Huang *et Coll.* ont approfondi leur travail sur les zéolithes modifiées en explorant les effets induits par le potassium et des alcalino-terreux sur la déshydratation de l'acide lactique en phase gaz^[129, 130, 133]. Ils sont allés plus loin dans l'interprétation de leurs résultats en étudiant l'impact de l'imprégnation sur les propriétés basiques des zéolithes et ont proposé un mécanisme réactionnel.

Les zéolithes ont été préparées en se basant sur les conclusions tirées des travaux précédents : incorporation par imprégnation à humidité naissante d'une zéolithe autour de 2% en masse. La première série de catalyseurs^[129] est préparée à l'aide de nitrate de potassium.

Dans la seconde série^[130], le taux d'imprégnation n'est pas précisé. Les résultats catalytiques obtenus sont présentés dans le **Tableau 5**.

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Références
		AA	AC	PA	2,3P	Coke	Ot.	
NaY (Si/Al = 2.5)	96.1	14.8	10.8	-	-	na	na	
0.35K/NaY	95.9	20.6	10.2	-	3.5	na	na	
0.7K /NaY	96.4	31.2	8.3	2.1	4.8	na	na	
1.4K/NaY	97.5	39.8	6.6	4.1	9.4	na	na	[129]
2.1K/NaY	98.2	40.2	4.7	4.0	10.1	na	na	
2.8K/NaY	98.2	50	2.8	3.8	10	na	na	
3.5K/NaY	98.8	41.3	1.4	3.5	10.6	na	na	
NaY (Si/Al = 4.5)	96.3	35.945	20.2	-	8	29.4	6.5	
KF/NaY	91.2	39.9	17.1	-	-	19.3	23.7	
KCl/NaY	97.1	53.8	10	3.9	10.4	17.4	4.5	
KBr/NaY	97.1	59.9	9.2	-	8.1	15.7	7.1	
KI/NaY	97.6	67.9	-	-	7.9	13.0	11.2	
KNO ₃ /NaY	98	58.2	6.8	2.6	10	17.8	4.6	[130]
KSO ₄ /NaY	94.8	51.6	20.2	-	-	18.1	10.1	
KHPO ₄ /NaY	94.5	49.7	6	-	6.5	20.9	16.9	
K ₂ C ₂ O ₄ /NaY	94.4	48.5	14.8	-	6.5	14.8	15.4	
K ₂ CO ₃ /NaY	95.1	46.7	14.7	-	4.9	13.8	19.9	
KOH/NaY	96.3	44.2	-	-	-	13.8	42	

Conditions de test				
T : 325°C	Sol A. Lac. : 29% pds.	Liq. : 4,5 mL.h ⁻¹	Gaz (N ₂) : 30 ml.min ⁻¹	M. Cat. : 1.5 g

Tableau 5. Résultats des tests catalytiques effectués par Huang et Coll. sur les zéolithes modifiées par du potassium^[129, 130]

Dans ces deux séries de tests catalytiques, on notera essentiellement :

- Le net effet positif du potassium sur la sélectivité en acide acrylique sur les deux séries de zéolithes et l'effet négatif, dans une moindre mesure, sur la sélectivité en acétaldéhyde.
- Les excellents rendements obtenus en acide acrylique dans les deux séries, avec un maximum obtenu de 66,2% au bout de 2 heures sur KI/NaY(4.5) et de 49,1% au bout de 6 heures sur 2.8K/NaY (2.5).
- L'importance de la nature du précurseur utilisé. La sélectivité en acide acrylique varie ainsi de 39,9% avec le fluorure de potassium à 67,9% avec le iodure de potassium.

- Le fort cokage observé, mais non inhabituel lors de réaction de déshydratation.

Bien que remarquables, ces résultats sont à relativiser car, si la sélectivité en acide acrylique est élevée dans un premier temps, elle s'effondre assez rapidement malgré une conversion constante. Cette évolution est présentée dans la **Figure 18**.

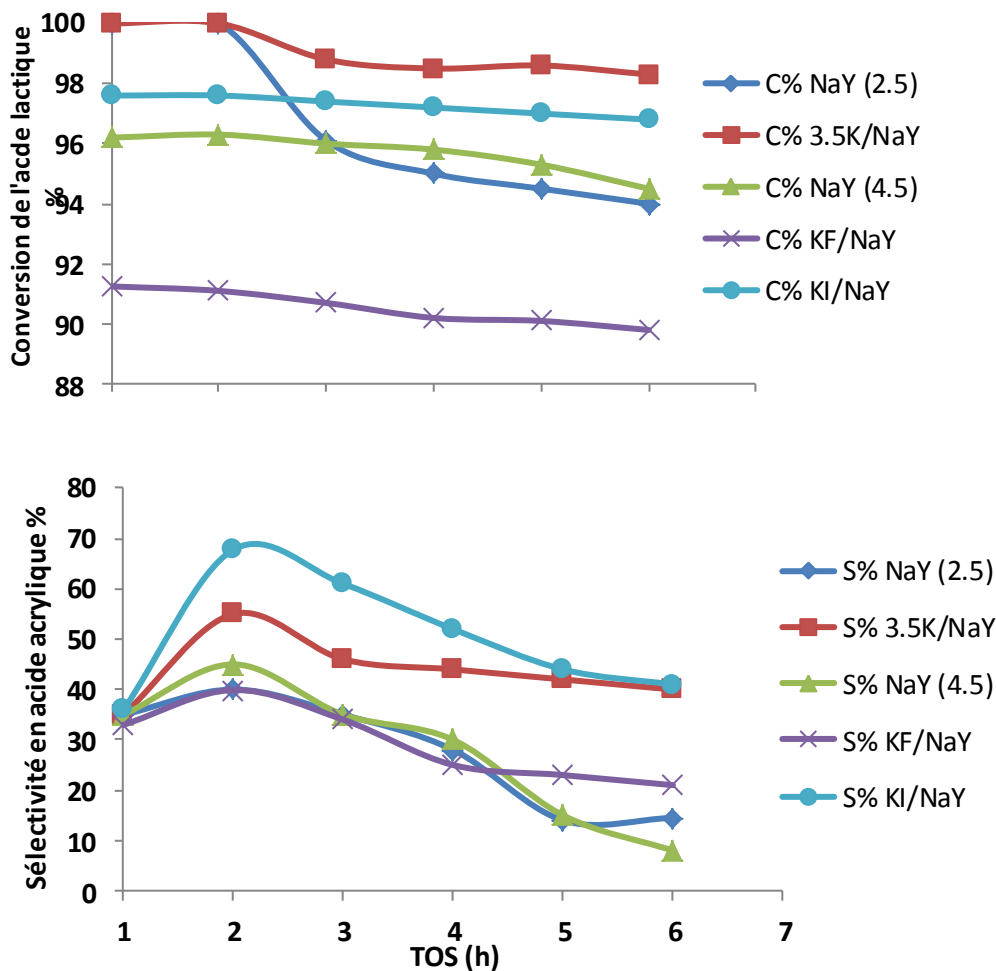


Figure 18. Evolution au cours du temps de la conversion de l'acide lactique et de la sélectivité en acide acrylique sur les zéolithes modifiées par du potassium^[129, 130]

Dans la publication de Huang *et Coll.*^[130], nous observons une différence entre la valeur de la sélectivité en acide acrylique de la zéolithe NaY(4.5) reportée dans le tableau (35,9 %, Table 1.) et celle illustrée dans le graphique (45%, Figure 1). Nous avons décidé de reporter la valeur du graphique dans la Figure 18 et le Tableau 5, car la valeur reportée dans leur tableau semble correspondre à un TOS de 1 h et non 2 h.

Il est intéressant de constater que pour 3.5K/NaY et KI/NaY, les sélectivités sont les mêmes au bout de 6 heures. Etant donné que la conversion est très stable mais que la sélectivité chute de façon assez drastique, on peut supposer d'importants dépôts de coke dont la présence est démontrée dès 2 à 3 heures de réaction, limitant les transferts, obstruant l'accès aux sites sélectifs en acide acrylique. Les auteurs observent par ailleurs une très forte diminution du volume poreux et de la surface spécifique, ce qui tend à prouver que la conversion sélective en acide acrylique se fait dans la cage sodalite. On peut aussi se demander si la génération *in situ* d'eau lors de la déshydratation ne perturbe pas la position initiale de l'ion K⁺ dans le catalyseur initialement déshydraté.

Pour expliquer les propriétés de leurs catalyseurs, Huang *et Coll.* tentent d'élucider l'hypothèse formulée dans leurs précédents travaux : l'imprégnation par du potassium ou du lanthane perturbe localement la structure cristalline, modifie les propriétés acides et basiques de la zéolithe. Il leur reste à expliquer également le rôle du précurseur de potassium qui joue un rôle évident.

Si la substitution de Na⁺ par K⁺ ne semble pas perturber la structure cristalline, elle a un impact certain sur les propriétés acido-basiques. Par des expériences de TPD-NH₃ et de TPD-CO₃, les auteurs obtiennent les résultats présentés dans les **Tableaux 6 et 7**^[129] :

Catalyseurs	Quantité de sites acides (μmol.g ⁻¹)			Quantité totale de sites acides (μmol.g ⁻¹)	Densité de sites acides (μmol.m ⁻²)
	W (75-175°C)	M (175 -275 °C)	S (275 – 375°C)		
NaY (Si/Al = 2.5)	905	1445	244	2594	3.6
0.35K/NaY	965	1539	140	2644	3.7
0.7K /NaY	975	1360	62	2397	3.3
1.4K/NaY	822	984	21	1827	2.7
2.1K/NaY	711	690	8	1409	2.2
2.8K/NaY	536	437	2	975	1.6
3.5K/NaY	124	43	1	168	0.3

Tableau 6. Propriétés acides des zéolithes K/NaY (Si/Al : 2.5) déterminées par TPD-NH₃^[129]

Catalyseurs	Quantité de sites basiques ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)			Quantité totale de sites basiques ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Densité de sites basiques ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)
	W (75-175°C)	M (175 -275 °C)	S (275 – 375°C)		
NaY (Si/Al = 2.5)	30	38	29.2	97.2	0.14
0.35K/NaY	11.5	39.1	28.1	78.7	0.11
0.7K /NaY	11.7	36.4	25.3	77.4	0.11
1.4K/NaY	21.3	35.4	22	78.7	0.12
2.1K/NaY	22.1	37.6	16.9	76.6	0.12
2.8K/NaY	28	37.5	15.7	81.2	0.14
3.5K/NaY	27	26	8.9	61.9	0.12

Tableau 7. Propriétés basiques des zéolithes K/NaY (Si/Al : 2.5) déterminées par TPD-CO₂^[129]

En se basant sur ces premières analyses, on peut conclure que si 2.8K/NaY est le meilleur catalyseur, c'est sans doute parce qu'il possède un bon « compromis » ou équilibre entre sites acides et basiques. Avec l'ajout de potassium, les sites acides forts disparaissent presque totalement tandis que la quantité de sites basiques faibles diminue dans un premier temps puis ré-augmente. En revanche, la quantité de sites basiques forts diminue fortement. Le catalyseur conserve ainsi un nombre suffisant de sites acides faibles et moyens et acquiert des sites basiques essentiellement faibles et moyens, tout en perdant ses sites forts.

Sur les zéolithes imprégnées d'halogénures, les conclusions sont sensiblement les mêmes : KI/NaY est l'échantillon ayant la plus faible densité de sites acides ($2 \mu\text{mol.g}^{-1}$), associée à la plus forte densité de site basiques ($0,38 \mu\text{mol.g}^{-1}$)^[130].

Les analyses XPS des zéolithes montrent une diminution progressive de l'énergie de liaison du niveau O 1s. Elle peut s'interpréter comme une augmentation de la densité électronique des oxygènes du réseau cristallin (O^{2-}) et donc de leur caractère basique^[130]. En présence de K^+ , qui est très électropositif, les énergies de liaison diminuent (Si 2p, Al 2p, O 1s), alors qu'en présence d'un élément électronégatif c'est l'effet contraire qui se produit. Ceci expliquerait que le meilleur résultat soit obtenu avec le iodure (le moins électronégatif des halogènes), qui complète l'action du K^+ .

En se basant sur l'ensemble de ces hypothèses, les auteurs proposent alors le mécanisme illustré dans la **Figure 19**.

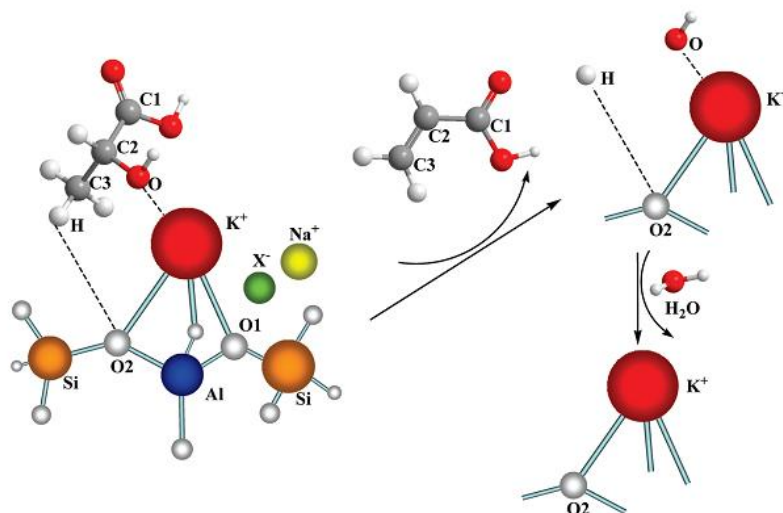


Figure 19. Mécanisme proposé par Huang *et Coll.* pour la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique sur des zéolithes NaY modifiées par KX^[130]

Ce mécanisme d'élimination en une étape (type E2) est en accord avec le mécanisme postulé par Gunter *et Coll.* pour la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique sur des catalyseurs à base de phosphate supportés, avec la formation d'un état de transition C2 – C3 (**Figure 19**)^[130, 137].

On comprend donc facilement que, pour obtenir un catalyseur actif et sélectif, il faut ajuster de manière très fine les propriétés acides et basiques du catalyseur, sans pour autant négliger ses propriétés texturales. En effet, le cokage provoque une chute à plus au moins long terme de la sélectivité en acide acrylique. Le bon dosage des propriétés acides et basiques permet à l'acide lactique de s'adsorber sans polymériser et à l'acide acrylique de désorber suite à la déshydratation.

L'équipe de Huang a poursuivi son étude avec les alcalino-terreux (Ca, Mg, Sr et Ba). Ils obtiennent leur meilleur rendement en acide acrylique à 44,6% avec le catalyseur 2%Ba/NaY (Si/Al = 4.5)^[133]. Ils arrivent aux mêmes conclusions et attribuent les bonnes performances du catalyseur à la diminution du nombre et de la force des sites acides, à la génération de sites basiques de force faible et moyenne et à la présence limitée des sites basiques forts. Ils décrivent le site catalytique comme un cluster formé entre le cation et 3 atomes d'oxygène du réseau, comme représenté dans la **Figure 20**^[133, 138] :

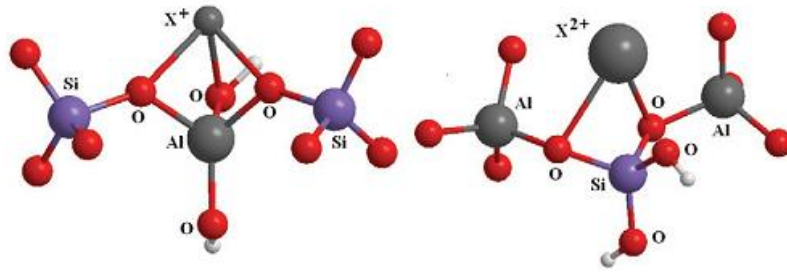


Figure 20. Représentation des clusters formés par les alcalins (X^+) et alcalino-terreux (X^{2+}) et les oxygènes du réseau cristallin des zéolithes NaY^[133]

c. Conclusions sur les zéolithes comme catalyseurs de la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique

Les zéolithes NaY modifiées par les alcalins et les alcalino-terreux, et plus particulièrement le potassium se sont donc révélées être de bons catalyseurs pour la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique. Bien que la conversion soit élevée (proche de 100%) et stable dans le temps, la sélectivité en acide acrylique diminue assez rapidement. Ces performances ont pu être attribuées à l'interaction entre les cations et les oxygènes du réseau cristallin, modulant les propriétés acides et basiques de la zéolithe en termes de nombre et de force des sites. Il ressort aussi qu'une fraction significative des produits formés lors de la réaction ne sont pas identifiés ni quantifiés. Ceci traduit bien la complexité de cette réaction, dans la mesure où le réactif et le produit sont susceptibles de polymériser ou de former du coke à la surface du catalyseur.

iii. Déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique sur des catalyseurs à base de phosphates

Dès les travaux d'Holmen^[1], les phosphates avaient été identifiés comme catalyseurs efficaces pour la déshydratation du ML et de l'acide lactique [NaH_2PO_4 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (mélangé à CaSO_4), $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$]. Bien que les rendements soient inférieurs à ceux obtenus avec le catalyseur à base de mélange de sulfate de calcium et de sodium, certains sont tout de même assez élevés. C'est le cas avec le phosphate de baryum, avec lequel 50,7% de rendement en acide acrylique est obtenu à partir d'acide lactique.

A la suite de ces résultats, les équipes de Sawicki^[139] et de Paparizos^[140] se voient accorder en 1988 deux brevets portant sur la déshydratation de l'acide lactique et du lactate d'ammonium en acide acrylique et acrylate respectivement.

Paparizos *et Coll.* utilisent un phosphate d'aluminium (AlPO_4) traité *in situ* avant la réaction par une solution d'ammoniac à 14% pds. Ils obtiennent, à l'aide de 20 cm³ de catalyseur, un rendement en acide acrylique à partir d'acide lactique de 43,3% contre 61,1% à partir du lactate d'ammonium. La différence entre les deux réactifs s'explique par la plus grande facilité de l'acide lactique à former de l'acétaldéhyde (34,7% de sélectivité en acétaldéhyde à partir de l'acide lactique contre 11,9% à partir du lactate d'ammonium)^[140].

En s'appuyant sur les conclusions concernant les propriétés acides et basiques des zéolithes, on peut supposer que l'ammoniac neutralise les sites acides forts et par là-même devrait réduire la sélectivité en acétaldéhyde. A la température de réaction (340°C), l'ammoniac désorbe des sites faibles et moyens, laissant ces sites disponibles. Pourtant, les auteurs testent aussi la réaction de l'acide lactique dans les mêmes conditions sans prétraitement préalable du phosphate. A conversion quasi égale ($\approx 100\%$), la sélectivité en acide acrylique diminue (20,6%) comme celle de l'acétaldéhyde qui passe à 22,7% au profit de l'acide propionique qui devient le produit majoritaire à 23,4%. Il est donc difficile d'expliquer pourquoi, en présence de l'ammoniac, la sélectivité en acétaldéhyde augmente.

Les auteurs testent également la neutralisation des sites forts en plongeant le phosphate d'aluminium dans une solution de KOH (5% pds.). Ils constatent là aussi une amélioration, certes moins importante qu'avec l'ammoniac, de la sélectivité en acide acrylique qui passe

alors de 20,6% à 32,1%. En revanche, cette fois-ci la sélectivité en acétaldéhyde diminue, conformément aux observations faites sur les zéolithes imprégnées au potassium.

Les auteurs, dans ce brevet, relèvent l'importance du rôle joué par la température de calcination du catalyseur et de la réaction et surtout du traitement préalable *ex* ou *in situ* du catalyseur pour obtenir une sélectivité en acide acrylique élevée.

En parallèle, Sawicki utilise divers phosphates (hydrogéo- et dihydrogénophosphates de sodium, potassium, lithium, calcium; phosphates de lanthane et magnésium) supportés sur des oxydes de métaux (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), traités en post-synthèse par des bases comme les bicarbonates de soude et de potassium ou les carbonates de sodium, potassium, lithium, calcium, magnésium et lanthane. Les meilleures performances sont obtenues avec le bicarbonate de sodium et la silice comme support préalablement imprégné de dihydrogénophosphate de sodium. Là encore, l'auteur attribue les meilleures performances (un rendement en acide acrylique de 58% avec une conversion de 89% de l'acide lactique) à la neutralisation de sites acides et l'apparition de nouveaux sites favorables à la déshydratation. La sélectivité en acétaldéhyde reste cependant relativement élevée. Les auteurs ne donnent pas beaucoup d'informations sur les bilans massiques, carbone ou sur les produits secondaires, ce qui rend difficile une interprétation claire des résultats.

Enfin, Gunter *et Coll.* étudient la conversion de l'acide lactique sur des phosphates, et la formation d'acide acrylique et de 2,3-pentanedione^[137, 141, 142]. Les phosphates sont déjà connus comme catalyseurs pour la déshydratation des alcools, et les auteurs suggèrent que les sélectivités élevées en acide acrylique seraient dues à une stabilisation du groupe carboxylique par les groupements phosphates, limitant ainsi la formation d'acétaldéhyde^[137]. A l'aide d'analyses infrarouges (FTIR) et RMN (^{31}P -RMN), ces auteurs ont étudié l'interaction entre l'acide lactique et différentes espèces de phosphates de sodium [$(\text{NaPO}_3)_n$, NaH_2PO_4 , $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 et $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$]. Par étude infrarouge post-réaction, ils observent la condensation de Na_2HPO_4 en $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ qui échange alors un proton avec l'acide lactique donnant lieu à la formation d'un lactate de sodium ($\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ + lactate de sodium). De même, Na_3PO_4 accepterait un proton de l'acide lactique pour former Na_2HPO_4 qui se condense à nouveau en $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Ce sont justement les espèces Na_2HPO_4 et Na_3PO_4 qui sont les plus sélectives en acide acrylique. Les auteurs prouvent ainsi que la formation de lactate est une étape essentielle sans toutefois réussir à déterminer si le lactate de sodium est un intermédiaire réactionnel ou s'il joue le rôle de site actif. Ces résultats sont d'ailleurs

cohérents avec ceux de Wadley *et Coll.*^[118] qui postulent la formation d'une couche liquide à la surface d'un catalyseur à base de nitrate de sodium supporté sur silice. Là aussi, les auteurs identifient la formation du lactate de sodium et proposent que ce soit cette espèce qui joue le rôle de site catalytique. Ils concluent également que lors d'importantes formations d'acide acrylique, les réactions secondaires deviendraient une source importante de cokage.

a. Déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique sur des phosphates supportés

Il existe peu de littérature concernant les phosphates supportés pour la déshydratation de l'acide lactique ou du lactate de méthyle :

Zhang *et Coll.* obtiennent un rendement en acide acrylique et MA de 52% (environ 50% de chaque espèce) à partir de ML sur le catalyseur $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (80 : 20)^[143]. L'intérêt du support (autre que la dispersion) n'est pas réellement évident, d'autant que lorsqu'il est partiellement découvert, la silice est très peu sélective en acide acrylique ou acrylate. La silice a aussi été utilisée par Lee *et Coll.* pour des catalyseurs à base de phosphate tricalcique supporté^[144]. Là encore, le ratio massique idéal est $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SiO}_2$ (80 : 20). Si les sélectivités sont plus importantes, c'est sans doute parce que le support silice est en réalité préparé à l'aide de silicate de sodium. En revanche, les rendements ne dépassent pas 60%, car, à basse température (350°C), la conversion reste assez limitée (64,3%). En augmentant la température, on gagne naturellement en conversion mais perd simultanément en sélectivité. Il est intéressant de noter que la sélectivité en acide acrylique est bien plus élevée que celle en MA. Là aussi, les auteurs concluent que ce catalyseur fonctionne mieux que les autres grâce à une surface spécifique élevée, une porosité adéquate et des propriétés acides et basiques appropriées. En revanche le travail de Zhang *et Coll.* (une autre équipe de recherche que celle précédemment citée) est intéressant car ils utilisent des zéolithes comme support pour l'hydrogénophosphate de sodium^[145, 146]. Dans leur premier travail sur une zéolithe commerciale imprégnée de phosphate, ils tirent les conclusions usuelles en se basant sur les résultats d'analyses infrarouges et RMN du ^{31}P : formation *in situ* de lactate de sodium, propriétés acides et basiques adéquates (TPD de NH_3 et CO_2).

En étudiant l'influence du taux d'imprégnation en phosphate sur la conversion et les sélectivités, on voit bien que des sites acides forts disparaissent, sites responsables de la

conversion de l'acide lactique en acétaldéhyde. En augmentant le taux d'imprégnation, on gagne en sélectivité en acide acrylique mais on perd en conversion, ainsi qu'en sélectivité en acétaldéhyde^[145]. Ils font en revanche face au phénomène de désactivation déjà observé par Huang *et Coll.*^[129, 130] et étudient la régénération du catalyseur, comme présenté dans la **Figure 21** où sont représentées la conversion de l'acide lactique (■) et la sélectivité en acide acrylique (●) au cours du temps.

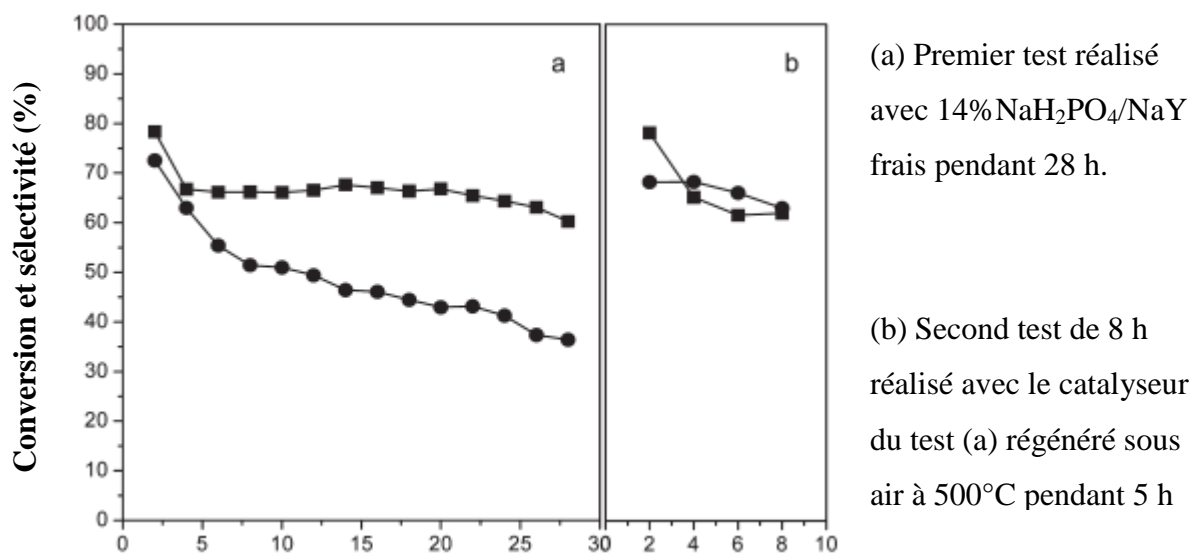


Figure 21. Evaluation de la stabilité du catalyseur et de sa régénération sous air^[145]

On peut constater que non seulement on peut récupérer une conversion quasi identique après régénération mais, en plus, la sélectivité se maintient à des valeurs nettement supérieures que celles obtenues à temps équivalent dans le premier test. Si l'on compare à un TOS de 8 h, la sélectivité en acide acrylique initialement à 52% passe à environ 64%. Sans plus de données, il est difficile d'en tirer des conclusions mais on peut émettre l'hypothèse d'une élimination des espèces polymérisées en surface et une amélioration de la dispersion des phosphates et des interactions lactates-phosphates. Le rendement maximal en acide acrylique est de 58%, ce qui est encore inférieur aux performances de KI/NaY(68%)^[130].

Afin de limiter les dépôts et autre polymérisation dans la microstructure des zéolithes, les auteurs ont préparé le même catalyseur mais cette fois en utilisant des nano-cristallites de zéolithes. Ils obtiennent les résultats présentés dans le **Tableau 8**^[146].

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivité AA (%)	Rendement (%)			
			AA	AC	2,3P	PA
NaY _{com}	95.5	37.2	35.5	22	3.1	1.6
NaY-13.8*	89.6	43.4	38.9	37.7	3	0.8
NaY-16.9	88.9	46.2	41.1	19.9	3.1	1.3
NaY-20.1	91.6	45.9	42	13.6	2.5	1.1
NaY-26.3	86.2	39.5	34	18.4	2.4	1.6
Na ₂ HPO ₄ /NaY _{com}	82.3	65.7	54	4.6	4.6	1
Na ₂ HPO ₄ /NaY-13.8	92.3	76.8	70.9	4.8	5.3	1.1
Na ₂ HPO ₄ /NaY-16.9	94.6	75.4	71.3	3.8	5	1.1
Na ₂ HPO ₄ /NaY-20.1	93.5	79.5	74.3	5.1	5.2	1
Na ₂ HPO ₄ /NaY-26.3	94.3	75	70.7	4.5	4.5	1

Conditions de test

Température : 340°C	N ₂ : 30 mL.min ⁻¹	M. cat. : 1.5 g	Sol. LA : 34%	Débit Sol. : 6 mL.h ⁻¹
---------------------	--	-----------------	---------------	-----------------------------------

*valeur du ratio H₂O/S₁O₂ lors des synthèses des zéolithes.

Tableau 8. Résultats des tests catalytiques de déshydratation de l'acide lactique sur des catalyseurs à base de phosphates de sodium supportés sur des nano-cristallites de zéolithes^[146]

Ces résultats montrent clairement que les nano-cristallites sont de meilleurs supports et le rendement maximal en acide acrylique de 74,3% (Na₂HPO₄/NaY-20.1) est bien supérieur à celui obtenu avec Na₂HPO₄/NaY_{com} (65,7%) ou avec les précédents supports (58%)^[145]. Les auteurs attribuent ces écarts à une structure zéolithe incomplète, limitant la formation de tunnels dans lesquels les dépôts se produisent, bien que les diffractogrammes obtenus en DRX montrent les pics caractéristiques des zéolithes. Les paramètres texturaux ont aussi été déterminés par adsorption/désorption de N₂ et le ratio surface externe/surface BET augmente en même temps que la surface BET diminue. Les auteurs revendiquent le rendement et la productivité la plus élevée en acide acrylique (12 mmol.g⁻¹.h⁻¹), presque 4 fois supérieure à celle reportée par Peng *et Coll.*^[147]. En consultant les informations supplémentaires électroniques (ESI) de cet article, on pourra noter la désactivation progressive et une chute du rendement à 44% en 10 h et le même effet bénéfique obtenu en régénération du catalyseur que celui commenté plus haut.

Une silice mésoporeuse MCM-41 a servi de support à un mélange d'hydrogénophosphate de potassium et de sulfate d'aluminium^[148]. En calcinant à haute température (550°C), il se forme un mélange de phosphate d'aluminium (AlPO₄) et de sulfate de potassium (K₂SO₄) lorsque le phosphate est déposé en premier sur le support. Les sites acides forts sont éliminés tandis que les sites faibles sont conservés. Les auteurs attribuent les bonnes performances de

leur catalyseur au ratio de sites acides B/L (Brønsted/Lewis) plus élevé que les autres. Cette constatation va à l'encontre de l'ensemble des observations généralement effectuées sur les catalyseurs à base de zéolithes et notamment par Zhang *et Coll.* sur leurs supports de nanocristallites de zéolithes^[146].

b. Déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique sur des phosphates non-supportés

Note préalable : Dans cette sous-section, ne seront pas traités les cas des hydroxyapatites qui feront l'objet d'une sous-section spécifique dans la suite.

Les phosphates ont récemment fait l'objet de publications et l'on porte un intérêt nouveau à ces catalyseurs non supportés^[149-153].

Après avoir conclu à propos des phosphates supportés sur silice^[144], l'équipe de Lee *et Coll.* a étudié d'autres catalyseurs à base de phosphate et pyrophosphate de calcium (50 : 50) pour la déshydratation du ML^[149]. Ils obtiennent un rendement en MA et d'acide acrylique de 72%, ce qui approche les meilleurs rendements.

Récemment, Blanco *et Coll.* ont publié une étude approfondie de la réactivité des phosphates d'alcalino-terreux et ont interprété leurs résultats en corrélant la sélectivité en acide acrylique et la balance acide-base (travail de thèse associé à l'ANR GALAC)^[152]. La meilleure sélectivité est obtenue pour un ratio 1:1, en termes de nombre de sites acides et basiques, ce qui conforte l'hypothèse de l'association acide-base pour la formation de l'acide acrylique. La meilleure conversion est obtenue sur les hydroxyapatites de calcium (surface spécifique la plus élevée) tandis que la sélectivité en acide acrylique la plus élevée est obtenue sur un phosphate de baryum (de faible surface spécifique). La surface spécifique est sans doute un paramètre important pour éviter les réactions secondaires.

Publié également il y a peu, le brevet de Lingoies *et Coll.* pour Procter & Gamble, contient de remarquables résultats en catalyse ainsi que des aspects très peu abordés par les études précédentes, notamment sur les conditions opératoires et le procédé^[150]. *Ces aspects seront traités dans une sous-section suivante (II.iv.).* Les auteurs utilisent des mélanges de phosphates précipités en présence d'acide phosphorique par évaporation de la solution. Ils obtiennent des mélanges de surfaces spécifiques extrêmement basses (< 1 m²). Les auteurs

rappellent d'excellentes performances catalytiques avec un mélange de phosphate de potassium et de baryum (K : Ba = 40 : 60). Ils préparent deux échantillons (A et B) identiques de catalyseur et rapportent les résultats catalytiques présentés dans le **Tableau 9** suivant.

Catalyseurs	Conversion (%)	Rendement (%)		Sélectivité AA (%)	B.E.T. (m ²)	Densité de sites acides (mmol.g ⁻¹)	Densité de sites basiques (mmol.g ⁻¹)
		AA	PA				
A	91	85	1.1	93	0.57	0.25	77.8
B	77	72	0	92	0.4	0.18	36.1

Conditions de test

Température : 325 – 350 °C	Sol. LA : 17 – 25 % pds.	GHSV ≈ 3500 h ⁻¹	Réacteur en quartz
----------------------------	--------------------------	-----------------------------	--------------------

Tableau 9. Tests catalytiques de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique sur des catalyseurs à base de mélange de phosphates^[150]

Comme indiqué dans le **Tableau 9**, les auteurs obtiennent des sélectivités en acide acrylique jamais atteintes jusqu'alors, de 92% et 93%, avec, pour l'échantillon A, une conversion de 91% et pour l'échantillon B, 77%. Le rendement de 85% en acide acrylique ainsi obtenu avec le catalyseur A surpasse de loin les performances rapportées jusqu'alors, toutes familles de catalyseurs confondues. Ces performances se maintiennent « à peu près » d'après les auteurs pendant au moins 21,6 h. Cependant, les auteurs avouent aussi leur incapacité à obtenir des résultats reproductibles car entre les deux échantillons, la conversion varie de 91 à 77%, soit un écart de 14 points. On peut supposer que la synthèse du catalyseur n'est donc pas reproductible. De plus, les valeurs rapportées pour la densité de sites basiques semblent très importantes, parfois de 2 à 6 ordres de grandeurs supérieures aux valeurs relevées sur les zéolithes^[128-130] et phosphates^[149, 150, 154]. Ils effectuent certes l'adsorption de CO₂ basse température (40°C) mais cela ne justifie pas de tels écarts qui semblent peu réalistes. On peut se demander si la durée du prétraitement thermique de 30 minutes est suffisante.

Le phosphate de baryum fait également l'objet de l'attention de Tang *et Coll.* qui ont rapporté à la suite du brevet de Lingoes^[150] un rendement en acide acrylique de 76% à partir d'acide lactique, à l'aide d'un pyrophosphate de baryum^[151]. Il existe un écart assez important avec les résultats obtenus par Blanco *et Coll.*^[152]. Toutefois, les conditions de réaction sont assez différentes, avec un débit de gaz porteur et de liquide très faibles (Gaz : 1 mL.min⁻¹ et Liquide : 1 mL.h⁻¹) et une température de réaction de 400°C. Les performances sont

relativement stables mais la conversion et la sélectivité finissent par décroître, comme montré dans la **Figure 22**.

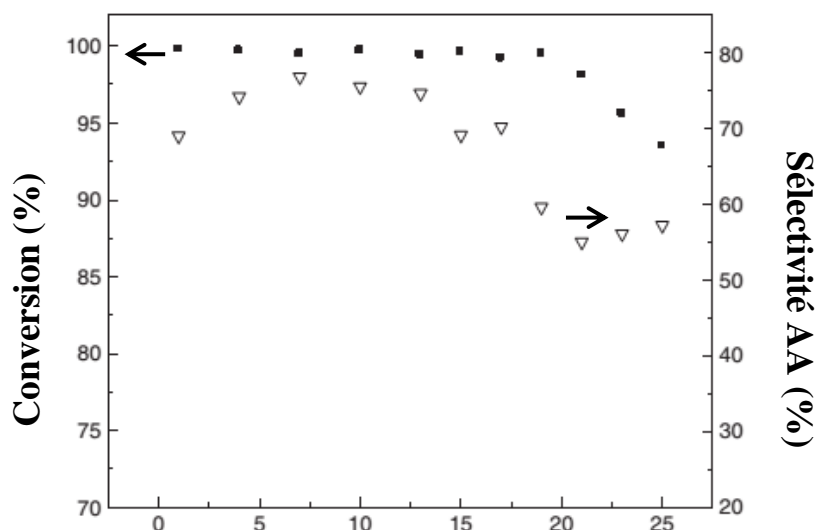


Figure 22. Stabilité dans le temps du pyrophosphate de baryum lors de la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique^[151]

Parmi l'ensemble des catalyseurs à base de phosphates non supportés, les résultats obtenus par Lingoies *et Coll.*^[150] sont bien supérieurs à ceux rapportés pour les autres catégories de catalyseurs. On notera les performances obtenues avec les phosphates de baryum qui distinguent ces solides comme voie très prometteuse d'obtention de sélectivités élevées en acide acrylique. Il faudrait parvenir à faire travailler ces catalyseurs à plus basse température, pour éviter la formation d'acétaldéhyde. On remarque également que les surfaces spécifiques de cette catégorie de catalyseurs sont très faibles, ce qui peut limiter ou retarder la désactivation par polymérisations en surface du catalyseur. En effet, la faible surface spécifique suppose une porosité très faible voire inexistante. Or nous avons identifié dans la littérature concernant les zéolithes que c'est au sein de pores que les polymérisations se produisent.

c. Déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique sur des hydroxyapatites

Les hydroxyapatites (HAP) sont une classe de solides à part parmi les phosphates, de par leur structure et leur versatilité de composition. Constituant principal de l'os et des dents, ce matériau est aussi étudié depuis longtemps dans le domaine de la médecine. Ces solides sont devenus rapidement un objet d'étude pour leur application en catalyse basique ou bi-fonctionnelle, notamment la synthèse d'alcools lourds par la réaction de Guerbet^[155], la réaction de condensation de Knoevenagel^[156], l'addition de Michael^[157], ou pour des réactions de déshydratation^[158], d'oxydation^[159] ou de déshydrogénation^[160]. Ce matériau est aussi étudié depuis longtemps dans le domaine de la médecine pour des applications telles que l'intégration osseuse^[161], les implants dentaires^[162], ou la vectorisation de médicaments^[163].

Les HAP sont de formule chimique générale $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, mais sont généralement décrites par la formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ qui représente en réalité les deux molécules contenues dans la maille cristalline (symétrie cristalline, groupe spatial 6/m), représentée dans la **Figure 23**^[164].

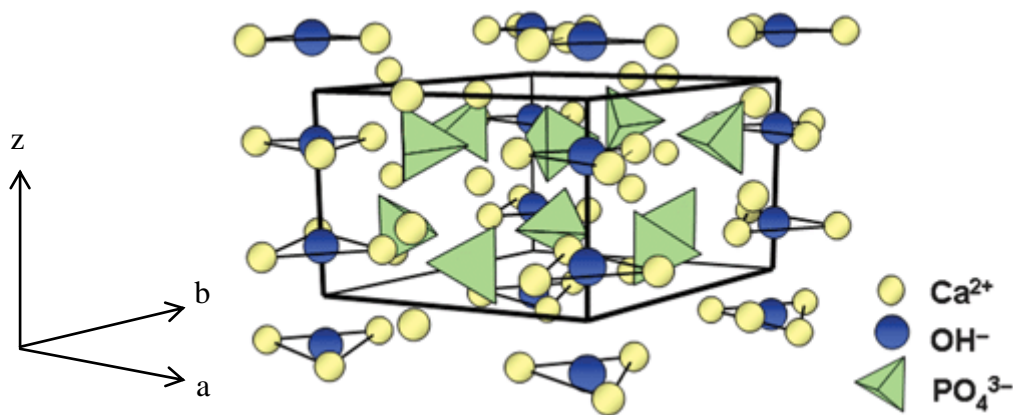


Figure 23. Représentation dans les directions a, b et z de la maille hexagonale d'hydroxyapatite^[164]

Au sein de la maille, les atomes de calcium occupent deux types de sites distincts, que l'on appellera Ca (I) et Ca (II). Pour plus de clarté, une projection (ab) de la maille est représentée dans la **Figure 24**^[165].

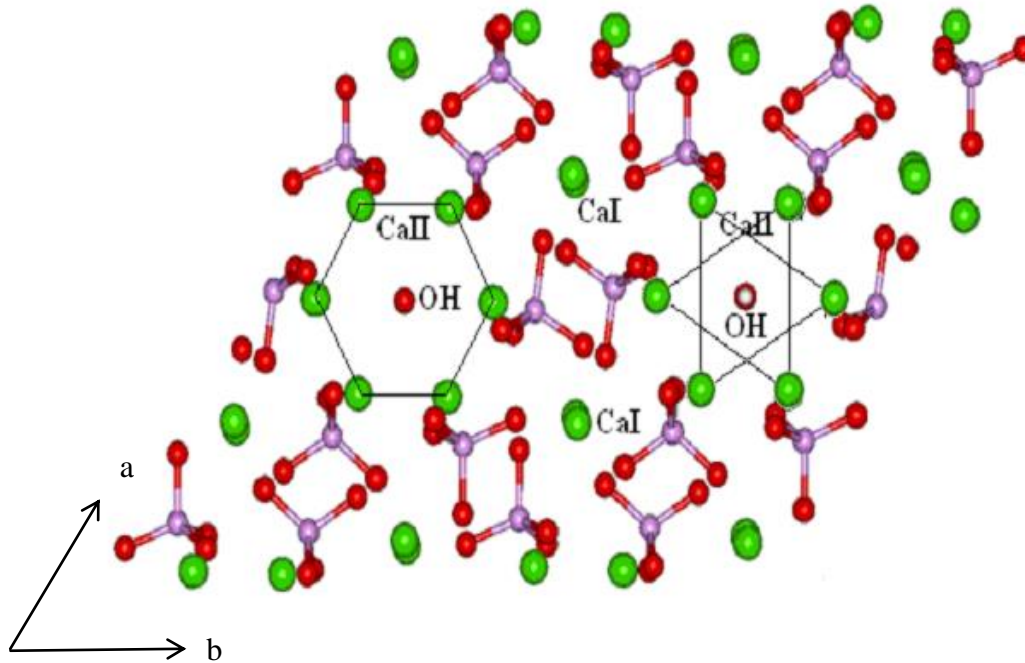


Figure 24. Projection ab de la maille d'hydroxyapatite^[165]

Enfin, pour mieux comprendre l'incorporation des ions OH⁻ et Ca(II) dans le système cristallin, une représentation selon l'axe z est présentée dans la **Figure 25**^[166].

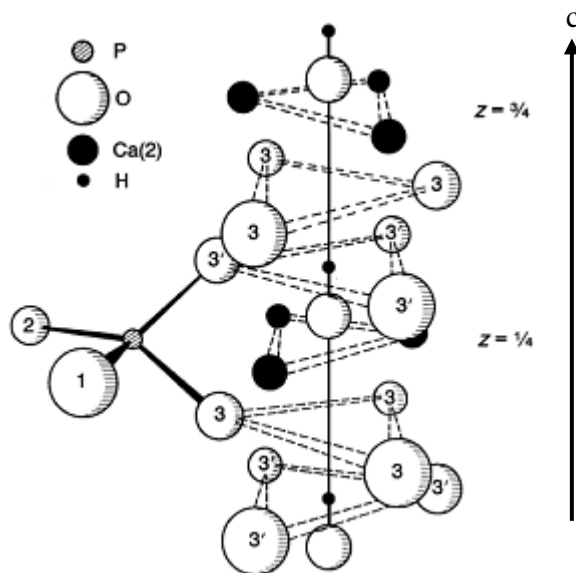


Figure 25. Représentation selon l'axe c de la maille d'hydroxyapatite^[166]

La composition des hydroxyapatites est extrêmement variable, car non seulement elles sont rarement stœchiométriques ($\text{Ca/P} = 1,67$) mais aussi chaque élément constitutif peut être, dans une certaine mesure, substitué sans perdre la structure cristalline^[167] :

- Les ions Ca^{2+} peuvent être remplacés par des cations mono et divalents. En fonction de la taille et de la valence de l'élément substituant, on peut atteindre jusqu'à 100% de substitution. Dans la littérature, on décrit la substitution des Ca^{2+} par Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} et Na^{+} .
- Les PO_4^{3-} peuvent être substitués par des CO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , VO_4^{3-} , SO_4^{2-} et HPO_4^{2-} . Par ailleurs, les apatites contiennent naturellement des carbonates provenant de l'air en surface et dans le cœur du solide, dans de faibles proportions.
- Les OH^- peuvent être remplacés par des halogènes : F^- , Cl^- , Br^- , I^- ou des CO_3^{2-} . Comme les carbonates peuvent remplacer les OH^- et les PO_4^{3-} , on parlera dans le premier cas de carbonates de type A, et dans le second de carbonates de type B. Bien sûr, on trouve des hydroxyapatites de type A, B ou AB.

Ces substitutions accompagnent les larges variations de compositions permises dans la composition naturelle des hydroxyapatites, avec des excès ou défauts de calcium. Cette variation autour du ratio stœchiométrique [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Ca/P = 1.67], permet ainsi de distinguer trois types d'hydroxyapatites :

- Les HAP déficientes (sous-stœchiométrie) ($1.5 < \text{Ca/P} < 1.67$) : ces HAP possèdent un défaut de calcium. Généralement, le défaut de charge ainsi engendré est compensé par la génération de HPO_4^{2-} , de charge négative moins élevée que celle des PO_4^{3-} et par la perte d' OH^- occasionnant la création d'une lacune. On peut alors décrire ce système selon la formule : $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$, avec $0 < x \leq 1$ ^[168]. On appellera ces hydroxyapatites déficientes des HAP-D.
- Les hydroxyapatites stœchiométriques : de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ que l'on appellera HAP-S.
- Les hydroxyapatites excédentaires (sur-stœchiométrie) : beaucoup moins décrites dans la littérature, l'excédent de Ca^{2+} s'explique généralement dans le cas d'HAP de type B, où les phosphates sont substitués par CO_3^{2-} . On peut alors décrire l'hydroxyapatite par la formule : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$, avec $0 < x \leq 1$ ^[169]. La sur-stœchiométrie peut aussi s'expliquer par la présence d'une couche amorphe ou cristalline de calcium à la surface, générée lors de la synthèse^[167]. On appellera ces hydroxyapatites des HAP-E.

Ces variations de composition ont un très fort impact sur les propriétés acides et basiques des solides. Dans le cas des HAP-D, le défaut de calcium engendre une baisse de la basicité^[170-172] et une augmentation de l'acidité^[173]. Dans le cas des HAP-E, on observe

généralement une augmentation de la basicité^[169, 170] et une baisse de l'acidité^[169]. L'ensemble de ces variations concernent principalement la densité de sites mais on observe une variation similaire de la force des sites, dans une moindre mesure.

Il existe plusieurs méthodes de préparation des HAP^[171] :

- Par co-précipitation : l'un des précurseurs [généralement $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ou $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] en solution est ajouté à une solution contenant le second précurseur dans une certaine gamme de pH et de température. Pendant la synthèse, le pH est maintenu à une valeur constante ou seulement fixée au début de la réaction par un ajout d'ammoniaque. Cette méthode présente à la fois un avantage et un inconvénient : la multiplicité des conditions opératoires (valeur du pH, température, vitesse d'agitation, concentrations des précurseurs, volume réactionnel, temps de maturation) en fait un outil unique pour la synthèse d'HAP de compositions variables mais se révèle très sensible et rend la reproductibilité très complexe. Les matériaux obtenus dans des conditions similaires peuvent varier en composition et propriétés texturales.
- Par voie hydrothermale : cette méthode consiste à mélanger les précurseurs dans un autoclave et à laisser évoluer le mélange pendant plusieurs jours sous pression et température données. Cette méthode permet d'obtenir des HAPs de manière beaucoup plus reproductible.
- Synthèse par irradiation micro-ondes : cette méthode de synthèse permet de réaliser dans des temps plus courts (< 1 h, contre 5 à 24 h pour les méthodes conventionnelles) des HAPs de manière reproductible. Cette méthode nécessite parfois des agents chélatants comme l'EDTA.
- Synthèse par voie sol-gel : cette méthode est surtout employée pour des applications biologiques car elle garantit à température ambiante la formation contrôlée de phases pures, mais elle est coûteuse en précurseurs.

Les HAPs sont donc des matériaux aux propriétés acides et basiques aisément modulables grâce aux substitutions des différents composants de la structure hydroxyapatite (Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^-) ou en utilisant la flexibilité du matériau qui permet de s'écarter de la stœchiométrie. En revanche, c'est un matériau complexe, facile à préparer mais difficile à reproduire et dont on ignore encore la nature de l'ensemble des sites catalytiques et les possibles relations entre les compositions de cœur et de surface.

Ces matériaux ont déjà reçu l'attention de deux équipes de recherche, celle de Matsuura *et Coll.*^[173-175] et celle d'Umbarkar *et Coll.*^[154, 176, 177] pour la déshydratation de l'acide lactique :

Matsuura *et Coll.* ont étudié l'impact de la variation du ratio Ca/P associé à la substitution partielle du calcium par du sodium^[173], ainsi que l'effet de la substitution du calcium par du Pb ou du Sr et du P par V^[175] pour des HAPs préparées par synthèse hydrothermale. Les auteurs obtiennent d'excellents rendements (de l'ordre de 70%) en acide acrylique avec le catalyseur Ca-Na-HAP(1.55) (Ca/P = 1.55 ; (Ca+Na)/P = 1.65), avec une remarquable stabilité dans le temps, comme présenté dans la **Figure 26**.

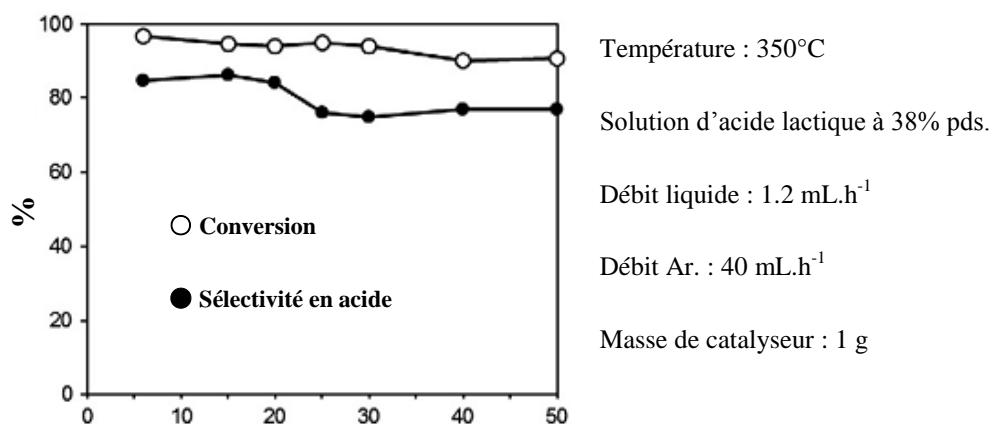


Figure 26. Stabilité au cours du temps du catalyseur Ca-Na-HAP(1.55) lors de la réaction de déshydratation de l'acide lactique^[173]

On notera qu'ils obtiennent des résultats similaires avec une HAP-S dans le brevet déposé avant la publication académique^[174]. Il serait intéressant de comprendre pourquoi des catalyseurs aux compositions et propriétés différentes ne se distinguent pas lors des tests catalytiques, comme c'est pourtant le cas avec les différents catalyseurs testés dans leur publication^[173]. Il est regrettable que la référence HAP-S de la publication concernant Ca-Na-HAP(1.55) soit une HAP commerciale (HAP-300, Taihei Chemical). Par ailleurs, lors de l'étude sur la substitution du Ca par Sr, la Sr-HAP présente de meilleurs résultats que la Ca-HAP, avec un rendement en acide acrylique de 45% contre 38%. Matsuura *et Coll.* concluent à l'instar de Blanco *et Coll.*^[152] que c'est l'excellent équilibre des sites acide/base (A/B) de forces relativement modérées et l'absence de sites forts qui confèrent à leur catalyseur des performances supérieures.

En revanche, Umbarkar *et Coll.* arrivent à des conclusions bien différentes. Ils déposent un premier brevet démontrant les très bonnes performances d'un catalyseur (référéncé NaHAP-

3b) sans doute très proche en composition de Ca-Na-HAP(1.55) mais préparé par co-précipitation. Le meilleur exemple (Ex. 13) du brevet relate une conversion totale associée à une sélectivité de 70% en acide acrylique^[154]. Cependant, cette équipe s'attache à générer de l'acidité sur les HAPs en jouant sur la valeur du ratio Ca/P, comme publié par la suite avec un catalyseur présenté comme une HAP de ratio théorique Ca/P = 1.3^[154]. Bien que l'on puisse douter de la formation de la phase apatite dans ces conditions, les diffractogrammes présentés montrent des pics de diffraction typiques des HAPs. Pour plus de clarté, les différentes phases des phosphates de calcium obtenues en fonction du ratio Ca/P sont présentées dans le **Tableau 10**^[167].

Nom	Formule moléculaire	Ratio Ca/P
Phosphate d'octacalcium	Ca ₈ H(PO ₄) ₆ , 5 H ₂ O	1.33
Phosphate de calcium dibasique	Ca(HPO ₄), 2 H ₂ O	1
Phosphate de calcium tribasique	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.5
Monophosphate de calcium	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	0.5
Hydroxyapatite stœchiométriques	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	1.67

Tableau 10. Différentes phases de phosphates de calcium et ratios Ca/P correspondants^[167]

Dans leur article, les auteurs décrivent la préparation de 3 HAPs en l'absence totale de sodium, ainsi que leurs performances catalytiques et certaines caractéristiques (surface spécifique, propriétés acides et basique). Ces paramètres sont rassemblés dans le **Tableau 11**^[154].

Catalyseur	Ratio Ca/P	pH du milieu réactionnel	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Quantité de CO ₂ désorbée (μmol.g ⁻¹)	Quantité de NH ₃ désorbée (μmol.g ⁻¹)	Sélectivité en acide acrylique (%)
HAP-1	1.89	12	49	10.12	103	50
HAP-2	1.56	10	29	1.02	125	55
HAP-3	1.3	7	25	0.624	131	60

Tableau 11. HAP-E et HAP-D, caractérisations et résultats catalytiques^[154]

Les auteurs répètent trois fois le même protocole en faisant varier la valeur du pH. Ceci est nécessaire lorsque l'on veut que le ratio massique du matériau Ca/P corresponde à celui imposé par les compositions des solutions^[170]. Si la différence de ratio Ca/P semble avoir un

léger impact sur la surface spécifique, on observe surtout une grande différence de basicité entre HAP-1 et les deux autres HAPs. Comme décrit auparavant, les propriétés acides et basiques du matériau varient en fonction du ratio Ca/P. Dans le cas présent, l'augmentation de la sélectivité suit une diminution de la basicité et une augmentation de l'acidité (en nombre et force) et leur catalyseur le plus performant HAP-3 possède un ratio acide/base de 210 (nombre de sites), soit une valeur très éloignée des valeurs mesurées par Blanco *et Coll.* et Matsuura *et Coll.*. Les diffractogrammes de rayons X sont présentés dans la **Figure 22**^[154].

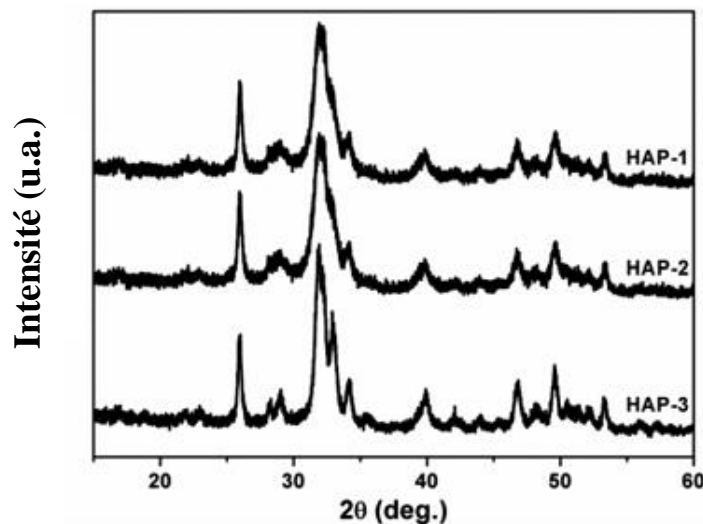


Figure 22. Diffractogrammes (rayons X) des HAP-1, HAP-2 et HAP-3^[154]

Sur la **Figure 22**, pour les 3 catalyseurs, on distingue les pics de diffractions caractéristiques des HAPs. Toutefois, si l'on se réfère au **Tableau 10**, on peut penser qu'avec un ratio de Ca/P de 1.3, la phase HAP n'est pas forcément la seule phase en présence. On peut supposer la formation de phosphate de calcium tribasique ou même de phosphate d'octacalcium. Les auteurs proposent, en s'appuyant sur des analyses infrarouges (identification du lactate en surface), deux mécanismes, l'un pour la formation de l'acide acrylique, l'autre pour la formation de l'acétaldéhyde, présentés dans la **Figure 28**^[154].

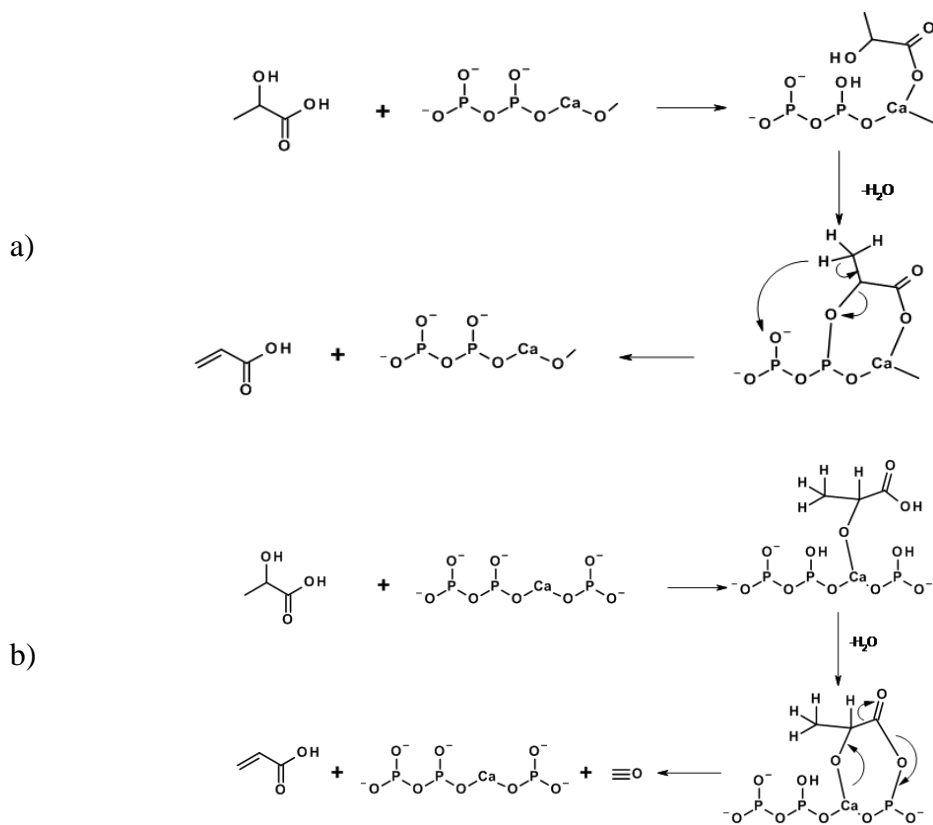


Figure 28. Mécanismes propose par Umbarkar *et Coll.* pour la conversion de l'acide lactique en acide acrylique (a) et en acétaldéhyde (b) sur des HAP^[154]

Même si ces mécanismes sont plausibles, il convient d'être prudent car les sites en présence en surface sur des HAPs de compositions aussi variées - avec la très probable présence d'autres phases - sont loin d'être identifiés et quantifiés. Les derniers résultats présentés par Umbarkar *et Coll.* sur l'étude de la réaction de déshydratation de l'acide lactique ont été obtenus sur des phosphates de calcium préparés en présence de sodium et les meilleurs résultats ont été obtenus avec un phosphate de calcium préparé pour un ratio Ca/P de 0.76. Ils obtiennent une conversion de 100% et une sélectivité de 78%, concluant cette fois-ci que c'est le bon équilibre acide-base de 11, qui permet d'obtenir ces résultats. Là encore il s'agit du ratio A/B le plus élevé qu'ils obtiennent.^[177]

Très récemment, l'équipe de Yan *et Coll.* a étudié un aspect non abordé par les autres équipes, à savoir l'effet de la température de calcination (de 360 à 700°C) sur les performances catalytiques des HAPs. Ils ont également fourni une étude précise de l'évolution de ces performances (conversion, sélectivités en acide acrylique et acétaldéhyde, productivités

spécifiques) en fonction du ratio Ca/P (de 1.58 à 1.69) et des propriétés acides et basiques^[172]. Ils obtiennent leur meilleur rendement en acide acrylique de 62% à 360°C (WHSV : 1,4 h⁻¹) avec une HAP (Ca/P : 1,62) calcinée à 360°C.

Ils présentent d'abord l'évolution des densités de sites acides et basiques (déterminées par TPD-NH₃ et TPD-CO₂) en fonction du ratio Ca/P et de la température de calcination (**Figure 29**).

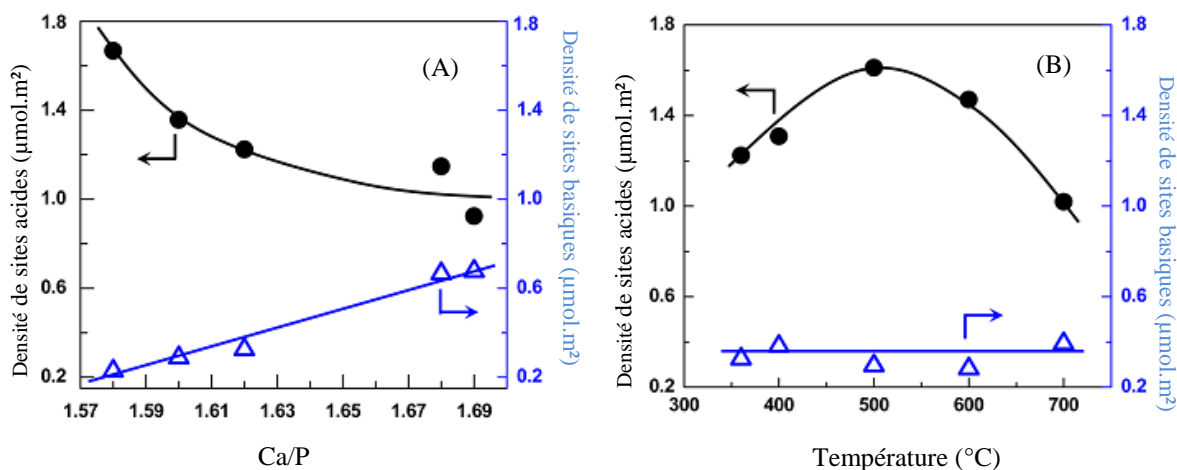


Figure 29. Densités de sites acides et basiques des HAPs en fonction du ratio Ca/P (A) et de la température de calcination (B)^[172]

Les catalyseurs étudiés pour les données du graphique (A) ont été calcinés à 360°C et les catalyseurs étudiés pour les données du graphique (B) ont tous un ratio Ca/P = 1,62.

On observe sur le graphique (A) une augmentation linéaire de la densité de sites basiques et une diminution de la densité de sites acides selon une décroissance exponentielle avec l'augmentation du ratio Ca/P. Ces tendances avaient déjà été observées. En revanche, il est intéressant de noter que si l'augmentation de la température de calcination a un impact très limité sur la densité de sites basiques, la densité de sites acides évolue selon une courbe de type volcan, avec un maximum obtenu pour une température de calcination de 500°C (B). Classiquement, les HAPs sont calcinées autour de 400°C (pour des applications en catalyse), aussi il est possible d'affiner encore plus les propriétés de HAPS en choisissant la température de calcination idoine.

Les auteurs mettent également en évidence l'impact du ratio A/B, sur la productivité spécifique en acide acrylique et acétaldéhyde (**Figure 30**).

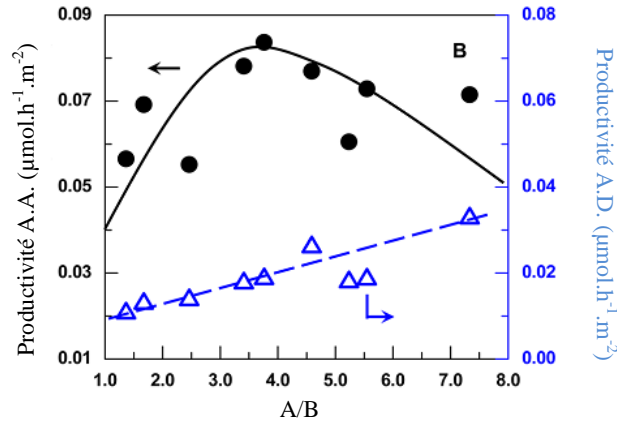


Figure 30. Productivités spécifiques en acrylique (A.A.) et acétaldéhyde (A.D.) en fonction du ratio de nombres de sites acides/basiques A/B^[172]

En se basant sur les données de la **Figure 29** et de la **Figure 30**, il apparaît que la production d'acide acrylique dépend bien d'un optimum du ratio A/B, donné entre 3,5 et 4. Cette valeur est relativement proche de celle trouvée par Blanco *et Coll.*^[152] (1). De plus, en se basant sur l'évolution de la productivité spécifique en acétaldéhyde en fonction du ratio A/B, et l'évolution des densités de sites acides et basiques en fonction de Ca/P, on confirme là encore l'implication des sites acides dans la formation d'acétaldéhyde.

Les auteurs proposent également un schéma réactionnel différent de celui proposé par Umbarkar *et Coll.*^[154] qui avait mis en évidence la formation d'un lactate à la surface des HAPS, sur la base de leurs observations sur les propriétés acides et basiques des HAPS (**Figure 31**).

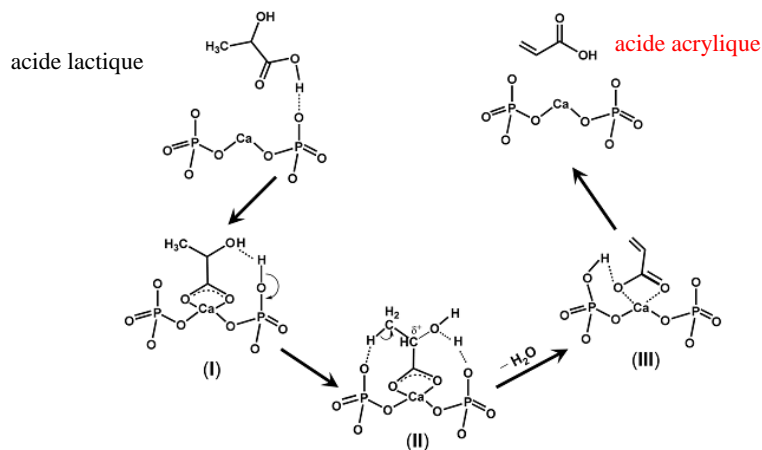


Figure 31. Possible mécanisme de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique proposé par Yan *et Coll.*^[172]

Aucune donnée spectroscopique ne venant soutenir ce mécanisme, il s'agit juste d'une proposition faite par les auteurs.

e. Conclusions sur les phosphates comme catalyseurs de la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique

Les phosphates représentent clairement une voie intéressante de développement de catalyseurs pour la déshydratation en phase gaz de l'acide lactique en acide acrylique. Les sélectivités en acide acrylique sont supérieures à celles reportées pour les zéolithes et les phosphates semblent mieux résister à la désactivation par formation de coke à leur surface. Ils sont donc généralement plus stables sous flux réactionnel et semblent même plus performants après une première régénération. Cependant, il semble relativement difficile d'identifier quelles sont les phases préférables, quels sont les sites actifs ou mécanismes mis en jeu sur ces solides. Les conclusions des différentes équipes de recherches à ce sujet sont parfois contradictoires. Lingoies *et Coll.* affirment que leurs catalyseurs à base de phosphates mixtes de baryum et potassium doivent leurs excellentes performances à une densité de sites basiques particulièrement élevée, tandis que Umbarkar *et Coll.* cherchent à développer les propriétés acides de leurs solides. Enfin, Blanco *et Coll.*, Tsuchida *et Coll.* et Yan *et Coll.* prônent un équilibre acide/base. Il s'agit d'une littérature très récente, dont une grande partie a été publiée au cours des présents travaux de thèse, et il est indéniable que la communauté scientifique manque encore de recul sur le sujet. Etant donné la grande diversité de matériaux au sein des phosphates, il reste encore de nombreuses études à mener pour clarifier la situation.

L'ensemble des performances et conditions de réactions des catalyseurs les plus remarquables, chacun dans leur catégorie, est rassemblé dans le **Tableau 1**

ETAT DEL'ART

Catalyseur	Réactif	T (°C)	GHSV	(h ⁻¹)	Réacteur	C (%)	S (%)		R (%)	Ref.
			WHSV ^A				AA	Al.A +AA ^B		
ZEOLITHES MODIFIEES										
Mol.S.13X	MA	240	882		Q	99	95 ^B		94	[122]
2.8KNaY	LA	325	8906		Q	98.8	50		49.4	[129]
KI/NaY	LA	325	8906		Q	97.6	67.9		66.3	[130]
PHOSPHATES SUPPORTES										
Na ₂ HPO ₄ /NaY -20.1	LA	340	10780		Q	93.5	79.5		74.3	[146]
PHOSPHATES NON-SUPPORTES										
Phosphates mixtes de Ba et K	LA	325- 350	3500		Q I	91 90	93 64		85 58	[150]
Ca ₃ (PO ₄) ₂ - Ca ₂ (P ₂ O ₇) (50 :50)	LA MA		990 975			100 91	54 80 ^B		54 72.8	[144]
Ba ₂ P ₂ O ₇	EA		964			57	84 ^B		47.9	
Ba ₂ P ₂ O ₇	LA	400	2801		Q	99.7	76		75.7	[151]
Phosphate de calcium (Ca/P : 0.76)	LA	375	3 ^A		Q	100	74		74	[177]
HYDROXYAPATITES										
HAP (Ca/P : 1.3)	LA	375	3 ^A		Q	100	60		60	[154]
Ca-Na- HAP(Ca/P :1.55) (Ca+Na/P : 1.65)	LA	350	7471		Q	90	78		70.2	[173]
HAP (Ca/P : 1.62)	LA	360	1.4 ^A		Q	84	74		62	[172]
<p>C (%) : Conversion (%) S (%) : Sélectivité (%) AA : acide acrylique Al. A : acrylate d'alkyle R (%) : Rendement (%)</p>										

Tableau 12. Principaux catalyseurs et performances pour la déshydratation en phase gaz de l'acide lactique en acide acrylique

iv. Remarques sur les conditions expérimentales

Un aspect peu abordé par l'ensemble des travaux concernant la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique est celui des conditions opératoires employées pour la mesure des performances catalytiques. Dans l'optique de développer et transposer un procédé à une échelle adaptée à sa commercialisation, on peut se poser la question de l'utilisation de réacteurs en quartz. En effet, la quasi-totalité des auteurs réalise la réaction dans un tube de quartz, en injectant les solutions parfois à l'aide d'un simple pousse seringue. Si l'on prend en compte la très forte réactivité de l'acide lactique et de l'acide acrylique, prompts à polymériser, on ne doit, bien entendu, ni négliger l'impact du procédé sur les rendements ni les bilans carbone au risque de fausser l'interprétation même des résultats.

Pour preuve, on citera le travail réalisé par Lingoies *et Coll.* qui testent leurs catalyseurs A et B dans un réacteur en acier inoxydable, dans des conditions réactionnelles rigoureusement identiques à celles utilisées pour le réacteur en quartz menant à de très bonnes sélectivités (92% et 93%). Les différences obtenues sont présentées dans le **Tableau 13**^[150].

Catalyseur	Conversion de l'acide lactique (%)	Sélectivité en acide acrylique (%)	Rendement en acide acrylique (%)	Matériau du réacteur
A	91	93	85	Quartz
	90	64	58	Inox
B	77	92	72	Quartz
	93	35	33	Inox

Tableau 13. Influence du réacteur sur les performances catalytiques en déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique reportés par Lingoies *et Coll.*^[150]

Pour leur meilleur catalyseur A à base de phosphate de baryum et de potassium, la sélectivité en acide acrylique obtenue dans le réacteur en quartz de 93% chute dans le réacteur en inox à 64% pour une conversion stable tandis que pour le catalyseur B, la conversion obtenue dans le quartz de 77% augmente dans le réacteur en inox à 93%, entraînant une chute de la sélectivité de 92% à 35%. Les auteurs ne fournissant pas d'explications précises dans le brevet, et des écarts aussi surprenants devraient être justifiés.

Par ailleurs, une réflexion sur les bilans carbone et sur l'impact du procédé a été également proposée pour l'usage de catalyseurs à base de zéolithes, par Näfe *et Coll.*^[178]. Leur équipe a mis au point un bâti de test entièrement en quartz ou en plastique résistant à haute température

pour éviter les polymérisations et dépôts d'acide lactique en amont du réacteur ou du lit catalytique. Le schéma du bâti proposé est représenté dans la **Figure 32**.

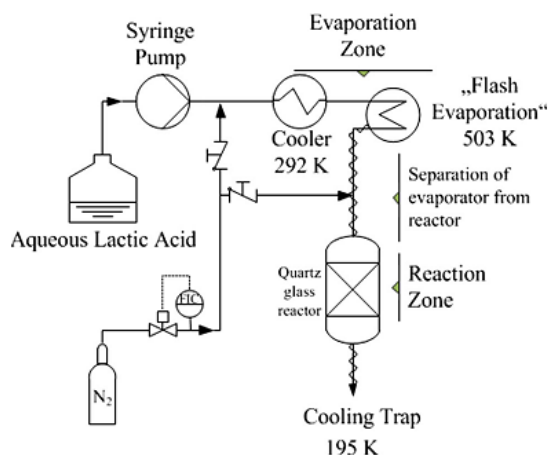


Figure 32. Bâti de test proposé par Näfe *et Coll.* pour l'étude de la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique sur des zéolithes NaY^[178]

Si les auteurs ne réussissent pas à obtenir un bilan carbone élevé, ils estiment néanmoins que la conversion de l'acide lactique est surévaluée, abaissant mécaniquement la sélectivité en acide acrylique calculée. Pour comparaison, ils reproduisent les tests de Huang *et Coll.* sur les zéolithes de type NaY^[129]. Les performances sont comparées dans la **Figure 33**.

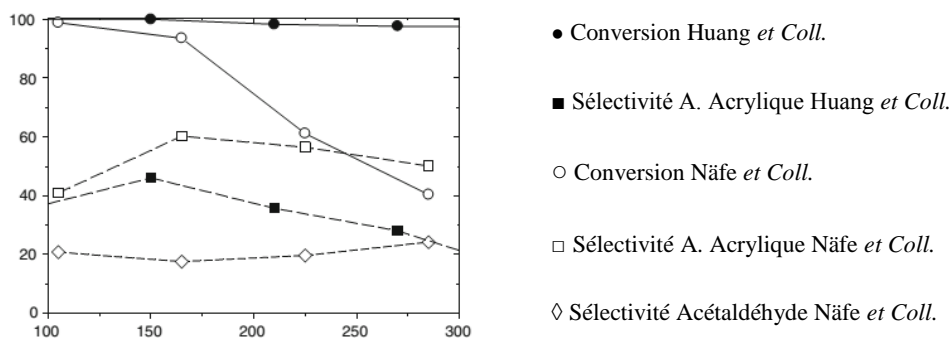


Figure 33. Comparaison de l'évolution des résultats catalytiques obtenus par Näfe *et Coll.* et Huang *et Coll.* sur les zéolithes de type NaY^[129, 178]

Näfe *et Coll.* obtiennent une sélectivité en acide acrylique toujours supérieure à celle de Huang *et Coll.* mais leur conversion chute rapidement, avec la même tendance que la chute de sélectivité observée par Huang *et Coll.* Näfe suppose que la conversion qu'ils observent est

apparente, car en réalité une fraction de l'acide lactique serait consommée par polymérisation ou par cokage sur la zéolithe, faussant les calculs de sélectivité.

Enfin Yan *et Coll.* soulèvent dans leur travail sur les HAPs le problème de l'analytique en observant dans la littérature l'utilisation quasi systématique d'une GC et rarement d'une HPLC seule ou associée à une GC pour quantifier l'ensemble des produits transformés ou obtenus.^[172] Or les auteurs tiennent à souligner les limites respectives de chacune des méthodes et la nécessité d'utiliser les deux méthodes, notamment à cause des limites de détection des FID quand la concentration massique en acide lactique des condensats est inférieure à 15% pds. (haute conversion). Ils estiment ainsi pour un condensat A et un condensat B des conversions de l'acide lactique à 100 et 88% respectivement par GC, tandis que les résultats par chromatographie ionique IC démontrent une conversion de 80% dans le condensat A et de 30% seulement dans le condensat B. Les auteurs associent donc à leurs analyses par GC (qui donnent d'excellentes estimations de la quantité d'acide acrylique) à une analyse par IC pour l'estimation de la concentration réelle en acide lactique des condensats. Ces remarques remettent en question beaucoup de résultats de la littérature, et il se peut que la conversion été surestimée également pour cette raison dans bien des cas.

Il serait donc primordial pour estimer les véritables performances des catalyseurs de concevoir un bâti de test idéal pour les discriminer et pouvoir réellement ajuster les propriétés adéquates. Ensuite, ces catalyseurs devraient être testés dans des conditions transposables (réacteur en acier inoxydable) à des procédés applicables à une échelle industrielle avant d'estimer si l'on peut effectivement prévoir leurs performances dans ces conditions en fonction de celles obtenues dans le bâti 'idéal'. Il faudrait également définir un système d'analyse dédié à l'étude de cette réaction (GC, IC) afin d'évaluer avec la plus grande précision les performances réelles des catalyseurs.

4. Conclusions

Bénéficiant d'une littérature déjà riche, l'étude de la réaction de déshydratation de l'acide lactique connaît un regain d'intérêt tout récent car elle demeure encore un défi de compréhension et de maîtrise. Encore aujourd'hui, tous les aspects de la réaction n'ont pas été abordés et l'on commence tout juste à se questionner sur l'influence des conditions dans lesquelles ont été testés les catalyseurs développés. La conception de ces catalyseurs à base de zéolithes ou de phosphates - voire de sulfates - devra sans doute tenir compte de la production

en amont de l'acide lactique, s'il est produit par voie chimique. L'association des réactions proposées par l'ANR GALAC pourrait s'avérer un avantage ou un handicap pour la seconde étape, tant la réaction de déshydratation de l'acide lactique semble sensible à un ensemble de paramètres dont la nature et l'influence sont encore mal appréhendés.

La question des propriétés recherchées se pose également. Bien que la réaction de déshydratation doive se faire sur un site acide, on présume la participation des sites basiques. Est-ce qu'ils participent au mécanisme réactionnel ? Est-ce qu'ils influencent les mécanismes d'adsorption/désorption des espèces réactionnelles ou des produits ? Ou bien s'agit-il d'un mécanisme réactionnel basique, comme suggéré par Hammaecher *et Coll.*^[179] ? La littérature sur le sujet est riche et bien qu'ils bénéficient d'un regain d'intérêt, tous les aspects de la réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique en phase gaz (catalyseurs, procédés) n'ont pas encore été expliqués.

1. Holmen, R.E., *Production of acrylates by catalytic dehydration of lactic acid and alkyl lactates*, 1958, MINNESOTA MINING & MFG: United States.
2. Avery, C.E., *Manufacture of lactates*, 1881, Avery Lactate Company: United States.
3. Avery, C.E., *Manufacture of lactates*, 1885, Avery Lactate Company: United States.
4. Juodeikiene, G., Vidmantiene, D., Basinskiene, L., Cernauskas, D., Bartkiene, E., Cizeikiene, D., *Green metrics for sustainability of biobased lactic acid from starchy biomass vs chemical synthesis*, *Catalysis Today*, (0).
5. Abdel-Rahman, M.A., Tashiro, Y., Sonomoto, K., *Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria: Overview and limits*, *Journal of Biotechnology*, 2011. **156**(4): p. 286-301.
6. Starr, J.N., Westhoff, G., *Lactic Acid*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
7. Zhang, Z.Y., Jin, B., Kelly, J.M., *Production of lactic acid from renewable materials by Rhizopus fungi*, *Biochemical Engineering Journal*, 2007. **35**(3): p. 251-263.
8. Soccol, C.R., Marin, B., Raimbault, M., Lebeault, J.M., *Potential of solid state fermentation for production of L(+)-lactic acid by Rhizopus oryzae*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1994. **41**(3): p. 286-290.
9. Bai, D.-M., Jia, M.-Z., Zhao, X.-M., Ban, R., Shen, F., Li, X.-G., Xu, S.-M., *L(+)-lactic acid production by pellet-form Rhizopus oryzae R1021 in a stirred tank fermentor*, *Chemical Engineering Science*, 2003. **58**(3-6): p. 785-791.
10. Taskin, M., Esim, N., Ortucu, S., *Efficient production of l-lactic acid from chicken feather protein hydrolysate and sugar beet molasses by the newly isolated Rhizopus oryzae TS-61*, *Food and Bioproducts Processing*, 2012. **90**(4): p. 773-779.
11. Park, E.Y., Anh, P.N., Okuda, N., *Bioconversion of waste office paper to l(+)-lactic acid by the filamentous fungus Rhizopus oryzae*, *Bioresource Technology*, 2004. **93**(1): p. 77-83.
12. Vink, E.T.H., Glassner, D.A., Kolstad, J.J., Wooley, R.J., O'Connor, R.P., *ORIGINAL RESEARCH: The eco-profiles for current and near-future NatureWorks® polylactide (PLA) production*, *Industrial Biotechnology*, 2007. **3**(1): p. 58-81.
13. Liu, T., Miura, S., Yaguchi, M., Arimura, T., Park, E.Y., Okabe, M., *Scale-up of L-lactic acid production by mutant strain Rhizopus sp. MK-96-1196 from 0.003 m³ to 5 m³ in airlift bioreactors*, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006. **101**(1): p. 9-12.
14. Calabria, B.P., Tokiwa, Y., Aiba, S., *Fermentative production of l-(+)-lactic acid by an alkaliphilic marine microorganism*, *Biotechnology Letters*, 2011. **33**(7): p. 1429-1433.
15. Budhavaram, N.K., Fan, Z., *Production of lactic acid from paper sludge using acid-tolerant, thermophilic Bacillus coagulans strains*, *Bioresource Technology*, 2009. **100**(23): p. 5966-5972.
16. Meng, Y., Xue, Y., Yu, B., Gao, C., Ma, Y., *Efficient production of l-lactic acid with high optical purity by alkaliphilic Bacillus sp. WL-S20*, *Bioresource Technology*, 2012. **116**(0): p. 334-339.
17. Okino, S., Inui, M., Yukawa, H., *Production of organic acids by Corynebacterium glutamicum under oxygen deprivation*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005. **68**(4): p. 475-480.
18. Vishnu, C., Seenayya, G., Reddy, G., *Direct conversion of starch to L(+) lactic acid by amylase producing Lactobacillus amylophilus GV6*, *Bioprocess Engineering*, 2000. **23**(2): p. 155-158.

19. Reddy, G., Altaf, M., Naveena, B.J., Venkateshwar, M., Kumar, E.V., *Amylolytic bacterial lactic acid fermentation — A review*, *Biotechnology Advances*, 2008. **26**(1): p. 22-34.
20. Mazumdar, S., Clomburg, J.M., Gonzalez, R., *Escherichia coli Strains Engineered for Homofermentative Production of d-Lactic Acid from Glycerol*, *Applied and Environmental Microbiology*, 2010. **76**(13): p. 4327-4336.
21. Posada, J.A., Cardona, C.A., Gonzalez, R., *Analysis of the Production Process of Optically Pure d-Lactic Acid from Raw Glycerol Using Engineered Escherichia coli Strains*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2012. **166**(3): p. 680-699.
22. Nguyen, C., Kim, J.-S., Song, J., Choi, G., Choi, Y., Jang, K., Kim, J.-C., *d-Lactic acid production from dry biomass of Hydrodictyon reticulatum by simultaneous saccharification and co-fermentation using Lactobacillus coryniformis subsp. torquens*, *Biotechnology Letters*, 2012. **34**(12): p. 2235-2240.
23. Kadam, S.R., Patil, S.S., Bastawde, K.B., Khire, J.M., Gokhale, D.V., *Strain improvement of Lactobacillus delbrueckii NCIM 2365 for lactic acid production*, *Process Biochemistry*, 2006. **41**(1): p. 120-126.
24. Bai, D.-M., Wei, Q., Yan, Z.-H., Zhao, X.-M., Li, X.-G., Xu, S.-M., *Fed-batch fermentation of Lactobacillus lactis for hyper-production of l-lactic acid*, *Biotechnology Letters*, 2003. **25**(21): p. 1833-1835.
25. Dusselier, M., Van Wouwe, P., Dewaele, A., Makshina, E., Sels, B.F., *Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis*, *Energy & Environmental Science*, 2013. **6**(5): p. 1415-1442.
26. dos Santos, J.B., da Silva, F.L., Altino, F.M.R.S., da Silva Moreira, T., Meneghetti, M.R., Meneghetti, S.M.P., *Cellulose conversion in the presence of catalysts based on Sn(IV)*, *Catalysis Science & Technology*, 2013. **3**(3): p. 673-678.
27. Chambon, F., Rataboul, F., Pinel, C., Cabiac, A., Guillon, E., Essayem, N., *Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. **105**(1-2): p. 171-181.
28. Chambon, F., Essayem, N., Rataboul, F., Pinel, C., *Process for converting cellulose or lignocellulose biomass using stable non-zeolite solid Lewis Acid based on Tin or Antimony or as a mixture*, 2012: France.
29. Zhang, S., Jin, F., Hu, J., Huo, Z., *Improvement of lactic acid production from cellulose with the addition of Zn/Ni/C under alkaline hydrothermal conditions*, *Bioresource Technology*, 2011. **102**(2): p. 1998-2003.
30. Sánchez, C., Egüés, I., Garcia, A., Llano-Ponte, R., *Lactic acid production by alkaline hydrothermal treatment of corn cobs*, *Chemical Engineering Journal*, 2012. **181-182**(0): p. 655-660.
31. Rasrendra, C.B., Makertihartha, I.G.B.N., Adisasmito, S., Heeres, H.J., *Green Chemicals from d-glucose: Systematic Studies on Catalytic Effects of Inorganic Salts on the Chemo-Selectivity and Yield in Aqueous Solutions*, *Topics in Catalysis*, 2010. **53**(15-18): p. 1241-1247.
32. Wang, X., Song, Y., Huang, C., Liang, F., Chen, B., *Lactic acid production from glucose over polymer catalysts in aqueous alkaline solution under mild conditions*, *Green Chemistry*, 2014. **16**(9): p. 4234-4240.
33. Epáne, G., Laguerre, J.-C., Wadouachi, A., Marek, D., *Microwave-assisted conversion of d-glucose into lactic acid under solvent-free conditions*, *Green Chemistry*, 2010. **12**(3): p. 502-506.

34. Zeng, W., Cheng, D.-G., Chen, F., Zhan, X., *Catalytic Conversion of Glucose on Al-Zr Mixed Oxides in Hot Compressed Water*, Catalysis Letters, 2009. **133**(1-2): p. 221-226.
35. Bicker, M., Endres, S., Ott, L., Vogel, H., *Catalytical conversion of carbohydrates in subcritical water: A new chemical process for lactic acid production*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **239**(1-2): p. 151-157.
36. Eriksen, J., Mønsted, O., Mønsted, L., *Mechanism of lactic acid formation catalyzed by tetraamine rhodium(III) complexes*, Transition Metal Chemistry, 1998. **23**(6): p. 783-787.
37. Rasrendra, C.B., Fachri, B.A., Makertihartha, I.G.B.N., Adisasmito, S., Heeres, H.J., *Catalytic Conversion of Dihydroxyacetone to Lactic Acid Using Metal Salts in Water*, ChemSusChem, 2011. **4**(6): p. 768-777.
38. Taarning, E., Saravanamurugan, S., Spangenberg Holm, M., Xiong, J., West, R.M., Christensen, C.H., *Zeolite-Catalyzed Isomerization of Triose Sugars*, ChemSusChem, 2009. **2**(7): p. 625-627.
39. Li, L., Stroobants, C., Lin, K., Jacobs, P.A., Sels, B.F., Pescarmona, P.P., *Selective conversion of trioses to lactates over Lewis acid heterogeneous catalysts*, Green Chemistry, 2011. **13**(5): p. 1175-1181.
40. de Clippel, F., Dusselier, M., Van Rompaey, R., Vanelderren, P., Dijkmans, J., Makshina, E., Giebler, L., Oswald, S., Baron, G.N., Denayer, J.F.M., Pescarmona, P.P., Jacobs, P.A., Sels, B.F., *Fast and Selective Sugar Conversion to Alkyl Lactate and Lactic Acid with Bifunctional Carbon-Silica Catalysts*, Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(24): p. 10089-10101.
41. Jin, X., Roy, D., Thapa, P.S., Subramaniam, B., Shaudhari, R.V., *Atom Economical Aqueous-Phase Conversion (APC) of Biopolymers to Lactic Acid, Glycols, and Linear Alcohols Using Supported Metal Catalysts*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013. **1**(11): p. 1453-1462.
42. Montassier, C., D. Giraud, Barbier, J., *Polyol Conversion by Liquid Phase Heterogeneous Catalysis Over Metals*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, J.B.C.B.D.D.C.M. M. Guisnet and G. Pérot, Editors. 1988, Elsevier. p. 165-170.
43. Montassier, C., Ménézo, J.C., Hoang, L.C., Renaud, C., Barbier, J., *Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur-modified ruthenium*, Journal of Molecular Catalysis, 1991. **70**(1): p. 99-110.
44. Maris, E.P., Davis, R.J., *Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts*, Journal of Catalysis, 2007. **249**(2): p. 328-337.
45. Auneau, F., Arani, L., Besson, M., Djakovitch, L., Michel, C., Delbecq, F., Sautet, P., Pinel, C., *Heterogeneous Transformation of Glycerol to Lactic Acid*, Topics in Catalysis, 2012. **55**(7-10): p. 474-479.
46. Auneau, F., Noël, S., Aubert, G., Besson, M., Djakovitch, L., Pinel, C., *On the role of the atmosphere in the catalytic glycerol transformation over iridium-based catalysts*, Catalysis Communications, 2011. **16**(1): p. 144-149.
47. Roy, D., Subramaniam, B., Chaudhari, R.V., *Cu-Based Catalysts Show Low Temperature Activity for Glycerol Conversion to Lactic Acid*, ACS Catalysis, 2011. **1**(5): p. 548-551.
48. Kishida, H., Jin, H., Zhou, Z., Moriya, T., Enomoto, H., *Conversion of Glycerin into Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Reaction*, Chemistry Letters, 2005. **34**(11): p. 1560-1561.
49. Shen, Z., Jin, F., Zhang, Y., Wu, B., Kishita, A., Tohji, K., Kishida, H., *Effect of Alkaline Catalysts on Hydrothermal Conversion of Glycerin into Lactic Acid*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(19): p. 8920-8925.

50. Ramírez-López, C.A., Ochoa-Gómez, J.R., Fernandez-Santos, M., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Alonso-Vicario, A., Torrecilla-Soria, J., *Synthesis of Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Conversion of Glycerol at High Glycerol Concentration*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(14): p. 6270-6278.
51. Shen, Y., Zhang, S., Li, H., Ren, Y., Liu, H., *Efficient Synthesis of Lactic Acid by Aerobic Oxidation of Glycerol on Au-Pt/TiO₂ Catalysts*, Chemistry – A European Journal, 2010. **16**(25): p. 7368-7371.
52. Ramírez-López, C.A., Ochoa-Gómez, J.R., Gil-Río, S., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., *Chemicals from biomass: synthesis of lactic acid by alkaline hydrothermal conversion of sorbitol*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2011. **86**(6): p. 867-874.
53. Zhou, H., Jin, F., Wu, B., Cao, J., Duan, X., Kishita, A., *Production of lactic acid from C6-polyols by alkaline hydrothermal reactions*, Journal of Physics: Conference Series, 2010. **215**(1): p. 012125.
54. Disselkamp, R.S., Harris, B.D., Hart, T.R., *Hydroxy acetone and lactic acid synthesis from aqueous propylene glycol/hydrogen peroxide catalysis on Pd-black*, Catalysis Communications, 2008. **9**(13): p. 2250-2252.
55. Dimitratos, N., Lopez-Sanchez, J.A., Meenakshisundaram, S., Anthonykutty, J.M., Brett, G., Carley, A.F., Taylor, S.H., Knight, D.W., Hutchings, G.J., *Selective formation of lactate by oxidation of 1,2-propanediol using gold palladium alloy supported nanocrystals*, Green Chemistry, 2009. **11**(8): p. 1209-1216.
56. Dakka, J., Goris, H., *Clean process for propanal oxidation to lactic acid*, Catalysis Today, 2006. **117**(1-3): p. 265-270.
57. Hadik, P., Szabó, L.-P, Nagy, E., *D,L-lactic acid and D,L-alanine enantioseparation by membrane process*, Desalination, 2002. **148**(1-3): p. 193-198.
58. Hadik, P., Szabó, L.-P, Nagy, E., Farkas, Z., *Enantioseparation of d,l-lactic acid by membrane techniques*, Journal of Membrane Science, 2005. **251**(1-2): p. 223-232.
59. Boonpan, A., Pivsa-art, S., Pongswat, S., Areesirisuk, A., Sirisangsawang, P., *Separation of D, L-Lactic Acid by Filtration Process*, Energy Procedia, 2013. **34**(0): p. 898-904.
60. Parida, S., Dordick, J.S., *Substrate structure and solvent hydrophobicity control lipase catalysis and enantioselectivity in organic media*, Journal of the American Chemical Society, 1991. **113**(6): p. 2253-2259.
61. Van Wouwe, P., Dusselier, M., Basic, A., Sels, B.F., *Bridging racemic lactate esters with stereoselective polylactic acid using commercial lipase catalysis*, Green Chemistry, 2013. **15**(10): p. 2817-2824.
62. Tanya, L. *Global Acrylic Acid Production to Reach 5.94 Mln Tonnes in 2017, According to In-demand Report by Merchant Research & Consulting*, 2014 23/12/2014]; Available from: <http://www.prweb.com/releases/2014/02/prweb11597545.htm>.
63. BASF. 2014; Available from: <http://www.basf.com/group/pressrelease/P-14-336>.
64. Sheldon, R.A., *Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art*, Green Chemistry, 2014. **16**(3): p. 950-963.
65. Thompson, B., Moon, T.S., Nielsen, D.R., *'Hybrid' processing strategies for expanding and improving the synthesis of renewable bioproducts*, Current Opinion in Biotechnology, 2014. **30**(0): p. 17-23.
66. OPX Biotechnologies [cited 2012; Available from: <http://www.opxbio.com/2012/09/the-commercialization-of-bioacrylic-acid/>.
67. Bomgardner, M., *RENEWABLE CHEMICALS OPX collaborates with Dow for biobased acrylic acid*, Chemical & Engineering News Archive, 2011. **89**(16): p. 9.

68. Kuchta, R.D., Abeles, R.H., *Lactate reduction in Clostridium propionicum. Purification and properties of lactyl-CoA dehydratase*, Journal of Biological Chemistry, 1985. **260**(24): p. 13181-9.
69. O'Brien, D.J., Panzer, C.C., Eisele, W.P., *Biological production of acrylic acid from cheese whey by resting cells of Clostridium propionicum*, Biotechnology Progress, 1990. **6**(4): p. 237-242.
70. Dalal, R.K., Akedo, M., Cooney, C.L., Sinskey, A.J., *A Microbial Route for Acrylic Acid Production*, Biosources Digest, 1980. **2**: p. 89-97.
71. Danner, H., Ürmös, M., Gartner, M., Braun, R., *Biotechnological production of acrylic acid from biomass*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 1998. **70-72**(1): p. 887-894.
72. Luo, W., Cai, J., Zhu, L., Zhu, X., Huang, L., Xu, Z., Cen, P., *Toxic effects of acrylic acid on Clostridium propionicum and isolation of acrylic acid-tolerant mutants for production of acrylic acid*, Engineering in Life Sciences, 2012. **12**(5): p. 567-573.
73. Straathof, A.J., Sie, S., Franco, T.T., van der Wielen, L.M., *Feasibility of acrylic acid production by fermentation*, Applied Microbiology and Biotechnology, 2005. **67**(6): p. 727-734.
74. Lunelli, B.H., Duarte, E.R., Vasco de Toledo, E.C., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., *A new process for acrylic acid synthesis by fermentative process*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 2007. **137-140**(1-12): p. 487-499.
75. Lunelli, B.H., Rivera, E.C., Vasco de Toledo, E.C., Maciel Wolf, M.C., Maciel Filho, R., *Analysis of Kinetic and Operational Parameters in a Structured Model for Acrylic Acid Production through Experimental Design*, in *Biotechnology for Fuels and Chemicals*, W. Adney, et Coll., Editors. 2008, Humana Press. p. 693-705.
76. Straathof, A.J.J., *Transformation of Biomass into Commodity Chemicals Using Enzymes or Cells*, Chemical Reviews, 2013. **114**(3): p. 1871-1908.
77. Ohara, T., Sato, T., Shimizu, N., Prescher, H., Schwind, H., Weiberg, O., Marten, K., Greim, H., *Acrylic Acid and Derivatives*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
78. Bauer, W., *Acrylic Acid and Derivatives*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000, John Wiley & Sons, Inc.
79. Allen, G., *Oxidation of unsaturated aldehydes to the corresponding acids*, 1972, CELANESE CORP.: United States.
80. Yamaguchi, G., Takenaka, S., *Production of unsaturated aliphatic acids*, 1967, Nippon Kayaku CO. LTD.: United States.
81. Krabetz, R., Engelbach, H., *Production of acrylic acid by oxidation of acrolein*, 1970, BASF, DT.
82. Nakajima, A., Fukumoto, N., *Process for producing acrylic acid*, 2010, NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.
83. Tanimoto, M., *Complex oxide catalyst and process for preparation of acrylic acid*, E.P. Office, Editor. 2005, NIPPON SHOKUBAI CO., LTD OSAKA.
84. Sartomer. *Sarbio® acrylates and methacrylates - Sartomer EMEA*, Available from: <http://emea.sartomer.com/en/products/sarbio/index.html>.
85. Reisch, M.S., *ARKEMA PUSHES INTO BIOBASED ACRYLICS*, Chemical & Engineering News Archive, 2010. **88**(21): p. 20-21.
86. Dubois, J.L., Duquenne, C., Hölderich, W., *Procédé de préparation d'acide acrylique à partir de glycérol*, 2008, Arkema.
87. Decoster, D., Hoyt, S., Roach, S., *Dehydration of 3-hydroxypropionic acid to acrylic acid*. 2013, OPX Biotechnologies, Inc.: US.

88. Katryniok, B., S. Paul, Dumeignil, F., *Recent Developments in the Field of Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein*, ACS Catalysis, 2013. **3**(8): p. 1819-1834.
89. Okuno, M., Matsunami, E., Takahashi, T., Kasuga, H., *Catalyst for glycerine dehydration and manufacturing method for acrolein*, 2007, Nippon Catalytic Chem. Ind.: Japan.
90. Possato, L.G., Diniz, R.N., Garetto, T., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V., Martins, L., *A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites*, Journal of Catalysis, 2013. **300**(0): p. 102-112.
91. Kim, Y.T., Jung, K.-D., Park, E.D., *A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites*. Applied Catalysis A: General, 2011. **393**(1-2): p. 275-287.
92. Gu, Y., Cui, N., Yu, Q., Li, C., Cui, Q., *Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts*, Applied Catalysis A: General, 2012. **429-430**(0): p. 9-16.
93. Katryniok, B., Paul, S., Capron, M., Bellière-Baca, V., Dumeignil, F., *Regeneration of Silica-Supported Silicotungstic Acid as a Catalyst for the Dehydration of Glycerol*, ChemSusChem, 2012. **5**(7): p. 1298-1306.
94. Katryniok, B., Paul, S., Capron, Lancelot, C., Bellière-Baca, V., Rey, P., Dumeignil, F., *A long-life catalyst for glycerol dehydration to acrolein*, Green Chemistry, 2010. **12**(11): p. 1922-1925.
95. Katryniok, B., Paul, S., Bellière-Baca, V., Rey, P., Dumeignil, F., *Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol*, Green Chemistry, 2010. **12**(12): p. 2079-2098.
96. de Oliveira, A.S., Vasconcelos, S.J.S., de Souza, J.R., de Souza, F.F., Maciel Filho, J., Oliveira, A.C., *Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves: Activity and deactivation studies*, Chemical Engineering Journal, 2011. **168**(2): p. 765-774.
97. Timofeeva, M.N., *Acid catalysis by heteropoly acids*, Applied Catalysis A: General, 2003. **256**(1-2): p. 19-35.
98. Martin, A., Armbruster, U., Atia, H., *Recent developments in dehydration of glycerol toward acrolein over heteropolyacids*, European Journal of Lipid Science and Technology, 2012. **114**(1): p. 10-23.
99. Tsukuda, E., Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., *Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids*, Catalysis Communications, 2007. **8**(9): p. 1349-1353.
100. Maksimovskaya, R.I., Maksimov, G.M., Litvak, G.S., *Thermal transformations of α -H₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O heteropolyacid*, Russian Chemical Bulletin, 2003. **52**(1): p. 103-108.
101. Atia, H., Armbruster, U., Martin, A., *Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds*, Journal of Catalysis, 2008. **258**(1): p. 71-82.
102. Kim, Y.T., Jung, K.S., Park, E.D., *Gas-phase dehydration of glycerol over supported silicotungstic acid catalysts*, Bulletin of the Korean Chemical Society, 2010. **31**: p. 3283-3290.
103. Devassy, B.M., Halligudi, S.B., *Zirconia-supported heteropoly acids: Characterization and catalytic behavior in liquid-phase veratrole benzoylation*, Journal of Catalysis, 2005. **236**(2): p. 313-323.
104. Devassy, B.M., Lefebvre, F., Halligudi, S.B., *Zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid as a solid catalyst for the synthesis of linear alkyl benzenes*, Journal of Catalysis, 2005. **231**(1): p. 1-10.

105. Atia, H., Armbruster, U., Martin, A., *Influence of alkaline metal on performance of supported silicotungstic acid catalysts in glycerol dehydration towards acrolein*, Applied Catalysis A: General, 2011. **393**(1–2): p. 331-339.
106. Alhanash, A., Kozhevnikova, E.F., Kozhevnikov, I.V., *Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt*, Applied Catalysis A: General, 2010. **378**(1): p. 11-18.
107. Chai, S.-H., Wang, H.-P., Liang, Y., Xu, B.-Q., *Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂*, Green Chemistry, 2008. **10**(10): p. 1087-1093.
108. Shen, L., Yin, H., Wang, A., Lu, X., Zhang, C., *Gas phase oxidehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts*, Chemical Engineering Journal, 2014. **244**(0): p. 168-177.
109. Soriano, M.D., Concepcion, P., Lopez Nieto, J.M., Cavani, F., Guidetti, S., Trevisanut, C., *Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidehydration of glycerol into acrylic acid*, Green Chemistry, 2011. **13**(10): p. 2954-2962.
110. Chierigato, A., Basile, F., Concepcion, P., Guidetti, S., Liosi, G., Soriano, M.D., Trevisanut, C., Cavani, F., Lopez Nieto, J.M., *Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W–V–Nb–O bronzes with hexagonal structure*, Catalysis Today, 2012. **197**(1): p. 58-65.
111. Witsuthammakul, A., Sooknoi, T., *Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system*, Applied Catalysis A: General, 2012. **413–414**(0): p. 109-116.
112. Chierigato, A., Soriano, M.D., Basile, F., Liosi, G., Zamora, S., Concepcion, P., Cavani, F., Lopez Nieto, J.M., *One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance*, Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **150–151**(0): p. 37-46.
113. Aida, T.M., Ikarashi, A., Saito, Y., Watanabe, M., Smith, R.L.J., Arai, K., *Dehydration of lactic acid to acrylic acid in high temperature water at high pressures*, The Journal of Supercritical Fluids, 2009. **50**(3): p. 257-264.
114. Mok, W.S.L., Antal, M.J., Jones, M., *Formation of acrylic acid from lactic acid in supercritical water*, The Journal of Organic Chemistry, 1989. **54**(19): p. 4596-4602.
115. Hatada, K., Hakuta, Y., Ikushima, Y., *Multi-organic compounds synthetic system with high temperature and high pressure water*, N.I.o.A.I. Technology, Editor. 2005.
116. Hatada, K., Ikushima, Y., Sato, O., Saito, I., *Method for synthesizing acrylic acid and/or pyruvic acid*, N.I.o.A.I. Technology, Editor. 2004.
117. Beerthuis, R., Granollers, M., Brown, D.R., Salvagione, H.J., Rothenberg, G., Shiju, R.N., *Catalytic acetoxylation of lactic acid to 2-acetoxypropionic acid, en route to acrylic acid*, RSC Advances, 2014.
118. Wadley, D.C., Tam, M.S., Kokitkar, P.B., Jackson, J.E., Miller, D.J., *Lactic Acid Conversion to 2,3-Pentanedione and Acrylic Acid over Silica-Supported Sodium Nitrate: Reaction Optimization and Identification of Sodium Lactate as the Active Catalyst*, Journal of Catalysis, 1997. **165**(2): p. 162-171.
119. Katryniok, B., Paul, S., Dumeignil, F., *Highly efficient catalyst for the decarbonylation of lactic acid to acetaldehyde*, Green Chemistry, 2010. **12**(11): p. 1910-1913.
120. Montgomery, R., *Acidic Constituents of Lactic Acid-Water Systems*. Journal of the American Chemical Society, 1952. **74**(6): p. 1466-1468.

121. Vu, D.T., Kolah, A.K., Asthana, N.S., Peereboom, L., Lira, C.T., Miller, D.J., *Oligomer distribution in concentrated lactic acid solutions*, Fluid Phase Equilibria, 2005, **236**(1–2): p. 125-135.
122. Takafumi, A., Hieda, S., *Process for preparing unsaturated carboxylic acid or ester thereof*, M.G.C. Compagny, Editor. 1993: Japan.
123. Bougeard, D., Smirnov, K.S., *Modelling studies of water in crystalline nanoporous aluminosilicates*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(2): p. 226-245.
124. Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K., *Handbook Of Zeolites Science and technology*, in *Handbook Of Zeolites Science and technology*, S.M.C. Auerbach, K. A.; Dutta, P. K., Editor. 2003, CRC Press.
125. Sigma Aldrich; Available from: <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/learning-center/technical-bulletins/al-1430/molecular-sieves.html>.
126. Wells, R.P.K., Tynjälä, P., Bailie, J.E., Willock, D.J., Watson G.W., King, F., Rochester, C.H., Bethell, D., Bulman Page, P.C., Hutchings, G.J., *Dehydration of butan-2-ol using modified zeolite crystals*, Applied Catalysis A: General, 1999. **182**(1): p. 75-84.
127. Balkus, K.J., Khanmamedova, A.K., *Dehydration of Methyl α -Hydroxyisobutyrate Catalyzed by Zeolites*, Journal of Catalysis, 1995. **151**(1): p. 10-16.
128. Wang, H., Yu, D., Sun, P., Yan, J., Wang, Y., Huang, H., *Rare earth metal modified NaY: Structure and catalytic performance for lactic acid dehydration to acrylic acid*, Catalysis Communications, 2008. **9**(9): p. 1799-1803.
129. Sun, P., Yu, D., Fu, K., Gu, M., Wang, Y., Huang, H., Ying, H., *Potassium modified NaY: A selective and durable catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid*, Catalysis Communications, 2009. **10**(9): p. 1345-1349.
130. Sun, P., Yu, D., Tang, Z., Li, H., Huang, H., *NaY Zeolites Catalyze Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid: Studies on the Effects of Anions in Potassium Salts*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(19): p. 9082-9087.
131. Yan, J., Yu, D., Li, H., Sun, P., Huang, H., *NaY zeolites modified by La^{3+} and Ba^{2+} : the effect of synthesis details on surface structure and catalytic performance for lactic acid to acrylic acid*, Journal of Rare Earths, 2010. **28**(5): p. 803-806.
132. Yu, D., Sun, P., Tang, Z., Li, Z., Huang, H., *Modification of NaY by La^{3+} for the dehydration of lactic acid: The effect of preparation protocol on catalyst microstructure and catalytic performance*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2011. **89**(3): p. 484-490.
133. Yan, J., Yu, D., Sun, P., Huang, H., *Alkaline Earth Metal Modified NaY for Lactic Acid Dehydration to Acrylic Acid: Effect of Basic Sites on the Catalytic Performance*, Chinese Journal of Catalysis, 2011. **32**(3–4): p. 405-411.
134. Shi, H.F., Hu, Y.C., Wang, Y., Huang, H., *KNaY-zeolite catalyzed dehydration of methyl lactate*, Chinese Chemical Letters, 2007. **18**(4): p. 476-478.
135. Olson, D.H., Kokotailo, G.T., Charnell, J.F., *The crystal chemistry of rare earth faujasite-type zeolites*, Journal of Colloid and Interface Science, 1968. **28**(2): p. 305-314.
136. Nery, J.G., Mascarenhas, Y.P., Bonagamba, T.J., Mello, N.C., Souza-Aguiar, E.F., *Location of cerium and lanthanum cations in CeNaY and LaNaY after calcination*, Zeolites, 1997. **18**(1): p. 44-49.
137. Gunter, G.C., Miller, D.J., Jackson, J.E., *Formation of 2,3-Pentanedione from Lactic Acid over Supported Phosphate Catalysts*, Journal of Catalysis, 1994. **148**(1): p. 252-260.

138. Deka, R.C., Kinkar Roy, R., Hirao, K., *Basicity of the framework oxygen atom of alkali and alkaline earth-exchanged zeolites: a hard-soft acid-base approach*, Chemical Physics Letters, 2000. **332**(5-6): p. 576-582.
139. Sawicki, R.A., *Catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid*, 1988, Texaco Inc.
140. Papparizos, C.S., Garside, S.W., Roman, D.S., *Catalytic conversion of lactic acid and ammonium lactate to acrylic acid*, 1988, The Standard Oil Company.
141. Gunter, G.C., Langford, R.H., Jackson, J.E., Miller, D.J., *Catalysts and Supports for Conversion of Lactic Acid to Acrylic Acid and 2,3-Pentanedione*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995. **34**(3): p. 974-980.
142. Gunter, G.C., Craciun, R., Tam, M.S., Jackson, J.E., Miller, D.J., *FTIR and 31P-NMR Spectroscopic Analyses of Surface Species in Phosphate-Catalyzed Lactic Acid Conversion*, Journal of Catalysis, 1996. **164**(1): p. 207-219.
143. Zhang, J., Lin, J., Xu, X., Cen, P., *Evaluation of Catalysts and Optimization of Reaction Conditions for the Dehydration of Methyl Lactate to Acrylates*, Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008. **16**(2): p. 263-269.
144. Lee, J.-M., Hwang, D.-W., Hwang, Y.K., Halligudi, S.B., Chang, J.-S., Han, Y.-H., *Efficient dehydration of methyl lactate to acrylic acid using $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-SiO}_2$ catalyst*, Catalysis Communications, 2010. **11**(15): p. 1176-1180.
145. Zhang, J., Zhao, Y., Pan, M., Feng, X., Ji, W., Au, C.-T., *Efficient Acrylic Acid Production through Bio Lactic Acid Dehydration over NaY Zeolite Modified by Alkali Phosphates*, ACS Catalysis, 2010. **1**(1): p. 32-41.
146. Zhang, J., Zhao, Y., Feng, X., Pan, X., Zhao, J., Ji, W., Au, C.-T., *Na_2HPO_4 -modified NaY nanocrystallites: efficient catalyst for acrylic acid production through lactic acid dehydration*, Catalysis Science & Technology, 2014. **4**(5): p. 1376-1385.
147. Peng, J., Li, X., Tang, C., Bai, W., *Barium sulphate catalyzed dehydration of lactic acid to acrylic acid*, Green Chemistry, 2014. **16**(1): p. 108-111.
148. Li, C., Wang, B., Zhu, Q., Tan, T., *Efficient catalytic dehydration of methyl lactate to acrylic acid using sulphate and phosphate modified MCM-41 catalysts*, Applied Catalysis A: General, 2014. **487**(0): p. 219-225.
149. Hong, J.H., Lee, J.-M., Kim, H., Hwang, Y.K., Chang, J.-S., Halligudi, S.B., Han, Y.-H., *Efficient and selective conversion of methyl lactate to acrylic acid using $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ composite catalysts*, Applied Catalysis A: General, 2011. **396**(1-2): p. 194-200.
150. Lingoies, J., Villalobos; C., Dimitris, I., *Catalytic Conversion Of Lactic Acid To Acrylic Acid*, T.P.G. Company, Editor. 2013.
151. Tang, C., Peng, J., Fan, G., Li, X., Pu, X., Bai, W., *Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over dibarium pyrophosphate*, Catalysis Communications, 2014. **43**(0): p. 231-234.
152. Blanco, E., Delichere, P., Millet, J.M.M., Loridant, S., *Gas phase dehydration of lactic acid to acrylic acid over alkaline-earth phosphates catalysts*, Catalysis Today, 2014. **226**(0): p. 185-191.
153. Tang, C., Peng, J., Li, X., Zhai, Z., Jiang, N., Bai, W., Gao, H., Liao, Y., *Strontium pyrophosphate modified by phosphoric acid for the dehydration of lactic acid to acrylic acid*, RSC Advances, 2014. **4**(55): p. 28875-28882.
154. Ghantani, V.C., Lomate, S.T., Dongare, M.K., Umbarkar, S.B., *Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid using calcium hydroxyapatite catalysts*, Green Chemistry, 2013. **15**(5): p. 1211-1217.

155. Tsuchida, T., Kubo, J., Yoshioka, T., Sakuma S., Takeguchi, T., Ueda, W., *Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst*, Journal of Catalysis, 2008. **259**(2): p. 183-189.
156. Sebti, S., Tahir, R., Nazih, R., Saber, A., Boulaajaj, S., *Hydroxyapatite as a new solid support for the Knoevenagel reaction in heterogeneous media without solvent*, Applied Catalysis A: General, 2002. **228**(1-2): p. 155-159.
157. Gruselle, M., Kanger, T., Thouvenot, R., Flambar, A., Kriis, K., Mikli, V., Traksmäa, R., Maaten, B., Tonsuaadu, K., *Calcium Hydroxyapatites as Efficient Catalysts for the Michael C-C Bond Formation*, ACS Catalysis, 2011. **1**(12): p. 1729-1733.
158. Lan, J., Zhang, Z., *Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose over chromium-exchanged hydroxyapatite encapsulated γ -Fe₂O₃*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (0).
159. Zhao, K., Qiao, B., Zhang, Y., Wang, J., *The roles of hydroxyapatite and FeOx in a Au/FeOx hydroxyapatite catalyst for CO oxidation*, Chinese Journal of Catalysis, 2013. **34**(7): p. 1386-1394.
160. Hara, T., Mori, K., Mizugaki, T., Ebitani, K., Kaneda, K., *Highly efficient dehydrogenation of indolines to indoles using hydroxyapatite-bound Pd catalyst*, Tetrahedron Letters, 2003. **44**(33): p. 6207-6210.
161. Zhou, H., Lee, J., *Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering*, Acta Biomaterialia, 2011. **7**(7): p. 2769-2781.
162. Kurashina, K., de Lange, G.L., de Putter, C., de Groot, K., *Reaction of surrounding gingiva to permucosal implants of dense hydroxyapatite in dogs*, Biomaterials, 1984. **5**(4): p. 215-220.
163. Zhang, N., Gao, T., Wang, Y., Wang, Z., Zhang, P., Liu, J., *Environmental pH-controlled loading and release of protein on mesoporous hydroxyapatite nanoparticles for bone tissue engineering*, Materials Science and Engineering: C, 2015. **46**(0): p. 158-165.
164. Charlton, B., Fisher, A.S., Goodall, P.S., Hinds, M.W., Lancaster, S., Salisbury, M., *Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006. **21**(12): p. 1431-1471.
165. Laurencin, D., Almora-Barrios, N., de Leeuw, N.H., Gervais, C., Bonhomme, C., Mauri, F., Chrzanowski, W., Knowles, J.C., Newport, R.J., Wong, A., Gan, A., Smith, M.E., *Magnesium incorporation into hydroxyapatite*, Biomaterials, 2011. **32**(7): p. 1826-1837.
166. Elliott, J.C., Wilson, R.M., Dowker, S.E.P., *Apatites Structures*, in *Denver X-Ray Conference*. 2001.
167. Ben Osman, M., *Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol à la structure des hydroxyapatites : mode de fonctionnement*, 2014, Université Pierre et Marie Curie. p. 314.
168. Posner, A.S., Betts, F., Blumenthal, N.C., *Formation and structure of synthetic and bone hydroxyapatites*, Progress in Crystal Growth and Characterization, 1980. **3**(1): p. 49-64.
169. Silvester, L., Lamonier, J.-F., Vannier, R.-N., Lamonier, C., Capron, M., Mamede, A.-S., Pourpoint, F., Gervasini, A., Dumeignil, F., *Structural, textural and acid-base properties of carbonate-containing hydroxyapatites*, Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(29): p. 11073-11090.
170. Tsuchida, T., Kubo, J., Yoshioka, T., Sakuma, S., Takeguchi, T., Ueda, W., *Influence of Preparation factors on Ca/P Ratio and Surface Basicity of Hydroxyapatite Catalyst*, Journal of the Japan Petroleum Institute, 2009. **52**(2): p. 51-59.

171. Diallo-Garcia, S., *Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs*, 2012, Université Pierre et Marie Curie. p. 280.
172. Yan, B., Tao, L.-Z., Liang, Y., Xu, B.-Q., *Sustainable Production of Acrylic Acid: Catalytic Performance of Hydroxyapatites for Gas-Phase Dehydration of Lactic Acid*, ACS Catalysis, 2014. **4**(6): p. 1931-1943.
173. Matsuura, Y., Onda, A., Yanagisawa, K., *Selective conversion of lactic acid into acrylic acid over hydroxyapatite catalysts*, Catalysis Communications, 2014. **48**(0): p. 5-10.
174. Onda, A., Matsuura, Y., Yanagisawa, K., *Methode for synthesizing unsaturated carboxylic acid and/or derivative of same*, 2012.
175. Matsuura, Y., Onda, A., Ogo, S., Yanagisawa, K., *Acrylic acid synthesis from lactic acid over hydroxyapatite catalysts with various cations and anions*, Catalysis Today, 2014. **226**(0): p. 192-197.
176. Dongare, M.K., Umbarkar, S., Lomate, S.T., *An improved process for catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid*, 2014.
177. Ghantani, V.C., Dongare, M.K., Umbarkar, S.B., *Nonstoichiometric calcium pyrophosphate: a highly efficient and selective catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid*, RSC Advances, 2014. **4**(63): p. 33319-33326.
178. Näfe, G., Traa, Y., Hirth, T., Klemm, E., *True Catalytic Behavior of Lactic Acid Dehydration on Zeolite Na-Y in the Gas Phase Measured by Means of a Novel Apparatus Design*, Catalysis Letters, 2014. **144**(7): p. 1144-1150.
179. Hammaeher, C., Paul, J.-F., *Density functional theory study of lactic acid adsorption and dehydration reaction on monoclinic 011, 101 and 111 zirconia surfaces*, Journal of Catalysis, 2013. **300**(0): p. 174-182.

III. Travail expérimental

Sur les bases de l'état de l'art établies au début de notre travail, nous avons préparé, caractérisé et testé des catalyseurs pour la réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique. Dans ce chapitre seront décrits le dispositif et les protocoles de test catalytique, les méthodes de préparation des catalyseurs ainsi que les techniques de caractérisations employées et leurs paramètres.

1. Dispositifs de test catalytique et méthodologie

Conçu dans un premier temps pour analyser en ligne l'ensemble des constituants (liquides en phase gaz/gaz) composant les flux en entrée et en sortie de réacteur, le dispositif de test a évolué au fur et à mesure de notre étude pour répondre à de fortes contraintes techniques dues à la forte réactivité des produits et réactifs de la réaction (polymérisation, dépôts, bouchons). Les différentes versions du dispositif ainsi que les méthodes analytiques associées seront ainsi présentées dans les sous-sections suivantes.

i. Dispositif de test n°1 et méthodes d'analyse associées

a. Dispositif de test n°1

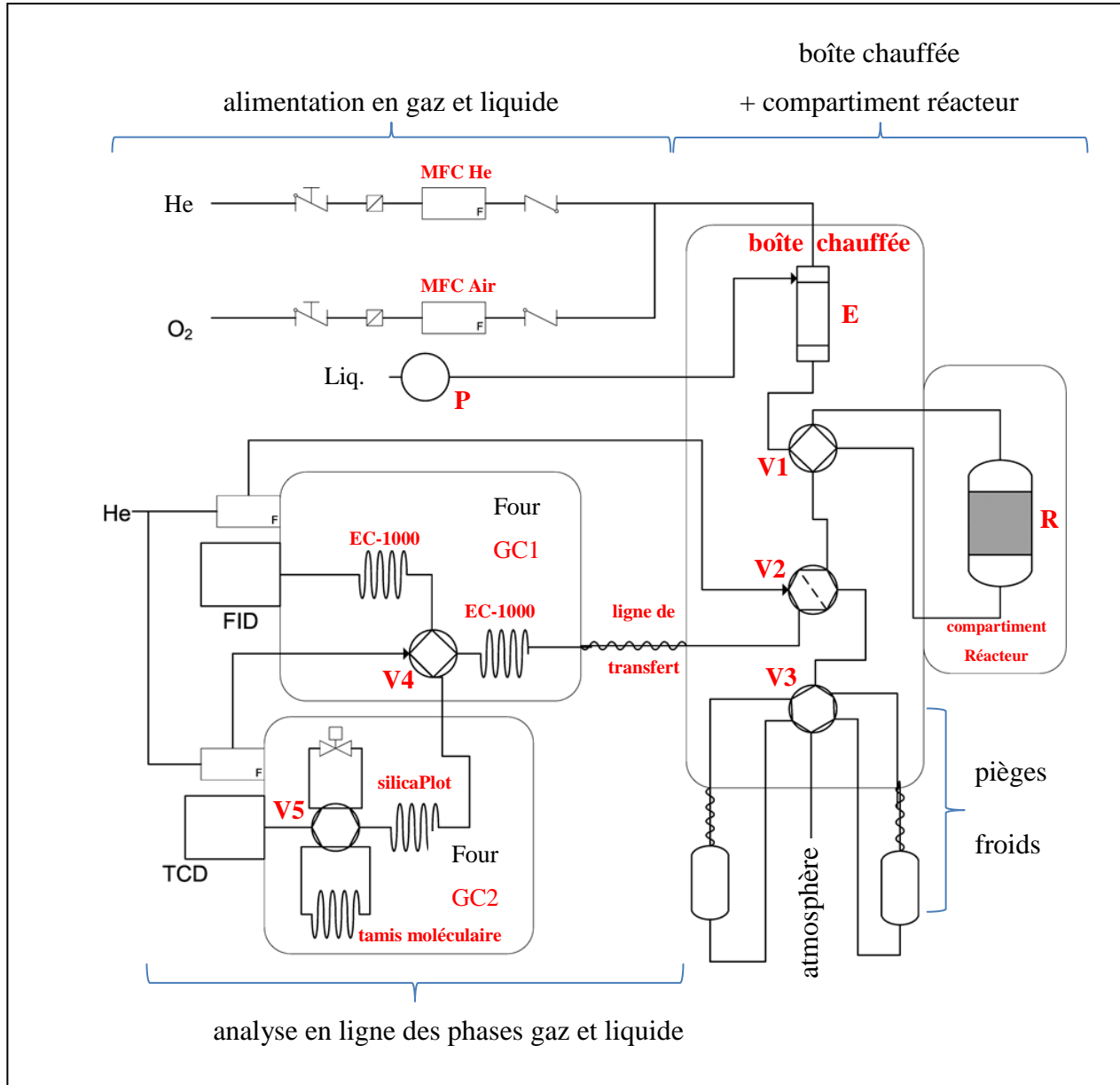


Figure 7. Schéma de la version n°1 du bâti de test

Comme représenté dans la **Figure 7**, le bâti de test n°1 est constitué d'une boîte chauffée dans laquelle est réalisée l'évaporation de la solution d'acide lactique et d'un compartiment contenant le réacteur à lit fixe. Ce dispositif de test catalytique est associé à deux

chromatographes en phase gaz (PR2100 ALPHAMOS) équipées respectivement d'un détecteur à ionisation de flamme FID (**GC1**) et d'un détecteur à conductibilité thermique TCD (**GC2**). La boîte chauffée est alimentée en gaz par des débitmètres massiques (BROOKS) (Hélium **MFC He** ou Air **MFC Air**) et en liquide par une pompe **P** HPLC (GILSON). Le mélange entre les différents composés se fait dans l'évaporateur **E** qui consiste en un tube 1/4". Ce tube est connecté à une première vanne 4 voies **V1** (VALCO), permettant d'envoyer le flux soit vers une seconde vanne **V2** (position « by-pass »), soit vers l'entrée du réacteur (position « réacteur »). La quatrième voie de la vanne **V1** est reliée à la sortie du réacteur. Ainsi, en position « by-pass », le flux passe directement de la vanne **V1** à la vanne **V2** tandis que le réacteur est isolé. En position « réacteur », le flux passe de la vanne **V1** à l'entrée du réacteur, et en sortie de réacteur passe de la vanne **V1** à la vanne **V2**.

La vanne **V2** est une vanne 6 voies dont le schéma est représenté ci-dessous :

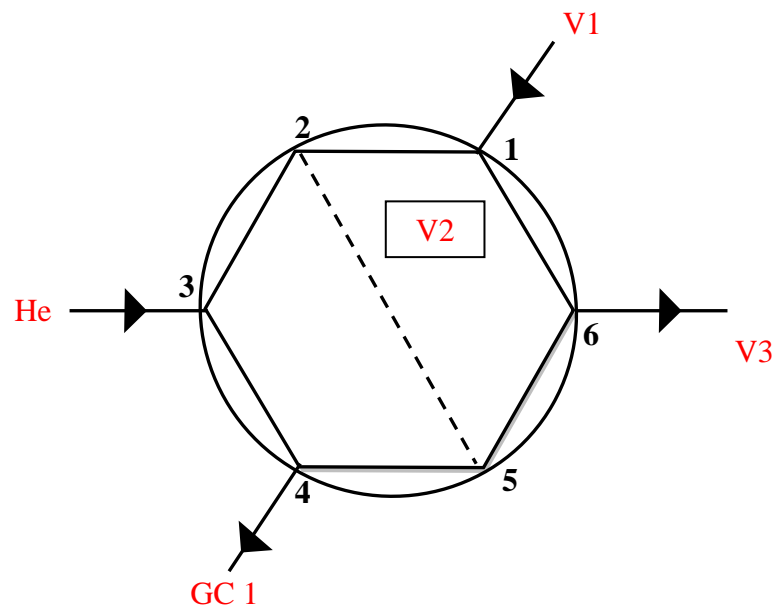


Figure 8. Schéma de la vanne V2

Comme représenté sur la **Figure 8**, la vanne **V2** possède 6 voies et 2 positions. Le rôle de cette vanne est de pouvoir réaliser un échantillon du flux pour les analyses en ligne. Dans une première position sont connectées deux à deux les sorties 1 et 2, 3 et 4; 5 et 6. Dans une seconde position, les sorties 1 et 6, 2 et 3; 4 et 5 sont connectées. Une boucle de volume défini d'1 ml représentée par le trait en pointillés est connectée aux sorties 2 et 5. En pratique, dans la première position le flux provenant de la vanne **V1** passe par la sortie 1 et ressort de la vanne par la sortie 6 en direction de la vanne **V3** via la boucle. Dans cette position, le flux

d'He en provenance de la **GC1** passe par les sorties 3 et 4, vers les colonnes et la vanne **V4**. Dans la seconde position, le flux en provenance de la vanne **V1** est directement dirigé sur la vanne **V3** par la sortie 6 et le flux d'He en provenance de la **GC1** chasse le contenu de la boucle en direction des colonnes de la **GC1** et de la vanne **V4**.

La vanne **V2** est reliée une troisième vanne 6 voies, 2 positions; la vanne **V3**. Cette vanne permet de diriger le flux en provenance de la vanne **V2** vers un système de pièges froids utilisés pour condenser les constituants liquides du flux en sortie de la boîte chauffée. Les sorties des pièges sont redirigées sur la vanne qui permet l'évacuation des gaz à l'atmosphère. Un piège froid est représenté ci-dessous en **Figure 9**.

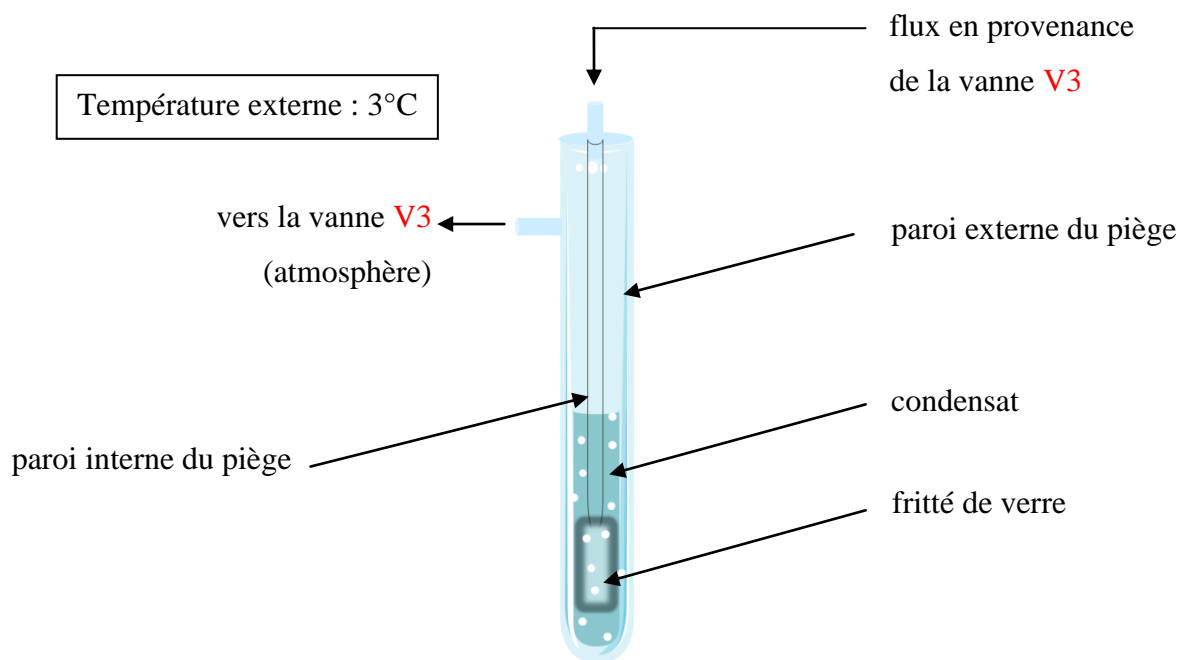


Figure 9. Schéma d'un piège froid

Le piège froid permet de condenser la fraction liquide en phase gaz du flux en provenance de la vanne **V3**. Le flux en sortie de boîte chauffée vient buller dans une quantité d'eau contenue dans un piège plongé dans un bain cryostaté à 3°C. Le piège est plongé dans un bain de glycol agité et maintenu à température grâce à un cryoplongeur réglé à l'aide d'une cryosonde (HUBER KAELTMASCHINENBAU). Le gaz ressort du piège en direction de la vanne **V3** pour être évacué par extraction. Le condensat récupéré dans chaque piège peut être analysé hors-ligne sur un chromatographe en phase liquide haute performance HPLC (DIONEX, THERMO). Le maintien en phase gaz des liquides sur les lignes en sorties de

boîte est assuré par des cordons chauffants (HORST) et une ligne de transfert chauffée reliant la vanne **V2** à l'injecteur de la **GC1**.

Le réacteur à lit fixe est constitué d'un tube en acier inoxydable, de 16 mm de diamètre interne (25 mm en externe) et de 17,8 cm de longueur. Des joints en graphite sont utilisés en entrée et sortie de réacteur pour assurer l'étanchéité du réacteur à température de réaction (entre 300 et 400°C) et à pression atmosphérique. Le chauffage du réacteur est assuré par un bloc chauffant en aluminium dans lequel sont insérées deux cartouches chauffantes (250W chacune). La température au sein du réacteur est contrôlée par un thermocouple de type K connecté à un régulateur PID (TEMPATRON). La zone optimale de température fut déterminée comme étant la zone au centre du réacteur aussi le thermocouple plonge jusqu'au milieu de cette zone, où sera situé le lit catalytique. Selon les différentes étapes de cette étude, le réacteur fut rempli de différentes façons aussi le remplissage sera discuté dans le Chapitre IV.

b. Méthodes d'analyse associées au dispositif de test n°1

Le premier dispositif de test était associé à une méthode d'analyse en ligne des gaz (**GC2-TCD**) et liquides en phase gaz (**GC1-FID**) et d'une méthode d'analyse hors-ligne des condensats (HPLC).

La **GC1** est équipée de deux colonnes EC-1000 semi-capillaires (GRACE DAVISON) de chacune 30 mètres, de diamètre externe 0,53 mm et de 1,2 µm d'épaisseur de film (polyéthylène glycol modifié). La première colonne EC-1000 connecte la ligne de transfert à la vanne **V4** qui permet de diriger le flux soit sur la seconde colonne EC-1000 soit sur la **GC2**. Celle-ci est équipée d'une colonne semi-capillaire silicaPlot de 30 mètres et de 0,53mm de diamètre externe. (Supel-Q PLOT, SUPELCO). Cette colonne fait la jonction entre les deux GC et la vanne **V5**, qui permet de connecter la colonne silicaPlot à un tamis moléculaire de mêmes dimensions (Mol Sieve 5A, SUPELCO). La vanne permet également de connecter la silicaPlot à un tube relié au TCD, dont on peut régler la perte de charge afin d'éviter les artefacts dus à la rotation de la vanne.

La méthode d'analyse en ligne est conçue de la manière suivante :

- La vanne **V2**, contrôlée par la **GC1**, injecte le contenu de la boucle sur la première colonne EC 1000 via la ligne de transfert chauffée. Le four de la **GC1** étant à basse température (40°C), les constituants liquides en phase gaz sont retenus sur l'EC-1000 tandis que les gaz sont transférés sur la silicaPlot de la **GC2**.
- Les gaz une fois transférés sur la première colonne de la **GC2**, la vanne **V4** connecte les deux colonnes EC-100 et les constituants liquides sont envoyés sur le FID.
- Dans la **GC2**, le CO₂ est retenu sur la silicaPlot tandis que les autres gaz sont transférés sur le tamis moléculaire pour y être séparés. Dans un premier temps la vanne **V5** permet de connecter la silicaPlot au FID tandis que les gaz (à l'exception du CO₂) sont retenus sur le tamis. Le CO₂ est alors envoyé sur le TCD pour quantification. On reconnecte le tamis au TCD pour finir de quantifier les gaz restants séparés sur le tamis. On évite ainsi d'envoyer le CO₂ sur le tamis qui risque d'être endommagé et ne plus séparer correctement les autres gaz sur le long terme.

L'analyse hors-ligne des condensats est effectuée sur une HPLC (DIONEX), équipée d'une colonne Rezex RoA-Organic Acid (PHENOMENEX) ayant une longueur de 300 mm et un diamètre de 7,8 mm, non chauffée. La phase mobile est une solution d'acide sulfurique à 5.10^{-3} mol.L⁻¹, pompée à un débit constant de 0,45 ml.min⁻¹.

Cette configuration de test catalytique et méthodes analytiques associées a cependant rencontré certaines limites techniques qui nous ont amené à revoir aussi bien le test que la méthode d'analyse :

- Dispositif de test catalytique : les nombreuses vannes du montage (**V1** à **V3**) possèdent un diamètre interne de 1/16 de pouce, ce qui favorise le dépôt et la polymérisation de produits, comme l'acide lactique et ses impuretés pour la vanne en amont de la réaction **V1** et les produits issus de la réaction comme l'acide acrylique pour les vannes **V2** et **V3**. Ces dépôts entraînent des dégâts sur le rotor interne des vannes, provoquant sur le long terme des fuites internes et externes. Ces dépôts vont jusqu'à boucher les vannes et rayer les parties internes métalliques.
- Analyse en ligne : les colonnes EC 1000 ne séparent pas suffisamment les acides acrylique et propionique. La silicaPlot ne séparant pas le CO₂ des autres gaz (CO, Kr,

H₂), d'autres colonnes ont été testées mais aucune ne permit de mettre au point une méthode d'analyse efficace dans cette configuration.

- Analyse hors-ligne : Il ne fut pas possible de séparer correctement l'acide acrylique du 2,3 pentanedione. Toutefois, les premiers tests catalytiques furent interprétés grâce à cette méthode et ce malgré la faible séparation de l'acide lactique et du lactide.

Nous avons donc repensé l'ensemble « test catalytique + système analytique » dans une seconde version décrite dans la sous-section suivante.

ii. Dispositif de test n°2 et méthodes d'analyse associées

a. Dispositif de test n°2

Le bâti de test a été simplifié au possible dans le but d'éviter les problèmes techniques tels que les bouchons et les fuites. Les vannes étant susceptibles de favoriser ces problèmes, nous avons retiré dans un premier temps la vanne **V3** et effectué des sorties directes, en sortie de réacteur et en by-pass. N'ayant pas de colonnes ayant un pouvoir séparateur suffisant pour les gaz, la vanne **V2** fut également retirée et l'analyse en ligne des gaz fut abandonnée. La sortie de réacteur à l'intérieur du compartiment réacteur fut finalement chauffée pour éviter au maximum les dépôts et polymérisations du réactif et des produits de la réaction. La **GC1** fut utilisée hors-ligne, avec une colonne adaptée à tous les produits issus de la réaction; une colonne semi-capillaire ZB-WAX-Plus (ZEBRON, PHENOMENEX) de 30 mètres, de 0,53 mm de diamètre externe et de 1 µm d'épaisseur de film (polyéthylène glycol). L'analyse sur HPLC fut abandonnée car elle était beaucoup moins précise que celle réalisée sur la GC.

Le bâti de test a subi de nombreuses transformations progressives, notamment avec le retrait des vannes et même la vanne **V1** fut remplacée tardivement par deux vannes 2 voies SWAGELOK reliées par un T. Il est donc difficile d'établir un schéma type mais un schéma général du bâti n°2 est représenté dans la **Figure 10**.

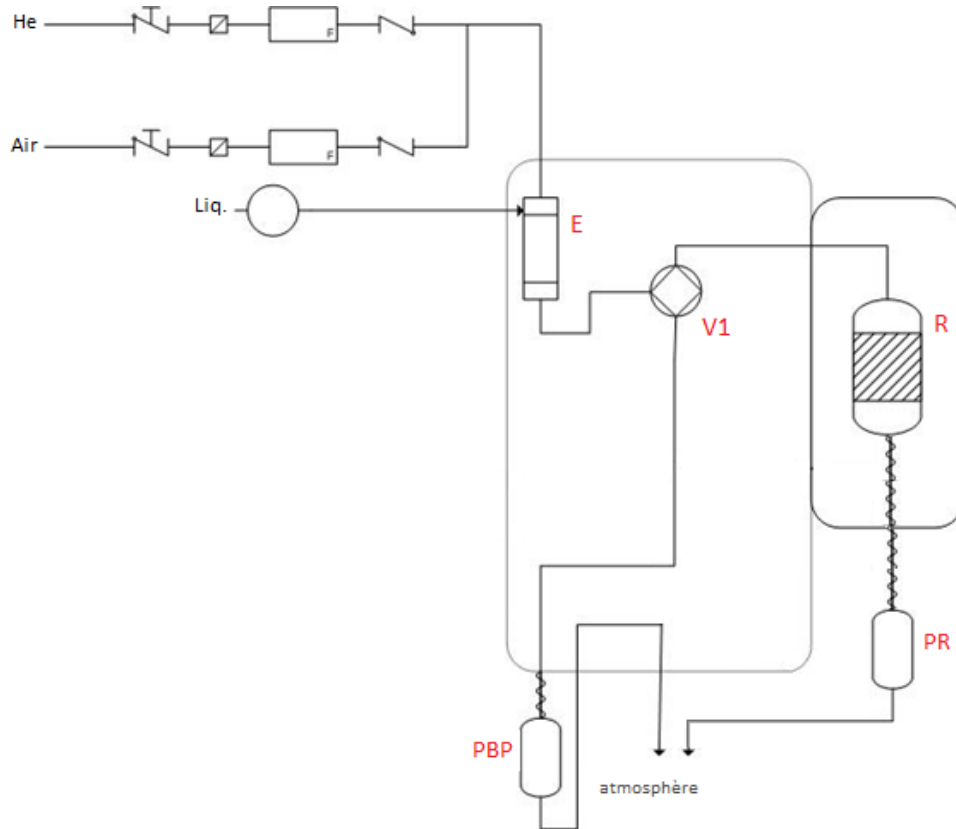


Figure 10. Schéma du dispositif de test n°2

b. Méthodes d'analyse associées au dispositif de test n°2

La **GC1** utilisée hors ligne permet de séparer et quantifier l'acétaldéhyde, l'acétone (traces dues au lavage), le 2,3-pentanedione, l'hydroxyacétone, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide acrylique, le lactide et l'acide lactique. Toutefois, la très faible réponse de l'acide lactique sur le FID entraîne une forte imprécision sur sa quantification, particulièrement à faible concentration. Cela entraîne des erreurs sur le calcul de la conversion de l'acide lactique et des sélectivités des produits formés lors des tests catalytiques, dont il faudra tenir compte pour l'interprétation des résultats.

iii. Protocole standard de test catalytique

Les tests catalytiques ont été réalisés selon le protocole standard suivant :

- Le réacteur est chargé avec le catalyseur la veille du test et est chauffé à température de réaction pendant la nuit précédant le test. La boîte chauffée et les lignes de sorties sont portées à 190°C.
- La stabilisation du flux en entrée de réacteur nécessitant au minimum 7 heures, la section « by-pass » est mise sous un flux d'hélium (entre 15 et 30 ml.min⁻¹), et l'on démarre l'injection de la solution d'acide lactique (entre 20 et 50 % massique en acide lactique, avec un débit compris entre 0,025 et 0,05 ml.min⁻¹). Un piège « **PBP** » est installé en sortie « by-pass ».
- Le lendemain, on installe un piège « **PR** » contenant environ 25 grammes d'eau en sortie « réacteur ». On tourne la vanne vers l'entrée du réacteur et l'on démarre le chronométrage du test. Le piège froid est remplacé toutes les 1 à 2 heures, typiquement 1h30. Le premier piège, « **PR0** » ne dure qu'une heure et n'est pas analysé car le flux est fortement instable en début de test, avec les dépôts en amont et aval du réacteur. Le test dure une journée, et peut être prolongé jusqu'à 25 heures.
- En fin de test, le flux est basculé en « by-pass », le réacteur est refroidi, déchargé, lavé et rechargé pour un second test.
- En fin de semaine, on doit suivre une procédure de lavage afin d'éliminer les nombreux dépôts accumulés. L'ensemble du bâti est refroidi à 80°C et l'alimentation en gaz est coupée. Plusieurs litres d'une solution de potasse ou de soude sont injectées sur les différentes sections, puis de la même manière un mélange eau-acétone et finalement de l'eau distillée. Une fois assuré que le liquide en sortie est bien incolore, on cesse l'injection et le liquide est évacué ; le bâti est alors séché sous air à 150°C.

iv. Exploitation des résultats de test catalytique

Pour évaluer les performances des catalyseurs préparés, on évaluera la conversion de l'acide lactique (C%), et les sélectivités carbone des produits formés lors de la réaction (S%) selon les formules suivantes :

- Calcul de la conversion C% :

$$C\% = \left(\frac{n_{LA,entrées} - n_{LA,sortie}}{n_{LA,entrées}} \right) \times 100$$

Où C% est le pourcentage de conversion de l'acide lactique, $n_{LA,entrée}$ est le nombre de moles d'acide lactique en entrée de réacteur et $n_{LA,sortie}$ est le nombre de moles d'acide lactique en sortie de réacteur.

- Calcul de sélectivité en S% :

$$S_X\% = \left(\frac{n_{X,sortie} \times N_X}{(n_{LA,entrées} \times C\%) \times N_{LA}} \right)$$

Où $S_X\%$ est la sélectivité du produit X considéré, $n_{X,sortie}$ le nombre de moles de produit X formées en sortie, N_X le nombre d'atomes de Carbone contenus dans une molécule de produit X et N_{LA} le nombre d'atomes de Carbone contenus dans une molécule d'acide lactique.

2. Synthèses et préparations de catalyseurs

Durant cette étude, de nombreux solides ont été synthétisés ou préparés. Dans un premier temps on a cherché à déterminer si des oxydes de métaux pouvaient catalyser efficacement la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique. Les faibles performances, en termes de sélectivité en acide acrylique, observées avec cette catégorie de solides nous ont amenés dans un second temps à proposer une étude plus approfondie sur des catalyseurs à base d'apatites, bien plus sélectifs en acide acrylique.

Les protocoles de préparations et de synthèses des oxydes de métaux seront décrits brièvement tandis que les synthèses d'apatites seront plus approfondies.

i. Oxydes de métaux

a. Préparations d'alumines et d'alumines modifiées

De nombreuses alumines ont été préparées, que ce soient des alumine et précurseurs commerciaux ou par méthode sol-gel. Certaines alumines ont également été modifiées par imprégnation, afin de moduler leurs propriétés acides et basiques.

- Préparation par méthode sol-gel : Selon Dumeignil *et Coll.*^[13], le ratio d'hydrolyse lors de la préparation d'alumine par méthode sol-gel a un impact à la fois sur la structure et sur les propriétés acides (nombre et force des sites acides). Deux alumines ont été préparées et testées, de ratio d'hydrolyse égal à 3 et 6. Le ratio **R** d'hydrolyse est défini comme le rapport entre la quantité d'eau et la quantité de précurseur d'aluminium, ici le tri-sec-butoxyde d'aluminium (ASB) : $R = [H_2O]/[ASB]$. Les synthèses ont été réalisées selon le protocole décrit par L. Le Bihan *et Coll.*^[14]. Les quantités adéquates des réactifs (ASB), le butane-1,3-diol et l'eau sont ajoutées successivement dans cet ordre dans un ballon tricol chauffé à reflux à 85°C contenant 150 ml de 2-butanol. Le gel est laissé à maturation pendant 1h à 85°C sous agitation, puis 1h sans agitation à température ambiante. Le solvant est ensuite évacué sous évaporateur rotatif à 50°C pendant 1h30. Le gel est ensuite séché à 100°C pendant une nuit avant calcination dans un four à moufle à 500°C, pendant 3 heures (40°C/h).
- Alumines modifiées : Le support alumine des alumines modifiées est une boehmite commerciale, **DISPERAL HP14** (SASOL), activée sous air à 500°C pendant 5 heures (180°C/h). La modification des alumines ainsi préparées fut réalisée par la technique d'imprégnation à humidité naissante, à l'aide de solutions aqueuses d'acétate de potassium, de baryum et de calcium ou de carbonate de césium. Différents taux d'imprégnation ont été choisis allant de 2% à 10% en massique.

L'ensemble des catalyseurs à base d'alumines est décrit dans le **Tableau 2**.

b. Zéolithe de type NaY imprégnée de potassium

Une zéolithe commerciale de type NaY (zéolithe de type HY dont les ions H^+ ont été échangés par des ions Na^+) (SIGMA-ALDRICH) a été imprégnée selon un protocole reporté par Sun *et Coll.*^[15] :

- Zéolithe K/NaY : 2 grammes de zéolithe commerciale NaY (SIGMA-ALDRICH) sont versés dans 22 ml à 0.36 mol.L^{-1} d'iodure de potassium. La solution mise sous agitation à température ambiante pendant 22 heures, puis la température est augmentée à 70°C pour évacuer l'eau au maximum avant d'évacuer l'eau résiduelle sous vide à 40°C pendant 12 heures. Le solide est alors calciné dans un four à moufle pendant 6 heures à 550°C ($3^\circ.\text{min}^{-1}$).

La zéolithe imprégnée est décrite dans le **Tableau 2**.

c. Oxydes de Niobium, de zirconium, de titane, de magnésium et imprégnations.

De l'oxyde de niobium, de zirconium, de titane et de magnésium ont été préparés selon les méthodes suivantes :

- Oxyde de niobium et oxyde de niobium imprégné : de l'oxyde de niobium hydraté (CBMM) a été calciné dans un four à moufle à 350°C pendant 5 heures (5°C/min). L'oxyde de niobium obtenu est ensuite imprégné : après calcination 3 heures à 500°C dans un four à moufle (3°C.min⁻¹), l'oxyde de niobium préparé est imprégné grâce à la méthode d'imprégnation à humidité naissante à l'aide d'une solution d'acétate de potassium. Après maturation à température ambiante pendant 4 heures, le solide est calciné 6 heures à 500°C (3°C.min⁻¹).
- Oxyde de zirconium et oxyde de zirconium imprégné: Un oxyde de zirconium a été préparé par calcination de chlorure de zirconyle, octahydraté (SIGMA ALDRICH) dans un four à moufle à 650°C pendant 6 heures (1°C/min). Le support utilisé pour les catalyseurs NbO_x/ZrO₂ est un oxyde de zirconium commercial (SIGMA ALDRICH) traité à 550°C dans un four à moufle, pendant 6 heures (3°C/min). Il fut ensuite imprégné par imprégnation à humidité naissante, avec une solution de chlorure de niobium. Après maturation pendant 4 heures à température et séchage une nuit à l'étuve à 80°C, le solide est calciné à 450°C pendant 6 heures (1°C.min⁻¹).
- Oxyde de magnésium : L'oxyde de magnésium a été préparé par calcination de carbonate de magnésium (SIGMA ALDRICH) à 700°C pendant 6 heures (1°C/min) dans un four à moufle.
- Oxyde de titane : L'oxyde de titane est un oxyde de titane commercial, de phase anatase; prétraité dans un four à moufle à 500°C (3°C/min) pendant 5 heures. Il a été imprégné de potassium par imprégnation à humidité naissante pour un taux d'imprégnation massique en potassium d'environ 2,3%. Après maturation 3 heures à température ambiante, le solide est calciné dans un four à moufle à 500°C pendant 5 heures (3°C.min⁻¹).

L'ensemble de ces oxydes est décrit dans le **Tableau 2**.

d. Silices mésoporeuses de type SBA-15 et mélange silice-alumine

Des silices mésoporeuses de type SBA-15 ont été préparées par méthode sol-gel selon un protocole adapté à partir des travaux de Roggenbruck *et Coll.*^[16] :

- Silice mésoporeuse SBA-15 : Dans un bécher chauffé au bain-marie à 40°C, 13,57 grammes de copolymère tri-block P123 (SIGMA ALDRICH) sont dissous dans un mélange de 420 ml d'eau distillée et de 45,6 grammes d'une solution d'HCl à 32% (RIEDEL de HÄEN). Une fois la dissolution totale (solution claire), 27 grammes de tétraéthyle orthosilicate sont ajoutés à la solution alors laissée sous agitation et chauffée à 40°C pendant 24 heures. La solution est ensuite transférée dans un autoclave en Téflon[®], qui sera laissé dans une étuve à 120°C pendant 22 heures et demie. Après filtration sur Büchner, la silice est laissée à sécher à l'étuve pendant une nuit à 80°C. Enfin la silice est calcinée à 550°C dans un four à moufle pendant 5 heures (1°C/min).
- Mélange silice-alumine : le mélange silice-alumine est le mélange commercial SIRAL 40 de chez SASOL, activé à 550°C pendant 3 heures dans un four à moufle (2°C/min).

L'ensemble des catalyseurs à base de silice est décrit dans le **Tableau 2**.

e. Oxyde mixte MgAlO_x à partir de précurseur hydrotalcite

L'oxyde mixte MgAlO_x a été préparé à partir d'un précurseur hydrotalcite calciné selon un protocole de coprécipitation proposé par Kuśtrowski *et Coll.*^[17] :

- Oxyde mixte MgAlO_x : Afin de préparer un précurseur hydrotalcite de formule Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)₂(CO₃)_{0.25/2}, xH₂O (Mg/Al = 3), on prépare une solution de 500 ml d'eau distillée contenant 48,08 grammes de nitrate de magnésium hexahydraté (SIGMA ALDRICH) et 23,45 grammes de nitrate d'aluminium nonahydraté (SIGMA ALDRICH), de telle sorte que la concentration totale en cations soit de 0,5 mol.L⁻¹. Cette solution fut ajoutée à température ambiante sous forte agitation à un débit de 4 ml.min⁻¹ à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bécher de 2 litres

contenant 500 ml d'une solution aqueuse de carbonate de sodium (ACROS ORGANICS) telle que $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.5 * 1,1 * [\text{Al}^{3+}]$ (on utilise un excédent de 10% en ions carbonate). Au début et tout au long de la coprécipitation, le pH est ajusté à 9 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (SIGMA ALDRICH) de concentration de 2 mol.L^{-1} . Une fois l'addition achevée, on porte la solution à 50°C , sous agitation modérée pendant 1 heure. Le solide est ensuite récupéré sur filtre Büchner et lavé avec de l'eau chaude ultra pure jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit de 7 (utilisation de papier pH). Le solide récupéré est ensuite séché à l'étuve pendant la nuit (12 heures) à 50°C . Il fut ensuite broyé et calciné à 550°C sous air statique dans un four à moufle pendant 6 heures ($1^\circ\text{C}/\text{min}$)

L'oxyde mixte MgAlO_x est présenté dans le **Tableau 2**.

f. Argiles montmorillonites échangées ioniquement

Différentes argiles commerciales, FULCAT 200, FULCAT 400 et FULCAT 435 (ROCKWOOD ADDITIVES) ont servi comme catalyseurs après échange ionique. Leur composition est donnée dans le **Tableau 1** :

- Argile échangée ioniquement : chaque argile fut plongée dans trois bains successifs de chacun 9 heures d'une solution chauffée de nitrate de potassium ou de sodium de concentration 1 mol.L^{-1} à 60°C . Après les trois bains, l'argile est mise à sécher une nuit à l'étuve à 70°C , puis elle est broyée et remise en solution dans une eau ultra pure. Cette solution est ensuite transférée dans un film de dialyse. Le film est hermétiquement scellé et placé dans deux bains successifs d'eau ultra pure à 40°C . L'argile est récupérée, séchée une nuit à l'étuve à 80°C , broyée et calcinée à 500°C dans un four à moufle pendant 8 heures ($3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

L'ensemble des argiles préparées est présenté dans le **Tableau 2**.

Argile Fulcat®	Composition (% massique)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
FULCAT® 200	58	17	8.1	3.6	0.4
FULCAT® 400	58	21	1.7	4.3	0.4
FULCAT® 435	69	14	1.2	1.2	0.4

Tableau 1 : Composition des argiles montmorillonites FULCAT®

Le **Tableau 2** résume l'ensemble des catalyseurs présentés (dans la section **III.2.i**) et testés pour la réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique. Un numéro de référence (N° réf.) sera attribué à chaque catalyseur présent dans ce tableau et sera utilisé pour identifier le catalyseur lors de la présentation des résultats des tests catalytiques.

N° réf.	Désignation	Synthèse / Produit commercial	% massique	Traitement thermique	
1	Al ₂ O ₃	Sol-gel R3	-	500°C Four à moufle	
2		Sol-gel R6	-		
3		DISPERAL HP14 Sasol	-		
4	K/Al ₂ O ₃ [3]	IHN	1		
5			3		
6			5		
7			10		
8	Cs/Al ₂ O ₃ [3]		5		
9			15.2		
10	Ba/Al ₂ O ₃ [3]		5		
11	Ca/Al ₂ O ₃ [3]		5		
12	K/NaY		Imprégnation zéolithe SA	na	550°C fm
13	Nb ₂ O ₅		Oxyde de niobium hydraté CBMM	-	350°C fm
14	K/Nb ₂ O ₅ [13]		IHN	2	500°C fm
15	ZrO ₂	Calcination chlorure de zirconyle	-	650°C fm	
16		SA	-	550°C fm	
17	Nb ₂ O ₅ /ZrO ₂	IHN	Nb 2.67	450°C fm	
18	MgO	Calcination MgCO ₃	-	700°C fm	
19	TiO ₂	TiO ₂ anatase SA	-	500°C fm	
20	K/TiO ₂ [19]	IHN	2.3		
21	SBA-15	Sol-gel	-	550°C fm	
22	SiO ₂ : Al ₂ O ₃	SIRAL 40 Sasol	40 : 60		
23	MgAlO _x	Coprécipitation	Mg/Al =3		
24	K-MT400	Bains successifs et dialyse des argiles	na	500°C fm	
25	K-MT435	FULCAT	na		
26	Na-MT435	Rockwood Additives	na		

Tableau 2 : Catalyseurs à base d'oxydes

ii. Hydroxyapatites et halogénoapatites

De nombreux catalyseurs à base d'hydroxyapatites et d'halogénoapatites ont été synthétisés à partir de protocoles adaptés de la littérature tels que celui de Silvester *et Coll.*^[18] pour la synthèse d'hydroxyapatites stœchiométriques ($\text{Ca/P} = 1.67$), déficientes ($\text{Ca/P} < 1.67$) et excédentaires ($\text{Ca/P} > 1.67$). Afin d'étudier les différents effets de substitution cationique (substitution des Ca^{2+} par des métaux ou des alcalins) ou anionique (substitution des OH^- par des halogènes), des protocoles issus des travaux de Matsuura *et Coll.*^[19] ou de Kannan *et Coll.*^[20, 21] ont été adaptés.

Parmi les différentes voies de synthèse possibles, la méthode de coprécipitation fut la seule employée. De même, les réactifs de base de chaque synthèse furent le nitrate de calcium hexahydraté ($[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O}]$, SIGMA ALDRICH), le phosphate de diammonium ($[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$, WVR) et une solution aqueuse d'ammoniaque à 28% en masse ($[\text{NH}_4\text{OH}]$, SIGMA ALDRICH). Les différents substituants sont le fluorure et le chlorure d'ammonium ($[\text{NH}_4\text{F}]$, $[\text{NH}_4\text{Cl}]$, SIGMA ALDRICH), ou encore le nitrate de zinc, de potassium et de calcium ($[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{KNO}_3]$, $[\text{NaNO}_3]$, SIGMA ALDRICH)

Selon les quantités et l'apatite désirées, des adaptations diverses de pH, de température, de réactifs et de concentrations, de temps de maturation ont été faites mais l'on peut retenir un protocole général permettant de décrire l'ensemble des synthèses des catalyseurs à base d'hydroxyapatites et de fluorapatites testés pour la réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique.

- Deux solutions aqueuses contenant les principaux réactifs sont préparées : La première (entre 300 ml et 1L) contenant le phosphate de diammonium (et éventuellement un substituant anionique) et la seconde contenant le nitrate de calcium (et éventuellement un substituant cationique).
- La première solution est portée à la température de consigne ($65^\circ\text{C} \leq T \leq 80^\circ\text{C}$) sous agitation, et à l'aide d'une pompe péristaltique, le pH est ajusté (9 ou 10) par ajout de la solution d'ammoniaque.
- La seconde solution est alors ajoutée goutte à goutte à la première solution (entre 45 min à 2 heures), à l'aide d'une ampoule de coulée. Pendant le goutte à goutte, le pH est maintenu à la valeur initiale fixée grâce à l'ajout contrôlé de la solution d'ammoniaque.

- Lorsque l'addition est complétée, on arrête l'ajout de la solution d'ammoniaque et on laisse évoluer le pH (qui décroît). On laisse alors la solution sous agitation, à température de consigne pendant un temps allant de 2 à 6 heures. Pour certaines halogénoapatites, la maturation est prolongée sous agitation à température ambiante pendant 24 heures.
- Après maturation, le solide formé est récupéré par filtration sur une fiole à vide équipée d'un filtre Büchner. Après évacuation de la solution, le gâteau humide formé est lavé en plusieurs fois par deux litres d'eau distillée chaude (chauffée à température de réaction).
- Le gâteau humide est ensuite placé à l'étuve à 100°C pendant une nuit. Il est ensuite broyé finement avant calcination entre 400°C et 600°C, dans un four à moufle sous air statique ou sous flux d'O₂.

L'ensemble des apatites synthétisées est présenté dans le **Tableau 3**. Le détail des paramètres de synthèses, l'attribution d'un numéro de référence (N° réf.) ainsi que les traitements thermiques effectués y sont décrits.

N° réf.	Désignation	Proportions réactifs	Conditions de synthèse	Maturation	Traitement thermique	Commentaires
27	Ca-HAP-D	Ca/P = 1.4	pH : 7.4 T : 80°C	6 heures à 80°C sous agitation	600°C fm 6 heures	
28		Ca/P = 1.5			400°C fm 6 heures	
29	Ca-HAP-S	Ca/P = 1.67	pH : 10 T : 65°C	6 heures à 65°C sous agitation	400°C fm 6 heures	
30					400°C Flux O ₂	
31	LS-Ca-HAP-S		-	-	600°C Flux O ₂	
32	CaZn20-HAP-D	(Ca+Zn)/P = 1.4 Zn = 0.2(Zn +Ca)	pH : 10 T : 65°C	6 heures à 65°C sous agitation 6 heures à 65°C sous agitation	600°C fm 6 heures	
33	CaNa20-HAP-D	(Ca+Na)/P = 1.4 Na = 0.2(Na +Ca)				
34	CaK20-HAP-D	(Ca+K)/P = 1.4 K = 0.2(K +Ca)				
35	CaZn5-HAP-D	(Ca+Zn)/P = 1.4 Zn = 0.05(Zn +Ca)				
36	Ca-XAP-F ₂	Ca/P = 1.67 F ⁻ = Ca/5				
37	Ca-XAP-F-OH	Ca/P = 1.67	pH : 9 T : 65°C	5 heures à 65°C sous agitation	400°C fm 5 heures	Batch limité
38		OH ⁻ = F ⁻ = Ca/10				Batch Std.
39	Ca-XAP-F ₂	Ca/P = 1.67 F ⁻ = Ca/5				Batch Std.
40	Ca-XAP-F ₄	Ca/P = 1.67				Batch limité
41		F ⁻ = 0.4Ca				Batch Std.
42	Ca-HAP-S	Ca/P = 1.67				Batch Std.
43	Ca-XAP-Cl-OH	Ca/P = 1.67 OH ⁻ = Cl ⁻ = Ca/10				Batch Std. Très faible intégration des halogènes dans la structure apatite
44	Ca-XAP-Cl ₂	Ca/P = 1.67 Cl ⁻ = Ca/5				
45	Ca-XAP-Cl ₄	Ca/P = 1.67 Cl ⁻ = 0.4Ca				
46	Ca-XAP-Br ₄	Ca/P = 1.67 Br ⁻ = 0.4Ca				
47	Ca-XAP-I ₄	Ca/P = 1.67 I ⁻ = 0.4Ca				

Tableau 3. Paramètres de synthèses des catalyseurs à base d'apatite

3. Caractérisation des catalyseurs

Les différentes techniques de caractérisation qui ont été employées ainsi que leurs paramètres sont décrits dans cette sous-section.

i. Analyse chimique élémentaire

Les différents éléments constituant les catalyseurs synthétisés ont été analysés par **Spectrométrie à Torche Plasma d'Emission Optique (ICP-OES)** à l'exception des halogènes qui ont été analysés par **Chromatographie à Echange d'Ion couplée à une Combustion oxydante (CIEC)**.

Les analyses *ICP-OES* ont été réalisées sur un AGILENT 700 ICP-OES au sein de la plateforme intégREe Appliquée au criblage haut débit de CATalyseurs (*REALCAT*), équipement d'excellence du laboratoire UCCS situé à l'Ecole Centrale de Lille.

Les analyses *CIEC* ont été réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS à Villeurbanne à l'aide d'un appareil de combustion oxydante MITSUBISHI couplé à une chromatographie d'échange ionique DIONEX.

ii. Adsorption/Désorption d'azote

La surface spécifique (S_A [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]) ainsi que les paramètres texturaux (distribution de tailles de pore, volume poreux total) des catalyseurs ont été évalués par **adsorption/désorption d'azote** sur un analyseur MICROMERITICS ASAP 2000 après dégazage pendant 3 heures à 300°C des échantillons. La surface spécifique fut déterminée par la méthode de calcul de Brunauer-Emmett-Teller (*B.E.T.*) à l'aide de l'isotherme obtenu à 77 K. La distribution de tailles de pore fut évaluée grâce à l'équation de Barret-Joyner-Halenda (*B.J.H.*) appliquée à la section de désorption de l'isotherme. Le volume poreux total fut évalué au point de pression relative P/P_0 de 0.995.

iii. Diffraction aux rayons X

Les phases cristallines en présence, ainsi que les paramètres de maille ont été déterminés grâce à la technique de **Diffraction aux Rayons X (DRX)** sur un diffractomètre BRUKER AXS D8 Advance configuré en géométrie de Bragg-Brentano, équipé d'un détecteur linéaire LynxEye Super Speed et d'une source de rayons X Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Les diffractomètres ont été enregistrés à température ambiante, avec des valeurs de 2θ comprises entre 10 et 80° , avec un pas de 0.02° et un temps d'acquisition de 0.5 secondes. Les paramètres de maille ont été déterminés grâce à la méthode de Le Bail (Logiciel : JANA2006, référence : Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. (2014). Z. Kristallogr. 229(5), 345-352. DOI 10.1515/zkri-2014-1737).

iv. Spectrométrie de photoélectrons X

La composition des premières couches atomiques (10 nm) a été déterminée grâce à la technique de **Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS)** à l'aide d'un spectromètre KRATOS ANALYTICAL Axis Ultra DLD, équipé d'une source Al K α monochromatique d'énergie ($h\nu=1486,6\text{eV}$, 10mA - 12kV). L'acquisition des spectres fut réalisée avec compensation de charge, dans une chambre à 10^{-9} mbar avec une énergie de passage de 40 eV et un temps de dwell de 300 ms (pas de $0,1 \text{ eV}$) pour la haute résolution et de 160 eV avec un temps de dwell de 100 ms (pas de 1 eV) pour les survols. Les spectres ont été recalés en se référant à la composante du spectre C $_{1s}$ correspondant aux liaisons C-C/C-H fixée à $285,0 \text{ eV}$.

v. Désorption en température programmée d'ammoniac

L'acidité et la basicité de certains catalyseurs ont été évaluées grâce à la technique de **Désorption en Température Programmée d'ammoniac (TPD-NH $_3$)**. L'analyse fut réalisée grâce à un montage permettant l'injection successives de boucles calibrées d'ammoniac jusqu'à saturation sur un échantillon (50 mg) prétraité sous Hélium à température de calcination ou à 600°C (2 heures , $10^\circ\text{C}/\text{min}$) dans un réacteur en quartz. L'adsorption fut réalisée entre 40 et 130°C et la désorption jusqu'à 600°C avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La quantité d'ammoniac en sortie de réacteur est évaluée grâce à une chromatographie en phase gazeuse ALPHAMOS (GC) équipée d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD).

vi. Evaluation des propriétés acido-basiques : conversion du 2-methyl-3-butyn-2-ol

L'étude de réactions catalytiques modèles telles que la conversion de l'*isopropanol*^[22] ou du 2-methyl-3-butyn-2-ol^[23, 24] (MBOH) permet d'évaluer les propriétés acido-basiques des catalyseurs. Cette dernière étant surtout sensible aux sites basiques, elle fut étudiée pour évaluer les propriétés basiques des halogénoapatites. La conversion du MBOH peut se faire selon deux voies réactionnelles, représentées dans la **Figure 11** ci-dessous :

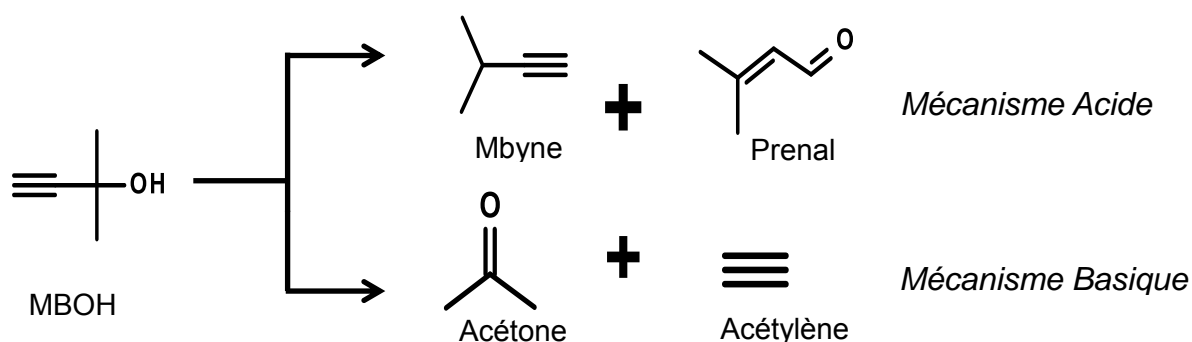


Figure 11. Voies réactionnelles de la conversion catalytique du MBOH

Les réactions catalytiques ont été réalisées au sein du Laboratoire de Réactivité de Surface de Paris (LRS, UMR 7197), sur bâti de test représenté par le schéma suivant (**Figure 12**)^[25] :

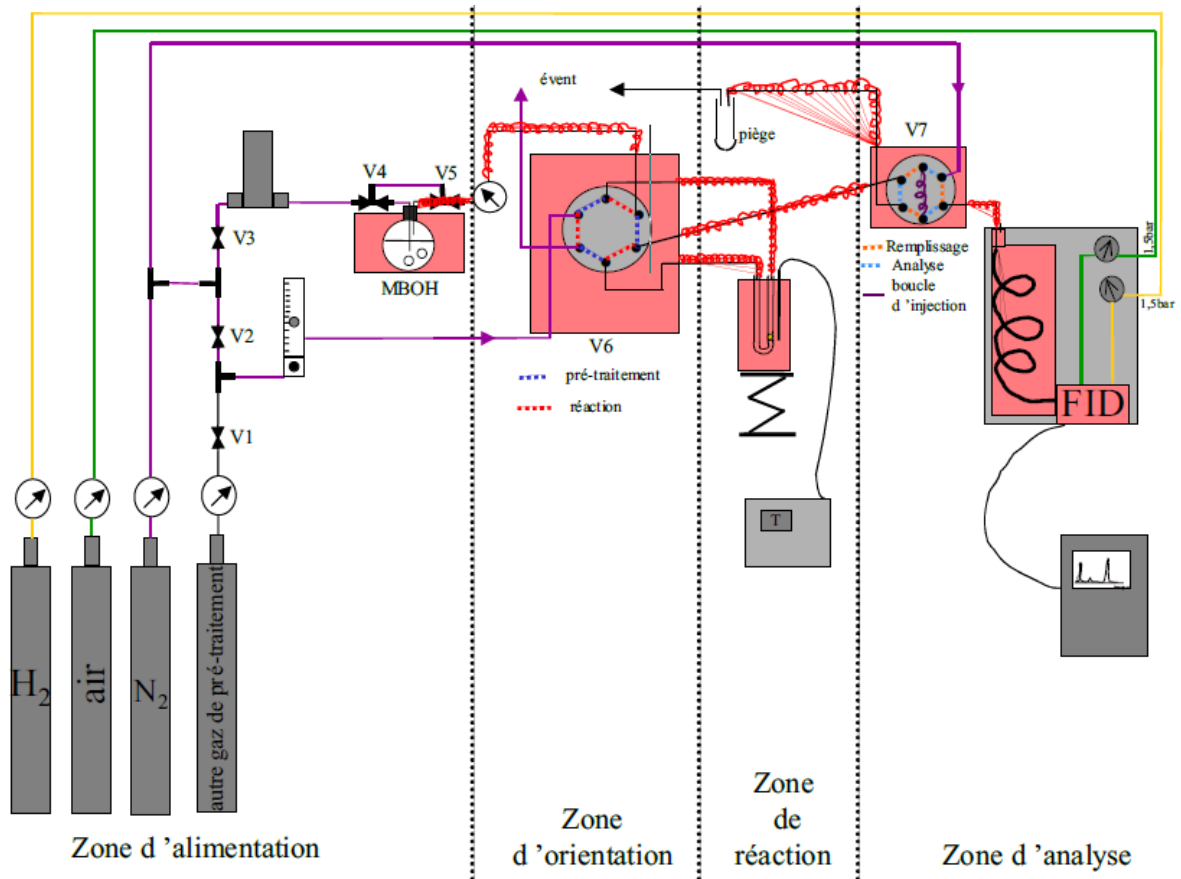


Figure 12. Schéma du bâti de test pour la conversion du MBOH

Les réactions sont réalisées selon le protocole suivant :

- Une masse précise (M) de catalyseur (25 mg) finement broyé est introduite dans un réacteur en U en quartz contenant un fritté. Le réacteur est placé dans un four tubulaire réglé par un thermocouple situé contre la paroi du réacteur au niveau du lit catalytique. Le catalyseur est prétraité sous azote ($20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) à 375°C pendant 1 heure et demie, puis la température est ramenée naturellement à température de réaction, à 140°C .
- Un flux d'azote ($50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) barbotant dans du MBOH maintenu à 20°C est ensuite envoyé sur le réacteur. Des analyses sur micro-GC sont effectuées toutes les 2 minutes 30. Le flux en entrée est analysé avant et après réaction, pour vérifier les dérives de composition au cours du temps.

La conversion du MBOH ($C_{M,i}$ %) à l'instant i est calculée selon l'équation suivante :

$$C_{M,i} \% = \frac{(A_{M,0} - A_{M,i})}{A_{M,0}} \times 100$$

Où $A_{M,0}$ est la valeur de l'aire du MBOH en entrée (avant ou après réaction) et $A_{M,i}$ est la valeur de l'aire du MBOH à l'instant i .

Lors de la réaction, les produits sont formés en proportions égales (50/50) et ceci est vérifié avec un écart inférieur à 2%.

Lors de l'exploitation des résultats, la valeur moyenne stabilisée de la conversion (C_M^M %) est normée par la surface spécifique de l'échantillon testée (C_M^N %) selon la formule :

$$C_M^N \% = \frac{C_M^M \%}{S_A \times M}$$

vii. Adsorption de propyne suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en transmission

L'étude de l'adsorption de molécules sondes de la acidité et de la basicité comme le propyne^[28, 29] (AIR LIQUIDE) (*MA-FTIR*) suivie par infrarouge à transformée de Fourier en transmission permet d'étudier les propriétés de surface acides et basiques des halogénoapatites.

Les échantillons ont été broyés finement puis pressés en pastille autosupportée avec une presse hydraulique sous pression de 10^6 Pascals. La pastille est ensuite transférée dans le montage décrit dans la **Figure 13** (cellule Infrarouge) :

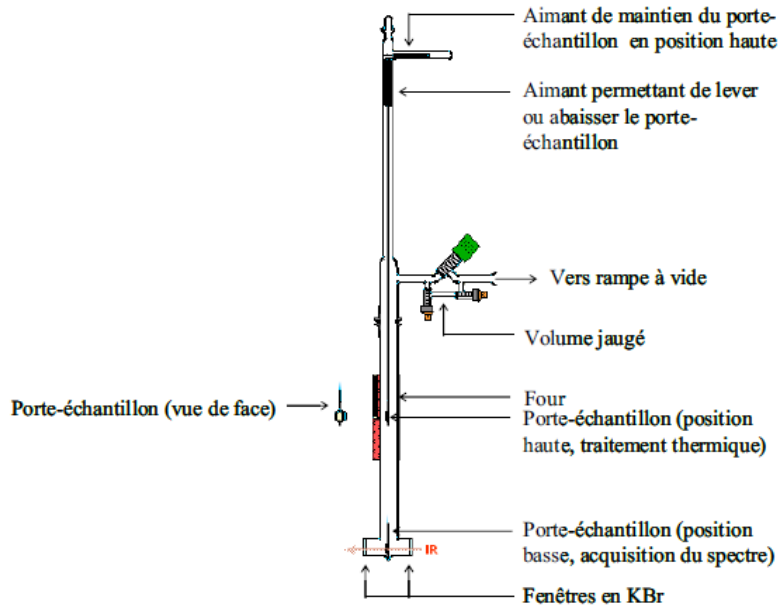


Figure 13. Schéma de la cellule Infrarouge

Après traitement à 400°C (température de calcination des halogénoapatites, 2 heures, 5°C.min⁻¹), la pastille est ramenée à température ambiante et la cellule est évacuée à une pression d'environ 5.10⁻² mbar. Un spectre de référence est alors acquis sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier en transmission THERMO Nicolet 490 entre 400 et 4000 cm⁻¹ (résolution de 1 cm⁻¹). Avant de redescendre la pastille au niveau de la fenêtre de KBr, un spectre dit « blanc » est acquis et soustrait aux spectres enregistrés.

Une section de volume jaugé (2.124 cm³) permet de réaliser des ajouts dosés à pression contrôlée (~1.3-13 mbar) de molécules sonde. Lorsque la pastille est saturée (spectre n'évoluant plus), la cellule est évacuée pendant 10 minutes et un dernier spectre est enregistré.

1. IFPEN.
2. IHS.
3. marketpublishers.com.
4. Carl Wilhelm Scheele, O.M., *Vetenskaps-Academiens nya Handlingar*. Kgl., 1780. **1**: p. 116-124.
5. John, R.P., Anisha, G.S., Nampoothiri, K.M., Pandey, A., *Direct lactic acid fermentation: Focus on simultaneous saccharification and lactic acid production*, *Biotechnology Advances*, 2009. **27**(2): p. 145-152.
6. Datta, R., Tsai, S.-P., Bonsignore, P., Moon, S.-H., Franck, J.R., *Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives*, *FEMS Microbiology Reviews*, 1995. **16**(2-3): p. 221-231.
7. Castillo Martinez, F.A., Balciunas, E.M., Salgado, J.M., Dominguez, J.M., Converti, A., de Souza Oliveira, R.P., *Lactic acid properties, applications and production: A review*, *Trends in Food Science & Technology*, 2013. **30**(1): p. 70-83.
8. Abdel-Rahman, M.A., Tashiro, Y., Sonomoto, K., *Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria: Overview and limits*, *Journal of Biotechnology*, 2011. **156**(4): p. 286-301.
9. Naranayan, N., Roychoudhury, P.K., Srivastava, A., *L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization*, *Electronic Journal of Biotechnology*, 2004. **7**(2).
10. Redtenbacher, J., *Ann.*, 1843. **Ann.**(47).
11. Ohara, T., Sato, T., Shimizu, N., Prescher, H., Schwind, H., Weiberg, O., Marten, K., Greim, H., *Acrylic Acid and Derivatives*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
12. Bauer, W., *Acrylic Acid and Derivatives*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000, John Wiley & Sons, Inc.
13. Dumeignil, F., Sato, K., Imamura, M., Matsubayashi, N., Payen, E., Shimada, H., *Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio*, *Applied Catalysis A: General*, 2003. **241**(1-2): p. 319-329.
14. L. Le Bihan, Mauchassé, C., Duhamel, L., Grimblot, E., Payen, E., *Genesis and activity of mo-based catalysts prepared by a sol-gel method*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1994. **2**: p. 837.
15. Sun, P., Yu, D., Tang, Z., Li, H., Huang, H., *NaY Zeolites Catalyze Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid: Studies on the Effects of Anions in Potassium Salts*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010. **49**(19): p. 9082-9087.
16. Roggenbuck, J., Koch, G., Tiemann, M., *Synthesis of Mesoporous Magnesium Oxide by CMK-3 Carbon Structure Replication*, *Chemistry of Materials*, 2006. **18**(17): p. 4151-4156.
17. Kuśtrowski, P., Sułkowska, D., Chmielarz, L., Rafalska-ŁKuśtrowski, P., Dudek, B., Dziembaj, R., *Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in the aldol condensation of acetone*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. **78**(1): p. 11-22.
18. Silvester, L., Lamonier, J.-F., Vannier, R.-N., Lamonier, C., Capron, M., Mamede, A.-S., Pourpoint, F., Gervasini, A., Dumeignil, F., *Structural, textural and acid-base properties of carbonate-containing hydroxyapatites*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(29): p. 11073-11090.
19. Matsuura, Y., Onda, A., Yanagisawa, K., *Selective conversion of lactic acid into acrylic acid over hydroxyapatite catalysts*, *Catalysis Communications*, 2014. **48**(0): p. 5-10.

20. Kannan, S., Rocha, J.H.G., Ferreira, J.M.F., *Synthesis of hydroxy-chlorapatites solid solutions*, Materials Letters, 2006. **60**(7): p. 864-868.
21. Kannan, S., Rebelo, A., Ferreira, J.M.F., *Novel synthesis and structural characterization of fluorine and chlorine co-substituted hydroxyapatites*, Journal of Inorganic Biochemistry, 2006. **100**(10): p. 1692-1697.
22. Haffad, D., Chambellan, A., Lavalley, J.C., *Propan-2-ol transformation on simple metal oxides TiO₂, ZrO₂ and CeO₂*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. **168**(1-2): p. 153-164.
23. Diallo-Garcia, S., Laurencin, D., Krafft, J.-M., Casale, S., Smith, M.E., Lauron-Pernot, H., Costentin, G., *Influence of Magnesium Substitution on the Basic Properties of Hydroxyapatites*, The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(49): p. 24317-24327.
24. Lauron-Pernot, H., Luck, H., Popa, J.M., *Methylbutynol: a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solid*, Applied Catalysis, 1991. **78**(2): p. 213-225.
25. Diallo-Garcia, S., *Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs*. 2012. p. 1 vol. (241-XVIII p.).
26. Thomasson, P., Tyagi, O.S., Knözinger, O.S., *Characterisation of the basicity of modified MgO-catalysts*, Applied Catalysis A: General, 1999. **181**(1): p. 181-188.
27. Michalska, A., Daturi, M., Saussey, J., Nowak, I., Ziolk, M., *The role of MCM-41 composition in the creation of basicity by alkali metal impregnation*, Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **90**(1-3): p. 362-369.

IV. Evaluation des performances catalytiques

Au sein de ce chapitre on distinguera deux grandes sous-parties dédiées à l'étude des catalyseurs à base d'oxydes de métaux et d'apatites. Les conditions opératoires et les tests à blancs seront explicités dans un premier temps, puis nous présenterons les principaux résultats de tests catalytiques obtenus à l'aide des catalyseurs issus des références présentées dans le chapitre III.

1. Conditions opérationnelles

Avant de réaliser l'étude de la réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique, nous avons effectué des tests sur les conditions opérationnelles (protocole de test, remplissage du réacteur, etc...) pour valider la fiabilité du bâti de test et l'ensemble des résultats catalytiques obtenus.

i. Remplissage du réacteur

Selon le type de catalyseur étudié (oxydes mixtes ou apatites), plusieurs garnissages supposés inertes ont été utilisés dans le but de maintenir le lit catalyseur à la position voulue dans le réacteur et pour assurer un maximum d'homogénéité thermique en amont et aval du lit catalytique. Nous avons adapté notre méthode de remplissage en fonction de la température de travail des catalyseurs étudiés.

On a utilisé deux types de remplissage, présentés dans la **Figure 1**.

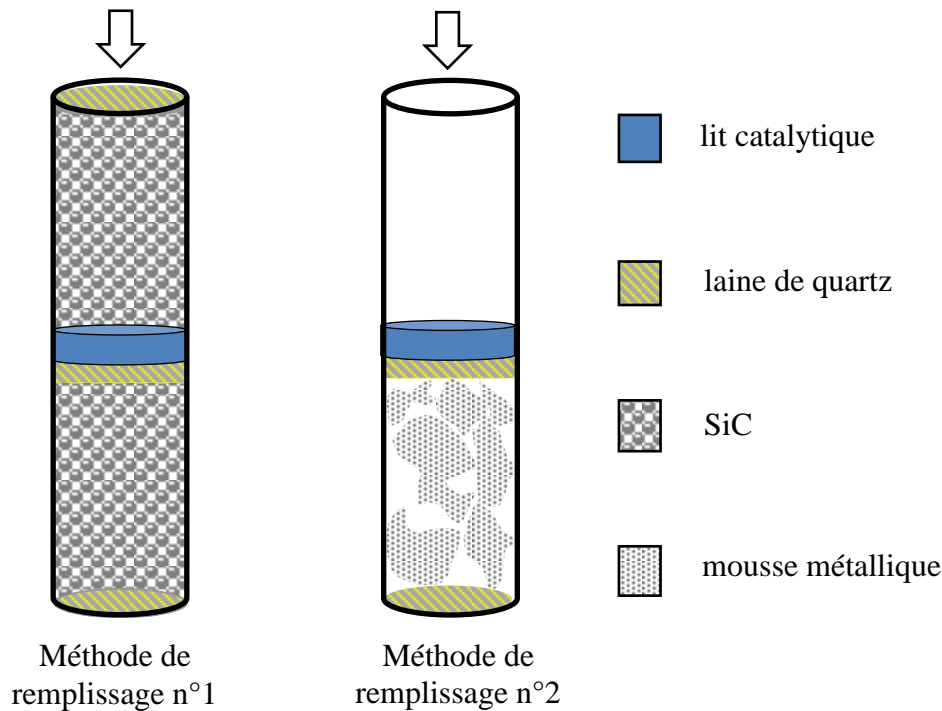


Figure 1. Schéma des différents moyens de remplissage des réacteurs

ii. Stabilité de la composition de l'alimentation à l'étape d'évaporation de la solution d'acide lactique

Avant d'effectuer un test catalytique, il est nécessaire de vérifier dans quelles limites de temps et de température la composition du mélange gaz/solution d'acide lactique en sortie d'évaporateur se stabilise. En effet, au début de l'injection du gaz vecteur et de la solution, les compositions des pièges en sortie de réacteur ou by-pass peuvent varier (régime transitoire). Il est donc important de déterminer le temps nécessaire à cette stabilisation afin que le flux envoyé sur réacteur soit de composition stable (régime permanent). De plus, il faudra vérifier que la température interne du bâti de test est suffisamment élevée pour que la solution injectée passe rapidement et intégralement en phase gaz. Il faudra cependant être prudent car, comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, l'acide lactique réagit fortement aux températures élevées, formant facilement de l'acétaldéhyde.

Afin, dans un premier temps, de choisir la température maintenue en interne (compartiment de l'évaporateur, qui contient également les vannes) et en externe (connexions externes entre

la boîte et les pièges), nous nous sommes appuyés sur le diagramme liquide-vapeur des solutions aqueuses d'acide lactique à pression atmosphérique établi par Sanz *et Coll.* présenté en **Figure 2**^[1].

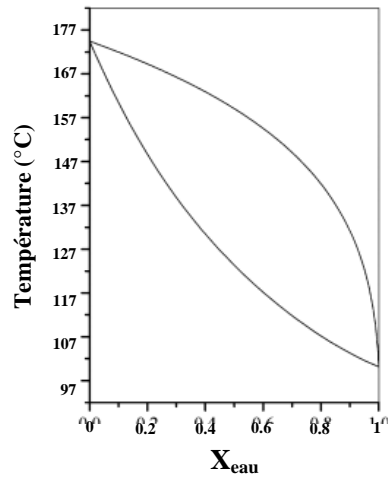


Figure 2. Diagramme liquide-vapeur à pression atmosphérique des mélanges eau - acide lactique (X_{eau} : fraction molaire en eau)^[1]

En se basant sur le diagramme présenté dans la **Figure 2**, on choisira une température assez élevée, pour garantir une vaporisation totale de la solution injectée, quelle qu'en soit la composition. Comme on ne peut s'assurer qu'en tout point de la boîte chauffée la température correspond à la température de consigne, on s'assurera également que, s'il existe des points plus froids, on ne risque pas de se trouver entre la courbe de rosée et la courbe de bulle. Il faudra également proscrire une température trop élevée afin d'éviter tout dépôt dû à l'activation thermique. On fixe donc la température de la boîte à 190°C et l'on vérifiera, une fois la température stabilisée pendant 2 heures, l'évolution des bilans matière en sortie by-pass ou réacteur.

Après avoir établi que la conversion était nulle et stable 7 heures après le démarrage de l'injection de la solution d'acide lactique, nous avons réalisé une série de tests à blancs dans le réacteur, complètement vide ou rempli de garnissage (cf. Figure 1). On a ainsi pu déterminer l'influence du type de remplissage et de la température de réaction sur la conversion de l'acide lactique.

iii. Tests à blanc

a. Test dans le réacteur vide

Dans un premier temps, nous avons cherché à évaluer l'activation thermique de l'acide lactique dans le réacteur totalement vide de catalyseur et de garnissage. Nous avons ainsi pu évaluer l'activation thermique de l'acide lactique (solution à 20% pds.) à 300°, 350° et 380°C lors d'un seul test (**Figure 3**). La conversion de l'acide lactique ainsi que le bilan carbone ont été calculés selon les méthodes présentées dans le chapitre précédent. Tous les tests de ces travaux sont réalisés à pression atmosphérique.

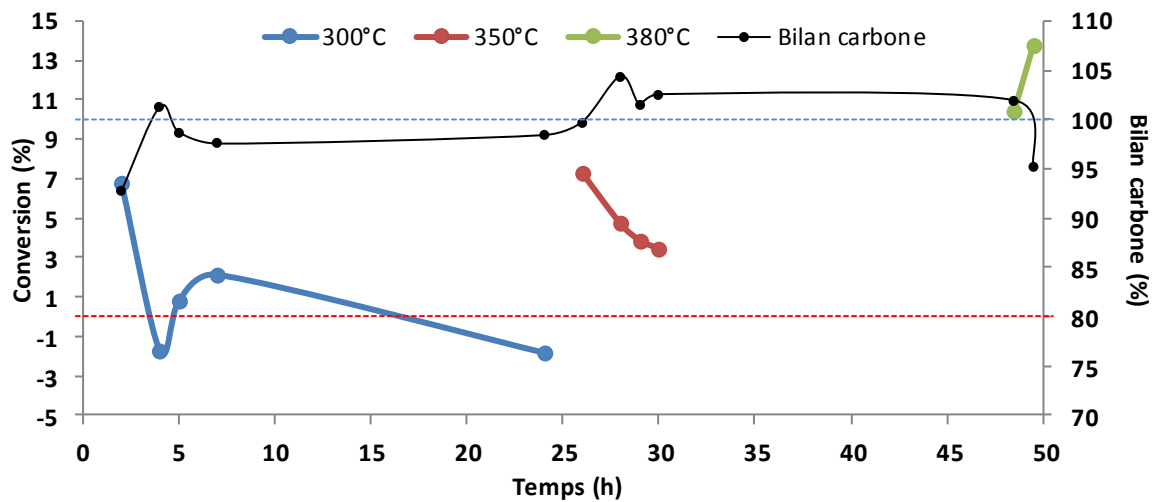


Figure 3. Tests à blanc dans le réacteur vide de la conversion de l'acide lactique (20% pds.) en fonction de la température.

Afin de faciliter la lecture, nous avons tracé deux lignes en pointillé, indiquant la valeur 0 de l'axe vertical de gauche (rouge), et la valeur 100 de l'axe vertical de droite (bleu).

- Conversion à 300°C : On observe une grande variation de la conversion pour les premiers pièges, car même si l'on commence à piéger une heure après le démarrage du test, on remarque que le flux met un certain temps à se stabiliser à une conversion autour de $0 \pm 2\%$, ce qui est négligeable les conversions négatives étant par ailleurs imputables aux imprécisions analytiques et aux erreurs expérimentales. On peut donc considérer la conversion comme nulle à 300°C.
- Conversion à 350°C : On commence à piéger moins d'une heure après le changement de température, ce qui explique la diminution de la conversion dans le temps, après la

première analyse effectuée à 350°C. Initialement à 7%, la conversion atteint environ 3,5% après 5 h. Là encore, bien que légèrement plus élevée, la conversion reste négligeable. Le produit majoritaire est l'acétaldéhyde alors que des traces d'acide acrylique sont aussi détectées.

- Conversion à 380°C : Après stabilisation du flux toute une nuit, la conversion à 380°C est légèrement supérieure à 10%. Elle n'est donc plus réellement négligeable, mais reste toutefois raisonnable.

On constate également des bilans carbones tout à fait acceptables.

Dans l'ensemble, ces premiers tests valident le bâti de test et nous permettent d'étudier l'influence du type de garnissage utilisé pour remplir le réacteur.

b. Test dans le réacteur rempli

- Remplissage de type 1 : Ce type de remplissage permet une bonne homogénéisation de la température au sein du réacteur en plus d'assurer le maintien du lit catalytique. Nous avons d'abord évalué la réactivité du SiC à plusieurs températures, composé couramment utilisé pour le remplissage de réacteurs et considéré comme inerte (voir **Figure 1**), remplissage de type 1). Les résultats obtenus après 4 heures de stabilisation sont présentés dans la **Figure 4**.

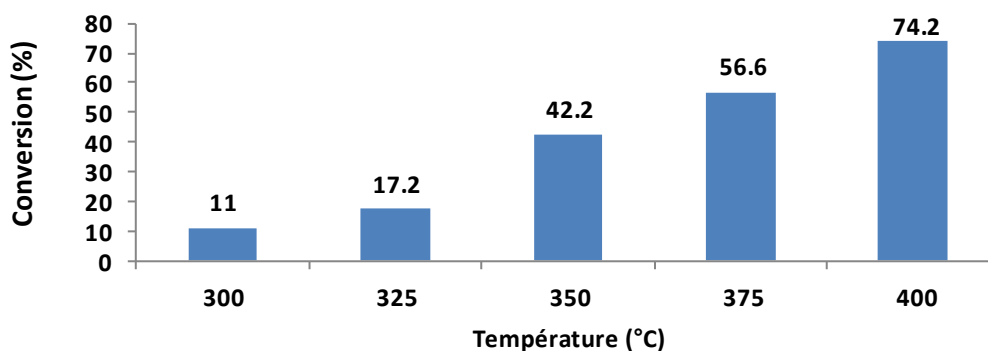


Figure 4. Tests à blanc dans le réacteur rempli de SiC de la conversion de l'acide lactique (25% pds.) en fonction de la température

En présence de SiC, la conversion de l'acide lactique augmente de façon drastique et favorise grandement la formation d'acétaldéhyde. Une faible quantité d'acide acrylique est

détectée à partir de 350°C. Les bilans carbone sont situés entre 80% et 95%. Plus la conversion augmente, plus les bilans carbone sont médiocres.

Le SiC n'est ainsi pas inerte et favorise clairement la conversion de l'acide lactique, qui est égale à 300°C à celle évaluée à 380°C dans le réacteur vide (10~11%). Au-delà de 325°C, son utilisation est trop problématique et d'autres inertes ont été également testés dans la même configuration de remplissage, comme la laine et le fritté de quartz, ainsi que des billes de verre. L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans la **Figure 5**.

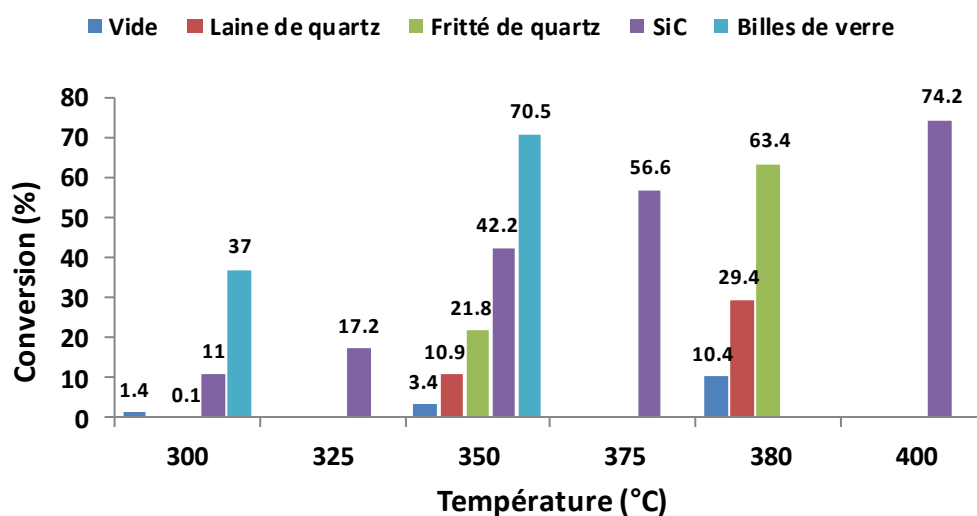


Figure 5. Tests à blanc de la conversion de l'acide lactique (25% pds.) dans le réacteur vide et rempli en fonction de la température pour divers garnissages de type I

Il est intéressant de comparer dans un premier temps les conversions obtenues avec les différents garnissages à la conversion obtenue avec le SiC. On peut comparer tous les garnissages à 350°C, température pour laquelle l'emploi de SiC devenait très problématique.

D'office, on voit qu'on ne pourra pas utiliser les billes de verre, avec lesquelles la conversion augmente à 70,5% dès 350°C. Bien que pour ce garnissage la sélectivité en acide acrylique soit plus élevée (environ 10%), elle reste 3 fois inférieure à celle obtenue en acétaldéhyde.

La laine et le fritté de quartz semblent de meilleurs candidats avec seulement 10,9% de conversion avec la laine de quartz et 21,8% de conversion pour le fritté de quartz à 350°C. Cet écart de conversion se confirme à 380°C. Toutefois, à 380°C, température à laquelle nous serons susceptibles d'étudier la réaction sur des catalyseurs à base de phosphates, la

conversion demeure élevée, avec un minimum de conversion obtenu avec la laine de quartz de presque 30% de conversion.

Afin de pouvoir étudier la réaction à plus haute température, nous avons imaginé une nouvelle configuration permettant de maintenir le lit catalytique sous flux à la bonne hauteur avec le minimum de garnissage. Nous avons donc testé d'abord le réacteur rempli de mousse métallique (acier inoxydable) afin de déterminer si ce matériau pouvait être utilisé. Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus avec de la laine de quartz (**Figure 6**).

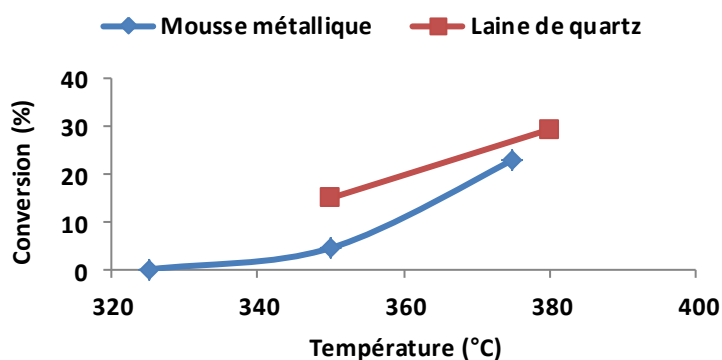


Figure 6. Tests à blanc de la conversion de l'acide lactique (25% pds.) dans le réacteur rempli de laine de quartz ou de mousse métallique (remplissage de type 1) en fonction de la température

Enfin, afin de limiter au maximum l'influence du garnissage, nous avons testé à blanc toujours dans les mêmes conditions la conversion de l'acide lactique dans le réacteur rempli de mousse métallique selon un remplissage de type 2 (voir **Figure 1**). Les résultats sont présentés dans la **Figure 7**.

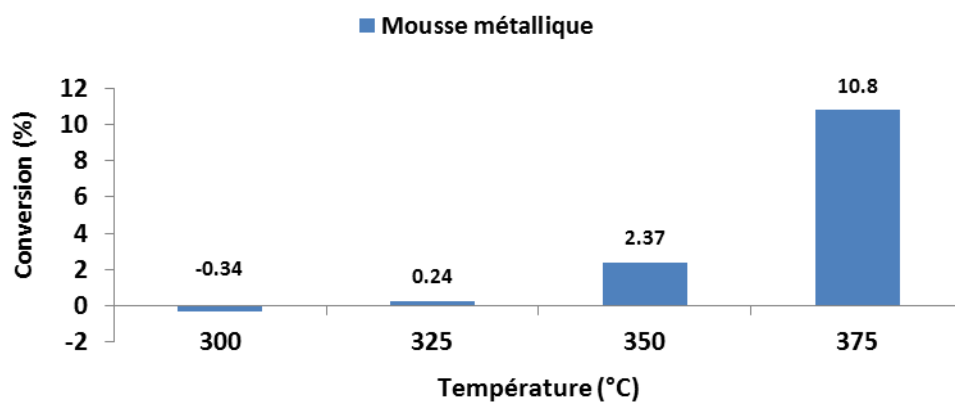


Figure 7. Tests à blanc de la conversion de l'acide lactique (25% pds.) dans le réacteur rempli de mousse métallique (remplissage de type 2) en fonction de la température.

Les résultats obtenus avec la mousse métallique sont satisfaisants pour travailler à une température aussi élevée que 375°C, température pour laquelle la conversion atteint 10,8%, soit une valeur proche de celle obtenue dans le réacteur vide à 380°C. De plus, le bilan carbone est de 97%. Le remplissage de type 2 sera donc adopté pour l'étude des catalyseurs nécessitant de hautes températures de travail (*i. e.*, les apatites).

iv. Conclusions

Ce travail préliminaire nous a permis de déterminer les conditions opérationnelles telles que la température de réaction et la méthode de préparation du réacteur, en fonction du type de catalyseurs à étudier. Comme ces travaux ont débuté par l'étude de catalyseurs travaillant à basse température (oxydes de métaux entre 300 et 325°C), nous avons étudié ces catalyseurs en remplissant le réacteur avec du SiC selon un remplissage de type 1. Par la suite, pour l'étude des catalyseurs travaillant à plus haute température, nos résultats préliminaires nous ont amené à repenser le remplissage du réacteur. Le remplissage de type 2, bien qu'inhabituel, nous a paru plus adapté à l'étude des catalyseurs à base de phosphates. C'est pour cette raison que les deux grandes familles de catalyseurs ont été étudiées dans des conditions légèrement différentes.

2. Etude de la conversion de l'acide lactique en acide acrylique en présence de catalyseurs à base d'oxydes de métaux

L'étude de ces catalyseurs fut essentiellement exploratoire. Le but fut d'essayer d'identifier de nouveaux matériaux catalytiques dédiés à la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique en dehors des catalyseurs déjà identifiés dans la littérature (voir **Chapitre II**). Nous présenterons dans cette sous-section une synthèse des principaux résultats et observations faites lors des tests catalytiques, bien que n'ayons pu identifier de nouveaux matériaux très prometteurs au sein de cette catégorie.

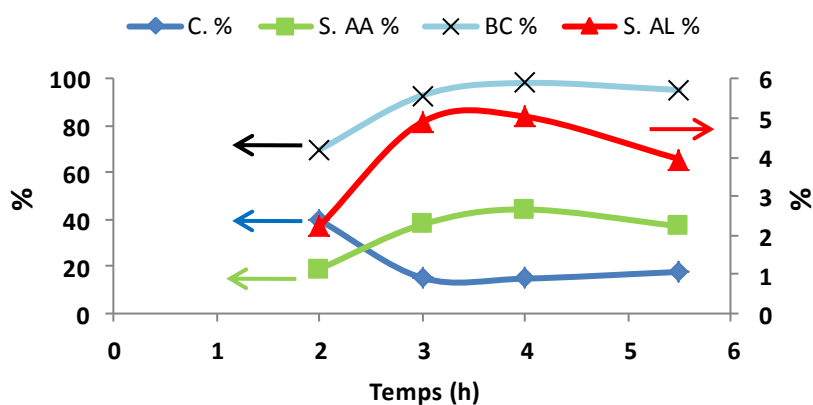
i. Zéolithe NaY modifiée par KI

Le premier test catalytique fut réalisé sur une zéolithe NaY modifiée par du iodure de potassium, préparée selon le protocole décrit par Huang *et Coll.*^[2] (n°12). Ce premier test

nous a surtout permis de comparer les performances évaluées lors de la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique, et d'évaluer les bilans de matière et carbone. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants (**Figure 8**) :

Pour cette figure et celles à venir, les acronymes utilisés sont les suivants :

T.R	Sol.	D.L.	D.G.	M. Cat	GHSV
Température Réacteur	Concentration massique de la solution d'acide lactique	Débit liquide	Débit gaz	Masse de catalyseur	Gas hourly space velocity
C%	S. AA%	S.AL.%	S.AP%	B.C.%	
Conversion %	Sélectivité acide acrylique %	Sélectivité acétaldéhyde %	Sélectivité acide propionique %	Bilan carbone %	



T.R. (°C)	Sol. (%pds.)	D. L. (mL.h ⁻¹)	D. G. (mL.min ⁻¹)	M. Cat. (g)	GHSV (h ⁻¹)
300	20.6	3	30	0.75	~ 13642

Figure 8. Test catalytique à 300°C de KI/NaY (n°12)

Nous avons étudié la réaction dans des conditions différentes de Huang *et Coll.* qui utilisent une GHSV de 8906 h⁻¹[2] tandis que la nôtre se situe autour de 13642 h⁻¹. Cependant, il existe une grande différence de conversion entre ces deux expériences. En effet, initialement évaluée à 40%, la conversion de l'acide lactique chute à environ 15% après deux heures de test alors que d'après la publication citée ci-dessus, la conversion se stabilise autour de 97% pour un temps de réaction de 4 h. De plus, la sélectivité en acide acrylique atteint un maximum de 44,3% dans notre expérience tandis que Huang *et Coll.* obtiennent un maximum

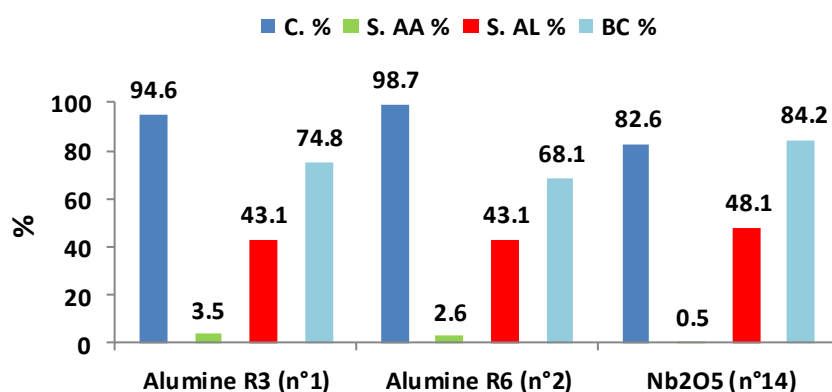
de 68%. Bien que l'on n'ait pas pu reproduire les résultats de Huang *et Coll.*, ce test nous a cependant permis de valider le test catalytique mis en place, avec de plus un assez bon bilan carbone.

A la suite de ce test, nous avons testé différents oxydes décrits dans la littérature comme des solides acides, basiques ou amphotères.

ii. Oxydes non modifiés

a. Catalyseurs acides

Dans un premier temps, nous avons évalué les performances de catalyseurs acides, habituellement sélectionnés pour des réactions de déshydratation comme les alumines (*par ex*: en déshydratation de méthanol)^[3] ou l'oxyde de niobium dont les propriétés acides dépendent fortement de la température de calcination, comme rappelé lors de l'étude de la déshydratation du glycérol par Chai *et Coll.*^[4]. L'ensemble des résultats est présenté dans la Figure 9 (les numéros de références renvoient aux tableaux de synthèse du Chapitre III:



T.R. (°C)	Sol. (%pds.)	D. L. (mL.h ⁻¹)	D. G. (mL.min ⁻¹)	M. Cat. (g)	TOS (h)	GHSV (h ⁻¹)
300	21.2	3	30	1	9	~ 13642

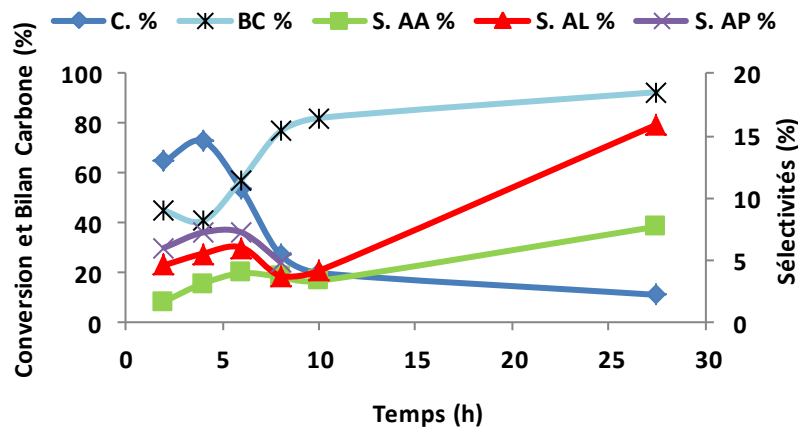
TOS : Time on stream (temps de réaction)

Figure 9. Tests catalytiques à 300°C des catalyseurs acides (n°1, 2 et 14).

L'ensemble des catalyseurs acides est très actif dès 300°C, avec une conversion proche de 100% pour les alumines, et de 83% pour l'oxyde de niobium. En revanche, la sélectivité en acide acrylique reste très limitée, avec un maximum de 3,5% obtenus avec l'alumine de rapport d'hydrolyse R3. On observe par ailleurs peu de différence entre les deux alumines, et il semblerait que la variation du rapport d'hydrolyse n'influence pas ou très peu la sélectivité en acide acrylique bien que ce rapport influence les propriétés acides des alumines. Il apparaît que, pour ces catalyseurs acides, la sélectivité en acétaldéhyde est très élevée. Ce résultat est bien en accord avec la littérature et s'explique par le fait que ce type de catalyseur favorise la décarbonylation / décarboxylation. En plus de la haute sélectivité en acétaldéhyde, la formation des espèces carbonées est observée, comme en témoignent le faible bilan carbone (entre 68 et 84%) et la coloration en noir des poudres récupérées après test. Dans l'ensemble, ces catalyseurs ne sont pas indiqués pour la déshydratation de l'acide lactique.

b. Catalyseur basique

Après le test de catalyseurs acides typiques, nous avons testé un catalyseur basique typique, l'oxyde de magnésium^[5]. Le résultat du test obtenu est présenté dans la Figure 10 :



T.R. (°C)	Sol. (%pds.)	D. L. (mL.h ⁻¹)	D. G. (mL.min ⁻¹)	M. Cat. (g)	GHSV (h ⁻¹)
300	19.5	3	30	1	~ 10000

Figure 10. Test catalytique à 300°C du catalyseur basique MgO (n°18).

Au vu de l'évolution des valeurs de la conversion et du bilan carbone au cours du temps, il apparaît que les produits formés ne sont pas tous identifiés. En effet, la somme des sélectivités

atteint, après près de 28 h, seulement 42,5%. La conversion chute rapidement pour se stabiliser autour de 10%, avec une faible sélectivité en acide acrylique (7,7%). Enfin, on constate après test une coloration en jaune du catalyseur, ce qui pourrait indiquer une réaction entre l'oxyde de magnésium et l'un ou plusieurs des réactifs ou produits de réaction. Onda *et Coll.* observait également une conversion de 46,3% après 3 h, pour une sélectivité en acide acrylique de seulement 2,5% et une grande quantité de produits non identifiés^[6].

Ce type d'oxyde basique n'étant ni sélectif en acide acrylique, ni actif pour la conversion de l'acide lactique, nous avons exploré d'autres oxydes communément utilisés en catalyse.

c. ZrO₂ et TiO₂

Nous avons testé par la suite une série d'oxydes utilisés comme catalyseurs massiques ou supports : la zircone (n°15 et 16) et le dioxyde de titane (n°19, phase anatase). Ces catalyseurs ont été testés dans un but de criblage mais également pour comprendre si l'évolution du bilan carbone est systématiquement liée à celle de la conversion (Figure 11) :

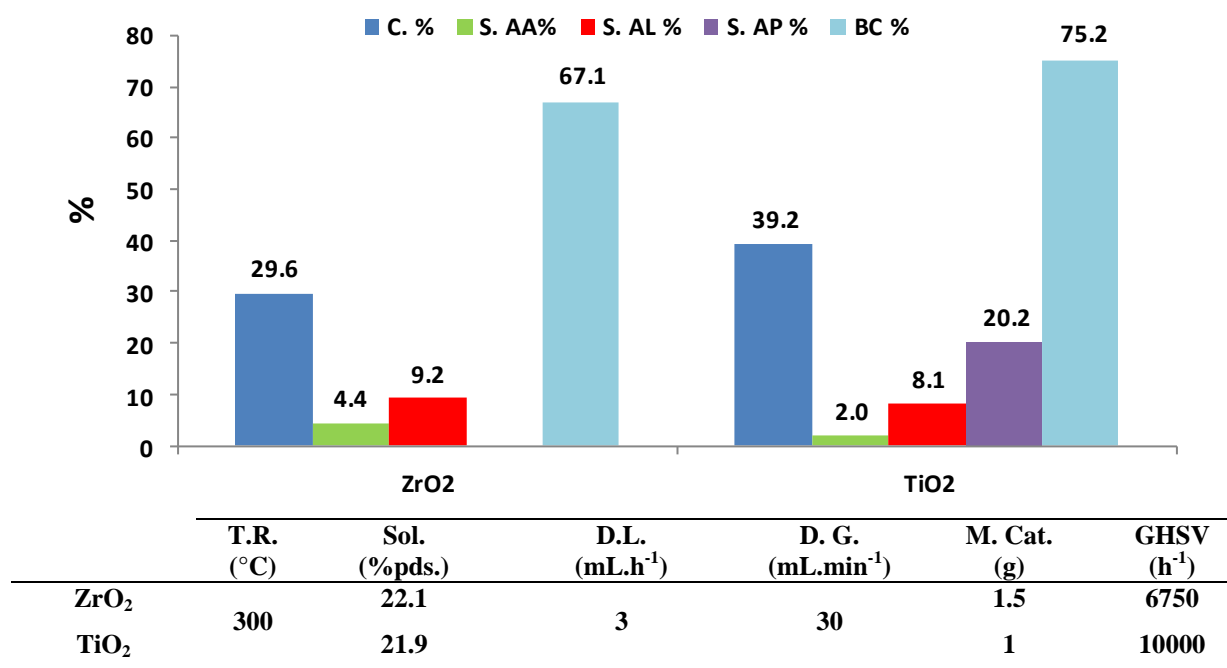


Figure 11. Tests catalytiques à 300°C de ZrO₂ (n°15) et TiO₂ (n°19).

Un des premiers résultats surprenants encore difficile à expliquer est la formation importante d'acide propionique dans le cas du TiO₂. En effet, on peut difficilement imputer la totalité de la formation d'acide propionique à une réaction entre l'hydrogène formé lors de la

production de l'acétaldéhyde et l'acide lactique ou l'acide acrylique. Il existerait donc une autre voie de formation de l'acide propionique. En ce qui concerne la réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique, ces catalyseurs ne seront pas retenus en raison d'une faible conversion (entre 30 et 40 %) pour une sélectivité en acide acrylique très médiocre de 4,4% maximum.

iii. Oxydes mixtes

Concernant l'activité des catalyseurs on constate que, bien que testés avec une masse de catalyseur plus élevée, la conversion sur le ZrO_2 est inférieure à celui du test réalisé en présence de TiO_2 .

Nous avons ensuite testé des catalyseurs d'oxydes mixtes, que nous avons préparés dans l'optique d'associer différentes propriétés (acide ou basique et de générer de nouvelles paires acide-base sélectives pour l'acide acrylique.

a. AlMgO et AlSiO

Nous avons essayé d'associer l'aluminium, très actif pour la conversion de l'acide lactique, avec la silice (éléments constituant des zéolithes, catalyseurs sélectifs pour l'acide acrylique lors de la conversion de l'acide lactique) ou avec le magnésium, élément basique qui s'était révélé non actif pour la conversion sous sa forme oxyde. Les résultats sont présentés dans la Figure 12 :

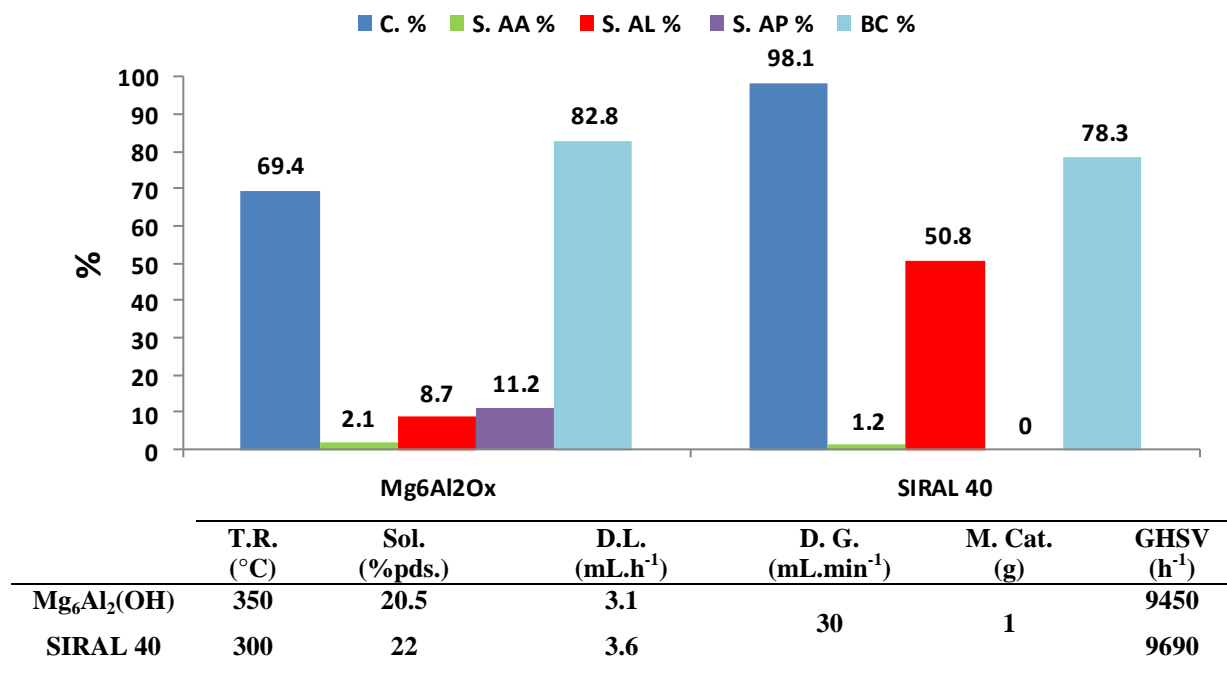


Figure 12. Tests catalytiques à 350°C de Mg₆Al₂(OH) (n°23) et à 300°C de SIRAL 40 (n°22)

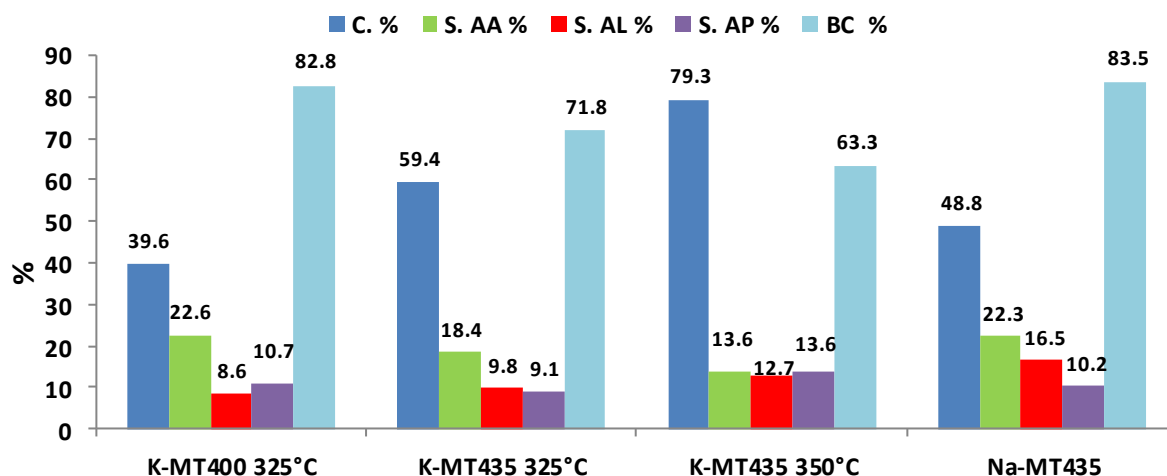
Le test en présence du mélange silice-alumine du SIRAL 40 donne des résultats très similaires à ceux obtenus avec l'alumine (*cf.* **Figure 9**, n°2) : forte conversion, stable dans le temps, forte sélectivité en acétaldéhyde, très faible sélectivité en acide acrylique.

Lors du test avec l'oxyde mixte Mg₆Al₂O_x obtenu à partir de précurseur hydrotalcite, on observe une chute de la sélectivité en acétaldéhyde et la formation d'acide propionique. On observe également une très faible sélectivité en acide acrylique. Cela suggère la nécessité d'une association plus intime des sites acides-bases. Nous avons donc tenté une nouvelle approche, par la modification de supports comme l'alumine ou la silice, afin de moduler l'acidité de ces supports.

Nous avons également testé des argiles commerciales, modifiées par des bains alcalins et purifiées par dialyse.

b. Argiles commerciales modifiées

Les argiles (catalyseurs 24 à 26) FULCAT ont été testées. Les résultats sont présentés dans la Figure 13 :



	T.R. (°C)	Sol. (%pds.)	D.L. (mL.h ⁻¹)	D. G. (mL.min ⁻¹)	M. Cat. (g)	GHSV (h ⁻¹)
K-MT400	325	21.4				5430
K-MT435	325	22.8	3.1	30	2	5380
	350					5605
Na-MT435	325	21.1				5435

Figure 13. Tests catalytiques des argiles FULCAT modifiées (n°24 à 26).

L'ensemble des tests réalisés sur les argiles présente une sélectivité en acide acrylique plus élevée que celle de l'ensemble des solides présentés au-dessus. En effet, la sélectivité en acide acrylique se situait au maximum autour de 7,7% sur l'oxyde de magnésium pour une très faible conversion (10,9%, cf. **Figure 10**). Dans le cas des argiles, (composées d'un mélange d'oxydes d'aluminium, de silicium, de magnésium, de fer et de sodium, organisés en successions de feuillets octaédriques (O) et tétraédrique (T) : TOT), la sélectivité en acide acrylique passe de 13,6% à 22,6%. Il est intéressant de noter que les argiles sont par ailleurs peu sélectives en acétaldéhyde.

Bien qu'il faille souligner que la conversion obtenue demeure relativement basse pour les plus hautes sélectivités (< 60%), les performances des argiles sont supérieures à celles des oxydes précédemment testés. Le meilleur rendement en acide acrylique de près de 11% est obtenu avec l'argile K-MT435 à 350°C. Le faible bilan carbone de ce test (71%) ne permet pas cependant de conclure complètement quant à la nature de l'ensemble des produits formés.

Les argiles possèdent ainsi un certain potentiel en tant que catalyseur mais les lourds protocoles de préparation et de traitement, ainsi que la présence de nombreuses impuretés

dans les argiles commerciales rendent le développement de catalyseurs complexe et fastidieux. Il faudrait pouvoir étudier des argiles entièrement synthétiques pour mieux contrôler la composition des catalyseurs. Aujourd'hui les argiles montmorillonites sont essentiellement utilisées comme catalyseur pour des réactions en phase liquide^[7] mais il existe sans doute la possibilité de l'utiliser pour cette réaction comme le suggèrent les résultats obtenus par Zhao *et Coll.* lors de leur étude de la déshydratation en phase gaz du glycérol, dans laquelle ils montrent aussi l'importance de la phase d'activation par traitement acide^[8].

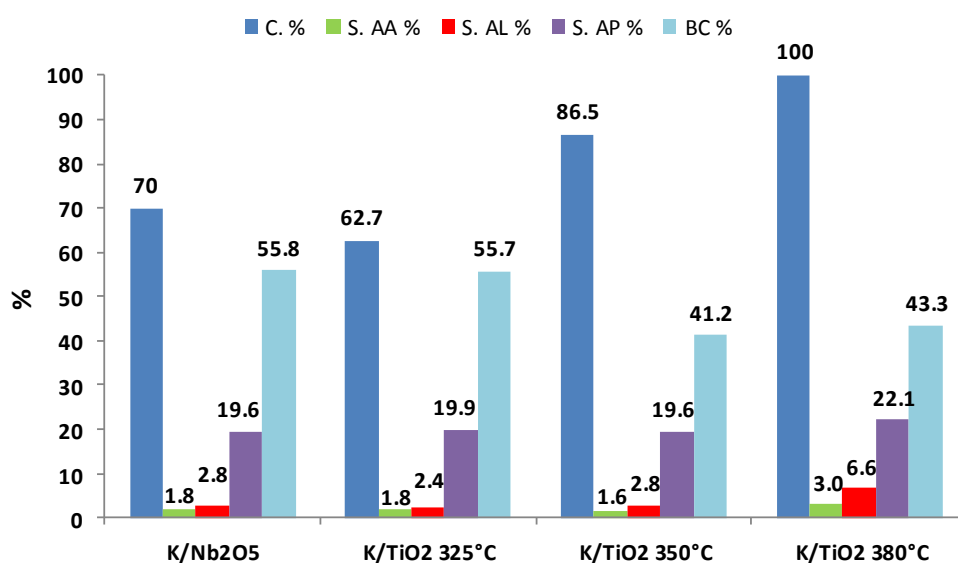
iv. Oxydes modifiés par imprégnation

Nous avons par la suite utilisé les oxydes précédemment testés, en les modifiant par imprégnation d'alcalins et d'alcalino-terreux.

a. Oxydes de niobium et de titane modifiés par du potassium

L'imprégnation des oxydes par du potassium comme l'oxyde de niobium permet de non seulement diminuer la force et le nombre de sites mais également d'augmenter le nombre de sites basiques. Ainsi, lors de leur étude, Gervasini *et Coll.* mettent en évidence que l'imprégnation de Nb_2O_5 par du potassium, permet de diminuer plus sélectivement la population de sites acides de Brønsted avec lesquels le potassium interagit, au bénéfice des sites acides de Lewis^[9, 10]. Ces sites de Lewis maintiennent leur activité en phase liquide, sans interconversion en sites de Brønsted.

Nous avons testé l'influence de l'imprégnation de potassium sur l'oxyde de niobium et de titane. Les résultats sont présentés dans la Figure 14 :



	T.R. (°C)	Sol. (%pds.)	D.L. (mL.h ⁻¹)	D. G. (mL.min ⁻¹)	M. Cat. (g)	GHSV (h ⁻¹)
K/Nb ₂ O ₅	350	21.3				11465
	325					11000
K/TiO ₂	350	20.7	3.2	30	1	11460
	380					12000

Figure 14. Tests catalytiques de K/Nb₂O₅ (n°14) et K/TiO₂ (n°20).

Lorsque l'on compare les résultats obtenus avec K/TiO_2 et TiO_2 (cf. **Figure 11**), on observe peu de différences en termes de produits formés, bien que les tests sur le TiO_2 imprégné de K soient réalisés à plus haute température. Ainsi, la sélectivité en acétaldéhyde est de 6,6% à 380°C en présence de K/TiO_2 contre 8,1% à 300°C en présence de TiO_2 . On remarquera cependant un problème de bilan carbone, avec des valeurs inférieures à 50% dès 350°C. On peut donc difficilement interpréter les tests réalisés sur K/TiO_2 , bien qu'ils indiquent clairement une faible influence du potassium sur la sélectivité en acide acrylique.

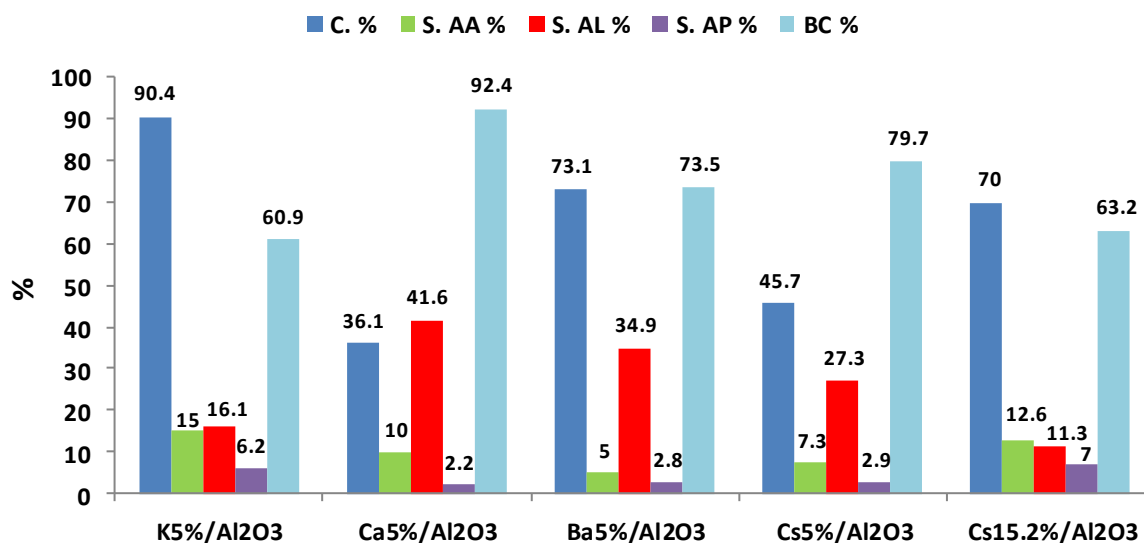
De même, pour le test réalisé en présence de K/Nb_2O_5 , on remarque cette fois un très fort impact du potassium sur la sélectivité en acétaldéhyde, qui était de 48,1% à 300°C en absence de potassium (cf. **Figure 9**), passant à 350°C à seulement 2,8%. Comme la température est censée impacter fortement la sélectivité en acétaldéhyde, surtout sur les catalyseurs acides, on peut attribuer une très forte influence du potassium sur la sélectivité en acétaldéhyde.

Par ailleurs, quel que soit le catalyseur employé, ou la température de réaction, on observe une sélectivité inhabituelle en acide propionique, autour de 20%. Si l'acide propionique était formé dans des proportions identiques en présence de TiO_2 , en revanche il était totalement absent lors du test réalisé en présence de Nb_2O_5 . Il pourrait s'agir de l'effet de la température de réaction (300°C pour Nb_2O_5 , 350°C pour K/Nb_2O_5), mais il est plus probable que ce soit dû également à la présence de potassium qui doit mener à la formation d'acide propionique et d'autres produits non identifiés, ce qui expliquerait les médiocres bilans carbone observés.

b. Alumines modifiées

Nous avons réalisé une série d'alumines modifiées par imprégnation par divers espèces pour tenter d'en modifier l'équilibre acide-base de surface.

Dans un premier temps, nous avons essayé de déterminer l'influence de différents dopants en testant les alumines modifiées (Figure 15) :



	T.R. (°C)	Sol. (%pds.)	D.L. (mL.h ⁻¹)	D. G. (mL.min ⁻¹)	M. Cat. (g)	GHSV (h ⁻¹)
K5%/Al ₂ O ₃		19.7				11070
Ca5%/Al ₂ O ₃		20				11050
Ba5%/Al ₂ O ₃	325	21.2	3.14	30	1	10965
Cs5%/Al ₂ O ₃		22.6				10865
Cs15.2%/Al ₂ O ₃		20.7				11001

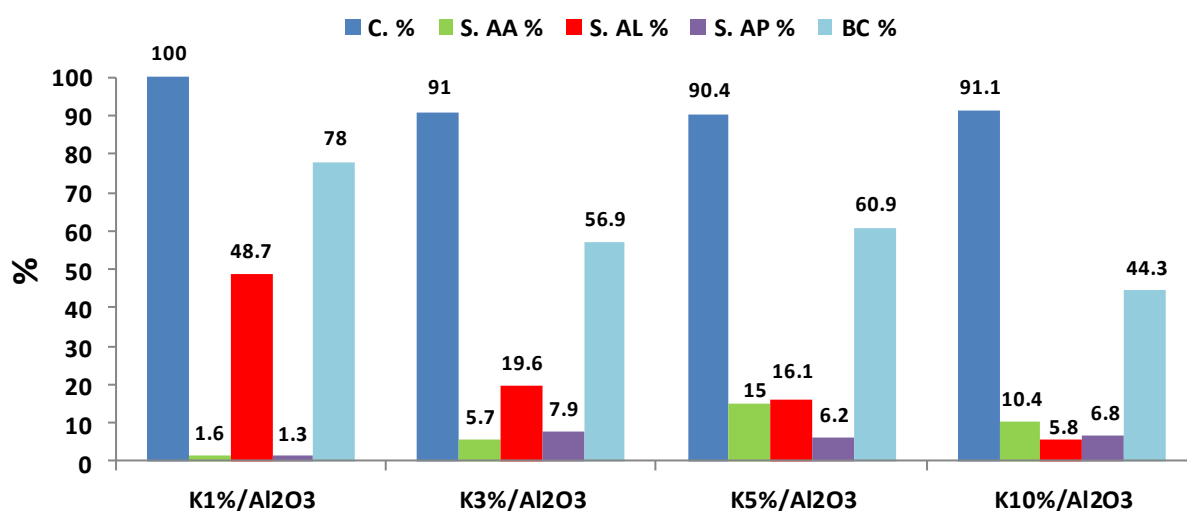
Figure 15. Tests catalytiques à 325°C des aluminas modifiées (n°6, 8 à 11).

Contrairement aux tests précédents sur l'oxyde de titane et de niobium, on observe ici une nette différence de sélectivité en acide acrylique, entre Al₂O₃ et X/Al₂O₃ [où X est un alcalin (potassium ou césium) ou un alcalino-terreux (calcium ou baryum)]. En effet, pour les aluminas non modifiées testées (cf. **Figure 9**), la sélectivité en acide acrylique était inférieure à 4% tandis que pour les aluminas modifiées, la sélectivité augmente, avec un maximum de 15% obtenu avec le potassium. On constate donc pour l'alumine, que l'ajout d'alcalins ou d'alcalino-terreux induit une nette amélioration de la sélectivité en acide acrylique. Cependant, l'effet le plus notable consiste en la nette diminution de la sélectivité en acétaldéhyde, surtout en présence d'un alcalin.

Comme la série d'aluminas a été imprégnée à 5% en masse, il existe une grande différence de nombre d'atomes entre le potassium et le césium (le césium a une masse molaire 3,3 fois plus élevée que celle du potassium). Pour pouvoir comparer les deux alcalins, nous avons aussi préparé une alumine imprégnée au césium, pour laquelle la quantité molaire de césium

est équivalente à la quantité molaire de potassium imprégnée sur l'alumine à 5% (Cs15.2%/Al₂O₃). La conversion et la sélectivité en acide acrylique sont supérieures pour l'alumine imprégnée au potassium. Par ailleurs, la conversion initialement totale pour les alumines non imprégnées est diminuée en présence d'X. Elle se maintient cependant à plus de 90% en présence de potassium.

Nous avons par la suite tenté d'améliorer encore ces résultats en faisant varier le taux d'imprégnation de l'alumine par du potassium (Figure 16) :



	T.R. (°C)	Sol. (%pds.)	D.L. (mL.h ⁻¹)	D. G. (mL.min ⁻¹)	M. Cat. (g)	GHSV (h ⁻¹)
K1%/Al ₂ O ₃		21.5				10940
K3%/Al ₂ O ₃	325	22.8	3.14	30	1	10850
K5%/Al ₂ O ₃		19.7				11070
K10%/Al ₂ O ₃		22.4				10880

Figure 16. Tests catalytiques à 325°C des alumines imprégnées au potassium (n° 4 à 7).

Afin de mieux représenter l'influence du taux d'imprégnation au potassium sur les sélectivités en acide acrylique, propionique et acétaldéhyde, nous avons reporté les résultats dans la Figure 17 :

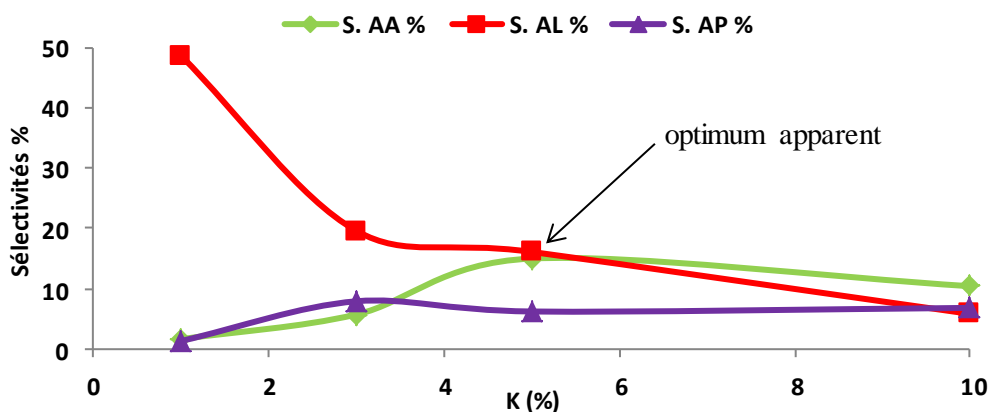


Figure 17. Influence du taux d'imprégnation en potassium des alumines sur les sélectivités en acide acrylique, propionique et acétaldéhyde.

En observant les **Figures 16 et 17**, on voit bien la nette évolution de la sélectivité en acétaldéhyde qui diminue fortement (de 48,7% à 19,6%) entre 1 et 3% en potassium, puis continue à diminuer moins rapidement avec l'augmentation du taux d'imprégnation. Cette diminution s'accompagne d'une augmentation des sélectivités en acide acrylique et propionique, qui sont maximales à un taux de 5% et 3%, respectivement. Au-delà, la sélectivité en acide propionique semble se stabiliser, tandis que la sélectivité en acide acrylique diminue légèrement. On obtient ainsi un optimum supposé pour un taux d'imprégnation autour de 5% en potassium.

Bien qu'il puisse exister un optimum entre 5 et 10%, l'imprégnation semble montrer ses limites, et si l'on a pu améliorer légèrement la sélectivité en acide acrylique, la conversion a cependant diminué. Le potassium semble surtout impacter la formation de l'acétaldéhyde et favoriser la formation d'acide propionique (comme également observé lors des tests effectués sur K/ZrO_2 et K/TiO_2) et de produits secondaires non identifiés. Il est probable que le potassium diminue fortement l'acidité de l'alumine sans pour autant apporter l'association acide-base nécessaire pour former une grande quantité d'acide acrylique. Dès 5% et au-delà, le bilan carbone se dégrade, imposant dès lors une prudence quant à l'interprétation des résultats. Toutefois, l'introduction de potassium semble être un excellent moyen de réguler la sélectivité en acétaldéhyde, sans pour autant permettre de transformer une alumine acide en catalyseur très sélectif en acide acrylique.

v. Conclusions sur les performances catalytiques des oxydes

Après une étude visant à tester un large spectre de catalyseurs à base d'oxydes de métaux pour la réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique, nous n'avons pas pu identifier de matériau prometteur, à l'exception peut-être des argiles, qui demandent une exploration plus complète.

Les catalyseurs acides comme l'alumine sont très actifs, permettant une conversion totale de l'acide lactique à basse température mais très peu sélectifs en acide acrylique, et ce même après les améliorations qui ont pu être apportées par l'imprégnation en potassium.

L'oxyde de magnésium, solide basique, se révèle ni actif ni sélectif en acide acrylique.

On notera toutefois que le potassium, déjà utilisé par Huang *et Coll.*^[2, 11, 12] pour modifier des zéolithes de type NaY, permet effectivement de moduler fortement les sélectivités et notamment de l'acétaldéhyde qui demeure généralement le principal coproduit formé lors de la réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique. Si un catalyseur suffisamment sélectif était identifié, le potassium pourrait servir à la modulation plus fine des propriétés du catalyseur.

En l'absence de catalyseur identifié comme sélectif en acide acrylique parmi les solides testés, nous avons choisi d'explorer une famille de catalyseurs peu étudiée au début de notre travail, à savoir les apatites. Le travail effectué sur cette famille de catalyseurs sera présenté dans la seconde section de la présentation de nos résultats de tests catalytiques ci-après.

3. Etude de la conversion de l'acide lactique en acide acrylique en présence d'apatites

Comme déjà présenté dans le Chapitre II, les apatites sont des matériaux à la composition et aux propriétés extrêmement flexibles et modulables. Durant notre travail, des équipes de recherche concurrentes se sont simultanément intéressées à ces matériaux comme catalyseurs de la réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique. Nous avons examiné cette nouvelle littérature, mettant en évidence l'apparente contradiction entre les différentes conclusions publiées. C'est pourquoi nous avons dans un premier temps exploré des voies de modification des catalyseurs à base d'apatites, puis proposé un travail original sur la modification des hydroxyapatites pour nous démarquer de la littérature récente.

i. Influence du ratio Ca/P et des paramètres de préparation des hydroxyapatites sur leurs performances catalytiques

Comme le ratio Ca/P joue un rôle prépondérant sur les propriétés acides et basiques des hydroxyapatites, nous avons d'abord testé plusieurs apatites de ratios Ca/P différents, calcinées dans des conditions variables. Les résultats sont présentés dans la **Figure 18**.

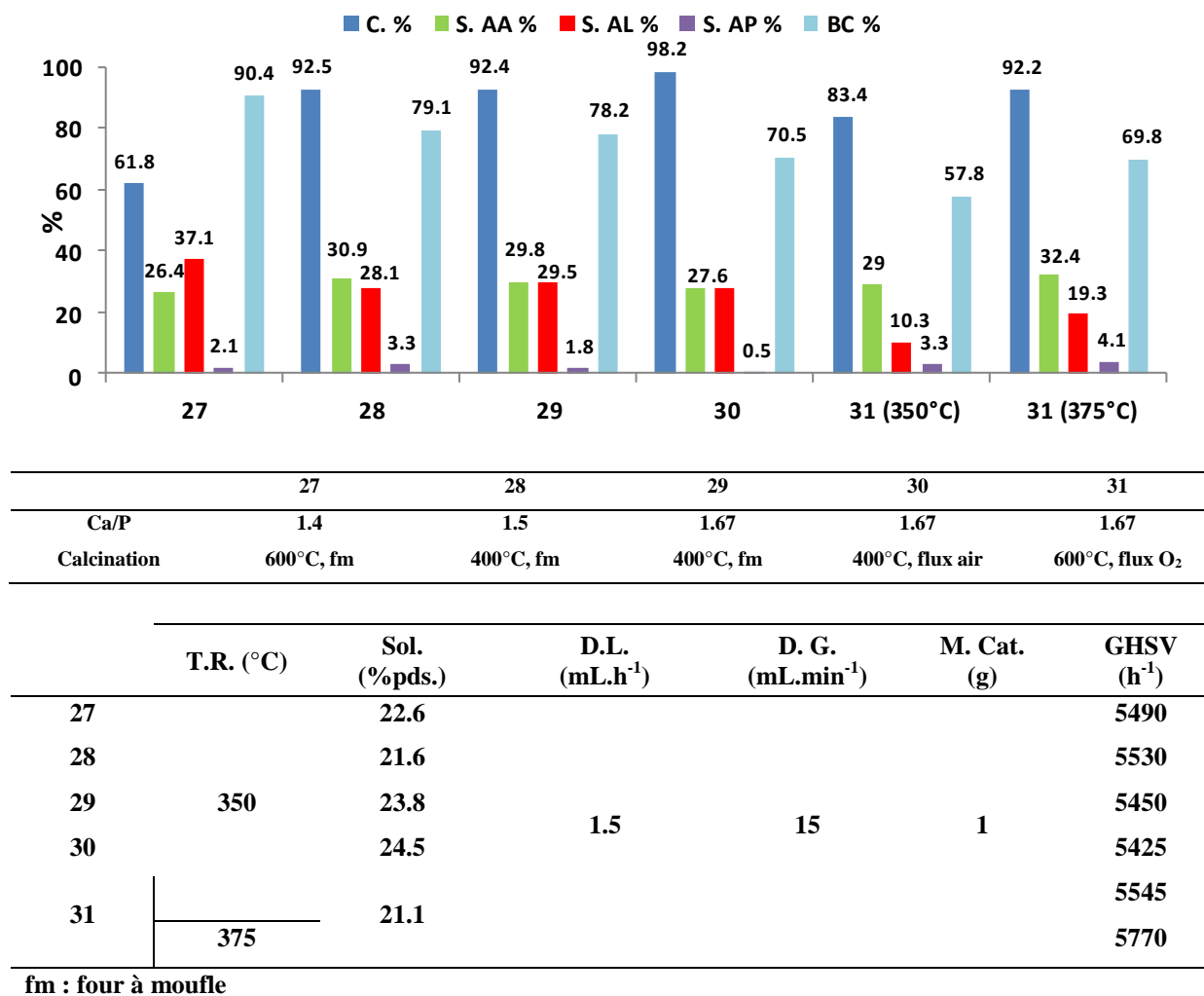


Figure 18. Influence du ratio Ca/P et du traitement thermique sur les performances catalytiques des apatites.

Les résultats présentés en **Figure 18** montrent la nette supériorité des catalyseurs à base d'apatites sur les catalyseurs précédemment testés.

Influence du ratio Ca/P :

Nous avons comparés deux hydroxyapatites déficientes (HAP-D) en calcium (n° 27 et 28) et trois hydroxyapatites stœchiométriques (HAP-S) (n° 29 à 31).

Entre les deux HAP-D, on observe une nette différence de conversion, lorsque l'on augmente le ratio Ca/P de 1,4 à 1,5. En effet, celle-ci passe de 61,8 à 92,5%. Les sélectivités en acide acrylique et acétaldéhyde sont également impactées dans une moindre mesure, avec une diminution de la sélectivité en acétaldéhyde et une augmentation de la sélectivité en acide acrylique. La différence de rendement en acide acrylique est donc conséquente, passant de

16,3 à 28,6%. On suppose que le catalyseur n° 27 est trop acide, en raison du très faible rapport Ca/P. Il se peut toutefois que la différence de température de calcination soit également au moins en partie responsable des différences de performances observées.

Si l'on compare l'HAP-D n°28 à son équivalent HAP-S, calciné dans les mêmes conditions (n°29), on observe très peu de différences, et les résultats sont quasi-identiques, avec une légère supériorité de performances pour l'HAP-S. On n'observe donc pas de nettes différences de performances comme ce fut le cas pour Umbarkar *et Coll.*^[13, 14].

Influence des conditions de calcination :

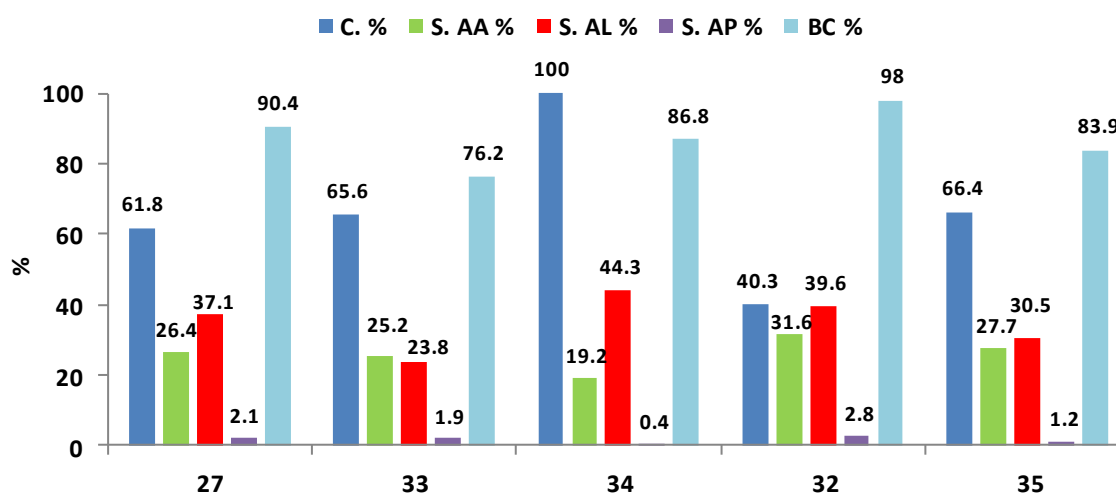
Nous avons testées trois HAP-S : 2 calcinées à 400°C, dans un four à moufle (n°29) et sous flux d'air (n° 30) et une troisième calcinée à 600°C sous oxygène. Là encore, on observe une très légère différence entre les HAP-S n°29 et 30. Ainsi, les conditions de calcination (air statique ou flux) n'ont pas un impact significatif sur les performances du catalyseur. En revanche, la température de calcination a un impact beaucoup plus significatif : en comparant les résultats des HAP-S n° 30 et 31 à 350°C, on remarque qu'une calcination à plus haute température entraîne une diminution de la conversion, et de la sélectivité en acétaldéhyde. Toutefois, le bilan carbone du test réalisé sur l'HAP-S n°31 à 350°C étant très faible (57,8%), on peut se questionner sur la réelle signification des résultats de ce test.

Influence de la température de réaction :

La réaction de déshydratation de l'acide lactique en acétaldéhyde étant conventionnellement étudiée entre 350°C^[6, 15] et 375°C^[14] avec des catalyseurs à base d'apatite, nous avons étudié les performances du catalyseur n°31 à ces deux températures. On observe, comme attendu, que les performances du catalyseur sont supérieures à 375°C, avec une conversion et une sélectivité en acide acryliques plus élevées (92 vs. 83% et 32 vs. 29%, respectivement).

ii. Influence de la substitution du Ca sur les performances catalytiques des hydroxyapatites.

A la suite de ces premiers résultats, nous avons voulu tester, en même temps que Onda *et Coll.* comme nous l'apprendrons plus tard^[6], l'influence de la substitution du calcium par d'autres éléments : le sodium, le potassium et le zinc. Les résultats sont présentés dans la Figure 19 :



	27	33	34	32	35
(A+Ca)/P=1.4		A= Na	A = K	A= Zn	A= Zn
Quantité A =	Réf. HAP-	x = 0.2	x = 0.2	x = 0.2	x = 0,05
x(A+Ca)	D				

	T.R. (°C)	Sol. (%pds.)	D.L. (mL.h ⁻¹)	D. G. (mL.min ⁻¹)	M. Cat. (g)	GHSV (h ⁻¹)
27		22.6				5490
33		23.7				5450
34	350	22	1.5	15	1	5510
32		21.9				5520
35		24.2				5440

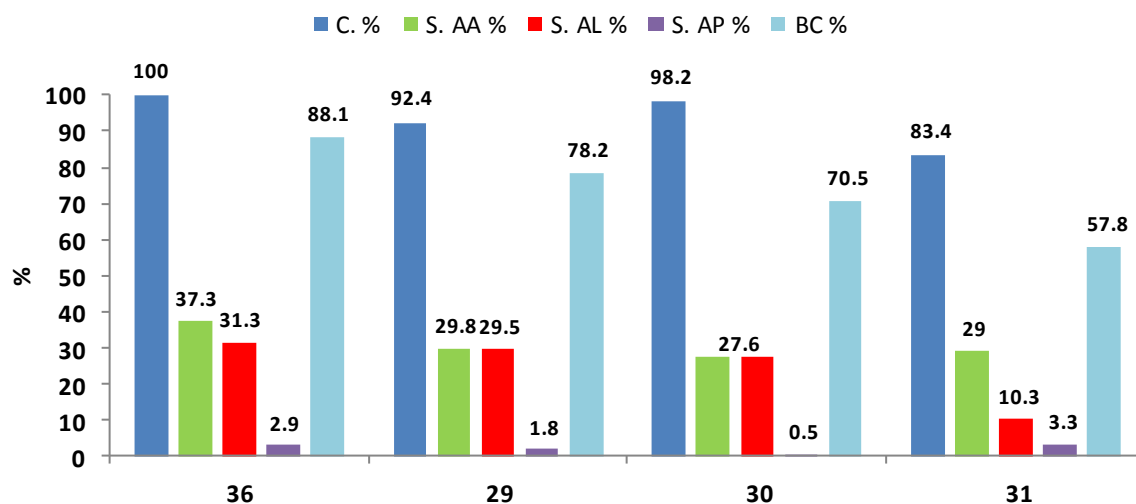
Figure 19. Influence de la substitution du Ca des HAP-D sur leurs performances catalytiques.

On ne distingue pas de réel impact de la substitution du Ca par le Na (n°33) ou le Zn (n°32, 35) par rapport à la référence HAP-D (n°27). En revanche, la présence de K (n°34) induit une nette augmentation de la conversion de l'acide lactique, ce qui donne lieu à un rendement supérieur en acide acrylique (19,2%, contre 16,3% pour la référence HAP-D), bien que la sélectivité en acide acrylique ait chuté. Ainsi, la substitution du calcium n'impacte pas autant les performances catalytiques que pour les HAP-S préparées par Onda *et Coll.*^[15]. Nous reviendrons sur ces différences dans la partie discussion (Chapitre VI)

iii. Influence de la substitution des (OH⁻) par des ions halogénures sur les performances catalytiques des hydroxyapatites.

Nous avons ensuite préparé une apatite dont nous avons voulu remplacer les hydroxyles (OH) par des ions halogénures (en premier lieu par du fluor) car l'influence de cet élément constitutif n'a jamais été étudiée lors de la réaction de déshydratation de l'acide lactique.

Dans un premier temps, nous avons voulu comparer les performances d'une Ca-XAP-F₂ (n°36), c'est-à-dire une apatite préparée en présence de fluorure d'ammonium en quantité équivalente à celle des ions (OH) théoriquement compris dans une apatite HAP-S. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 20, avec les résultats obtenus avec les HAPS-S précédentes pour comparaison :



	36	29	30	31
Ca/P	1.67	1.67	1.67	1.67
Calcination	400°C, fm	400°C, fm	400°C, flux air	600°C, flux O ₂

	T.R. (°C)	Sol. (%pds.)	D.L. (mL.h ⁻¹)	D. G. (mL.min ⁻¹)	M. Cat. (g)	GHSV (h ⁻¹)
36		19.8				5590
29	350	23.8	1.5	15	1	5530
30		24.5				5450
31		21.1				5425

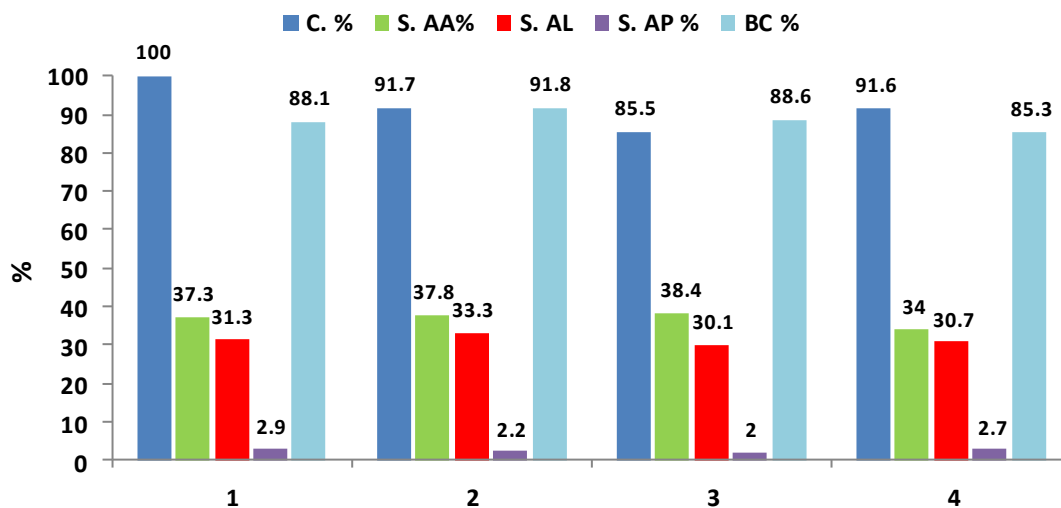
fm : Four à moufle

Figure 20. Influence de la substitution des (OH⁻) des HAP-S par des ions sur leurs performances catalytiques.

En termes de performances, la Ca-XAP-F₂ (n°36) se distingue nettement avec un rendement en acide acrylique de 37,3%, contre 27,1% pour la meilleure performance précédemment obtenue avec l'HAP-S calcinée à 400°C à l'air. On observe donc un réel effet des ions fluorures sur les performances catalytiques, avec une conversion totale et une sélectivité en acide acrylique nettement plus élevée. Toutefois, pour des raisons pratiques, la Ca-XAP-F₂ (n°36) a été préparée à pH 9, contrairement aux autres apatites qui ont été préparées à pH 10 (cf. **Chapitre II**). Aussi, il conviendra de préparer et tester une apatite de référence HAP-S, préparée dans des conditions strictement identiques à celles des fluorapatites. Nous avons également préparé et testé d'autres fluorapatites en faisant varier la quantité d'ions fluorure en solution. Enfin, nous avons aussi préparé dans des conditions identiques des apatites contenant des ions chlorures, iodures et bromures.

a. Influence des conditions expérimentales sur les performances catalytiques de Ca-XAP-F₂

Nous avons testé notre premier catalyseur à base de fluorapatite [Ca-XAP-F₂ (n°36)] dans diverses conditions expérimentales pour en déterminer l'influence sur les performances du catalyseur :



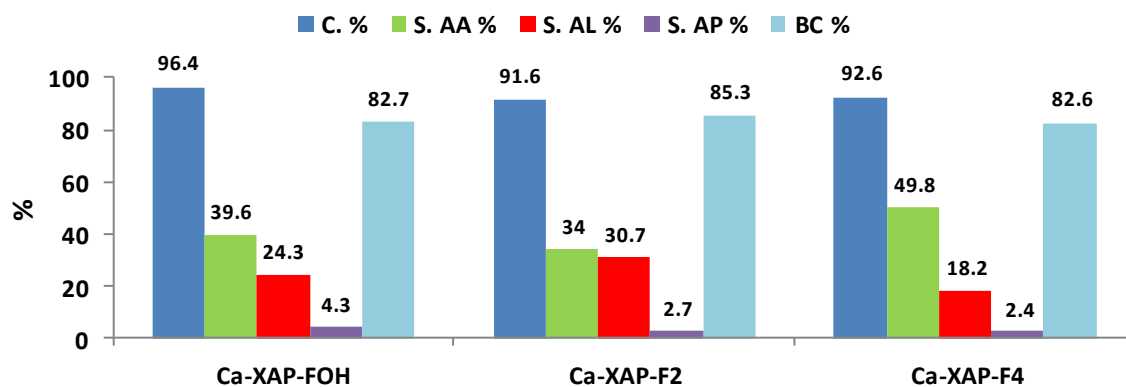
	T.R. (°C)	Sol. (%pds.)	D.L. (mL.h ⁻¹)	D. G. (mL.min ⁻¹)	M. Cat. (g)	GHSV (h ⁻¹)
1		19.8				5590
2	350	49	1.5	15		4530
3		50.8	3	30	1	8890
4	375	57.7	1.5	15		4425

Figure 21. Influence des conditions de tests sur les performances catalytiques de Ca-XAP-F₂ (n°36)

En faisant varier la concentration en acide lactique, les débits de gaz et de liquide, ainsi que la température de réaction, nous constatons que la sélectivité et la distribution des produits n'est quasiment pas impacté. En revanche, on observe comme attendu, une légère diminution de la conversion quand le temps de contact diminue (GHSV augmente). Toutefois, bien qu'on ne soit pas parvenu à obtenir de meilleurs résultats catalytiques, la productivité en acide acrylique a augmenté. En effet, lorsque l'on augmente la concentration en acide lactique de 250% ou la GHSV de 200%, le rendement en acide acrylique diminue de 7% (de 37,3% à 34,7%) et 5,3% (de 34,7% à 32,82%), respectivement.

b. Influence du taux de substitution des (OH⁻) par des ions fluorures sur les performances catalytiques des HAP.

Nous avons préparé 2 XAP complémentaires à celle précédemment testée : Ca-XAP-FOH et Ca-XAP-F₄. Dans Ca-XAP-FOH, nous avons incorporé la moitié de l'équivalent des ions (OH⁻) censés composer l'HAP-S en ions F⁻ lors de la précipitation. De même, nous avons incorporé le double de l'équivalent des ions (OH⁻) censés composer l'HAP-S en ions F⁻, pour Ca-XAP-F₄. Nous avons ensuite comparé les performances catalytiques de ces 3 catalyseurs (Figure 22) :



	Ca-XAP-FOH (n°37)	Ca-XAP-F ₂ (n°36)	Ca-XAP-F ₄ (n°40)
Quantité de fluor th.	F ⁻ = 0.1Ca	F ⁻ = 0.2Ca	F ⁻ = 0.4Ca
T.R. (°C)			
Sol. (%pds.)	54		
D.L. (mL.h ⁻¹)		1.5	
D. G. (mL.min ⁻¹)		15	
M. Cat. (g)		1	
GHSV (h ⁻¹)	4560	4425	4560

Figure 22. Influence du taux de substitution des (OH⁻) par des ions F⁻ sur les performances catalytiques de HAP (série des XAP n°36, 37 et 40).

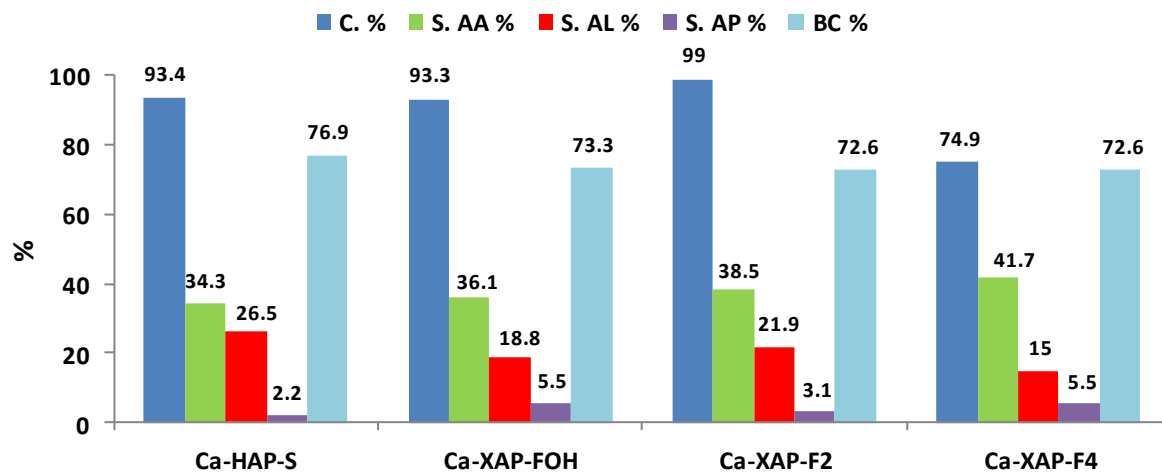
Il est difficile d'établir une tendance à partir de ces tests concernant l'impact du taux de substitution des (OH⁻) par des ions F⁻. En effet, le rendement en acide acrylique le plus élevé (46,1%) est obtenu avec Ca-XAP-F₄ (n°40) tandis que le rendement minimum (31,1%) est obtenu avec Ca-XAP-F₂ (n°36). Un rendement de valeur intermédiaire (38,2%) est obtenu

avec Ca-XAP-FOH (n°37). La sélectivité en acide acrylique est remarquables par rapport aux résultats précédents avec un maximum de près de 50% pour Ca-XAP-F₄.

Il est assez difficile d'expliquer pourquoi le rendement chute en présence de Ca-XAP-F₂ par rapport aux deux autres fluorapatites. L'une des explications plausibles est la différence de conditions de préparation de catalyseur. En effet, Ca-XAP-F₂ a été préparée avec des quantités et concentrations de précurseurs différentes des autres Ca-XAP, bien que les paramètres principaux (ratios molaires, température de réaction, pH) soient les mêmes. Sachant que la structure des hydroxyapatites est très sensible aux paramètres de synthèse, nous avons préparé une seconde série complète de fluorapatites, ainsi qu'une référence hydroxyapatite dans des conditions techniquement rigoureusement identiques (à l'exception évidente de la quantité de fluorure d'ammonium). Nous avons établi un protocole visant à la préparation d'un lot plus important (15 g) pour éviter d'avoir à reproduire ces synthèses, évitant ainsi les éventuels besoins de préparer à nouveau ces solides, au risque de préparer un catalyseur différent. Les quantités préparées seront ainsi suffisantes pour l'ensemble des techniques de caractérisations utilisées, ainsi que l'ensemble des tests catalytiques effectués. Dans ce cas présent, la comparaison entre les 4 catalyseurs préparés (Ca-HAP-S, Ca-XAP-FOH, Ca-XAP-F₂, Ca-XAP-F₄) sera possible.

iv. Tests catalytiques effectués sur la série homogène de fluorapatites et la référence hydroxyapatite correspondante

Nous avons évalué les performances catalytiques des fluorapatites ainsi que leur référence hydroxyapatite de la série homogène (Figure 23) :



	Ca-HAP-S (n°42)	Ca-XAP-FOH (n°38)	Ca-XAP-F ₂ (n°39)	Ca-XAP-F ₄ (n°41)
Quantité de Fluor th.	-	F ⁻ = 0.1Ca	F ⁻ = 0.2Ca	F ⁻ = 0.4Ca

	T.R. (°C)	Sol. (%pds.)	D.L. (mL.h ⁻¹)	D. G. (mL.min ⁻¹)	M. Cat. (g)	GHSV (h ⁻¹)
42		22.7				11420
38	375	21.8	3	30	1	11480
39		21.6				11500
41		22.3				11450

Figure 23. Influence du taux de substitution des (OH⁻) par des ions F⁻ sur les performances catalytiques de HAP (série des XAP n°38, 39 et 41, HAP n°42).

Pour faciliter la lecture des résultats, nous reportons dans la **Figure 24** les sélectivités en acide acrylique et acétaldéhyde obtenues lors des tests présentés en **Figure 23** en fonction du taux de substitution des ions (OH⁻) par les ions F⁻. On établit un taux de substitution égal à 0 pour Ca-HAP-S et de 1 pour Ca-XAP-F₂ :

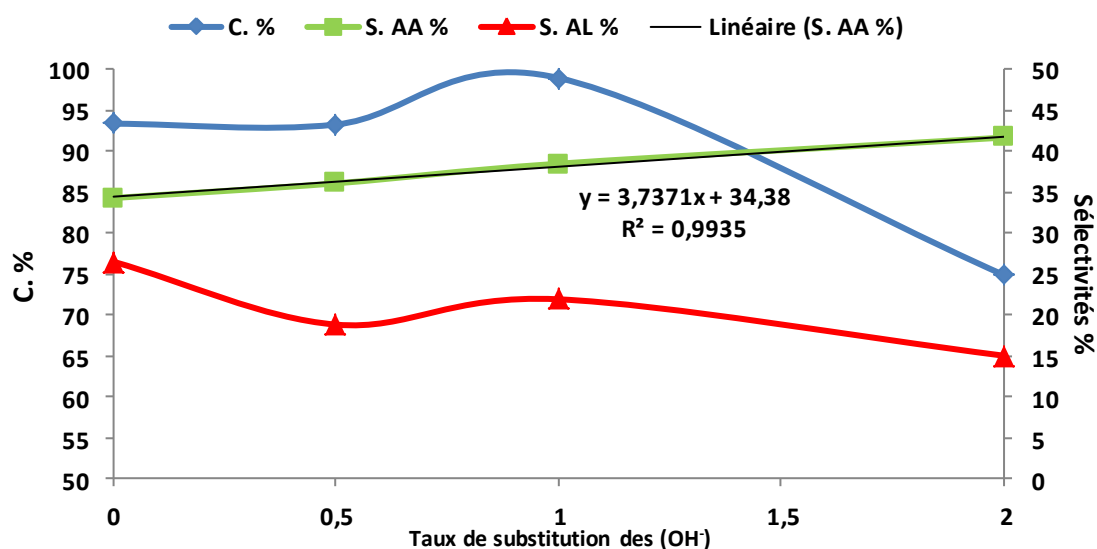


Figure 24. Evolution des résultats catalytiques en fonction du taux de substitution des (OH) par des ions F^- des HAP (série des XAP n°38, 39 et 41 ; HAP n°42).

En observant les résultats présentés **Figures 22 et 23**, on notera une augmentation de la sélectivité en acide acrylique, que l'on peut directement corrélérer à celle du taux de substitution des (OH) par les ions F^- (cf. **Figure 24**). En revanche les évolutions de la conversion et de la sélectivité en acétaldéhyde sont similaires, avec une nette chute au-delà d'un taux de substitution égal à 1 (Ca-XAP- F_2). Il existe donc théoriquement une quantité optimale de fluor qui correspond à un taux de substitution entre 1 et 2, au-delà de laquelle la conversion de l'acide lactique chute.

Le meilleur rendement en acide acrylique est obtenu avec Ca-XAP- F_2 avec plus de 38%. En revanche, non seulement la présence de ions fluorures améliore la sélectivité en acide acrylique mais elle réduit également la sélectivité en acétaldéhyde. Ces premiers résultats sont très encourageants et appellent une étude plus approfondie pour optimiser efficacement à la fois la synthèse de fluorapatites et les conditions de test catalytique.

v. Chloro-, bromo- et iodoapatites

Bien que nous ayons tenté à plusieurs reprises de remplacer les ions (OH⁻) par des ions chlorures, bromures et iodures, les analyses spectroscopiques (FTIR ou XPS) nous ont indiqué l'absence de ces ions dans les hydroxyapatites préparées selon le protocole « standard » utilisé pour la préparation de la série homogène de fluorapatites. Nous avons tenté d'améliorer l'incorporation de ces ions en modifiant le protocole, avec notamment un temps de maturation plus long (24 h) sans succès. Pour contrôler ce nouveau protocole, une nouvelle série de Ca-XAP-F_x a également été synthétisée avec succès.

Il existe peu voire pas du tout de littérature sur la préparation d'halogénoapatites à visée catalytique, la grande majorité relevant des domaines de la médecine et de la minéralogie. La littérature existante concerne par ailleurs essentiellement l'incorporation de fluor^[16-20] et de chlore^[16, 19, 21, 22]. Cependant, non seulement les méthodes de préparation sont très variées (coprécipitation^[16], par combustion^[19] ou par échange ionique en phase gaz^[23]) mais les conditions préparatoires peuvent être très éloignées des nôtres, notamment en terme de concentrations. Si la synthèse de fluorapatites et de chloroapatites semble réalisable, pour des halogènes de taille plus élevée (brome et iode), l'incorporation peut être réalisée post-synthèse, par échange ionique en phase gaz^[23] ou par broyage haute énergie^[24].

L'utilisation d'autres halogènes autres que le fluor reste donc une voie importante à explorer mais soit à l'aide d'une autre méthode de préparation (par exemple en synthèse hydrothermale) soit en changeant de paramètres de synthèse : lots de faibles quantités, concentrations élevées etc...

4. Conclusions

Nous avons mené deux séries de tests catalytiques mettant en œuvre des catalyseurs à base d'oxyde et d'apatite, afin d'identifier et étudier un catalyseur actif et sélectif pour la conversion de l'acide lactique en acide acrylique.

Parmi les oxydes de métaux, nous avons tenté d'identifier d'autres catalyseurs que les zéolithes, généralement dédiés à cette réaction. En modifiant des oxydes purs (alumine) nous

avons pu améliorer les propriétés des matériaux de départ sans toutefois atteindre des valeurs de sélectivité en acide acrylique suffisantes. De même, nous avons reporté pour la première fois l'utilisation d'argiles comme catalyseur de la réaction de déshydratation de l'acide lactique. Il reste cependant à améliorer grandement les performances de ces catalyseurs.

Nous avons ensuite proposé d'améliorer des catalyseurs faisant l'objet d'un nombre croissant de publications : les hydroxyapatites. En substituant les (OH⁻) par des ions F⁻ lors de la synthèse, nous avons sensiblement amélioré les performances de nos catalyseurs, principalement en augmentant la sélectivité en acide acrylique et en diminuant la sélectivité du principal produit secondaire, l'acétaldéhyde. Dans des conditions transposables à une échelle pilote ou semi-pilote, nous avons testé un ensemble d'hydroxy- et halogénoapatites de compositions variables. Les fluorapatites se révèlent plus efficaces que leur hydroxyapatite parente.

Afin de comprendre en quoi la substitution des (OH⁻) module les propriétés catalytiques des apatites, nous proposons dans le prochain chapitre d'associer plusieurs techniques de caractérisations afin d'expliquer nos résultats.

1. Sanz, M.T., Beltrán, S., Calvo, B., Cabezas, J.L., Coca, J., *Vapor Liquid Equilibria of the Mixtures Involved in the Esterification of Lactic Acid with Methanol*, Journal of Chemical & Engineering Data, 2003. **48**(6): p. 1446-1452.
2. Sun, P., Yu, D., Tang, Z., Li, H., Huang, H., *NaY Zeolites Catalyze Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid: Studies on the Effects of Anions in Potassium Salts*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(19): p. 9082-9087.
3. Kim, S.-M., Lee, Y.-J., Bae, J.W., Potdar, H.S., Jun, K.-W., *Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether*, Applied Catalysis A: General, 2008. **348**(1): p. 113-120.
4. Chai, S.-H., Wang, H.-P., Liang, Y., Xu, B.-Q., *Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂*, Green Chemistry, 2008. **10**(10): p. 1087-1093.
5. Bailly, M.-L., Chizallet, C., Costentin, G., Krafft, J.-M., Lauron-Pernot, H., Che, M., *A spectroscopy and catalysis study of the nature of active sites of MgO catalysts: Thermodynamic Brønsted basicity versus reactivity of basic sites*, Journal of Catalysis, 2005. **235**(2): p. 413-422.
6. Matsuura, Y., Onda, A., Ogo, S., Yanagisawa, K., *Acrylic acid synthesis from lactic acid over hydroxyapatite catalysts with various cations and anions*, Catalysis Today, 2014. **226**(0): p. 192-197.
7. Kaur, N., Kishore, D., *Montmorillonite: An efficient, heterogeneous and green catalyst for organic synthesis*, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2012. **4**(2): p. 991-1015.
8. Zhao, H., Zhou, C.H., Wu, L.M., Lou, J.Y., Li, N., Yang, H.M., Tong, D.S., Yu, W.H., *Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over sulfuric acid-activated montmorillonite catalysts*, Applied Clay Science, 2013. **74**(0): p. 154-162.
9. Gervasini, A., Carniti, P., Marzo, M., Auroux, A., *Effect of the K⁺, Ba²⁺, and Nd³⁺ addition to Nb₂O₅ on intrinsic and effective acidity in relation to biomass reactions*, Journal of Catalysis, 2012. **296**(0): p. 143-155.
10. Marzo, M., Gervasini, A., Carniti, P., *Improving stability of Nb₂O₅ catalyst in fructose dehydration reaction in water solvent by ion-doping*, Catalysis Today, 2012. **192**(1): p. 89-95.
11. Shi, H.F., Hu, Y.C., Wang, Y., Huang, H., *KNaY-zeolite catalyzed dehydration of methyl lactate*, Chinese Chemical Letters, 2007. **18**(4): p. 476-478.
12. Sun, P., Yu, D., Fu, K., Gu, M., Wang, Y., Huang, H., Ying, H., *Potassium modified NaY: A selective and durable catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid*, Catalysis Communications, 2009. **10**(9): p. 1345-1349.
13. Ghantani, V.C., Dongare, M.K., Umbarkar, S.B., *Nonstoichiometric calcium pyrophosphate: a highly efficient and selective catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid*, RSC Advances, 2014. **4**(63): p. 33319-33326.
14. Ghantani, V.C., Lomate, S.T., Dongare, M.K., Umbarkar, S.B., *Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid using calcium hydroxyapatite catalysts*, Green Chemistry, 2013. **15**(5): p. 1211-1217.
15. Matsuura, Y., Onda, A., Yanagisawa, K., *Selective conversion of lactic acid into acrylic acid over hydroxyapatite catalysts*, Catalysis Communications, 2014. **48**(0): p. 5-10.
16. Kannan, S., Rebelo, A., Ferreira, J.M.F., *Novel synthesis and structural characterization of fluorine and chlorine co-substituted hydroxyapatites*, Journal of Inorganic Biochemistry, 2006. **100**(10): p. 1692-1697.

17. Rodríguez-Lorenzo, L.M., Hart, J.N., Gross, K.A., *Influence of fluorine in the synthesis of apatites. Synthesis of solid solutions of hydroxy-fluorapatite*, Biomaterials, 2003. **24**(21): p. 3777-3785.
18. Zhang, J., Jiang, D., Chen, Z., Huang, Z., *Synthesis of calcium phosphate fluoride hybrid hollow spheres*, Materials Letters, 2013. **91**(0): p. 35-38.
19. Zhao, J., Dong, X., Bian, M., Zhao, J., Zhang, Y., Sun, Y., Chen, J., Wang, X., *Solution combustion method for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, fluorapatite and chlorapatite*, Applied Surface Science, 2014. **314**(0): p. 1026-1033.
20. Nabiyouni, M., Zhou, H., Luchini, T.J.F., Bhaduri, S.B., *Formation of nanostructured fluorapatite via microwave assisted solution combustion synthesis*, Materials Science and Engineering: C, 2014. **37**(0): p. 363-368.
21. Kannan, S., Rocha, J.H.G., Ferreira, J.M.F., *Synthesis of hydroxy-chlorapatites solid solutions*, Materials Letters, 2006. **60**(7): p. 864-868.
22. Eiberger, B., Greenblatt, M., *Rare-earth-substituted chloro-phosphate apatites*, Journal of Solid State Chemistry, 1982. **41**(1): p. 44-49.
23. Dykes, E., *Preparation and characterisation of calcium bromapatite*. Materials Research Bulletin, 1974. **9**(9): p. 1227-1236.
24. Lu, F., Yao, T., Xu, J., Wang, J., Scott, S., Dong, Z., Ewing, R.C., Lian, J., *Facile low temperature solid state synthesis of iodoapatite by high-energy ball milling*, RSC Advances, 2014. **4**(73): p. 38718-38725.

V. Caractérisations

Nous nous intéresserons dans ce chapitre aux propriétés et caractéristiques des différents catalyseurs à base d'apatites. Les différentes techniques de caractérisations employées nous permettront de décrire nos catalyseurs notamment afin de comprendre les différences induites par l'introduction progressive de fluor.

1. Composition chimique élémentaire

Nous avons déterminé la composition massique (ICP-OES, CIEC) et de surface (XPS) des catalyseurs après calcination. Ces analyses sont présentées dans le tableau suivant :

CARACTERISATIONS

N° (réf.)	Désignation	Composition				Teneur en halogène (%pds.) CIEC			
		Rapports	Ca, Na, K, Zn, P			Théorique	Expérimentale		
			Théorique	Bulk (ICP-OES)	Surface (XPS)				
29	Ca-HAP-S	Ca/P	1.67	1.62	na				
30				1.6					
31	LS-Ca-HAP-S			1.69					
32	CaZn20-HAP-D	Ca/P	1.12	0.83	na				
		Zn/P	0.28	0.38					
33	CaNa20-HAP-D	Ca/P	1.12	1.21	na		-		
		Na/P	0.28	0					
34	CaK20-HAP-D	Ca/P	1.12	1.3	na				
		K/P	0.28	0					
35	CaZn5-HAP-D	Ca/P	1.33	1.03	na				
		Zn/P	0.07	0.09					
36	Ca-XAP-F ₂	Ca/P	1.67	1.62	1.55	3.77	3.78		
37	Ca-XAP-F-OH			1.66	1.58	1.89	1.58		
38				1.67	1.5		1.6		
39	Ca-XAP-F ₂			1.7	1.49	3.77	2.97		
40	Ca-XAP-F ₄			1.79	1.6	7.26	6.09		
41				1.73	1.54		4.14		
42	Ca-HAP-S					1.7	1.59		-
43	Ca-XAP-Cl-OH					1.62	1.57	3.47	0.08
44	Ca-XAP-Cl ₂					1.64	1.54	6.81	0.11
45	Ca-XAP-Cl ₄					1.64	1.58	12.75	0.11
46	Ca-XAP-Br ₄			1.63	na	24.77	0.07		
47	Ca-XAP-I ₄			1.68	na	34.34	0.62		

Tableau 1. Compositions massique et de surface des catalyseurs à base d'apatite

Les résultats présentés dans le **Tableau 1** seront discutés en fonction des différents groupes d'apatites :

i. Apatites déficientes substituées

Apatites déficientes substituées (réf. n°32 à 35) : Dans le cas de ces apatites, on observe un large écart entre la composition massique (Ca/P) mesurée et la composition théorique déterminée à partir de la quantité de réactifs mis en présence lors de la synthèse. Cet écart dont la valeur oscille entre -26% et +8% peut s'expliquer par l'échec de la substitution par le sodium ou par le potassium pour les références 33 et 34, respectivement. En revanche, pour le zinc, les écarts sont négatifs car une plus grande proportion de zinc est incorporée dans l'apatite préparée par rapport à celle prévisible à partir des quantités initiales. On remarque que le Zn^{2+} se substitue plus efficacement à l'ion calcium (de même valence) que les éléments alcalins, qui n'apparaissent que sous forme de traces à l'analyse. Par ailleurs, les écarts de valeur constatés pour les rapports (Ca+S)/P (où S est le substituant du calcium), sont comparables à ceux obtenus par l'équipe de Umbarkar *et Coll.*^[1] pour leur hydroxyapatite déficiente non substituée (rapport Ca/P de 1,3 au lieu 1,5 soit un écart de -13,3% - écart de -13,6% pour les références 32 et 33).

Il semblerait donc difficile d'obtenir une composition ciblée dans des conditions déficientes en calcium (et/ou calcium + substituant), et ce, d'autant plus lorsque celle-ci est obtenue par substitution importante du calcium. Ces apatites n'ayant pas révélé de sélectivités intéressantes en acide acrylique, nous n'avons pas cherché à en explorer plus en détails les méthodes de synthèse alternatives.

ii. Hydroxyapatites stœchiométriques

Hydroxyapatites stœchiométriques (réf. 29 à 31, 42) : Il semble plus aisé de préparer des hydroxyapatites stœchiométriques et d'obtenir un rapport relativement proche du rapport imposé par les quantités de réactifs mis en présence. Pour les premières synthèses réalisées à pH 10 et en faibles quantités (réf. 29, 30), nous avons obtenu des rapports Ca/P de 1.62 et 1.6, soit des écarts de -3% et de -4,2%. On remarque, en revanche, que cet écart devient positif lors de la préparation d'une référence hydroxyapatite dans les conditions de préparations des fluorapatites (réf. 42). On obtient un rapport Ca/P de 1,7 soit un écart de +1,8%, ce qui reste toutefois une valeur plus que raisonnable. Il est difficile de déterminer s'il s'agit d'un effet de concentration des réactifs ou du pH tant les conditions de synthèses sont différentes. Toutefois, les écarts mesurés sont relativement moins élevés que ceux obtenus pour les apatites déficientes.

iii. Fluorapatites

Fluorapatites (série 1 [36, 37, 40] et série 2 [38, 39,41]) : Nous devons garder à l'esprit la distinction entre les deux séries de fluorapatites préparées dans des conditions différentes. On pourra également comparer la composition de la référence hydroxyapatite Ca-HAP-S avec celles des fluorapatites de la série 2. Enfin, nous introduisons également l'analyse d'une série de fluorapatites et de leur référence hydroxyapatites : S3. Pour cette série préparée dans des conditions analogues à S2, la seule différence fut le temps de maturation de 24 h. Cette série fait partie d'un groupe d'expériences visant à étudier l'impact du temps de maturation sur l'intégration des halogènes (série non traitée dans le chapitre précédent). Elle nous donne plus de visibilité sur des analyses pour lesquelles la marge d'erreur peut être importante.

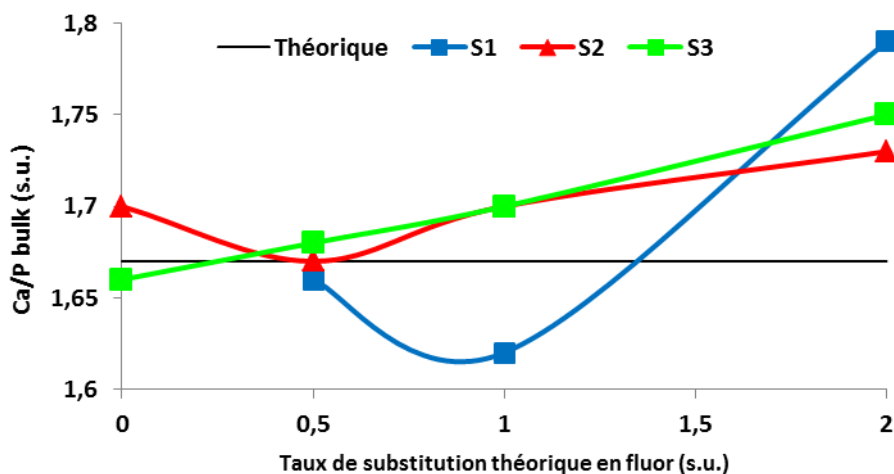


Figure 1. Evolution de la composition massique en calcium et phosphore des séries S1 à S3 de fluorapatites en fonction de taux théorique de substitution en fluor

Les taux théoriques de substitution en fluor de 0,5, 1 et 2 correspondent aux fluorapatites Ca-XAP-F-OH, Ca-XAP-F₂ et Ca-XAP-F₄, respectivement.

Dans l'ensemble, nous observons une nette tendance à l'augmentation du rapport Ca/P avec l'augmentation du taux de fluor dans la structure apatite. Cette tendance se vérifie particulièrement bien avec la série S3 qui a bénéficié d'une longue durée de Maturation. Pour la série S2, la référence hydroxyapatite semble posséder un rapport Ca/P anormalement élevé (ce qui peut s'expliquer par un écart à la concentration attendue en calcium lors de l'analyse plus élevé que celui observé pour la concentration en phosphore). Il serait intéressant de réaliser une seconde analyse pour vérifier que l'évolution du rapport Ca/P suit bien la même

tendance pour les séries S2 et S3. En ce qui concerne la série S1, on voit bien que les différentes conditions de préparation entre Ca-XAP-F₂ et les autres fluorapatites impacte lourdement l'évolution du rapport Ca/P. Il sera intéressant de vérifier si la teneur réelle en fluor suit cette même tendance, ce qui expliquerait cette sévère diminution du rapport Ca/P pour Ca-XAP-F₂.

On étudie alors l'impact de la substitution en fluor sur la composition de surface en calcium et phosphore :

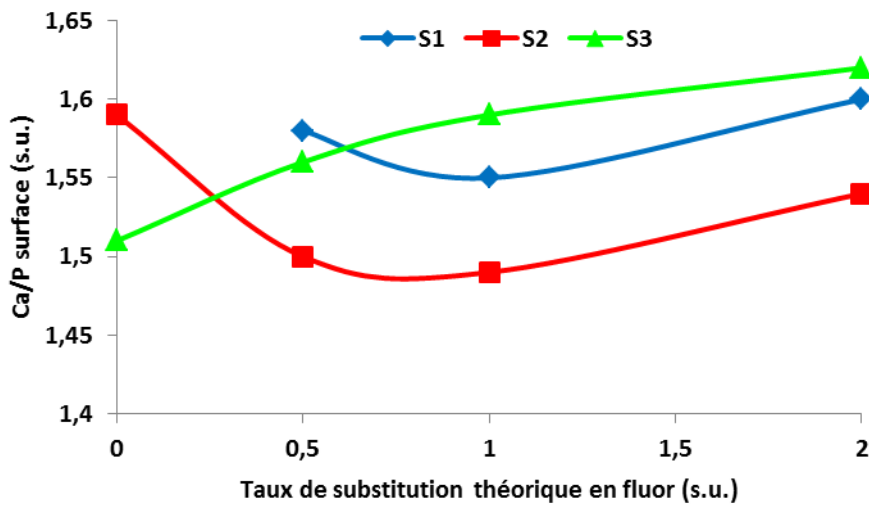


Figure 2. Evolution de la composition de surface en calcium et phosphore des séries S1 à S3 de fluorapatites en fonction de taux théorique de substitution en fluor

Sur cette seconde figure, on observe que les rapports Ca/P de surface sont inférieurs aux rapports massiques et systématiquement à la valeur stœchiométrique (1,67). Ces valeurs n'ont rien de surprenant, au vu des précédentes références faisant état de ces écarts masse/surface propres aux apatites. Ainsi Tsuchida *et Coll.* observent que le rapport massique de 1,62 d'une HAP préparée à pH 9 et calcinée à 600°C donne un rapport de surface de 1,43^[2]. Cette tendance se vérifie également dans les travaux de thèse de Diallo-Garcia^[3] et Ben Osman^[4]. Ces derniers avancent plusieurs hypothèses expliquant ce défaut en calcium (ou excès de phosphore) en surface :

- Une contamination de surface : cette hypothèse semble peu probable, car même après traitement thermique, les rapports n'évoluent que très faiblement ;
- La présence de plusieurs espèces cristallines : certaines espèces cristallines plus riches en phosphore comme le triphosphate de calcium peuvent se former lors de la synthèse ;

- L'orientation préférentielle des cristaux présentant des faces plus riches en phosphates : une équipe a récemment mis en évidence la coexistence de deux faces non stœchiométriques pour des nanoparticules d'HAP, respectivement riche en calcium et phosphore. Ces particules croissent selon l'axe c [001] et présentent ainsi en terminaison les plans parallèles au plan (010)^[5]. Il est donc possible que des cristallites présentent des faces ne respectant pas la stœchiométrie massique et que ces phases soient enrichies en phosphore ;
- A l'inverse, on peut aussi supposer la présence de couches partiellement désordonnées plus riches en terminaisons phosphates.

Les séries S1 et S2 présentent un profil similaire et si le rapport Ca/P diminue dans un premier temps avec l'augmentation du taux de substitution en fluor, il finit par augmenter. Pour la série S3, le rapport de surface augmente de façon linéaire avec le taux de substitution en fluor, ce qui tend à montrer que la présence de fluor favorise l'enrichissement en surface de calcium. Il est très difficile de comparer ces résultats avec la littérature tant les conditions de préparation diffèrent. Cependant, on observe une tendance à l'augmentation du rapport massique Ca/P lorsque la quantité de fluor augmente^[6, 7]. L'exemple le plus parlant est apporté par Roche *et Coll.*^[8] qui ont estimé les rapports Ca/P en prenant soin d'éliminer du calcul la quantité de calcium provenant de la formation concomitante de CaF₂. Ils obtiennent les résultats suivants :

	Taux de substitution en fluor (s.u.)			
	0	0.5	1	1.5
Ca/P (XPS)	1.09	1.12	1.18	1.3

Tableau 2. Etude de la composition de surface en calcium et phosphore en fonction du taux de substitution en fluor (Roche *et Coll.*^[8])

Il est donc difficile de trancher, et les écarts à la linéarité observés pour les séries S1 et S2 pourraient être dus à un temps de maturation plus court des matériaux (les matériaux de Roche *et Coll.* étant laissés à maturation pendant 23 h^[8]). Une faible quantité de fluor semble avoir pour effet un appauvrissement du matériau en calcium (ou un enrichissement en

phosphates), mais, au-delà d'une certaine quantité, la présence de fluor semble induire un enrichissement des apatites en calcium (ou un appauvrissement en phosphore). Il est possible que le fluor joue un rôle important dans la croissance des apatites .

Nous nous intéresserons maintenant à l'évolution de la quantité de fluor réellement intégrée dans le bulk et à la surface de nos matériaux. Malheureusement, la méthode d'analyse employée (CIEC) ne nous permet pas de réaliser une estimation précise de la composition de nos matériaux, ne connaissant pas la part de contamination de chaque échantillon. On estimera la teneur massique théorique en se basant sur la composition molaire attendue d'après nos paramètres de synthèse. Les résultats sont présentés dans le graphique suivant :

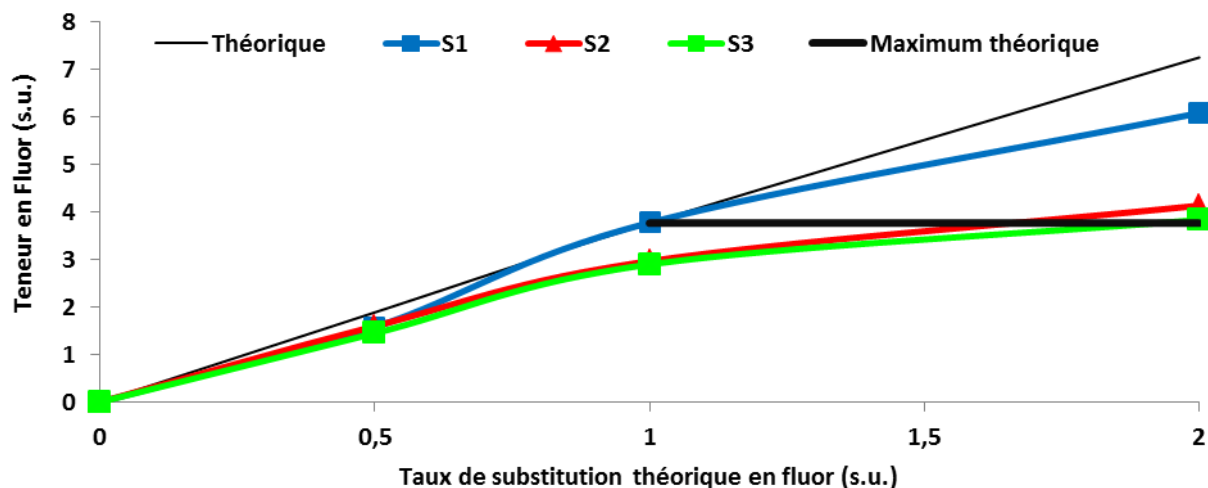


Figure 3. Evolution de la teneur massique en fluor des séries S1 à S3 en fonction du taux théorique de substitution en fluor

On remarque immédiatement deux choses à la lecture de la **Figure 3**:

- La teneur massique en fluor de la série S1 suit de près la teneur théorique, calculée selon les formules $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ et $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_4]^{2-}$. Normalement, la teneur maximale est obtenue pour le composé $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (3,77% pds.). Au-delà, on utilise un excédent de fluor par rapport à la quantité maximale incorporable. Le calcul pour la teneur théorique calculée pour $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_4]^{2-}$ suppose donc que cet excédent est incorporé d'une façon ou d'une autre dans le solide. Donc pour le composé Ca-XAP-F₄ de la série S1 pour lequel la teneur massique en fluor excède le maximum

incorporable, on peut supposer qu'un excès de fluor est bien incorporé, sous la forme d'un composé tel que CaF_2 ;

- On remarque également que les séries S2 et S3, qui ne diffèrent que par le temps de maturation présentent le même profil sur la **Figure 3**, avec une teneur massique en fluor inférieure à la teneur théorique au-delà d'un taux de substitution en fluor de 0,5. Dans ces conditions de synthèses (préparation de 15 grammes d'apatite), tout le fluor n'est pas intégré à la structure apatite lorsque l'on souhaite excéder 50% de substitution. Un excédent de fluor (conditions Ca-XAP-F₄) est donc nécessaire pour obtenir l'apatite totalement substituée en fluor. La quantité excédentaire de fluor serait ainsi éliminée lors des lavages successifs. En observant la forte similarité entre S2 et S3, on en conclue que le temps de maturation n'influe pas sur la quantité finale intégrée à l'apatite.

Dans la suite, nous nous intéressons à la composition de fluor en surface des différentes séries afin de vérifier si l'on retrouve les mêmes écarts à la teneur théorique :

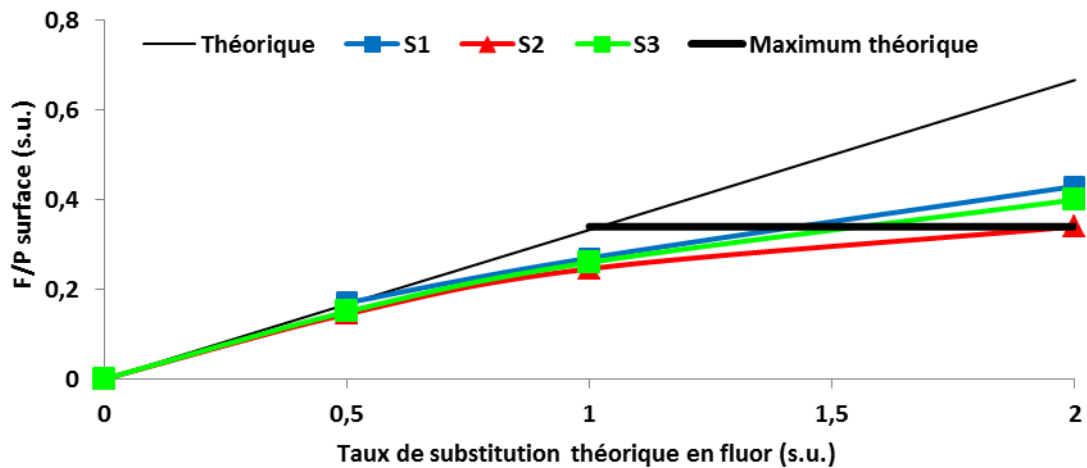


Figure 4. Evolution du rapport F/P de surface pour les séries S1 à S3 en fonction du taux de substitution théorique en fluor

On remarque ici que les trois séries présentent le même profil d'évolution du rapport F/P, avec un écart par rapport à la teneur théorique. On précisera également que le rapport F/Ca évolue de façon similaire (non montré ici).

Si la série S2 semble présenter des valeurs légèrement inférieures, ceci est très certainement de l'ordre de l'incertitude expérimentale. Notamment, la teneur en carbone pour les séries S1 et S3 ainsi que pour la référence apatite Ca-HAP-S de la série S2 oscille entre 4 et 6% tandis qu'elle est de 12% pour les fluorapatites de la série S2 (contamination de surface).

Enfin, on notera que l'écart entre la teneur maximale massique en fluor et la teneur expérimentale pour la fluorapatite Ca-XAP-F₄ de la série S1 (**Figure 3**) est significatif (+60% de plus que la teneur maximale contre 9,8% pour la série S2 et 1,8% pour la série S3), ce qui s'expliquera plus bas par la présence de la phase CaF₂ détectée par DRX. Cet écart est moindre pour le rapport de surface F/P pour cette même fluorapatite (26,5%, contre 0% pour la fluorapatite de la série S2 et 17,6% pour la fluorapatite de la série S3).

iv. Conclusions

L'analyse massique et de surface de nos apatites permet de tirer les conclusions principales suivantes :

- S'il est difficile de contrôler la composition des solides déficients, en conditions stœchiométriques nous avons synthétisé avec succès plusieurs séries de fluorapatites ;
- Le fluor se retrouve aussi bien en surface que dans la masse, étant bien incorporé dans une structure fluorapatite. On constate que les conditions de synthèses (préparation de petite quantité (S1 : 3 grammes) ou grande quantité de solide (S2 et S3, 15 grammes)) vont plus ou moins favoriser l'incorporation du fluor comme substituant dans le matériau final voir même pour la série S1 probablement favoriser la formation d'une nouvelle phase contenant du fluor (nous reviendrons sur ce point dans l'analyse des phases cristallines par diffractions aux rayons X). Afin de substituer la totalité des (OH⁻) par F⁻, il faut utiliser un excédent en fluor lors de la synthèse ;
- La présence de fluor semble favoriser l'augmentation du rapport Ca/P massique et de surface. Cette tendance se vérifie pour les séries préparées en grandes quantités. La raison de cette sur-stœchiométrie peut avoir plusieurs origines comme l'appauvrissement en phosphore en raison d'une substitution des PO₄ par des carbonates de type B ou bien la formation de phase(s) plus riche(s) en calcium. Nous allons par la suite évaluer l'impact de l'introduction du fluor sur les propriétés texturales des apatites.

2. Propriétés texturales

La surface spécifique a été déterminée à partir de résultats d'adsorption/désorption d'azote et calculée par la méthode B.E.T. L'ensemble des apatites analysées a montré un

isotherme d'adsorption/désorption de type IIb (hystérèse de type H3), selon la classification IUPAC. Ce type d'isotherme caractéristique de matériaux non poreux ou macroporeux est compatible avec un matériau dont la faible porosité tient à la présence d'agrégats de bâtonnets ou de grains irréguliers qui représentent les morphologies les plus courantes observées pour les HAP et FAP préparées par précipitation^[7, 8]. Les données obtenues sont présentées dans le tableau suivant. Nous avons concentré notre étude sur les trois séries précédemment présentées, à savoir les séries S1, S2 et S3 :

Séries	N° (réf.)	Désignation	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
S1	36	Ca-XAP-F-OH	81.6
	37	Ca-XAP-F ₂	79.4
	40	Ca-XAP-F ₄	77.1
S2	42	Ca-HAP-S	94.5
	38	Ca-XAP-F-OH	79.4
	39	Ca-XAP-F ₂	64.6
S3	41	Ca-XAP-F ₄	53.7
	-	Ca-HAP-S	86.2
	-	Ca-XAP-F-OH	93.6
	-	Ca-XAP-F ₂	70.8
-	-	Ca-XAP-F ₄	54.17

Tableau 3. Surfaces spécifiques des séries d'apatites S1, S2 et S3

Pour plus de lisibilité, nous reportons dans le graphique suivant l'évolution de la surface spécifique en fonction du taux de substitution théorique en fluor :

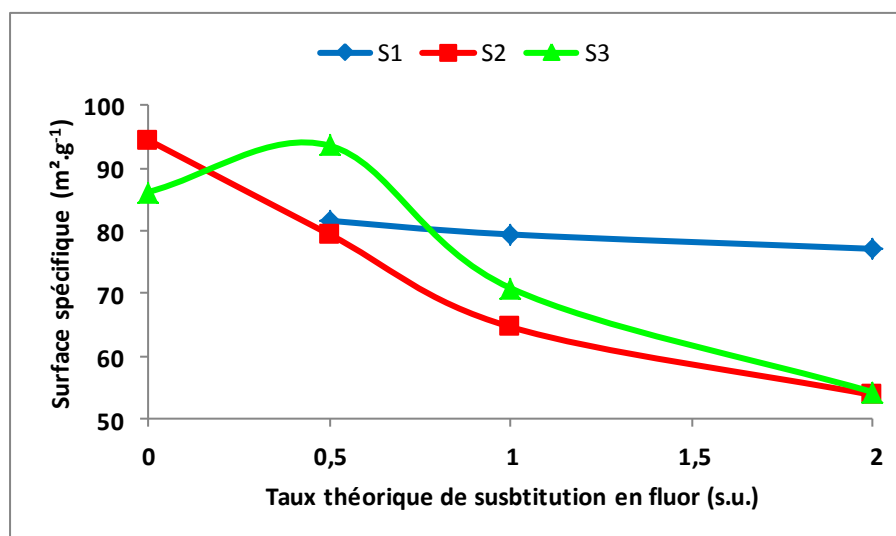


Figure 5. Evolution de la surface spécifique des apatites des séries S1, S2 et S3 en fonction du taux de substitution théorique en fluor

On observe globalement que la surface spécifique tend à diminuer avec l'augmentation du taux de substitution en fluor. Cette diminution est plus prononcée pour les séries S2 et S3 que pour la série S1. Il est intéressant de noter que la surface augmente dans un premier temps pour la série S3, comme ce fut observé par Rodríguez-Lorenzo *et Coll.* pour des temps de maturation de 23 h^[7]. En revanche, la température de calcination utilisée par ces auteurs étant de 900°C (à comparer à 400°C ici) , on ne pourra pas directement comparer les valeurs de surfaces spécifiques. Toutefois, les valeurs de surface sont compatibles avec celles de la littérature, sachant que les paramètres, voire méthodes de préparation diffèrent^[9, 10]. On notera donc la nette chute de surface spécifique pour la série S2, avec une surface de 94,5 m².g⁻¹ pour la référence hydroxyapatite (Ca-HAP-S, réf. n°42) et une surface de 53,7 m².g⁻¹ pour la fluorapatite contenant le plus de fluor (-57%).

Il est intéressant de noter que ces observations vont parfois à l'encontre de celles faites sur l'évolution de la surface spécifique en fonction du rapport Ca/P. En effet, nous avons mis en évidence une tendance à l'obtention d'un rapport Ca/P plus important que celui de la référence HAP pour les séries S2 et S3. Nous avons alors voulu savoir si lorsque l'on prépare des hydroxyapatites, le rapport Ca/P jouait un rôle similaire quant à l'évolution des surfaces spécifiques. L'étude de la littérature donne les résultats suivants :

Série	Désignation	pH	Ca/P (solution)	Ca/P (bulk)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Référence
A	HAP-1	7	1.5	1.3	25	[1]
	HAP-2	10	1.65	1.56	29	
	HAP-3	12	1.9	1.89	49	
B	HAP-1	7	1.5	1.59	27.5	[2]
	HAP-2	9		1.62	35.7	
	HAP-3	10		1.65	40.3	
	HAP-4	10.5		1.67	37.8	
C	Ca-HAP-D	10	0.9	1.56	81	[11]
	HAP		1.67	1.62	79	
	HapE-CO ₃		2	1.9	76	
D	HAP-1	10	1.5	1.58	44	[12]
	HAP-2		1.6	1.61	37	
	HAP-3		1.67	1.62	41	
	HAP-4		1.8	1.66	46	

Tableau 4. Données expérimentales sur les conditions de synthèses d'hydroxyapatites et leurs propriétés

Comme nous l'avons déjà souligné, la composition massique des HAP est extrêmement sensible à de nombreux paramètres de réaction tels que les quantités relatives des réactifs en solution, la température, le temps de maturation, la vitesse d'agitation, le traitement thermique,

et le pH. Nous avons ici volontairement focalisé notre attention sur l'influence du pH qui joue un rôle essentiel sur la valeur finale du rapport Ca/P.

- Séries A et B : Pour ces deux séries, les auteurs ont fait varier le pH (de 7 à 12) afin de contrôler la composition finale des catalyseurs. Dans la série A, ces derniers ont également imposé différents rapports de départ, afin de s'assurer d'une réelle différence de rapport. Ils obtiennent ainsi un rapport Ca/P variant de 1,3 à 1,89. On observe alors une augmentation de la surface spécifique, avec l'augmentation de ce rapport. Dans la série B, les auteurs ont voulu vérifier l'influence seule du pH en fixant pour les quatre HAP un rapport en solution de 1,5. La variation de pH (de 7 à 10,5) permet d'obtenir un rapport final Ca/P allant de 1,59 à 1,67. Là encore une tendance à l'augmentation de la surface spécifique est observée. Pour les deux séries, les auteurs ont montré l'impact du pH sur la valeur finale et l'on peut en déduire que pour obtenir des rapports sous-stœchiométriques, on se placera à pH neutre. En revanche, pour obtenir des rapports sur-stœchiométriques, on devra se placer à pH très basique ≥ 10 . Néanmoins, les auteurs observent une tendance inverse à la nôtre quant à l'évolution de la surface spécifique en fonction du rapport Ca/P.
- Séries C et D : Pour ces deux séries, à l'instar de notre travail, les équipes ont travaillé à pH constant (10). Elles ont en revanche fait varier le rapport Ca/P en solution. On remarque immédiatement qu'à pH 10, la valeur finale des rapports tend à se rapprocher de la valeur stœchiométrique. Lynn *et Coll.* rappellent que ce phénomène s'explique facilement par la spéciation des différents ions phosphates en solution, comme illustré dans la **Figure 6**^[13] :

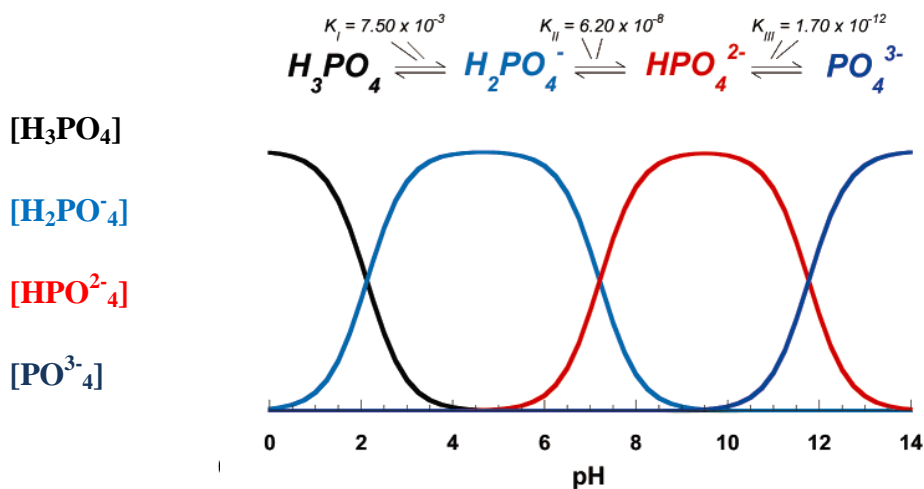
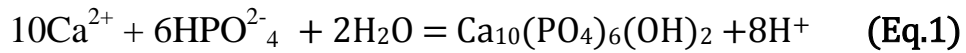


Figure 6. Equilibre des espèces ioniques de phosphate en solution aqueuse en fonction du pH^[13]

A pH 10 (ou 9 dans notre cas), c'est l'espèce majoritaire est HPO_4^{2-} , qui réagit avec les ions en solution pour former l'espèce la plus stable selon l'**Equation 1** :



Imposer un pH de 10 permet de maintenir, pendant la précipitation, des conditions de synthèse favorisant la formation de la forme stœchiométrique de l'hydroxyapatite. Ainsi, pour la série C les auteurs ont voulu par souci de comparaison maintenir un pH constant pour l'ensemble de leurs synthèses mais l'on voit bien que pour l'HAP dite déficiente, le rapport Ca/P de départ de 0,9 devient 1,56. Bien qu'ils obtiennent des rapports Ca/P relativement variés, la surface évolue avec cependant une tendance à la diminution. La surface spécifique la plus élevée de $81 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour un rapport Ca/P de 1,56 passe ainsi à $76 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour un rapport Ca/P de 1,9. De même, pour la série n°4, les valeurs de surface sont relativement proches et il n'y a pas de claire tendance à la diminution ou l'augmentation.

A partir de ces résultats, il est aisé de conclure qu'à pH basique fixé, on devrait obtenir des rapports Ca/P proche de la stœchiométrie d'autant plus que les rapports Ca/P en solution sont tous identiques (à l'erreur expérimentale près) et équivalents à la stœchiométrie. De plus, il semblerait qu'à pH identique (9), on devrait observer des surfaces spécifiques relativement proches. Nos rapports Ca/P étant proches, on ne peut expliquer ces écarts significatifs de surface dans nos séries S2 et S3. Dans nos conditions, il semblerait que le fluor a un impact significatif sur les surfaces spécifiques de nos FAP. On suppose donc que le fluor joue un rôle dans la formation du précipité. En effet, on sait que déjà que les fluorapatites sont moins solubles que les hydroxyapatites, renforçant ainsi la résistance de l'émail des dents à l'acidité et l'eau^[14] et le fluor aurait un impact sur la cinétique de formation des apatites lors de la préparation^[7]. En effet, lors de la précipitation, la composition initiale du milieu réactionnel étant largement excédentaire en phosphore, il est nécessaire de respecter un temps de maturation suffisamment long pour atteindre la stœchiométrie. On s'accorde dans la littérature à expliquer cette différence par la solubilité supérieure de l'HAP à celle de la FAP, qui sera donc plus facilement formée de lors la précipitation. la constante de produit de solubilité de

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ étant 12 fois inférieure à celle de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, la phase fluorapatite est formée bien plus rapidement ^[15]. A partir des constantes de solubilités de ces solides (à 25°C), on peut ainsi aisément déterminer le diagramme de phase de FAP et HAP en fonction du pH et du logarithme décimal de la concentration en ions F^- :

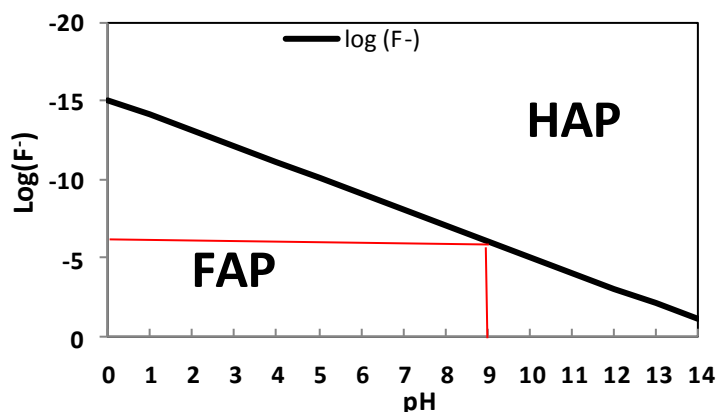


Figure 7. Diagramme de stabilité des phases FAP et HAP^[15]

Nous avons indiqué dans la **Figure 7** par un trait rouge la limite de concentration en ions fluorure ($10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH 9 en dessous de laquelle la phase FAP devient prépondérante. Or, dans nos conditions de réactions pour la série S2 et S3, nous avons travaillé avec des concentrations initiales en ions F^- de minimum $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Même en considérant que nous avons travaillé à 65°C et non 25°C, nous pouvons prévoir la formation préférentielle d'une FAP par rapport à une HAP.

La formation de la phase apatite étant impactée par la présence de fluor, nous avons ensuite voulu vérifier dans quelle mesure la structure cristallographique résultante était affectée.

3. Caractéristiques cristallographiques

Les HAP et FAP ou apatites mixtes cristallisent dans un système très proche du système hexagonal bipyramidal (groupe $\text{P6}_3/\text{m}$)^[16]. On peut donc représenter les hydroxyapatites ou fluorapatites selon une structure hexagonale compacte, alternant des couches de PO_4^{3-} tétraédriques assimilables à des sphères de rayon $\sim 2,6 \text{ \AA}$, de manière alternée ABABABAB

comme représenté dans la figure suivante (chaque sphère bleue ou grise représente un ion PO_4^{3-}) :

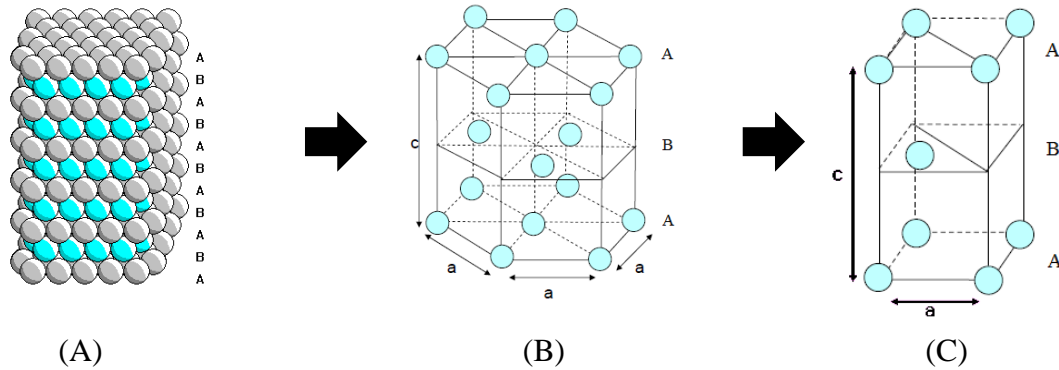


Figure 8. (A) Représentation des empilements de couches alternées ABABAB selon un arrangement hexagonal compact. (B) Représentation selon l'axe c d'une structure hexagonale compacte. (C) Représentation selon l'axe c d'une maille élémentaire d'un système hexagonal compact.

La maille élémentaire hexagonale compacte peut ainsi être représentée ainsi :

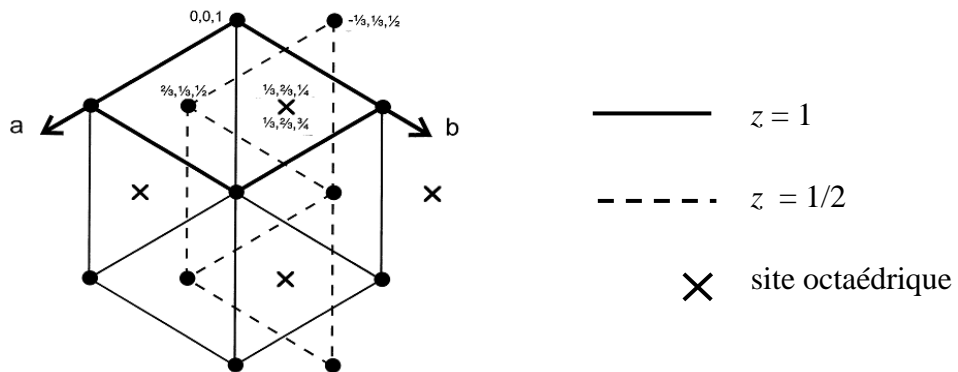


Figure 9. Représentation de la maille élémentaire hexagonale compacte dans le plan (ab) ^[16]

A partir de cette maille élémentaire hexagonale, on peut alors représenter la maille de l'apatite comptant 6 sphères représentant les ions phosphates :

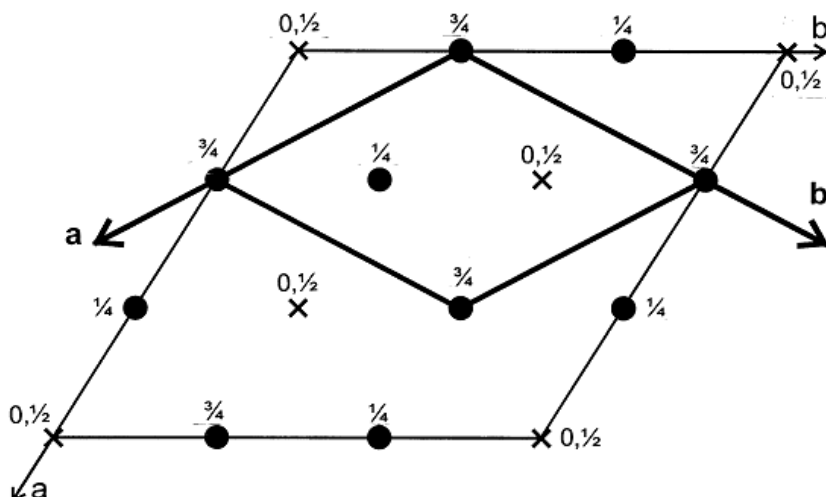


Figure 10. Relation entre la maille hexagonale compacte (ligne épaisse) et la maille de l'apatite (ligne fine). Les coordonnées indiquées sont les coordonnées selon l'axe z des sphères (●) et des sites octaédriques (X)^[16]

On distingue au sein de la maille apatite 6 sites octaédriques de coordonnées $0,0,0$; $0,0,1/2$; $1/3,2/3,0$; $1/3,2/3,1/2$; $2/3,1/3,0$ et $2/3,1/3,1/2$. Les ions calcium de type II (Ca(II)) forment des triangles occupant les sites octaédriques de coordonnées $0,0,0$ et $0,0,1/2$ le long de l'axe z . Les ions calcium de type I (Ca(I)) occupent les sites $1/3,2/3,0$; $1/3,2/3,1/2$; $2/3,1/3,0$ et $2/3,1/3,1/2$.

Selon leurs tailles, les ions comme F^- , Cl^- ou OH^- occupent différentes positions le long de l'axe z passant au centre de triangles formés par les Ca(II), soit au centre du triangle même ($z = 1/4$ ou $z = 3/4$) soit lorsque la taille de l'ion augmente à une position intermédiaire entre $z = 1/4$ et $z = 1/2$ ou $z = 3/4$ et $z = 1$.

Nous avons analysé les 3 séries S1, S2 et S3 par diffraction aux rayons X pour identifier la ou les phases cristallines en présence.

- Série S1 : Les diffractogrammes obtenus nous permettent de valider la formation de la phase apatite. La série de diffractogrammes (ici seul celui de Ca-XAP-F₄ est montré) présente des pics bien définis démontrant la présence d'une seule phase apatite, et non un agglomérat de phases hydroxy- et fluorapatite. En revanche, concernant la fluorapatite Ca-XAP-F₄ de la série contenant une quantité de fluor au-delà de la stœchiométrie (cf. (V, 1, iii)), le diffractogramme a permis de prouver la présence d'un mélange de fluorapatite et de fluorure de calcium (fluorite):

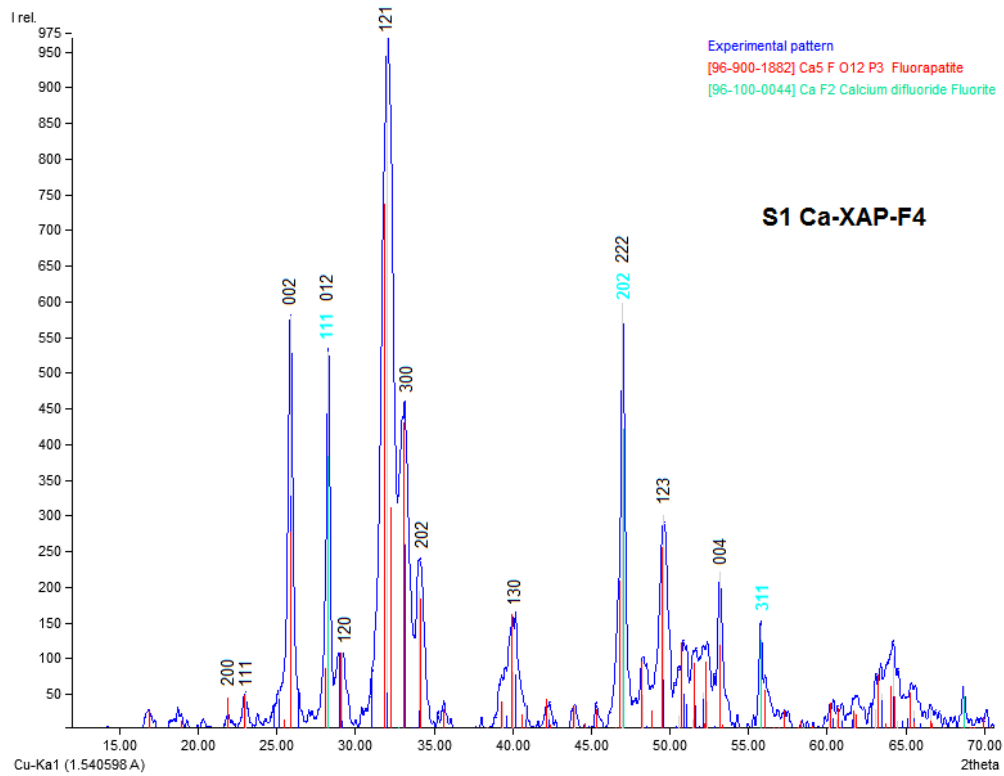


Figure 11. Diffractogramme des rayons X de Ca-XAP-F₄ de la série S1

Dans la figure 11 ci-dessus, les indices (*hkl*) des pics caractéristiques les plus intenses des phases en présence sont indiqués, en noir pour la phase fluorapatite et en turquoise pour la phase fluorure de calcium. La présence de fluorite cristallisée n'a pas été identifiée dans les diffractogrammes des fluorapatites des séries S2 et S3.

- Série S2 : Les diffractogrammes de la référence hydroxyapatite Ca-HAP-S et de la fluorapatite Ca-XAP-F₄ sont présentés dans les figures suivantes, respectivement :

CARACTERISATIONS

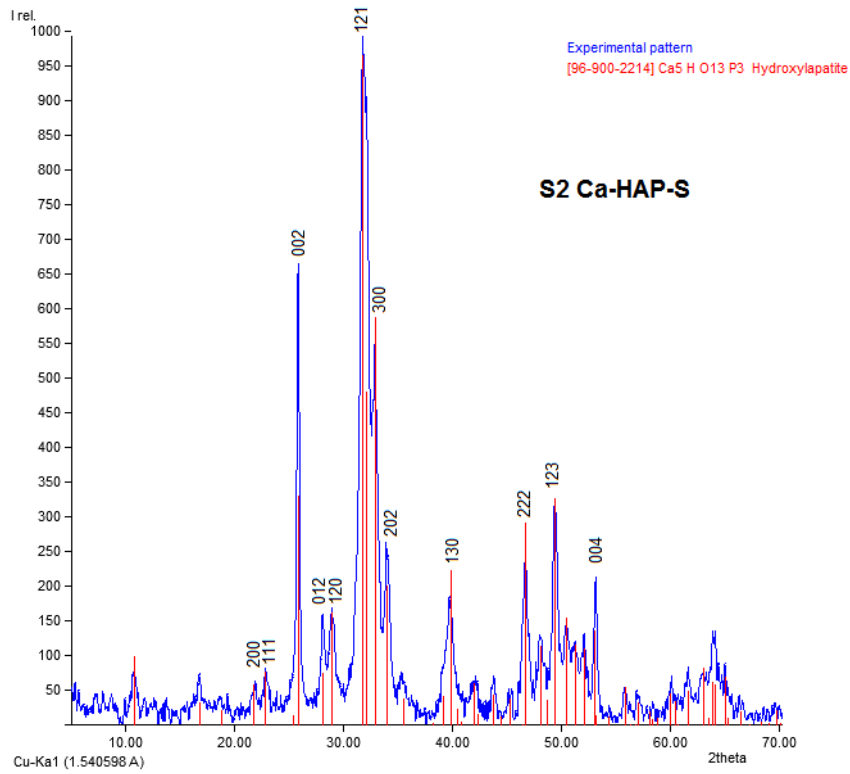


Figure 12. Diffractogramme des rayons X de Ca-HAP-S de la série S2

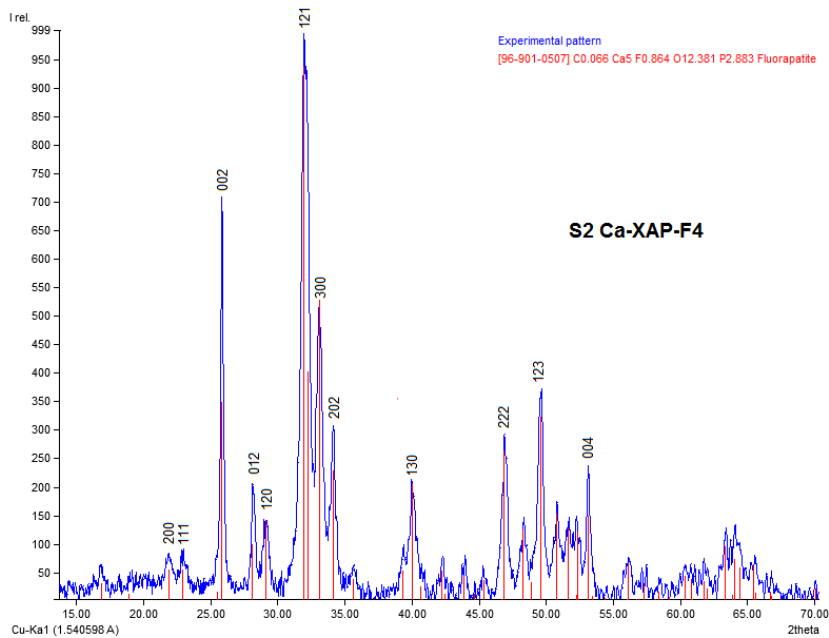


Figure 12. Diffractogramme des rayons X de Ca-XAP-F₄ de la série S2

La fluorapatite cristallise dans le même système cristallin et sous-groupe que l'hydroxyapatite, et les ions F⁻ et OH⁻ sont de tailles proches (1,32 Å et 1,62 Å,

respectivement). Nous avons donc voulu estimer les paramètres de maille ($a=b$, c) des apatites de la série S2, les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Réf. (n°)	Désignation	a (Å)	c (Å)
42	Ca-HAP-S	9.417	6.884
38	Ca-XAP-F-OH	9.396	6.889
39	Ca-XAP-F ₂	9.368	6.889
41	Ca-XAP-F ₄	9.359	6.885

Tableau 5. Paramètres de maille des apatites de la série S2

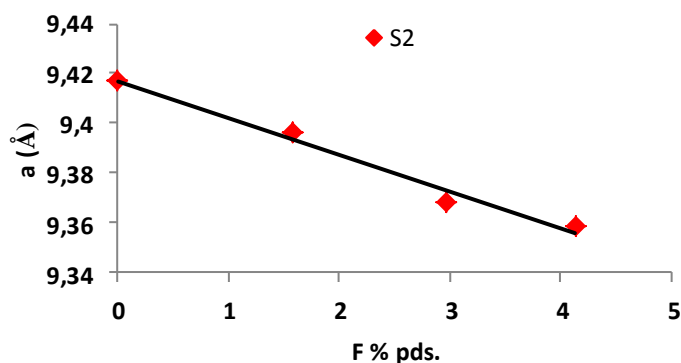


Figure 13. Corrélation entre le paramètre de maille a et la teneur en fluor des apatites de la série S2

Les valeurs de paramètres de maille reportées dans le **Tableau 5** sont cohérentes avec celles de la littérature, notamment celles de Sudarsanan *et Coll.* qui établissent que les paramètres de maille pour une fluorapatite naturelle ou synthétique sont : $a = 9,367$ Å et $c = 6.884$ Å^[17]. Ces paramètres sont très proches de ceux de notre apatite Ca-XAP-F₂ (S2) (bien que nous ayons estimé que la totalité des ions OH⁻ n'a pas été substituée). De plus, la tendance observée dans la **Figure 12** se vérifie également dans le travail d'autres équipes^[6, 7]. En effet, la substitution progressive des ions OH⁻ par des ions F⁻ entraîne une diminution du paramètre de maille a directement corrélée à la quantité de F⁻ en présence. En effet, comme les atomes de phosphates ne sont pas liés aux atomes de Ca(I) organisés le long de l'axe z , il n'existera pas (ou peu) d'influence sur la taille de la maille dans cette direction. En revanche, les F⁻ se situant aux centres des triangles formés par les ions Ca (II) vont interagir plus fortement, de par leur électronégativité, sur ces ions calciums que sur les ions OH⁻, induisant une « compaction » et ainsi une diminution de la taille de la maille.

Nous avons donc pu premièrement apprécier la composition exacte de nos différentes séries de catalyseurs, leurs propriétés structurales ainsi que les phases cristallines en présence, et ce en bon accord avec la littérature. A l'instar de travaux précédents, et ce, bien que les

conditions de synthèses soient variables selon les travaux publiés, nous constatons que l'incorporation progressive de fluor dans notre milieu de synthèse induit la précipitation de solutions solides d'HAP et FAP dont la surface spécifique diminue tout comme le paramètre de maille a , suggérant la précipitation plus rapide de FAP plus compactes.

Il nous faut donc désormais tenter d'établir si la substitution des ions OH^- par les ions F^- modifie les propriétés acidobasiques des FAP préparés.

4. Propriétés acides et basiques des hydroxo- et fluoro- apatites

i. Détermination des propriétés acides des apatites de la série S3

Les profils TPD de NH_3 des apatites de la série S3 sont donnés dans la figure suivante :

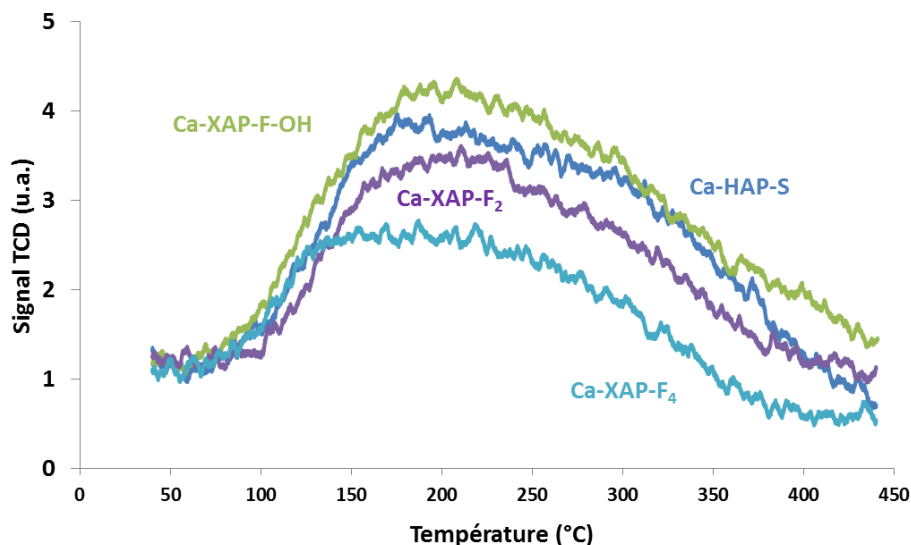


Figure 14. Profils de désorption en température programmée de l'ammoniac des apatites de la série S3

Les profils de désorption de la **Figure 14** illustrent bien la diminution de la quantité de sites acides des apatites avec l'incorporation progressive de fluor. On peut également relier cette diminution avec l'augmentation du rapport Ca/P consécutive à l'introduction de F. En effet, nous avons montré que bien souvent dans la littérature, les propriétés acides et basiques

des HAP sont considérées comme fortement, voire exclusivement dépendantes du rapport Ca/P. Il faut toutefois se montrer prudent car il s'agit d'échantillons de surfaces spécifiques différentes.

Les quantités d'ammoniac désorbé sont reportées dans le tableau suivant :

Désignation	Q(NH ₃) désorbée	
	($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	($\mu\text{mol.m}^{-2}$)
Ca-HAP-S	360	4.18
Ca-XAP-F-OH	394	4.2
Ca-XAP-F ₂	233	3.29
Ca-XAP-F ₄	198	3.65

Tableau 6. Quantité d'ammoniac désorbée lors des expériences en température programmée sur les apatites de la série S3

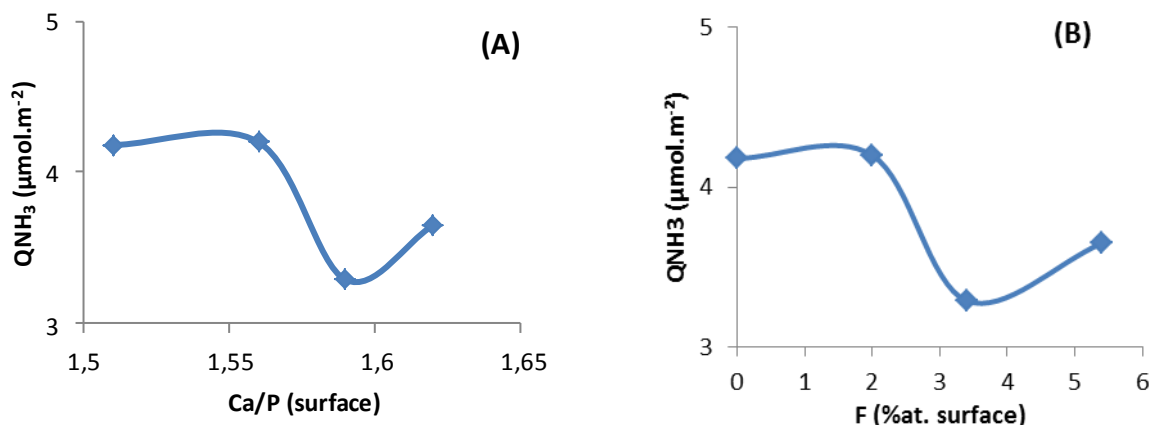


Figure 15. Quantité d'ammoniac désorbée par m² d'apatite de la série S3 (A) en fonction du rapport Ca/P de surface et (B) en fonction de la composition de surface en fluor

Il apparaît assez évident en regardant la **Figure 15** que l'on ne peut distinguer quel élément de composition induit ce changement des propriétés acides des apatites. S'agit-il de l'incorporation progressive du fluor ou de l'augmentation du rapport Ca/P induite ? De plus, l'ammoniac s'adsorbant indistinctement sur des sites acides de Lewis et de Brønsted, on peut se demander quelles sont les populations de sites en présence. Les principaux sites acides supposés des HAP sont les ions calcium comme sites acides de Lewis. Dans notre cas, où les

rappports Ca/P représentent une sur-stœchiométrie, on peut supposer que, pour des raisons d'équilibre des charges, le solide incorpore des carbonates de type B. La formule finale de notre FHAP serait alors $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-y-0.5x}\text{F}_{y-0.5x}$, cette formulation pouvant expliquer l'augmentation du rapport Ca/P avec la substitution de groupes PO_4^{3-} par des ions CO_3^{2-} et la création de lacunes OH^- et/ou F^- (δ^+). Ces lacunes peuvent être considérées comme des sites de Lewis, comme suggéré par Silvester *et Coll.*^[10]. Comme nous avons réalisé nos synthèses sous atmosphère ambiante, il est donc tout à fait possible que des ions carbonates soient intégrés à nos apatites grâce à la dissolution du CO_2 atmosphérique dans notre solution basique chauffée. Ainsi, on peut lister les sites suivants :

Sites acides des apatites identifiés dans la littérature		
Site	Type	Réf.
Ca^{2+}	Lewis	[3,4,10,11,18]
HPO_4^{2-}	Brønsted	[3,4,10,11,18,19]
Lacune OH^-/F^- [δ^+]	Lewis	[18]

Tableau 7. Nature des différents sites acides potentiellement présents sur les apatites

- Ca^{2+} : Bien que certains auteurs identifient le calcium comme un site acide de Lewis potentiel comme Silvester *et Coll.*^[10, 18] qui l'identifient par XPS après adsorption d'une molécule sonde, la 2-phénylethylamine, d'autres équipes peinent à l'identifier par adsorption d'autres molécules comme le CO ^[19, 20]. Très récemment, l'équipe de Hill *et Coll.* a étudié l'adsorption suivie par DRIFTS de molécules sondes de basicité (CO_2), d'acidité (pyridine et CO) et amphotères (acétylène et glycine) sur une hydroxyapatite stœchiométrique. Ils mettent en évidence la présence de très faibles acides de Lewis, et, faisant un parallèle avec des oxydes comme le ZrO_2 et le MgO , attribuent cette faible acidité de Lewis aux espèces Ca^{2+} ^[21]. Par ailleurs, plusieurs auteurs démontrent l'adsorption de l'acide lactique sur les Ca^{2+} des HAP, comme les auteurs étudiant la réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique^[1, 22] ou ceux étudiant l'adsorption sur des hydroxyapatite contenant du zinc^[23] ;
- HPO_4^{2-} : Ces sites acides de Brønsted sont générés lorsque les rapports Ca/P sont $< 1,67$ ($\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}, n\text{H}_2\text{O}$). Si le rapport Ca/P massique est bien supérieur à 1,67, en revanche le rapport de surface est inférieur à 1,67. En présence de fluor, le rapport Ca/P augmentant, on diminuerait la quantité de ces sites, tout comme la quantité de lacunes [δ^+] ;

- Lacunes OH^-/F^- [δ^+] : Ces lacunes sont également générées lors de conditions déficientes en calcium et leur présence serait donc liée à celle des HPO_4^{2-} .

L'utilisation de la TPD- NH_3 est limitée quant à la discrimination Lewis/Brønsted. Aussi, il sera important d'utiliser des méthodes spectroscopiques comme le suivi par infrarouge de l'adsorption de pyridine afin de vérifier la présence, et la persistance des différentes populations de sites avec l'incorporation progressive de fluor.

ii. Détermination des propriétés basiques des apatites de la série S2

L'évaluation de propriétés basiques des apatites de la série S2 (Ca-HAP-S, Ca-XAP-FOH et Ca-XAP-F₄) a été réalisée grâce à une réaction modèle, la conversion du 2-méthyl-but-3-yn-2-ol (MBOH). Nous aurions pu choisir le CO_2 , mais l'utilisation de cette molécule sonde est délicate car le CO_2 réagit avec les OH^- de surface des HAP. On risque donc de modifier la surface au fur et à mesure que le CO_2 s'adsorbe ($\text{CO}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$). Cette réactivité fut notamment mise en évidence par Diallo-Garcia *et Coll.*^[20]

Bien que le MBOH puisse réagir selon un mécanisme acide, cette molécule est plus sensible à la basicité des catalyseurs et formera plus facilement de l'acétone et de l'acétylène sur les sites basiques^[3, 4, 24, 25]. Lors de nos expériences, nous n'avons observé que les produits de la voie basique. Les résultats obtenus sur nos différents catalyseurs sont présentés dans la figure suivante :

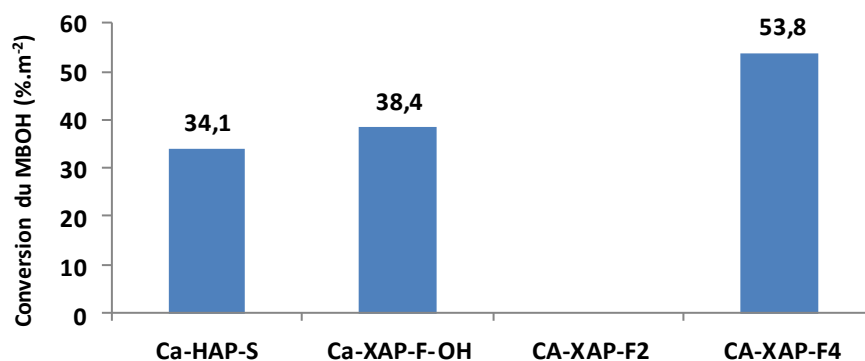


Figure 16. Conversion du MBOH pour 1m² de surface spécifique (S2)

Les résultats présentés dans la figure 16 démontrent une claire tendance à l'augmentation de la conversion du MBOH pour 1m² de surface spécifique avec la quantité de fluor incorporée. Ceci suggère une plus grande densité de sites basiques ou de nouveaux sites acides assistant la réaction (paire-acide-base). Ainsi, de récents calculs DFT sur la conversion du MBOH sur MgO supposent la participation d'hydroxyles vicinaux des sites basiques identifiés (Mg²⁺-O²⁻). Les auteurs soulignent que les terminaisons OH ne participent pas à la réaction mais modifient les propriétés des sites basiques impliqués dans la conversion du MBOH. Ces prédictions se vérifient également expérimentalement^[26]. Il peut donc y avoir une modification des propriétés basiques liée à la présence immédiate de sites acides tels que les OH générés à la surface lors de l'adsorption de l'eau. De même, les auteurs déterminent par calcul DFT que l'adsorption d'une seconde molécule de MBOH dans le voisinage immédiat d'une molécule adsorbée à la surface favorisera la conversion de cette dernière.

Nous avons vu que certains auteurs comme Umbarkar *et Coll.* identifient les PO₄³⁻ comme sites basiques impliqués dans le mécanisme de déshydratation de l'acide lactique^[1] bien que les OH soient aussi identifiés comme sites basiques^[3,4]. Hill *et Coll.* étudient l'adsorption de glycine suivie par DRIFT sur une HAP et proposent ainsi deux modes possibles d'interaction entre l'adsorbat et la surface, selon le schéma adapté suivant^[21] :

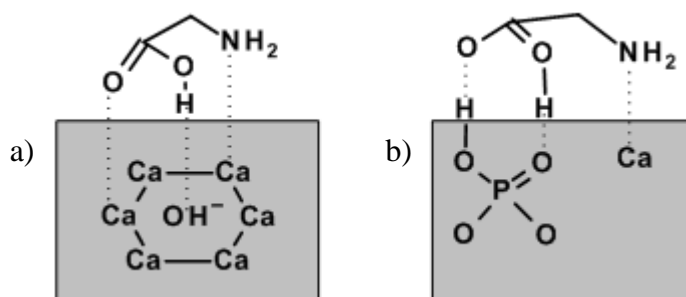


Figure 17. Schémas possibles d'adsorption de la glycine sur la surface d'une hydroxyapatite :

- a) coordination avec deux ions Ca²⁺ et un ion OH⁻. b) Formation d'un dimère avec un phosphate de surface et la coordination de l'amine avec un ion Ca²⁺^[21]

Bien que ces deux premières séries d'analyses confirment des tendances globales quant à l'évolution des propriétés acides et basiques des apatites de nos séries, elles ne permettent pas de déterminer quels types de sites sont présents, quelle est leur accessibilité et quelle évolution suit chaque population de sites. Nous avons pu montrer que la substitution des ions

OH⁻ par les ions F⁻ induit une augmentation du rapport Ca/P. Or, c'est ce paramètre massique qui est souvent invoqué comme déterminant pour les propriétés acides et basiques des HAP et particulièrement lors de la réaction de déshydratation de l'acide lactique^[1, 9, 27]. Cependant, les HAP sont des matériaux complexes et, à l'instar des hydroxyles assistant la conversion du MBOH, et il est fort probable que d'autres facteurs entrent en compte, comme la nature des faces exposées, le taux de carbonates présents en surface, ou toute perturbation du réseau cristallin comme celle observée lors de l'introduction de fluor.

Afin de mieux appréhender la composition de surface de nos apatites, nous avons donc utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

iii. Etude FTIR des apatites de la série S2

a. Spectres enregistrés sur des pastilles autosupportées

Les pastilles autosupportées préparées possèdent les masses suivantes :

Echantillon	Ca-HAP-S	Ca-XAP-F-OH	Ca-XAP-F ₂	Ca-XAP-F ₄
Masse de la pastille (mg)	24	23.4	14.7	23.5

Tableau 8. Masse des pastilles autosupportées des apatites de la série S2

Nous présentons dans la figure suivante le spectre de référence de l'apatite Ca-HAP-S (S2) après traitement thermique à 400 °C de la pastille et évacuation de la cellule :

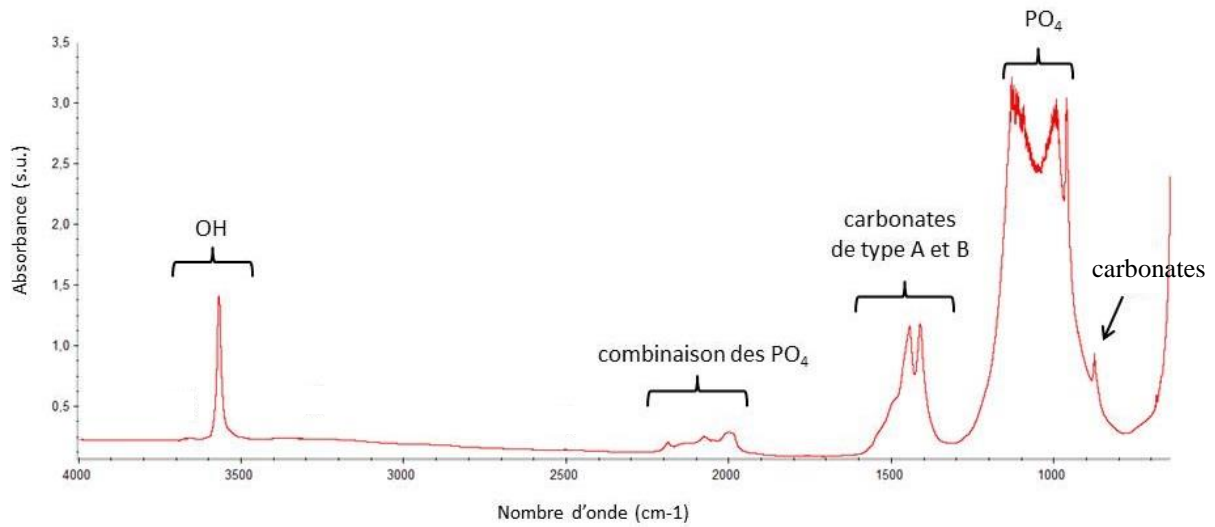


Figure 18. Spectre IR en transmission de la référence Ca-HAP-S après traitement thermique

Nous avons indiqué dans la Figure 18 les principales zones du spectre, largement identifiées et attribuées dans la littérature. La zone des bandes d'élongation des PO₄ centrée à 1000 cm⁻¹ est saturée et ne sera en conséquence pas traitée. Toutes les pastilles autosupportées ont été traitées thermiquement avant acquisition des données afin d'éliminer l'eau superficielle.

- Zone des OH : 3700 – 3450 cm⁻¹

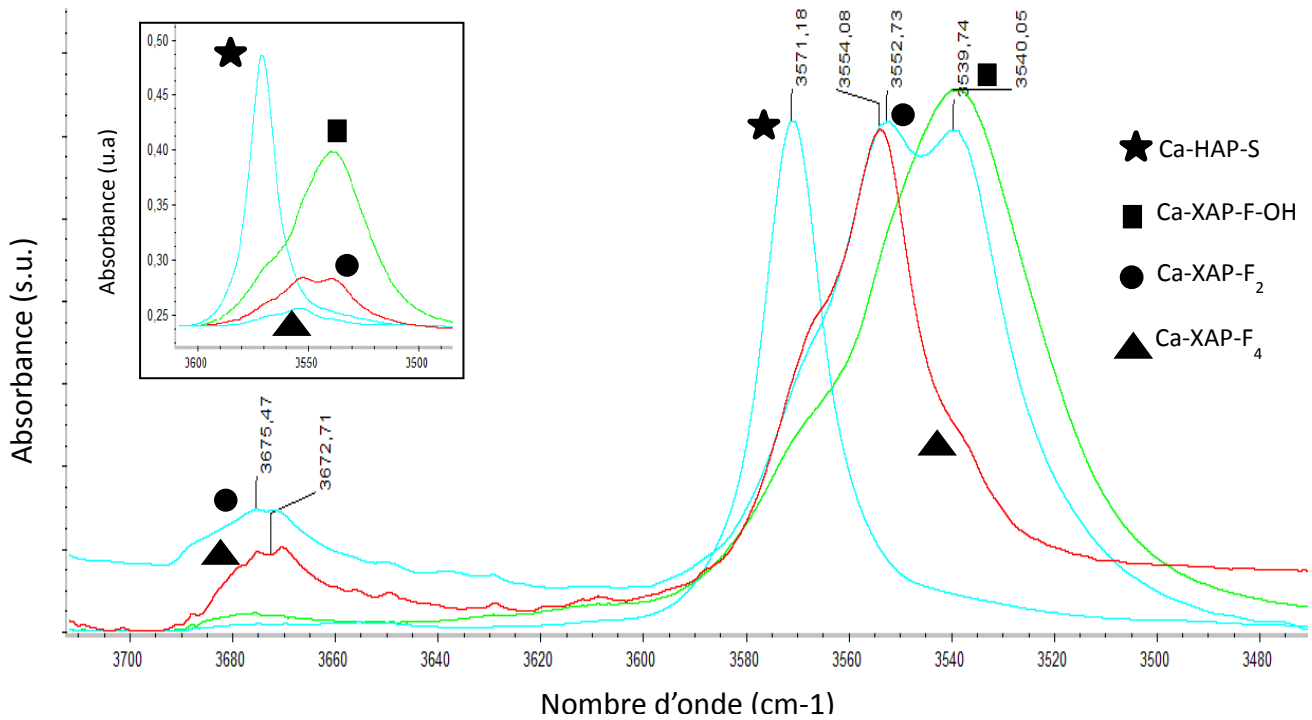


Figure 19. Spectre IR en transmission des apatites de la série S2 dans la zone des OH

L'ensemble des apatites présente une ou plusieurs bandes larges répertoriées dans le tableau suivant:

Principales bandes (cm ⁻¹)				Comparaison litt. [7, 19]	Attribution
Ca-HAP-S	Ca-XAP-F-OH	Ca-XAP-F ₂	Ca-XAP-F ₄		
3571	3569		3569	3572	OH
-	-	3552	3554	3556 / 3558	OH---F---OH
-	3540	3539	3539	3534	OH---F

Tableau 9. Identification et attribution des principales bandes de la **Figure 19**

Les résultats présentés dans la **Figure 19** et le **Tableau 9** confirment nos hypothèses de départ : les ions F⁻ se substituent progressivement aux OH⁻ de colonne.

- La référence apatite Ca-HAP-S ne présente qu'une bande assez fine (comme on peut le voir dans la **Figure 18**) à 3571 cm⁻¹. Cette bande est attribuable à l'étirement O---H

- (ν OH). Les OH⁻ sont répartis le long de l'axe c de la maille de l'hydroxyapatite, sans interaction entre eux ;
- Avec l'introduction de fluor à hauteur de 50% (Ca-XAP-F-OH), les ions OH⁻ entrent en interaction avec F⁻ : [OH⁻---OH⁻---F⁻] (bande à 3540 cm⁻¹) et/ou avec d'autres OH⁻ : [OH⁻---OH⁻---OH⁻] (3569 cm⁻¹) ;
 - Avec un taux de substitution situé autour de 80% (CA-XAP-F₂), on peut alors voir apparaître deux environnements pour les ions OH⁻ : [F⁻---OH⁻---F⁻] (3552 cm⁻¹) et [OH⁻---OH⁻---F⁻] (3539 cm⁻¹) ;
 - Avec un taux de 100%, il subsiste très peu d'ions OH⁻, ayant principalement comme environnement des F⁻ : [F⁻---OH⁻---F⁻] (3554 cm⁻¹).

Afin de bien se rendre compte de la substitution progressive de ces OH⁻, on observera l'élargissement et la diminution de l'intensité des bandes attribuées aux OH⁻ dans l'encart présenté dans la **Figure 19**. On serait tenté de vouloir attribuer ces bandes aux éventuels (P---OH) des HPO₄⁻ potentiellement présents, mais les récents travaux en deutération sélective cœur/surface de Diallo *et Coll.* montrent clairement que cette série de bandes ne concerne que les OH⁻ de colonne^[19]. En revanche, les mêmes auteurs identifient également une série de bandes de très faibles intensités située dans la zone 3740-3630 cm⁻¹ potentiellement attribuable à des POH des espèces HPO₄⁻. C'est également l'hypothèse faite par Ishikawa *et Coll.*^[28] qui identifient 4 bandes à 3715, 3680, 3671 et 3656 cm⁻¹. Ces auteurs attribuent ces trois dernières bandes aux vibrations de HPO₄⁻, après constatation de la persistance de ces bandes en présence de fluor. La zone en question est présentée dans la figure suivante (**Figure 20**). Nous avons identifié principalement deux bandes à 3678 et 3656 cm⁻¹. Cette dernière bande disparaît dès l'introduction de fluor tandis que la bande à 3678 cm⁻¹ disparaît progressivement avec l'incorporation de fluor. On attribue donc la bande à 3656 cm⁻¹ aux POH (HPO₄⁻) massiques, tandis que la contribution qui persiste à 3678 cm⁻¹ doit être liée aux POH (HPO₄⁻) de surface, générés par la compensation de charge due à la déficience en calcium. Avec l'augmentation du rapport Ca/P (massique et de surface) dans nos fluorapatites, les contributions POH sont indirectement impactées par l'incorporation de fluor.

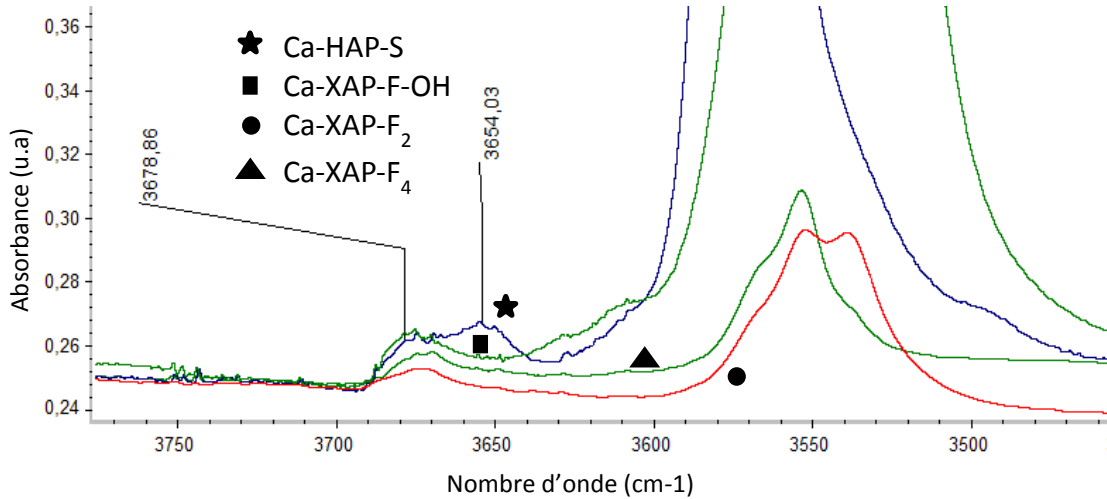


Figure 20. Spectre IR en transmission des apatites de la série S2 dans la zone des OH (zoom 3700 – 3600 cm^{-1})

- Zone des bandes de combinaison des PO_4 : 2200 - 1900 cm^{-1}

Cette zone du spectre concerne les bandes de combinaison et des harmoniques des groupes PO_4 .^[19, 29, 30] Cette zone est relativement peu exploitée dans la littérature car de faible intensité et complexe à exploiter. De plus, ces bandes sont parfois utilisées pour calibrer les différents spectres entre eux, afin de s'affranchir des variations de masse et de surface des différentes pastilles autosupportées. Pourtant, nos spectres présentent de nettes modifications : un déplacement de l'ensemble des bandes pour Ca-XAP-F₄ par rapport à la référence Ca-HAP-S, et, dans l'ensemble, une augmentation de l'intensité des bandes avec l'augmentation de la quantité de fluor, ce qui est particulièrement marqué pour Ca-XAP-F₄.

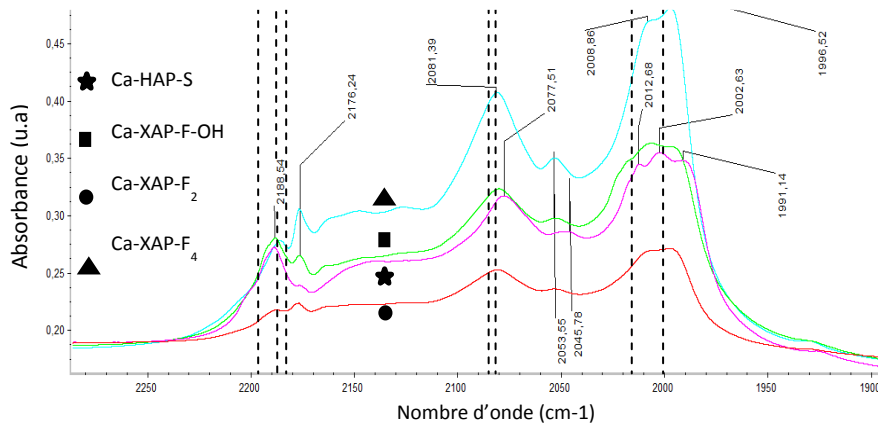


Figure 21. Spectre IR en transmission des apatites de la série S2 dans la zone des bandes de combinaison et des harmoniques des PO_4

Principales bandes (cm ⁻¹)				Attribution potentielle
Ca-HAP-S	Ca-XAP-F-OH	Ca-XAP-F2	Ca-XAP-F4	
2188	2188	2188	2186	combinaison/harmonique
	2176			
2077	2081	2081	2081	harmonique
2045	2053	2053	2053	combinaison/harmonique
2012	2018	-	-	
2002	2007	2009	2008	
1991	1996	1996	1996	harmonique

Tableau 10. Identification et attribution des principales bandes de la **Figure 21**^[29, 30]

S'il faut rester prudent dans l'interprétation de ces spectres car ils sont constitués de bandes de combinaison et d'harmoniques qui ne sont pas aussi évidentes à interpréter que les bandes d'élongation, on notera la perte de définition des bandes situées à 2012, 2002 et 1991 cm⁻¹. Avec l'incorporation progressive du fluor, il ne reste que deux bandes dont l'intensité augmente. On peut supposer une perte de symétrie dans l'environnement des PO₄, avec le remplacement des OH⁻ par les F⁻ et une interaction croissante Ca---O---P. Les F⁻ n'interagissent pas directement avec les PO₄ comme avec les OH⁻ mais le fluor, se trouvant au centre du triangle formé par les Ca (II), va de par sa forte électronégativité diminuer la distance entre le cation Ca²⁺ et l'anion F⁻ (par rapport à l'ion OH⁻). Cette perturbation pourrait alors engendrer une légère perturbation des phosphates, liés aux Ca (II).

Les récentes analyses Raman de l'environnement chimique des atomes de P et Ca (II) au sein des FHAP menées par l'équipe de Chen *et Coll.* confirment nos hypothèses^[31]. Cette équipe a pu montrer que l'incorporation progressive de F⁻ impactait fortement les OH⁻ et les Ca (II), et de moindre mesure les P et Ca (I).

- Zone des carbonates (ν₃ CO₃) : 1650 – 1300 cm⁻¹

La zone du spectre comprise entre 1650 et 1300 cm⁻¹ a été largement identifiée dans la littérature comme celle des bandes de vibration des carbonates incorporés dans la structure apatite, que ce soit en substitution d'un ion OH⁻ (type A) ou d'un ion PO₄³⁻ (type B)^[11, 29, 30, 32-34]. La zone en question est présentée dans la figure suivante :

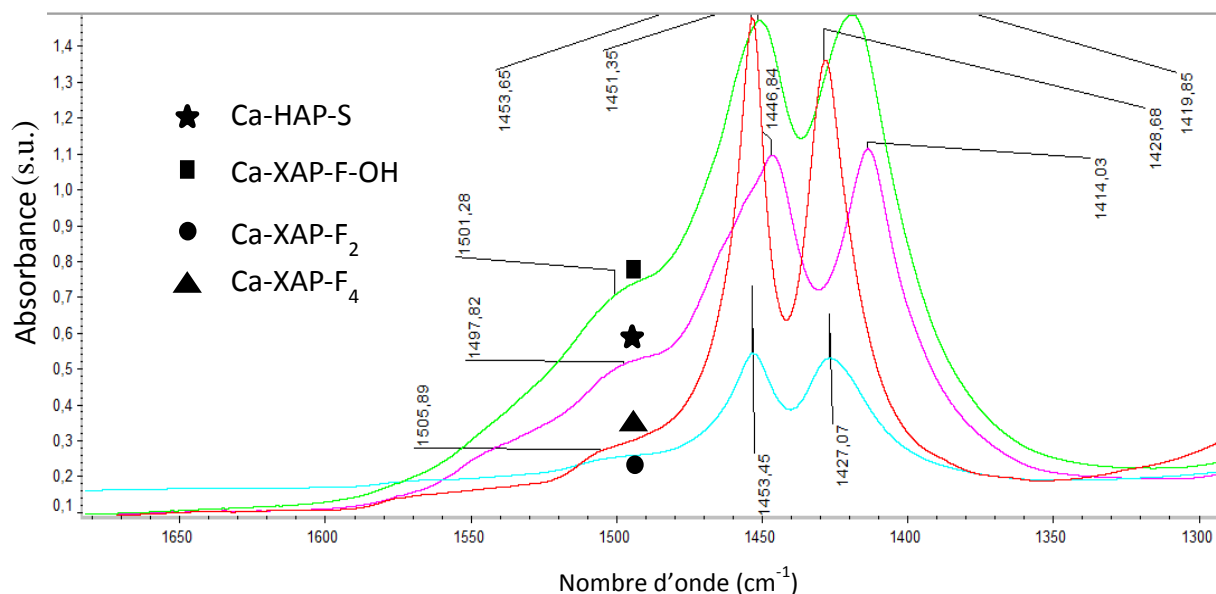


Figure 22. Spectre IR en transmission des apatites de la série S2 dans la zone d'élongation des carbonates

En nous basant sur le travail bibliographique effectué par Diallo-Garcia^[3], nous avons relevé et comparé nos valeurs avec celles de la littérature dans le tableau suivant :

Bande/épaulement observés (cm ⁻¹)				Comparaison littérature	Attribution	Réf.
HAP	FOH	F ₂	F ₄			
1547	1540	-	-	1548 1550	B AB	[34] [16]
1498	1501	1505	1508	1500	A ou B A	[32] [34]
					A	[29]
1456		-		1457	B	[29]
1447	1451	1453	1454	1450	A A B	[16] [35] [33]
				1447	A	[29]
1414		-		1414 1412 1410	A B B	[29] [16] [33]
-	1420	1427	1428	1427, 1428	B	[36]

Tableau 11-1. Identification et attribution des principales bandes de la **Figure 22**

A la vue des données du **Tableau 11-1**, il paraît difficile de déterminer quels types de carbonates sont en présence tant les différentes références de la littérature peuvent être en contradiction. Toutefois, nous pouvons tenir le raisonnement suivant :

- En s'appuyant sur les résultats de Cheng *et Coll.* qui préparent et analysent des HAP dans des conditions très proches des nôtres et qui identifient des bandes identiques pour une HAP préparée à pH 9,42, mettant en évidence la très forte majorité de carbonates de type A et la quasi absence de carbonates de type B, en suivant l'évolution des bandes en présence de CO₂^[29] ;
- En admettant que l'équilibre des charges au sein des apatites excédentaires en calcium est en partie dû à une substitution des PO₄⁻ par des CO₃²⁻, formant Ca_{10-x}(PO₄)_{5-x}(CO₃)_x(OH)/(F)_{2-x} ;
- Sachant que le fluor est l'anion le plus petit et le plus électronégatif et qu'il vient en substitution dans les canaux formés par les Ca (II).

Nous en déduisons que :

- Notre apatite de référence Ca-HAP-S contient des carbonates de type A, caractérisés par des bandes à 1414 et 1447 cm⁻¹^[29]. Il y a donc présence de carbonates dans les canaux d'OH⁻ ;
- En présence de fluor, les fluorapatites Ca-XAP-F₂ et Ca-XAP-F₄ présentent des bandes à 1427, 1428 et 1453 cm⁻¹, caractéristiques des carbonates de type B au sein de fluorapatites ;
- L'ensemble des apatites de notre série est de type AB, Ca-HAP-S étant majoritairement A et les fluoro-hydroxyapatites majoritairement B.

Nous résumons donc les attributions dans le tableau suivant :

Désignation S2	Bande (Ba) / Epaulement (Ep) (cm ⁻¹)		Type de carbonate (A/B)
Ca-HAP-S	Ba	1414	A
	Ba	1446	A
	Ep	14561-465	AB
	Ep	1501	A
	Ep	1547	B
Ca-XAP-F-OH	Ba	1420	AB
	Ba	1451	AB
	Ep	1501	B
	Ep	1540	B
Ca-XAP-F ₂	Ba	1427	AB
	Ba	1453	AB
	Ep	1505	B
Ca-XAP-F ₄	Ba	1428	AB
	Ba	1454	B
	Ep	1508	B

Tableau 11-2. Identification et attribution des principales bandes de la **Figure 22**

On peut également approfondir et valider cette analyse avec l'attribution des bandes situées dans la zone 890 – 850 cm^{-1} ci-après.

- **Zone des carbonates ($\nu_2 \text{CO}_3$) : 890 – 850 cm^{-1}**

On retrouve dans cette zone du spectre une ou plusieurs bandes dont l'attribution est également controversée dans la littérature : P-OH des HPO_4^- massique^[6] ou $\nu_2 \text{CO}_3^{2-}$. Cependant, de récents travaux montrent que l'attribution de cette bande ne peut être attribuée aux HPO_4^- massiques (résultats d'expériences de deutération sélective)^[19]. Cependant, des analyses permettent parfois d'observer deux bandes ainsi qu'un épaulement, et l'on peut en réalité déterminer l'évolution des populations A et B de carbonates grâce à ces bandes. En se basant sur les récents travaux réalisés sur la composition et la structure des fluorapatites des os de seiche de Tkalčec *et Coll.*^[37] et les travaux d'Antonakos *et Coll.*^[35], on pourra interpréter les spectres de la zone suivante :

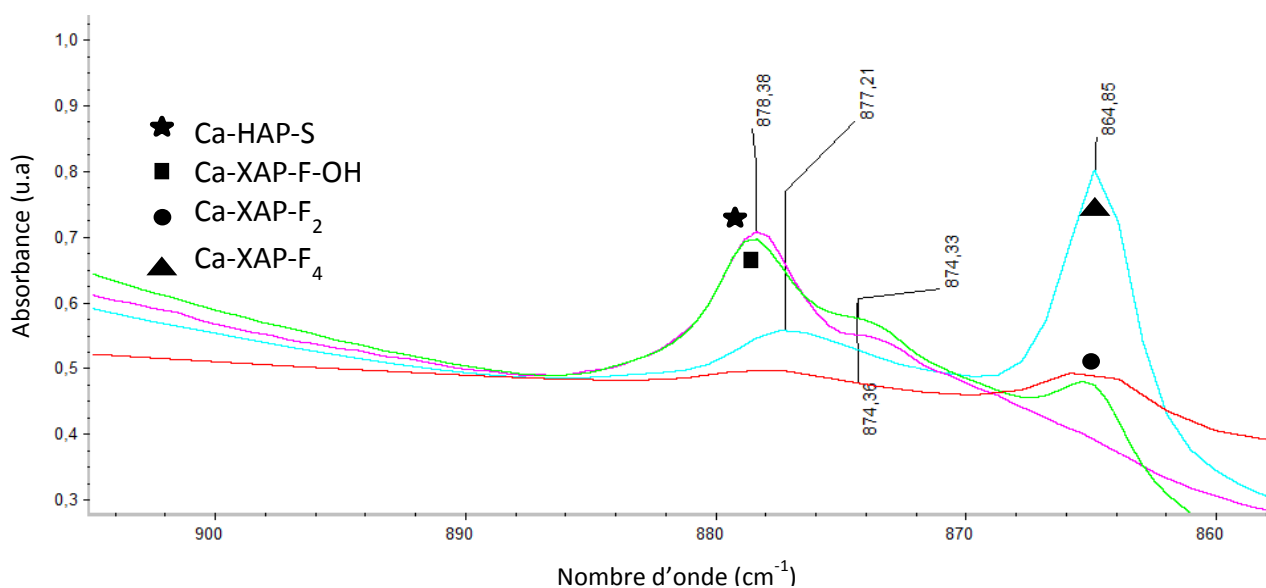


Figure 23. Spectre IR en transmission des apatites de la série S2 dans la zone de déformation des carbonates

Principales bandes (Ba) et épaulements (Ep) (cm^{-1})								Attribution ^[37]
Ca-HAP-S		Ca-XAP-F-OH		Ca-XAP-F ₂		Ca-XAP-F ₄		
Ba	878	Ba	878	Ba	877	Ba	877	A
Ep	874	Ep	874	-	-	-	-	874 (AB) / 877 (BA)
-	-	Ba	864	Ba	864	Ba	864	B

Tableau 12. Identification et attribution des principales bandes de la **Figure 23**

Ces bandes représentent bien la transition progressive des carbonates de type A vers des sites B : L'intensité de la bande à 878 cm^{-1} intense pour Ca-HAP-S attribuée aux carbonates de type A diminue au profit de celle de la bande à 874 cm^{-1} pour Ca-XAP-F-OH, représentant le mélange AB des carbonates. Pour cet échantillon, une bande apparaît à 864 cm^{-1} et gagne en intensité avec l'incorporation de fluor pour devenir la plus intense pour Ca-XAP-F₄. Deux interprétations sont possibles :

- Hypothèse 1 : La bande à 877 cm^{-1} est attribuable au type B, pour Ca-XAP-F₄ et Ca-XAP-F₂. Les bandes à 878 et 877 cm^{-1} sont très proches car les populations A et B coexistent dans les solides tant qu'il y a des OH⁻. Enfin, la bande à 864 cm^{-1} est attribuable à la déformation des carbonates dit non-apatitiques selon Tkalčec *et Coll.*^[37]. Ce terme regrouperait différentes espèces ioniques présentes à la surface mais non intégrées à la structure apatite. Ainsi, il pourrait s'agir de CaO partiellement hydroxylé ou de carbonate de calcium, ce qui expliquerait à la fois l'excédent de calcium et donc une faible substitution des PO₄ par des carbonates, justifiant l'existence d'une faible bande à 877 cm^{-1} . Dans le cas où elles sont présentes en faibles quantités, il n'est pas possible de s'assurer de la présence de ces phases par diffraction de rayons X. La validité de cette hypothèse dans notre cas souffre en revanche du fait que les auteurs ont réalisés des traitements thermiques assez sévères (de 600 à 1300°C), ce qui nous éloigne de nos conditions ;
- Hypothèse 2 : Cette théorie est plus simple. On attribue la bande à 878 cm^{-1} aux carbonates de type A, les bandes intermédiaires 877 et 874 cm^{-1} étant due à la perturbation des carbonates par la présence de fluor de plus en plus importante. La bande à 864 cm^{-1} serait due à la présence d'un environnement différent pour les carbonates de type B. C'est ainsi que Fleet interprète ses résultats en étudiant des échantillons synthétiques et naturels tels que la francolite (fluorapatite présente dans les dépôts de phosphorites), il définit alors deux carbonates de type (A1 (878 cm^{-1}) et A2 (862 cm^{-1})) et deux types de carbonates B (B1 ($873\text{-}874\text{ cm}^{-1}$) et B2 (864 cm^{-1})). Cependant, l'utilisation de traitements thermiques drastiques (de 1000 à 1400°C) et la présence de sodium dans les échantillons rendent les comparaisons risquées. En effet, Fleet fait apparaître deux bandes distinctes à 876 cm^{-1} (B1) et à 864 cm^{-1} (B2) après usage de la technique de recuit^[38]. En dehors de considérations techniques, l'attribution des bandes n'est pas illogique et illustre bien le changement de site des carbonates en

fonction de la quantité de fluor en solution lors de la synthèse, avec une préférence notable pour le site B, expliquant les défauts de phosphore pour les XAP et la prévalence du fluor sur les carbonates pour le site A.

Ces deux hypothèses sont tout à fait plausibles, mais, avec uniquement les résultats présentés ci-dessus, rien ne nous permet réellement de trancher entre les deux. Nous proposons alors d'utiliser une sonde capable d'évaluer à la fois la basicité et l'acidité de notre catalyseur, et si possible de mettre en évidence la ou les paires acides-bases en présence. Pour cela nous avons choisi une sonde protique, le méthylacétylène ou propyne.

b. Adsorption de propyne sur les apatites suivie par FTIR

Même s'il existe peu de littérature concernant l'adsorption de propyne suivie par infrarouge, on peut néanmoins se référer aux quelques travaux traitant de l'adsorption de propyne ^[39-45] ou d'acétylène ^[21, 40] sur MgO, La₂O₃, ZrO₂, CaHAP, CaO, MOF(X) [Metal-Organic Framework contenant des halogènes].

Le propyne possède une triple liaison C≡C capable d'interagir avec un site acide (de Lewis ou de Brønsted) A^{LB+} et un proton acétylénique ≡C-H pouvant interagir avec un site basique B^{LB-}. Ce qui permet plusieurs modes d'adsorption, et notamment un mode dissociatif. On peut ainsi schématiser les différents modes de la manière suivante :

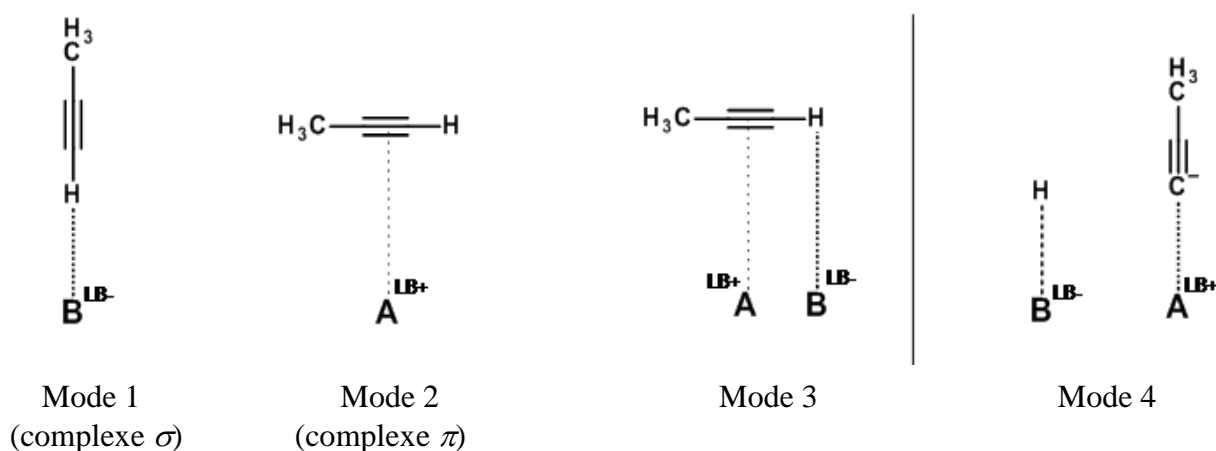


Figure 24. Modes d'adsorption non-dissociatifs (1 à 3) et dissociatif (4) du propyne ^[39,43,44]

Le protocole d'étude est expliqué en détails dans le Chapitre III, sous-section 3,viii.

Dans un premier temps, nous avons enregistré le spectre seul du propyne en phase gaz :

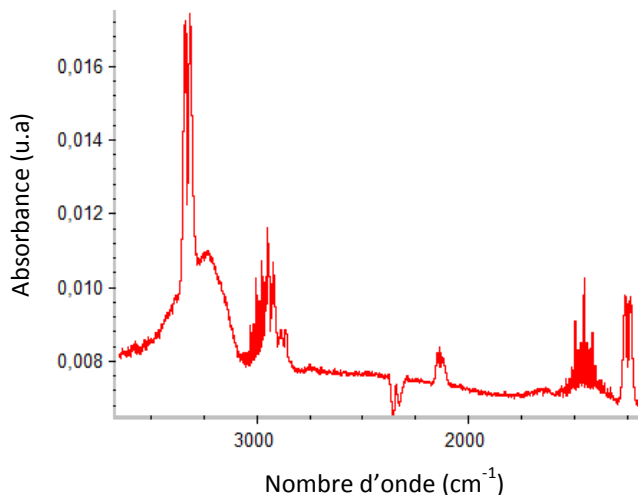


Figure 25. Spectre infrarouge en transmission du propyne à température ambiante

Les bandes d'intérêt sont les bandes d'élongation des fonctions $C\equiv C$ et $\equiv C-H$ que l'on identifie dans le tableau suivant :

Bande ou zone du spectre (cm^{-1})	Attribution		Références
3334	3334	$\nu_{(\equiv C-H)}$	[39, 43]
2141	2134 / 2141	$\nu_{(C\equiv C)}$	[39] / [43]
2349	Vibration asymétrique du CO_2 ?		-
3500-3071	Présence d'eau ?		-

Tableau 13. Attribution des bandes du spectre infrarouge du propyne à température ambiante

Nous présentons ensuite dans la **Figure 26** l'ensemble des spectres obtenus après un ajout dosé de $6.5 \mu mol$ de propyne sur les 4 apatites de la série S2 ainsi que les spectres après évacuation sous vide pendant 10 min. Chaque spectre présenté résulte de la soustraction entre le spectre mesuré et le spectre de référence de la pastille enregistré avant les ajouts de propyne.

Nous discuterons en détail les zones du spectre concernant les bandes de vibration du propyne ainsi que les bandes observées non attendues.

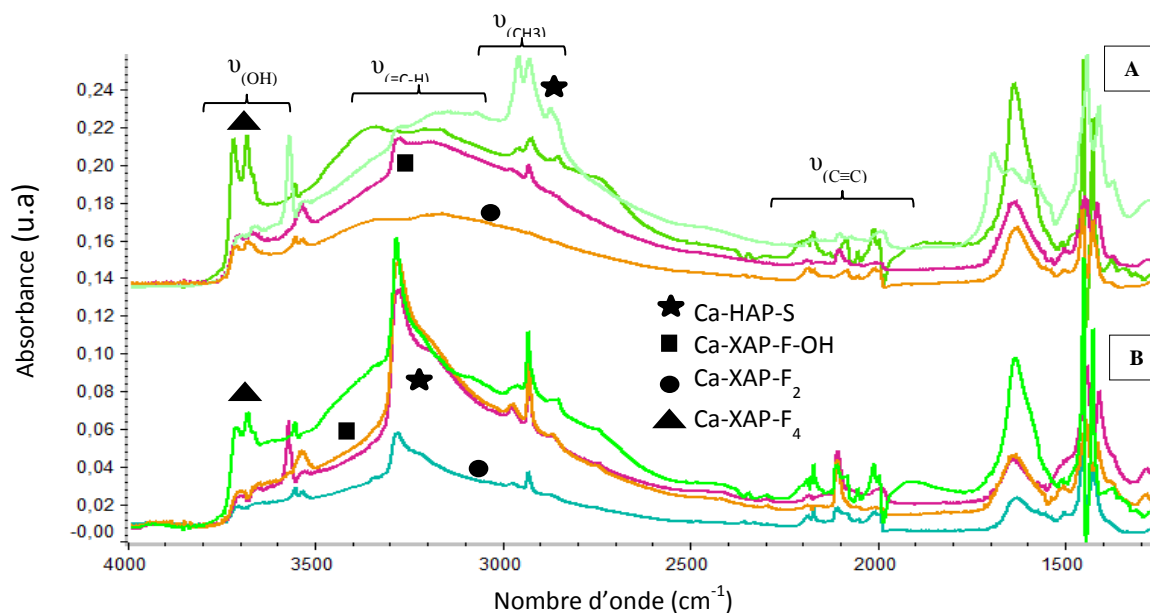


Figure 26. Zone 1300-4000 cm^{-1} des spectres infrarouges des apatites de la série S2 obtenus après les ajouts dosés de propyne (B) et après évacuation (A)

Nous observons la présence de bandes assez intenses dans la région des $\nu_{(=C-H)}$ et des bandes de faible intensité dans la région des $\nu_{(C\equiv C)}$. Ces bandes disparaissent presque intégralement après évacuation. En revanche, on notera également l'apparition de bandes larges centrées autour de 1640 cm^{-1} et de bandes dans la région des OH autour de 3700 cm^{-1} qui sont exaltées après évacuation. Ces bandes pourraient être dues à la présence d'eau adsorbée à la surface, comme l'atteste également l'épaule dans la zone $2800\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$.

Chaque zone sera discutée dans le détail et nous expliquerons les possibles origines de ces bandes, en commençant par les bandes du propyne. Chaque spectre sera annoté d'un numéro de 1 à 4 selon les informations du **Tableau 14**. Cette numérotation permet de préciser entre parenthèses les attributions respectives des bandes dans les tableaux associés aux figures présentant les spectres.

Total ajout de propyne (μmol)			
1	2	3	4
0,1	1,85	6,5	évacuation

Tableau 14. Légendes des spectres pour l'étude d'ajouts dosés de propyne sur les apatites de la série S2

- Zone des $\nu_{(\equiv\text{C-H})}$

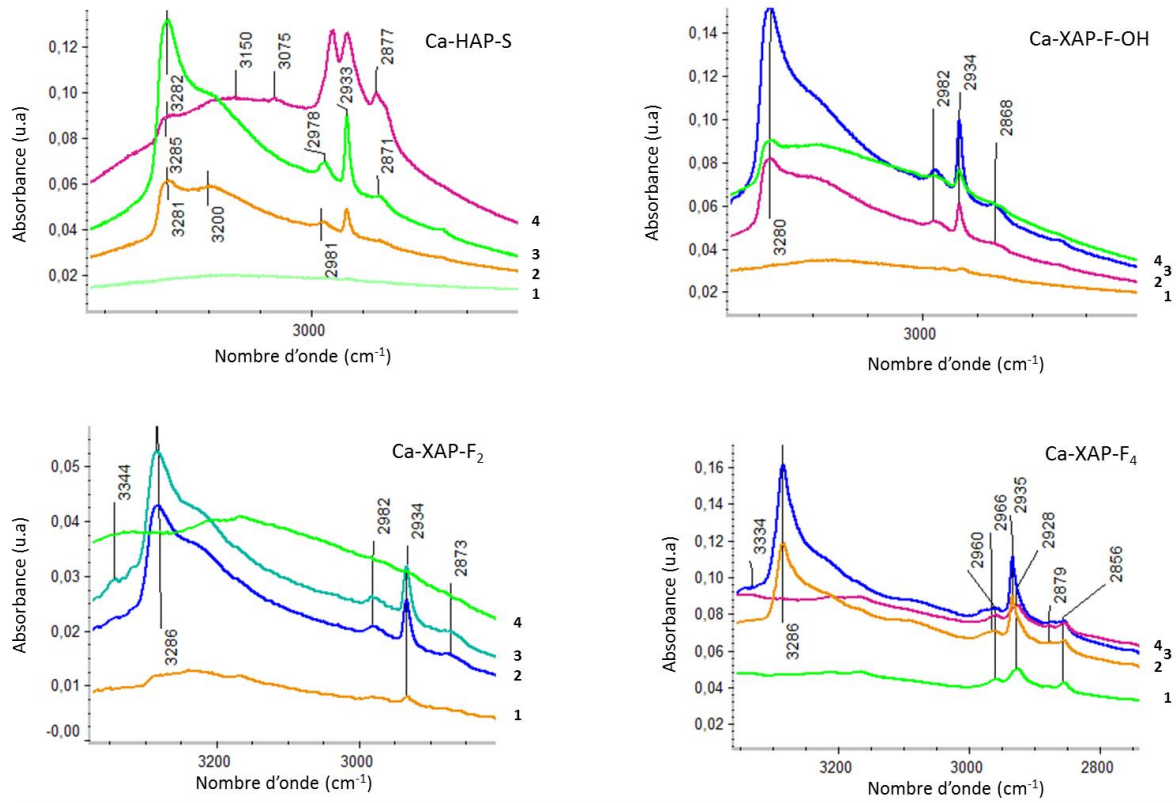


Figure 27. Zone 1300-4000 cm⁻¹ des spectres infrarouges des apatites de la série S2 obtenus après les ajouts dosés de propyne (1 à 3) et après évacuation (4)

		Apatites								Ref. Litt.
		Ca-HAP-S		Ca-XAP-F-OH		Ca-XAP-F ₂		Ca-XAP-F ₄		
Spectre 3	-			3443		3443		3444		[43]
				3334 (phase gaz)		3333(phase gaz)		3334 (phase gaz)		[39, 43]
	Ba 3281		Ba 3280	Δ -54	Ba 3286	Δ -48	Ba 3286	Δ -48	[40]	
	Ep 3222-3016	Δ -134	Ep 3232-3008	Δ -130	Ep 3232-3008	Δ -118	Ep 3238-3016	Δ -118	[39, 40, 43]	
	2978 2933 2877		2982 2934 2968		2982 2934 2873		2960 (1.4) - 2966(2.3) 2928 (1.4) / 2928+2934(2.3) 2856		2922 [43] 2861 [43]	
Spectre 4	3282	Δ -52	3280	Δ -54	- (trop faible)		3288	Δ -46	3250 [43]	
	3150	Δ -184	3192	Δ -142	3192	Δ -142	3210	Δ -124	3168 [43]	
	3075	Δ -259	3170	Δ -164	3170	Δ -164	3170	Δ -161		

Tableau 15. Bandes remarquables dans la zone 1300-4000 cm⁻¹ et leurs déplacements (Δ) respectifs

Un rapide examen de la **Figure 27** et du **Tableau 15** semble nous indiquer que la bande $\nu_{(\equiv\text{C-H})}$ est déplacée vers le rouge et ce de moins en moins fortement avec la présence de fluor

(Δ - 48 pour Ca-XAP-F₄ à Δ - 54 Ca-XAP-F-OH). De plus, l'intensité des bandes après évacuation diminue lorsque la quantité de fluor augmente et l'on peut par ailleurs observer la bande $\nu_{(=C-H)}$ du propyne en phase gaz pour Ca-XAP-F₂ et Ca-XAP-F₄. Cependant, il faudra tenir compte des plus faibles surfaces spécifiques de ces fluorapatites par rapport à Ca-HAP-S et Ca-XAP-F-OH. On notera également l'augmentation importante de l'intensité de la bande à 2978 cm⁻¹ attribuée à $\nu_{(-CH_3)}$ qu'il est difficile d'expliquer.

Afin de trancher quant au probable mode d'adsorption, nous allons dans un second temps étudier la zone des $\nu_{(C\equiv C)}$.

- Zone des $\nu_{(C\equiv C)}$

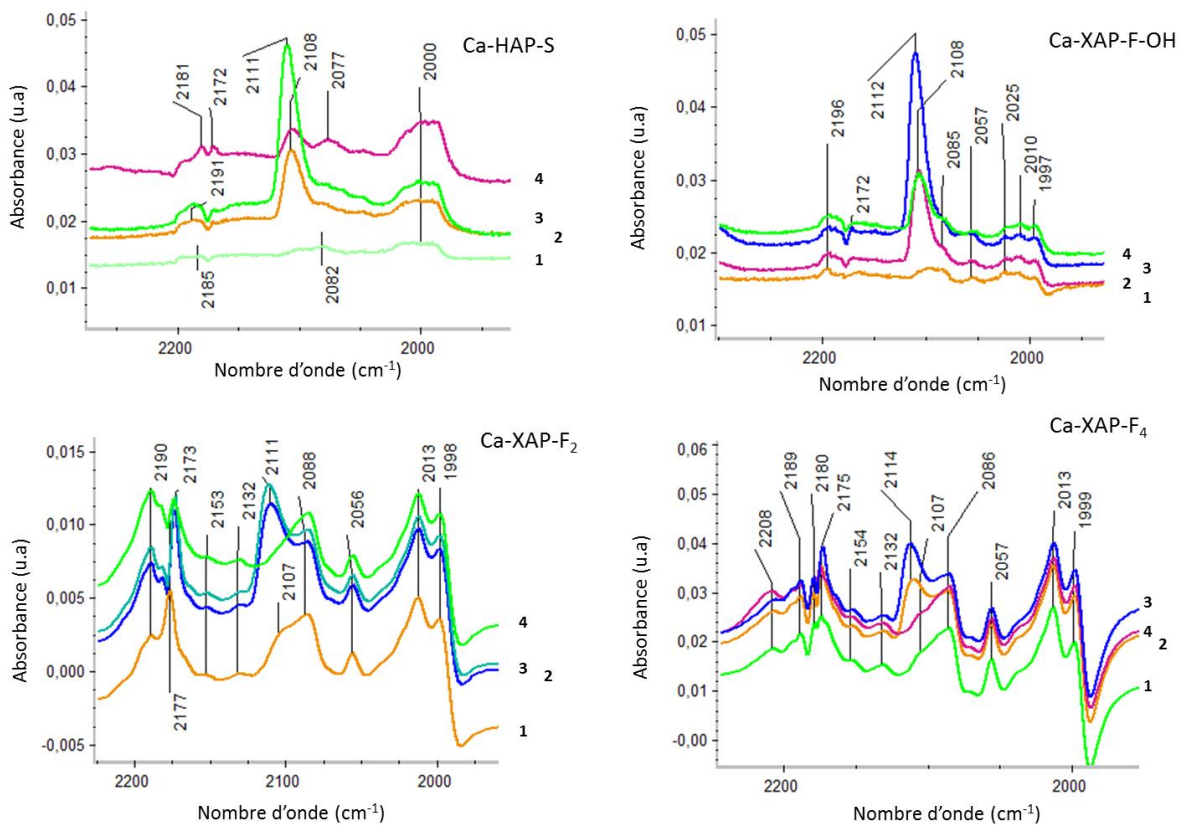


Figure 28. Zone 2000-2200 cm⁻¹ des spectres infrarouges des apatites de la série S2 obtenus après les ajouts dosés de propyne (1 à 3) et après évacuation (4)

		Apatites								Réf. Litt.
		Ca-HAP-S		Ca-XAP-F-OH		Ca-XAP-F ₂		Ca-XAP-F ₄		
Bandes (Ba) / Epaulement (Ep) (cm ⁻¹)	Ba 2111 (3) Ba 2108 (2.4)	Δ -30 Δ -33	Ba 2112 (3) Ba 2108 (1.4)	Δ -29 Δ -33	Ba 2111 (2.3) Ep 2107 (1)	Δ -30 Δ -34	Ba 2114 (2.3) Ep 2107 (1.4)	Δ -27 Δ -34	[39, 43]	
	Ep 2082 (1)	Δ -59	Ep 2085 (2.3.4)	Δ -56	Ba 2088 (1.2.3.4)	Δ -53	Ba 2086 (1.2.3.4)	Δ -55	[43, 46]	
	Ba 2077 (4)	Δ -64	-						[43]	
	-		Ba 2057 (1.2.3.4)	Δ -84	Ba 2054 (1.2.3.4)	Δ -87	Ba 2057 (1.2.3.4)	Δ -84	[45]	

Tableau 16. Bandes remarquables dans la zone 2000-2200 cm⁻¹ et leurs déplacements (Δ) respectifs

On distingue dans cette zone de spectre deux types de profils : Ca-HAP-S et Ca-XAP-F-OH d'un côté, et Ca-XAP-F₂ et Ca-XAP-F₄ de l'autre.

Le premier groupe d'apatites présente principalement une bande entre 2108 et 2112 cm⁻¹, ce qui représente un déplacement moyen de Δ-31 cm⁻¹, qui croît en intensité. Là encore, sous évacuation, l'intensité de cette bande diminue fortement, ce qui semble indiquer une faible interaction avec la surface. Il est relativement difficile de trancher quant à la valeur du déplacement de cette bande et du mode d'adsorption qui lui est associé si l'on se réfère à la littérature. Par exemple, Chizallet *et Coll.* qui étudient l'adsorption de propyne sur des surfaces d'oxyde de magnésium déshydroxylées et vierges de carbonates (pastilles traitées à 750°C) observent un déplacement des $\nu_{(C\equiv C)}$ de Δ-50 cm⁻¹[43] tandis que Huber *et Coll.* étudiant également des surfaces d'oxydes de magnésium (pastilles traitées à 750°C) observent un déplacement de Δ-19 cm⁻¹[47]. La première équipe suppose qu'il s'agit principalement d'espèces adsorbées selon le mode associatif 3. Ils ajoutent cependant que le propyne est probablement dissocié sur ces sites, en s'appuyant sur la formation d'une nouvelle bande dans la zone des OH (3441 cm⁻¹), qui est perturbée par les incréments supplémentaires de quantité de propyne introduit.

En revanche, la seconde équipe attribue les deux bandes observées, à 2123 cm⁻¹ (Δ-19) et 2094 cm⁻¹ (Δ-48), respectivement, aux modes 1 et 2. Concernant le mode 1, la liaison ≡C-H est fortement perturbée et les auteurs l'associent à une bande située à 3280 cm⁻¹, bande que l'on observe également. En revanche, le déplacement observé dans la zone C≡C étant supérieur à celui de Huber *et Coll.* nous laisse plutôt penser à un mode d'adsorption de type 3. Par ailleurs, l'équipe de Valange *et Coll.* obtient des résultats assez similaires au nôtres, en étudiant l'adsorption de propyne sur des oxydes de lanthanés dont la surface présente des

carbonates, comme c'est le cas pour les apatites. Ils proposent le schéma d'adsorption suivant^[45] :

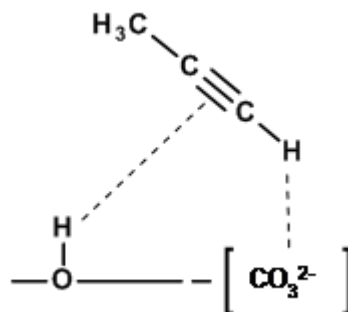


Figure 29. Schéma d'adsorption basé sur les attributions des bandes IR pour l'adsorption de propyne sur des oxydes de lanthanes^[45]

A ce type d'adsorption (mode 3), ils associent une bande $\nu_{(C-H)}$ à 3250 cm^{-1} ($\Delta-84$) et une bande $\nu_{(C=C)}$ à 2115 cm^{-1} ($\Delta-27$). Dans notre cas, on supposera donc que c'est le mode d'adsorption principal du propyne sur nos solides.

Cependant, la présence d'un épaulement à 2082 cm^{-1} pour Ca-HAP-S révélant une bande à mesure que la quantité de fluor augmente (bande à 2086 cm^{-1} pour Ca-XAP-F₄), suggère la génération de sites d'adsorption plus acides pour la liaison $C\equiv C$. On pourra également noter la présence de la bande de faible intensité à 2054 cm^{-1} , proche de la bande observée par Chizallet *et Coll.* à 2045 cm^{-1} ^[43]. La présence de ces sites pourrait mener à la dissociation du propyne, stabilisé en ion propynure et ion OH^- (mode d'adsorption 4), comme rapporté pour l'oxyde de magnésium^[43] ou l'oxyde de zinc^[48].

Nous allons donc étudier la zone des OH, afin d'identifier la présence éventuelle de nouvelles bandes, potentiellement issues de l'adsorption dissociative du propyne.

- Zone des OH (3300-3800 cm⁻¹) :

Les spectres dans la zone des OH des quatre apatites de la série S2 sont présentés dans la figure suivante :

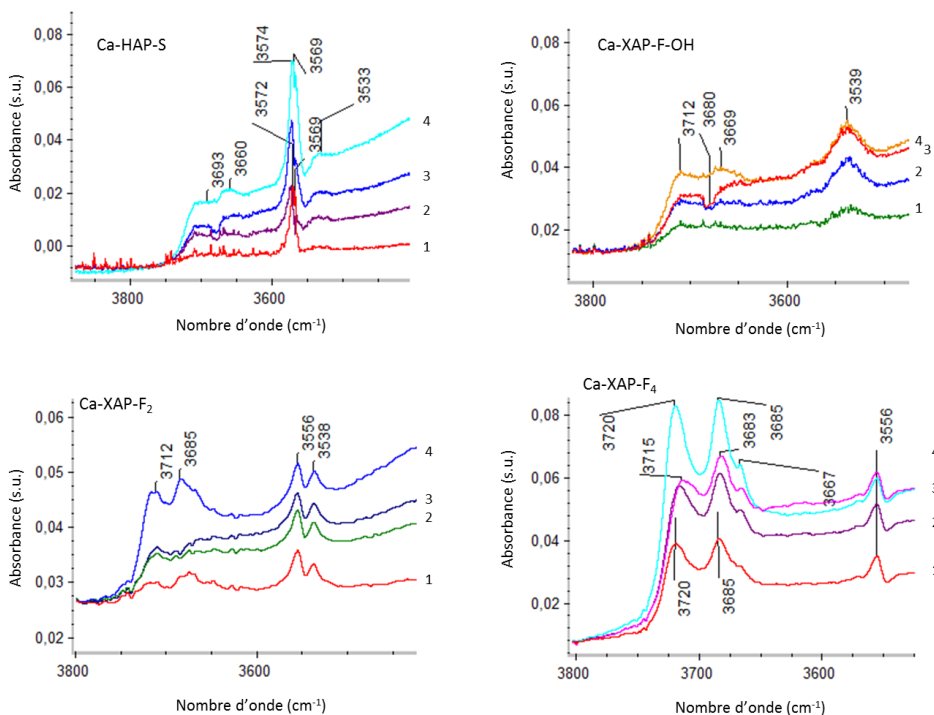


Figure 30. Zone 3500-3800 cm⁻¹ des spectres infrarouges des apatites de la série S2 obtenus après les ajouts dosés de propyne (1 à 3) et après évacuation (4)

		Apatites				Réf. Litt.
		Ca-HAP-S	Ca-XAP-F-OH	Ca-XAP-F ₂	Ca-XAP-F ₄	
Bandes (Ba) / Epaulement (Ep) (cm ⁻¹)	Ba	3693	3712	3712	Ba 3720/3715	Zone P-OH ^[43]
		3660	3669	3685	Ep 3685/3683	
	Ba	3572/3574	Ba 3539	Ba 3556	Ba 3667	OH (cf. Fig. 19)
		3569		3538	3556	

Tableau 17. Bandes remarquables dans la zone 3500-3800 cm⁻¹

On remarque l'apparition de nouvelles bandes dans la zone des OH entre 3667 et 3720 cm⁻¹ dans une zone identifiée par Diallo-Garcia *et Coll.* comme celle de bandes P-OH pour les hydroxyapatites^[19]. Ces bandes voient leur intensité croître avec les ajouts de propyne ainsi qu'avec la présence de fluor dans le matériau. Les bandes les plus intenses et les mieux définies sont ainsi visibles pour le spectre de Ca-XAP-F₄. Au fur et à mesure des ajouts, ces

bandes sont légèrement déplacées vers le rouge jusqu'à évacuation (4) où elles retrouvent leur position de départ comme lors du premier ajout de propyne (1). Ces bandes sont par ailleurs très intenses et, à l'inverse des bandes attribuées au propyne, elles sont à leur intensité maximale suite à l'évacuation (4) pour chaque apatite. Enfin, on remarque les autres bandes associées aux OH, comme décrit dans la **Figure 19** ne sont pas ou très peu perturbées par les ajouts de propyne.

On pourrait donc penser que la dissociation du propyne a lieu avec les ajouts successifs de propyne, donnant lieu à la formation de différents POH à la surface de l'apatite. On peut par ailleurs mettre en évidence la perturbation des bandes associées aux phosphates, ce qui les implique comme au moins l'un des sites d'adsorption du propyne :

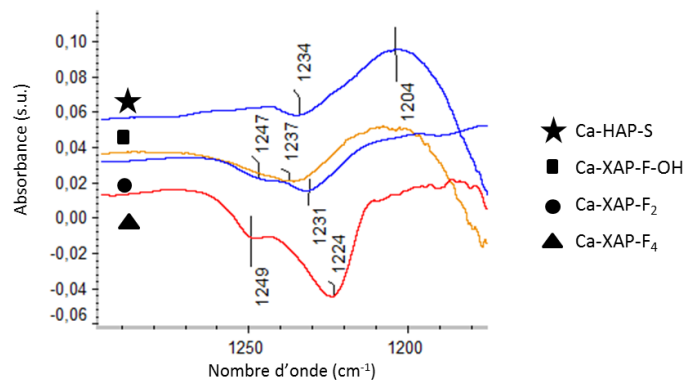


Figure 31. Spectres des apatites dans la zone 1200-1300 cm^{-1} obtenus après évacuation mettant en évidence la perturbation des PO_4^{3-}

Cependant, on restera prudent quant à la possible dissociation du propyne, qui n'a pour le moment jamais été rapportée sur des apatites. De plus, lors d'études similaires avec de l'acétylène, cette dissociation n'a pas été observée^[20, 21]. Enfin, il reste une zone du spectre autour de 1650 cm^{-1} pour laquelle on observe une évolution des bandes similaire à celle des bandes situées dans la zone des OH. La formation de ces OH serait liée à la formation d'une autre espèce adsorbée, mise évidence par une large et intense bande :

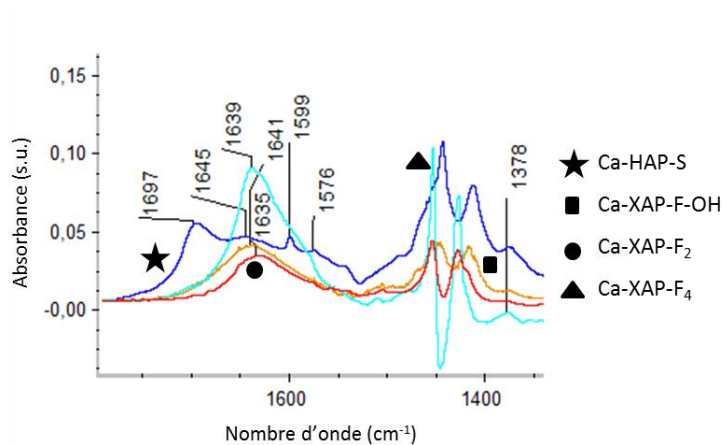


Figure 32. Zone 1400-1750 cm^{-1} des spectres infrarouges des apatites de la série S2 obtenus après évacuation (4)

		Apatites				Réf. Litt.
		Ca-HAP-S	Ca-XAP-F-OH	Ca-XAP-F ₂	Ca-XAP-F ₄	
Bandes (Ba) / Epaulement (Ep) (cm^{-1})	Ba	1697	-			[19]
	Ba	1645	Ba 1641	Ba 1635	Ba 1639	
	Ba	1599	-			
	Ba	1576	-			

Tableau 18. Bandes remarquables dans la zone 1400-1750 cm^{-1}

Les bandes de la **Figure 32** gagnent en intensité avec les ajouts successifs de propyne, et ce, jusqu'à évacuation. Durant les ajouts de propyne, seule la bande centrée autour de 1635 à 1645 cm^{-1} est visible. Après évacuation, de nouvelles bandes apparaissent uniquement pour Ca-HAP-S, à 1697, 1599 et 1576 cm^{-1} .

Il est difficile d'interpréter l'origine de ces bandes car elles correspondent à rien de précis ou d'attendu. En effet, plusieurs hypothèses sont possibles, remettant tout ou partie de notre analyse en question :

- Formation de carbonates ou d'hydrogencarbonates : Dans leurs travaux sur l'identification des paires acides-bases, Diallo-Garcia *et Coll.* étudient l'adsorption de CO_2 suivie par infrarouge et observent l'adsorption réactive du CO_2 ^[19]. Celui-ci réagit en effet avec les OH^- de surface pour former des ions CO_3^{2-} ou HCO_3^- et de l'eau selon la réaction suivante : $\text{CO}_2 + 2 \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Nous rappelons que nous avons identifié le CO_2 dans le spectre du propyne en phase gaz (*cf.* **Figure 25**). La formation d'eau pourrait par ailleurs expliquer la perturbation demeurant après évacuation entre 3800 et 2500 cm^{-1} ainsi que l'intense et large bande centrée autour de 1640 cm^{-1} , comme identifié par Diallo-Garcia^[3] par FTIR avec des apatites non traitées

thermiquement. Pourtant, on peut alors se demander pourquoi la formation de l'eau serait plus importante sur l'échantillon Ca-XAP-F₄ qui présente de loin la bande la plus intense autour de 1640 cm⁻¹ alors que cette fluorapatite n'est pas censée contenir d'OH⁻ ou très peu. En ce qui concerne les bandes observées pour Ca-HAP-S à 1697, 1599 et 1576 cm⁻¹, elles sont comparables à celles identifiées par Diallo-Garcia *et Coll.* pour les hydrogénocarbonates. La présence d'eau et de carbonates n'est pas impossible mais il est difficile de comprendre comment leur présence s'intensifie lorsque la présence d'ions OH⁻ diminue. Néanmoins, on pourrait penser que la présence d'eau pourrait être à l'origine de ces nouvelles bandes dans la zone des OH, tant l'évolution des bandes dans les deux régions respectives semble similaire.

- Formation d'ions propargyliques suite à la dissociation du propyne sur des paires acide-base : Il est très difficile de vérifier cette hypothèse tant les données sur la formation de ces espèces sont rares, et même inexistantes sur nos matériaux. On dispose cependant de quelques données issues des travaux de Nakajima *et Coll.* sur l'adsorption de butyne sur ZnO^[48]. Ceux-ci attribuent à des espèces propargyliques des bandes situées à 1880 et 1866 cm⁻¹, ce qui reste bien éloigné de nos valeurs. Ces espèces se formeraient progressivement lors de l'adsorption et certaines espèces se dissocieraient lors de l'évacuation. Cette hypothèse semble toutefois peu probable à la vue des intensités très élevées mais surtout au fait que les apatites ne possèdent généralement pas de propriétés acide ou basique de force élevée.

c. Conclusions

Il est assez difficile de trancher clairement quant aux modes d'adsorption du propyne en raison de la présence de bandes non identifiées pouvant suggérer une modification de la surface. Ces modifications pourraient être liées directement à la dissociation de la molécule sonde, mais on ne peut écarter l'influence d'autres espèces comme le CO₂ ou l'eau, celle-ci étant potentiellement générée à la suite de l'adsorption réactive du CO₂.

On pourra tout de même observer certaines corrélations entre la présence de fluor et le déplacement vers le rouge des bandes $\nu_{(=C-H)}$ et $\nu_{(C=C)}$ du propyne. Si le mode d'adsorption semble le même pour l'ensemble des apatites de la série S2 (mode d'adsorption 3), il est

possible que la présence du fluor modifie à la fois la distance entre le site acide et le site basique (paire acide-base comme site d'adsorption) tout en modifiant la force des sites, notamment le potentiel site acide identifié, l'ion Ca^{2+} (II). Ces analyses nécessitent plus d'investigations, mais également de pouvoir contrôler l'environnement gazeux de la cellule afin de réaliser des ajouts de molécules sondes et, par exemple, d'eau. L'eau joue un rôle primordial dans la réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique et il serait intéressant de comprendre comment l'eau s'adsorbe sur la surface et la modifie, surtout en présence de fluor. Afin d'approfondir à la suite de ce travail la compréhension de nos matériaux on suggérera donc la conduite d'analyses de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance diffuse (DRIFT). Toutefois, il serait intéressant de poursuivre une analyse FTIR dans les conditions identiques à celles utilisées pour le propyne, et d'étudier l'adsorption de CO_2 pour voir comment il modifie la surface, si la réactivité est la même pour toutes les apatites ou encore sonder la nature et la forces des sites acides grâce à la pyridine.

Le propyne est certes un bon outil pour sonder nos matériaux mais son utilisation seule ne permet pas une interprétation suffisamment poussée. Une étude complète impliquant d'autres techniques (DRIFT) ou sondes semble nécessaire pour consolider nos modèles.

1. Ghantani, V.C., Lomate, S.T., Dongare, M.K., Umbarkar, S.B., *Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid using calcium hydroxyapatite catalysts*, Green Chemistry, 2013. **15**(5): p. 1211-1217.
2. Tsuchida, T., Kubo, J., Yoshioka, T., Sakuma S., Takeguchi, T., Ueda, W., *Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst*, Journal of Catalysis, 2008. **259**(2): p. 183-189.
3. Diallo-Garcia, S., *Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs*. 2012, Université Pierre et Marie Curie. p. 280.
4. Ben Osman, M., *Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol à la structure des hydroxyapatites : mode de fonctionnement*. 2014, Université Pierre et Marie Curie. p. 314.
5. Ospina, C.A., Terra, J., Ramirez, A.J., Farina, M., Ellis, D.E., Rossi, A.M., *Experimental evidence and structural modeling of nonstoichiometric (010) surfaces coexisting in hydroxyapatite nano-crystals*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012. **89**(0): p. 15-22.
6. Yao, F., LeGeros, J.P., LeGeros, R.Z., *Simultaneous incorporation of carbonate and fluoride in synthetic apatites: Effect on crystallographic and physico-chemical properties*, Acta Biomaterialia, 2009. **5**(6): p. 2169-2177.
7. Rodríguez-Lorenzo, L.M., Hart, J.N., and Gross, K.A., *Influence of fluorine in the synthesis of apatites. Synthesis of solid solutions of hydroxy-fluorapatite*, Biomaterials, 2003. **24**(21): p. 3777-3785.
8. Roche, K.J., Stanton, K.T., *Measurement of fluoride substitution in precipitated fluorhydroxyapatite nanoparticles*, Journal of Fluorine Chemistry, 2014. **161**(0): p. 102-109.
9. Matsuura, Y., Onda, A., Yanagisawa, K., *Selective conversion of lactic acid into acrylic acid over hydroxyapatite catalysts*, Catalysis Communications, 2014. **48**(0): p. 5-10.
10. Silvester, L., Lamonier, J.-F., Vannier, R.-N., Lamonier, C., Capron, M., Mamede, A.-S., Pourpoint, F., Gervasini, A., Dumeignil, F., *Structural, textural and acid-base properties of carbonate-containing hydroxyapatites*, Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(29): p. 11073-11090.
11. Lamonier, C., Lamonier, J.-F., Aellach, S., Leglise, J., *Specific tuning of acid/base sites in apatite materials to enhance their methanol thiolation catalytic performances*, Catalysis Today, 2011. **164**(1): p. 124-130.
12. Tsuchida, T., Kubo, J., Yoshioka, T., Sakuma, S., Takeguchi, T., Ueda, W., *Influence of Preparation factors on Ca/P Ratio and Surface Basicity of Hydroxyapatite Catalyst*, Journal of the Japan Petroleum Institute, 2009. **52**(2): p. 51-59.
13. Lynn, A.K., Bonfield, W., *A Novel Method for the Simultaneous, Titrant-Free Control of pH and Calcium Phosphate Mass Yield*, Accounts of Chemical Research, 2005. **38**(3): p. 202-207.
14. Moreno, E.C., Kresak, M., Zahradnik, R.T., *Fluoridated Hydroxyapatite Solubility and Caries Formation*. Nature, 1974. **247**(5435): p. 64-65.
15. Chow, L., Markovic, M., *Physicochemical Properties of Fluorapatite*, in *Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems*, Z. Amjad, Editor. 1998, Springer US. p. 67-83.
16. Elliott, J.C., Wilson, R.M., Dowker, S.E.P., *Apatites Structures*, in *Denver X-Ray Conference*. 2001.

17. Sudarsanan, K., Mackie, P.E., Young, R.A., *Comparison of synthetic and mineral fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, in crystallographic detail*, Materials Research Bulletin, 1972. **7**(11): p. 1331-1337.
18. Silvester, L., *Synthesis of Higher Alcohols from Ethanol over Hydroxyapatite-Based Catalysts*, 2013.
19. Diallo-Garcia, S., Ben Osman, M., Krafft, J.-M., Boujday, S., Costentin, G., *Discrimination of infrared fingerprints of bulk and surface POH and OH of hydroxyapatites*, Catalysis Today, 2014. **226**(0): p. 81-88.
20. Diallo-Garcia, S., Ben Osman, M., Krafft, J.-M., Casale, S., Thomas, C., Kubo, J., Costentin, G., *Identification of Surface Basic Sites and Acid-Base Pairs of Hydroxyapatite*, The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(24): p. 12744-12757.
21. Hill, I.M., Hanspal, S., Young, Z.D., Davis, R.J., *DRIFTS of Probe Molecules Adsorbed on Magnesia, Zirconia and Hydroxyapatite Catalysts*, The Journal of Physical Chemistry C, 2015.
22. Yan, B., Tao, L.-Z., Liang, Y., Xu, B.-Q., *Sustainable Production of Acrylic Acid: Catalytic Performance of Hydroxyapatites for Gas-Phase Dehydration of Lactic Acid*, ACS Catalysis, 2014. **4**(6): p. 1931-1943.
23. Turki, T., Aissa, A., Goze-Bac, C., Rachdi, F., Debbabi, M., *Study of mixed Ca-Zn hydroxyapatite surface modified by lactic acid*, Applied Surface Science, 2012. **258**(18): p. 6759-6764.
24. Lauron-Pernot, H., Luck, F., Popa, J.M., *Methylbutynol: a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids*, Applied Catalysis, 1991. **78**(2): p. 213-225.
25. Diallo-Garcia, S., Laurencin, D., Krafft, J.-M., Casale, S., Smith, M.E., Lauron-Pernot, H., Costentin, G., *Influence of Magnesium Substitution on the Basic Properties of Hydroxyapatites*, The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(49): p. 24317-24327.
26. Petitjean, H., Guesmi, H., Lauron-Pernot, H., Costentin, G., Lofredda, D., Sautet, P., Delbecq, F., *How Surface Hydroxyls Enhance MgO Reactivity in Basic Catalysis: The Case of Methylbutynol Conversion*, ACS Catalysis, 2014. **4**(11): p. 4004-4014.
27. Blanco, E., Delichere, P., Millet, J.M.M., Loridant, S., *Gas phase dehydration of lactic acid to acrylic acid over alkaline-earth phosphates catalysts*, Catalysis Today, 2014. **226**(0): p. 185-191.
28. Ishikawa, T., Teramachi, A., Tanaka, H., Yasukawa, A., Kandori, K., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of Deuteration of Calcium Hydroxyapatite Particles*, Langmuir, 2000. **16**(26): p. 10221-10226.
29. Hua Cheng, Z., Yasukawa, A., Kandori, K., Ishikawa, T., *FTIR Study on incorporation of CO_2 into calcium hydroxyapatite*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1998. **94**(10): p. 1501-1505.
30. Fowler, B.O., Moreno, E.C., Brown, W.E., *Infra-red spectra of hydroxyapatite, octacalcium phosphate and pyrolysed octacalcium phosphate*, Archives of Oral Biology, 1966. **11**(5): p. 477-492.
31. Chen, J., Yu, Z., Zhu, P., Wang, J., Gan, Z., Wei, J., Zhao, Y., Wei, S., *Effects of fluorine on the structure of fluorohydroxyapatite: a study by XRD, solid-state NMR and Raman spectroscopy*, Journal of Materials Chemistry B, 2015. **3**(1): p. 34-38.
32. Rey, C., Collins, B., Goehl, T., Dickson, I.R., Glimcher, M.J., *The carbonate environment in bone mineral: A resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy study*, Calcified Tissue International, 1989. **45**(3): p. 157-164.
33. Holcomb, D.W., Young, R.A., *Thermal decomposition of human tooth enamel*, Calcified Tissue International, 1980. **31**(1): p. 189-201.

34. Vignoles, M., *Contribution à l'étude des apatites carbonatées de type B*, 1984, Institut National Polytechnique de Toulouse.
35. Antonakos, A., Liarokapis, E., Leventouri, T., *Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites*. *Biomaterials*, 2007. **28**(19): p. 3043-3054.
36. Elliott, J.C., *The crystallographic structure of Dental enamel and related apatites*, 1974, University of London.
37. Tkalčec, E., Popović, J., Orlić, S., Milardović, S., Ivanković, H., *Hydrothermal synthesis and thermal evolution of carbonate-fluorhydroxyapatite scaffold from cuttlefish bones*, *Materials Science and Engineering: C*, 2014. **42**(0): p. 578-586.
38. Fleet, M.E., *Infrared spectra of carbonate apatites: ν_2 -Region bands*, *Biomaterials*, 2009. **30**(8): p. 1473-1481.
39. Mordenti, D., Grotz, P., Knözinger, H., *Methylacetylene and tert-butylacetylene as IR-probe molecules for the characterisation of basicity*, *Catalysis Today*, 2001. **70**(1-3): p. 83-90.
40. Thomasson, P., Tyagi, O.S., Knözinger, H., *Characterisation of the basicity of modified MgO-catalysts*, *Applied Catalysis A: General*, 1999. **181**(1): p. 181-188.
41. Michalska, A., Daturi, M., Saussey, J., Nowak, I., Ziolek, M., *The role of MCM-41 composition in the creation of basicity by alkali metal impregnation*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006. **90**(1-3): p. 362-369.
42. Hackler, L., Kónya, Z., Kiricsi, I., *IR investigation of the transformation of propyne to propadiene on solid surfaces*, *Journal of Molecular Structure*, 2001. **565-566**(0): p. 115-120.
43. Chizallet, C., Bailly, M.L., Costentin, G., Lauron-Pernot, H., Krafft, J.-M., Bazin, P., Saussez, J., Che, M., *Thermodynamic brønsted basicity of clean MgO surfaces determined by their deprotonation ability: Role of $Mg^{2+}-O^{2-}$ pairs*. *Catalysis Today*, 2006. **116**(2): p. 196-205.
44. Moulin, B., Salles, F., Bourrelly, S., Llewellyn, P.L., Devic, T., Horcajada, P., Serre, C., Clet, G., Lavalley, J.-C., Daturi, M., Maurin, G., Vimont, A., *Effect of the ligand functionalization on the acid-base properties of flexible MOFs*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014. **195**(0): p. 197-204.
45. Valange, S., Beauchaud, A., Barrault, J., Gabelica, Z., Daturi, M., Can, F., *Lanthanum oxides for the selective synthesis of phytosterol esters: Correlation between catalytic and acid-base properties*, *Journal of Catalysis*, 2007. **251**(1): p. 113-122.
46. Leclerc, H., Vimont, A., Lavalley, J.-C., Daturi, M., Wiersum, A.D., Llewellyn, P.L., Horcajada, P., Ferey, G., Serre, C., *Infrared study of the influence of reducible iron(III) metal sites on the adsorption of CO, CO₂, propane, propene and propyne in the mesoporous metal-organic framework MIL-100*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011. **13**(24): p. 11748-11756.
47. Bailly, M.-L., Chizallet, C., Costentin, G., Krafft, J.-M., Lauron-Pernot, H., Che, M., *A spectroscopy and catalysis study of the nature of active sites of MgO catalysts: Thermodynamic Brønsted basicity versus reactivity of basic sites*, *Journal of Catalysis*, 2005. **235**(2): p. 413-422.
48. Nakajima, T., Sonoda, T., Miyata, H., Kubokawa, Y., *Infrared studies of oxidation of alkynes adsorbed on ZnO*, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1982. **78**(2): p. 555-565.

VI. Conclusions et perspectives

La réaction de déshydratation de l'acide lactique reste un challenge de par les « obstacles » techniques et chimiques qu'elle représente. Si des avancées certaines ont été obtenues en termes de sélectivité, notamment avec des catalyseurs à base de phosphates, les différents mécanismes menant à la formation de l'acide acrylique ou des sous-produits comme l'acétaldéhyde demeurent matière à débat.

Les différents auteurs, qu'ils étudient les zéolithes ou les phosphates comme systèmes catalytiques, s'accordent sur le fait que, contrairement à une déshydratation classique (catalysée en phase gaz) souvent réalisée sur des catalyseurs relativement acides, la déshydratation de l'acide lactique requiert une association très fine entre des sites acides et basiques (paires acide-base).

Nous avons dans un premier temps cherché à générer, créer, cette association acide-base à partir d'oxydes, d'oxydes mixtes et d'oxydes modifiés par imprégnation sans réussir à obtenir des performances suffisamment élevées. Nous avons ainsi poursuivi nos investigations sur d'autres systèmes, avec l'étude de catalyseurs à base de phosphates, les apatites. Ces matériaux ont été également, et au même moment, l'objet d'études pour cette même réaction dans des groupes concurrents, faisant l'objet d'interprétations, parfois en opposition, sur la nécessité de moduler le rapport acide/base en favorisant l'une ou l'autre des propriétés du matériau.

Nous avons pu montrer, lors de la mise au point de notre dispositif de tests catalytiques, la très forte sensibilité de l'acide lactique à l'activation thermique, ce qui implique des différences significatives de procédés non négligeables entre notre travail et une grande majorité de la littérature. Ces différences rendent dès lors les comparaisons des résultats complexes, tant le matériau qui compose le réacteur, la manière de le remplir et enfin la méthode d'injection de l'acide lactique semblent être des paramètres sous-estimés lors de l'évaluation de la réaction. Cela a été confirmé par un récent brevet, montrant les nettes différences entre les performances obtenues à l'aide d'un réacteur en quartz et en acier inoxydable.

Les apatites, principal constituant des os, sont des matériaux extrêmement versatiles. Un nombre très important de facteurs permet de moduler les propriétés des apatites, que ce soit la méthode de préparation ou ses paramètres. De même, les apatites permettent une assez large variation de composition chimique : ainsi, tous ses éléments ou groupes constitutifs sont substituables, en tout ou partie, et ce, dans des proportions respectives variables.

Durant nos travaux sur la réaction de déshydratation de l'acide lactique, nous avons mis en évidence de grandes variations ente les performances catalytiques des différentes apatites que nous avons synthétisées et testées, à l'instar d'autres équipes concurrentes. Si l'accent est souvent mis sur le rapport Ca/P comme paramètre primordial pour contrôler les propriétés acides et basiques des hydroxyapatites, nous avons montré pour la première fois l'impact bénéfique pour la réaction de déshydratation de l'acide lactique de la substitution des ions OH^- par un halogène, le fluor. En effet, un remplacement stœchiométrique de ces ions OH^- par des ions F^- améliore non seulement la sélectivité en acide acrylique mais permet également de diminuer significativement la sélectivité en acétaldéhyde.

Grâce un ensemble de caractérisations, nous avons prouvé que les solides synthétisés étaient effectivement constitués de fluoro-hydroxo-apatites et de fluorapatites. Nous avons montré que le taux d'incorporation du fluor dépendait fortement de l'étape de précipitation (concentration des réactifs) et non du temps de maturation du solide. Aussi, nous avons mis en évidence par diffraction des rayons X la formation d'une phase fluorite minoritaire dans certaines conditions de synthèse réalisées en présence d'un excédent de fluor par rapport à la stœchiométrie. Il a également été montré que la présence de fluor lors de la précipitation induit une nette augmentation du rapport Ca/P initialement stœchiométrique. Ces modifications de composition par rapport à la référence hydroxyapatite impacte fortement la surface spécifique des fluorapatites. Une comparaison circonstanciée de la littérature nous permet de déduire que la seule augmentation du rapport Ca/P ne peut expliquer cette diminution d'aire spécifique, que nous attribuons, du moins en partie, à la modification de la densité du matériau, suite à une compaction des triangles de Ca (II).

Par désorption à température programmée d'ammoniac et évaluation de la conversion du MBOH, nous avons montré une baisse de densité des sites acides ainsi que l'augmentation de la basicité (ou de l'activité basique) avec l'incorporation progressive du fluor. Nous avons ensuite caractérisé nos matériaux, grâce à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'étude des bandes associées aux carbonates suggère une modification progressive de la

localisation des carbonates, initialement de type A pour la référence hydroxyapatite, vers des carbonates de type B. Cette substitution des groupements phosphates par des groupements carbonates peut expliquer l'augmentation régulière du rapport Ca/P mentionnée plus tôt avec l'augmentation du taux de substitution en fluor. L'adsorption d'une sonde protique, le propyne, suivie par infrarouge révèle la présence sur l'ensemble des apatites d'un probable mode d'adsorption associant les sites acides et basiques, ce qui renforce l'idée de la formation d'un complexe (dissociatif ou non) de l'acide lactique à la surface de l'apatite avec un site acide et un site basique. Une interprétation plus poussée des spectres nécessiterait toutefois des investigations supplémentaires car l'adsorption du propyne reste complexe à interpréter, et la caractérisation des sites à la surface des apatites, en absence ou en présence d'eau, pourrait apporter de nouveaux éléments.

Dans le but d'identifier plus clairement les paramètres physico-chimiques impliqués dans les performances catalytiques des fluorapatites et de les optimiser, il serait judicieux de comparer ces performances avec celles d'hydroxyapatites de rapports Ca/P excédentaires de valeurs proches pour vérifier si c'est une augmentation du rapport Ca/P ou bien la présence de fluor à la surface qui est principalement à l'origine des meilleures performances des fluorapatites. On devrait également tester l'incorporation de fluor des apatites préparées dans des conditions déficientes en calcium, qui ont également donné des résultats notables reportés dans la littérature. Un aspect également peu discuté à ce stade de notre travail est la possible influence des carbonates, clairement identifiés comme présents dans la structure apatite. Il serait donc intéressant de préparer des apatites sous atmosphère contrôlée (Ar ou N₂) ou de préparer des apatites en présence d'excès de carbonates (par exemple à l'aide de carbonate de calcium) pour mesurer l'impact de leur présence sur les performances catalytiques des apatites.

Que ce soit en jouant sur le rapport Ca/P, ou sur la substitution d'un de ces deux constituants, le fluor pourrait jouer un rôle direct ou indirect d'affinement de leurs performances catalytiques. Devant les très nombreuses possibilités permises en terme de préparation (méthode, paramètres de synthèse, composition), nous suggérons l'utilisation de plans d'expériences associés à des systèmes automatisés de synthèse pour explorer les possibilités que représentent les apatites comme catalyseurs dédiés à la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique.