

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 08 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Etude de la réaction d'estérification

Génie des Procédés
Option génie des matériaux

Par

RAHIM Mohamed

Directeur de mémoire : Pr. MERDES Rachid

Devant le Jury

| | | |
|---------------------|------------------------------|-------------------|
| M.TEGUICHE | Pr. Univ. 08 Mai 1945 Guelma | Président |
| R.MERDES | Pr. Univ. 08 Mai 1945 Guelma | Rapporteur |
| L. NOUAR | Dr. Univ. 08 Mai 1945 Guelma | Examineur |
| H. GUEBAILIA | Dr. Univ. 08 Mai 1945 Guelma | Examineur |

Année 2011

Je dédie ce modeste travail

A mes chères parents Ali et Louiza

A mes frères Nourelddine, Messaoud, Youssef et Abdelmalek

A mes sœurs Ibtissem et Houda

A toutes la famille RAHIM

A tous mes amis

A tous qui j'aime et m'aiment

Je désire exprimer ma profonde gratitude :

A Monsieur le professeur **MERDES Rachid** pour avoir accepté de me diriger patiemment, je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse et pour tout ce qu'il m'a apporté durant ces années.

Je remercie vivement le membre du jury me fait l'honneur de présider et d'examiner mon travail.

Un grand merci à mes parents pour leur encouragements et leur soutien.

Je remercie mes collègues qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, je ne peux pas oublier de remercie Dieu, le grand puissant, pour m'avoir aidé à terminer ce travail.

SOMMAIRE

| | |
|----------------------------|----|
| Liste des tableaux | |
| Liste des schémas | |
| Liste des figures | |
| Résumé | |
| Introduction générale..... | 01 |

Première partie : Etude bibliographique

Chapitre I : Les généralités

| | |
|---|----|
| I.1. Introduction | 02 |
| I.2. Propriétés..... | 02 |
| I.3. Rendement de la réaction d'estérification..... | 02 |
| I.4. Cinétique | 03 |
| I.5. Mécanisme | 04 |
| I.6. Synthèse à partir de dérivés d'acides carboxyliques | 08 |
| I.6.1. Réactions | 08 |
| I.6.2. Propriétés..... | 09 |
| I.6.2.1. Avantages..... | 09 |
| I.6.2.2. Inconvénients | 09 |
| I.6.3. Mécanismes..... | 09 |
| I.7. Synthèse à partir d'autres esters (Transestérification)..... | 10 |
| I.8. Utilité des esters | 10 |

Chapitre II : Les aromates

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction..... | 12 |
| II.2. Les aromes | 12 |
| II.2.1. Définitions | 12 |
| II.2.2. Nature chimique des aromes..... | 12 |
| II.3. Les esters aromates | 13 |
| II.4. Les aromes dans l'industrie | 13 |
| II.4.1. Techniques d'extraction des substances aromatiques..... | 14 |
| II.5. Domaines d'application des aromes | 15 |

Chapitre III : La catalyse

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction | 17 |
| III.2. Types de catalyseurs | 18 |
| III.2.1. Catalyseur homogène | 18 |
| III.2.2. Catalyseur hétérogène..... | 19 |
| III.3. caractéristiques de la catalyse (homogène et hétérogène | 19 |
| III.3.1. L'activité..... | 19 |
| III.3.2. Sélectivité | 20 |
| III.3.3. Empoisonnement | 20 |
| III.3.4. Autocatalyse | 21 |
| III.4. Catalyse d'une réaction réversible..... | 21 |
| III.5. Applications pratiques des catalyseurs | 22 |

| |
|--|
| Deuxième partie : Etude expérimentale, résultats et discussions |
|--|

Chapitre IV: Etude expérimentale

| | |
|--|----|
| IV.1. Introduction | 24 |
| IV.2. Préparation des chlorhydrates | 24 |
| IV.3. Préparation des esters aromates..... | 27 |
| IV.4. L'évolution de la température (température du mélange azéotrope T-E) | 33 |
| IV.5. Vérification par CCM..... | 34 |
| Conclusion générale..... | 38 |
| Références bibliographiques | |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau II.1. Domaine d'utilisation des arômes | 16 |
| Tableau IV.1. Les réactifs utilisés dans la préparation du dibutylamine chlorhydrate | 27 |
| Tableau IV.2. Quantités des réactifs, du solvant et des catalyseurs utilisés pour chaque réaction | 30 |
| Tableau IV.3. Résultats obtenus après la fin des réactions | 31 |

Liste des schémas

| | |
|--|----|
| Schéma. I.1: Protonation du groupe carbonyle | 04 |
| Schéma. I.2 : Formule mésomère d'acide carboxylique protoné | 04 |
| Schéma. I.3 : Protonation du groupe hydroxyle | 05 |
| Schéma. I.4 : Protonation du groupe carbonyle | 05 |
| Schéma. I.5 : L'attaque nucléophile de l'alcool sur l'acide protoné | 05 |
| Schéma. I.6 : Transfert du proton (H^+) issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles | 06 |
| Schéma. I.7 : Formation d'une molécule d'eau | 06 |
| Schéma. I.8 : Déprotonation vers un ester | 06 |
| Schéma. I.9 : Protonation de l'alcool | 06 |
| Schéma. I.10 : Protonation en carbocation tertiaire de l'alcool protoné | 07 |
| Schéma. I.11 : L'addition du carbocation sur la fonction carbonyle de l'acide | 07 |
| Schéma. I.12 : Formules mésomères d'acide carboxylique additionné d'un carbocation | 07 |
| Schéma. I.13 : Déprotonation de l'ester tertiaire | 08 |
| Schéma. I.14 : L'estérification par les chlorures d'acyles | 08 |
| Schéma. I.15: L'estérification par les anhydrides d'acides | 08 |
| Schéma. I.16 : Addition nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acyle | 09 |
| Schéma. I.17 : Formation de l'acide chlorhydrique | 09 |
| Schéma. I.18 : Addition nucléophile de l'alcool sur l'anhydride | 10 |
| Schéma. I.19 : Formation d'un ester et un acide carboxylique | 10 |
| Schéma IV.1. Mécanisme de formation de l'acide chlorhydrique | 26 |
| Schéma IV.2. Mécanisme de formation du dibutylamine chlorhydrate | 26 |
| Schéma IV.3. : Mécanisme de l'estérification catalysée par les sulfates métalliques | 28 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure IV.1. Montage utilisé pour la préparation du chlorhydrate | 25 |
| Figure IV.2. Montage utilisé pour la synthèse des esters | 28 |
| Figure IV.3. Montage utilisé pour évaporer l'ester brut des réactions 1,3 et 4. | 32 |
| Figure IV.4. La variation de la température de vapeur de la réaction N°1 | 33 |
| Figure IV.5. CCM Après 4H de la réaction N°2 | 35 |
| Figure IV.6. CCM du produit de la réaction N°3 | 35 |
| Figure IV.7. CCM du produit de la réaction N°4 | 36 |
| Figure IV.8. CCM du produit des réactions N°6 | 36 |

لن نضو أعلبية الواد الطوية تتمحق يومناهدا بتفاحى لأسترة لفتير ، اتي يستخد حى الكبريت كمادة حافزة، و هذا الأخير يتم فصله من وسط التفاعل بعمليات صعبة و مكلفة. و لهذا السبب قمنا باستعمال عوامل حفز أخرى كبدائل، فحضرنا بهذا الصدد سلسلة أسترات عضوية تتمثل في أسترات عطرية. و لقد تم اختيارنا على مواد حفز لطيفة المفعول و سهلة الاسترجاع و المتمثلة في كبريتات النيكل، الزنك، المنغيز و كدا ديببتييل أمين كلور هيدرات. قمنا بتفعيل الأوكتانول-1 بحمض البتريك و أنهيدريد الأستيك و هذا لتخضير الأسترات المرافقة.

النتيجة: الأسترة، محفزات صلبة، مواد عطرية، كلور هيدرات.

Résumé

La préparation de la majorité des substances aromates se fait jusqu'à présent par l'estérification de Fischer qui utilise l'acide sulfurique comme catalyseur, et dont l'élimination du milieu réactionnel s'avère une opération onéreuse et coûteuse. C'est pour cette raison que nous avons cherché à utiliser d'autres catalyseurs pour remédier à ces inconvénients, en préparant des esters organiques (arômes).

Notre choix s'est porté sur des catalyseurs plus doux et facilement récupérables, à savoir les sulfates de nickel, de zinc, de manganèse et le dibutylamine chlorhydrate.

On a fait réagir l'octanol-1 avec l'acide butyrique et l'anhydride acétique pour préparer les esters correspondants.

Mots clés : Estérification, catalyseur solide, aromates, chlorhydrate.

Abstract

The preparation of the most aromatic substances is done until now by the traditional Fischer's esterification, which uses the sulphuric acid like catalyst and whose elimination of the reactional medium proves to be a complex and an expensive operation. It is for this reason that we sought to use other catalyst to cure these disadvantages, by preparing of organic esters (aromatic).

Our choice was made on softer and easily recoverable catalyst such as nickel, zinc and manganese sulphates and the hydrochloride of dibutylamin.

We were reacted 1-octanol with butyric acid and acetic anhydrid to prepare the corresponding esters.

Key words: Esterification, solid catalyst, aromatic, hydrochloride.

INTRODUCTION GENERALE

L'estérification a été étudiée pour la première fois en 1861 par Berthelot et Armand Péan de Saint-Gilles. Ils ont montré que la réaction d'estérification s'accompagnait de la réaction inverse : l'hydrolyse de l'ester.

Les esters (comme l'acétate d'isoamyle) sont des espèces chimiques qui se caractérisent souvent par une odeur fruitée. Ils sont présents dans les fruits, et entrent dans la composition d'huiles essentielles. Leur synthèse est meilleure que leur extraction du point de vue coût.

De ce fait, ils sont utilisés dans la fabrication de parfums (pour champings, savons, déodorants...), d'arômes alimentaires (yaourts, yaourts liquides, sauces diverses...). Certains esters sont également des constituants de phéromones d'insectes (Ex. : l'acétate d'isoamyle chez l'abeille).

L'estérification est une réaction permettant de synthétiser un ester. Il s'agit de la condensation d'un alcool sur un acide carboxylique. Elle peut s'effectuer à partir d'autres réactifs, en particulier à la place de l'acide carboxylique, un de ses dérivés, chlorure d'acyle ou anhydride d'acide.

Cette réaction, appelée aussi estérification de Fischer ou estérification de Fischer-Speier consiste en la production d'un ester et d'eau (H_2O), à partir d'un alcool ($R-OH$) et d'un acide carboxylique ($R-COOH$) [2].

Le but essentiel de cette étude consiste à chercher les conditions opératoires optimales pour accéder à cette large gamme de composés, et plus précisément rechercher de nouveaux catalyseurs pour leur préparation.

Ce mémoire est structuré de la manière suivante :

- Dans la première partie, nous allons passer en revue l'essentiel théorique. cette partie engendre trois chapitres : les généralités, les aromates et la catalyse.
- Dans la deuxième partie, nous aborderons une description et une discussion concernant la synthèse.
- Nous achevons ce travail par une conclusion générale

Première partie : Etude bibliographique

Chapitre I : Les généralités

Chapitre II : Les aromates

Chapitre III : La catalyse

Chapitre I. Les généralités

I.1. Introduction

L'estérification est une réaction en chimie organique permettant de synthétiser un ester. Il s'agit de la condensation d'un alcool avec un acide carboxylique. Elle peut s'effectuer à partir d'autres réactifs, en particulier à la place de l'acide carboxylique, on emploie un de ses dérivés (chlorure d'acyle ou anhydride d'acide) pour augmenter les rendements en esters.

La réaction inverse est une hydrolyse de l'ester. Les réactions dans les deux sens sont très lentes en absence d'un catalyseur, le proton « libre » (ion hydrogène H^+ , se présente sous la forme d'un ion hydronium H_3O^+ en solution aqueuse) provenant soit d'un acide fort (molécule qui possède un proton se dissociant en solution aqueuse), soit de l'eau dans laquelle l'acide carboxylique est en solution (l'estérification est d'autant plus lente que le pH de cette solution est élevé) [2].

I.2. Propriétés

L'estérification est une réaction réversible lente et limitée (à cause justement de la réaction inverse, l'hydrolyse). Elle est aussi quasi athermique (elle ne dégage pas et n'absorbe pas de la chaleur).

La réaction étant presque athermique, une variation de la température n'a aucune influence sur le rendement (Loi expérimentale de Van't Hoff). De même, une variation de la pression n'entraîne aucun déplacement de l'équilibre (vu que dans quasiment tous les cas, les réactifs et les produits sont des liquides, loi expérimentale de Châtelier). Au mieux, une augmentation de la température accélère la réaction et permet d'atteindre plus rapidement la limite de l'équilibre d'estérification [2].

I.3. Rendement de la réaction d'estérification

Le rendement dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique utilisé. Il dépend de la classe de l'alcool utilisé : pour des réactifs introduits en quantités équimolaires, il est de 67% avec un alcool primaire (méthanol par exemple), de 60 % avec un alcool secondaire (exemple le propan-2-ol) et de seulement 5% si l'alcool est tertiaire (exemple le 2-méthyl propan-2-ol). Pour augmenter le rendement, il existe différentes méthodes :

✚ Augmenter la quantité d'un des réactifs (en général le moins cher), ce qui modifie le taux d'avancement final, donc le rendement.

✚ Toutes les méthodes permettant d'empêcher l'hydrolyse de se produire, et donc permettant de déplacer l'équilibre dans le sens direct (estérification). On peut au choix :

1. Distiller l'ester au fur et à mesure de sa formation, s'il est le plus volatil (ce qui est souvent le cas).

2. Éliminer l'eau (pour éviter son ionisation source de protons catalyseurs inverses). Pour cela deux méthodes sont possibles :

- Réaliser un entraînement à la vapeur, en ajoutant au système réactionnel un solvant relativement volatil et formant avec l'eau un azéotrope. On choisit en général du cyclohexane ou du toluène, et on utilise pour cette méthode l'appareil de Dean Stark.
- Incorporer au mélange réactionnel une substance déshydratante. Cela pose plus de problèmes, car d'une part, même s'il est mis en excès, toute l'eau peut ne pas être consommée. D'autre part, il faut par la suite séparer l'ester de ce produit, ce qui peut entraîner des complications (et en plus faire baisser le rendement) [2].

I.4. Cinétique

La réaction non catalysée est assez lente (pour atteindre le rendement maximal, il faut plusieurs mois). La vitesse évolue aussi selon la classe des alcools : elle décroît quand on passe d'un alcool primaire à un alcool secondaire, puis à un alcool tertiaire. Quoi qu'il en soit, on cherche toujours des moyens d'accélérer la réaction :

1. Augmentation de la température. Si elle n'a aucune influence sur le rendement, elle améliore grandement la cinétique.
2. Utilisation d'un catalyseur. On utilise pour cela un acide, qui permet d'augmenter le caractère électrophile du groupe carboxyle.

La plupart des réactions permettent l'emploi de l'acide sulfurique, mais cela n'est pas le cas de toutes (certains composés ne "supportent" pas le traitement à l'acide sulfurique à chaud, puissant oxydant, qui risque donc d'oxyder l'alcool, ou même de le déshydrater).

On peut utiliser aussi l'acide chlorhydrique anhydre, ou un acide moins fort, comme l'acide phosphorique (H_3PO_4) ou l'acide paratoluènesulfonique, s'il est assez fort (exemple l'acide méthanoïque, $\text{pK}_A=3,77$), l'acide carboxylique réactif (autocatalyse), mis en excès. Cela présente un double avantage : il catalyse ainsi la réaction, et en plus, comme on l'a vu précédemment, cela permet d'améliorer le rendement [2].

I.5. Mécanisme

Le mécanisme présenté est valable pour les alcools primaires, secondaires et tertiaires.

On choisit pour catalyseur H^+ . Ce mécanisme se décrit en cinq étapes (dont deux équilibres de protonation-déprotonation rapides) [2].

Protonation de l'acide carboxylique. Deux possibilités se présentent :

1. La protonation du groupe carbonyle

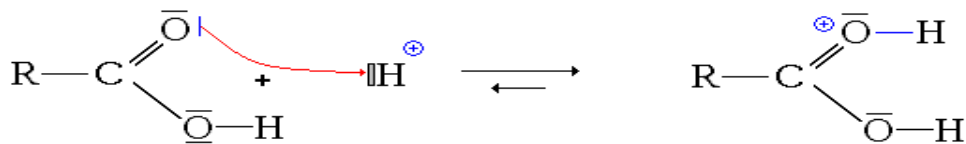


Schéma. I.1: Protonation du groupe carbonyle

Ici, l'ion formé est stabilisé par mésomérie :

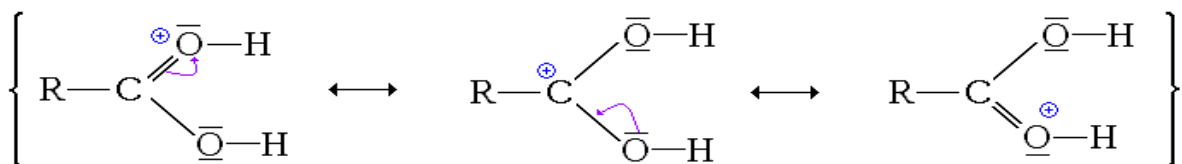


Schéma. I.2 : Formule mésomère d'acide carboxylique protoné

2. La protonation du groupe hydroxyle

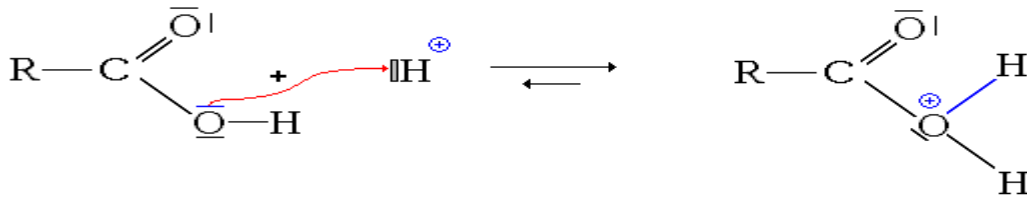


Schéma. I.3 : Protonation du groupe hydroxyle

Non seulement l'ion formé ne possède pas de forme mésomère qui le stabilise, mais cet état ne permet pas de poursuivre la réaction. Comme cette réaction est un équilibre, les éventuelles formes protonées au niveau du groupement hydroxyle sont consommées pour former l'autre forme protonée qui sera consommée par les étapes suivantes:

La première étape: C'est la protonation du groupe carbonyle (équilibre rapidement atteint).

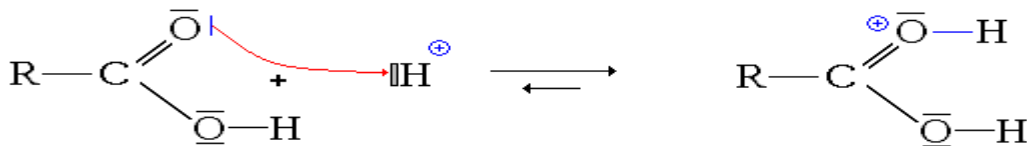


Schéma. I.4 : Protonation du groupe carbonyle

La deuxième étape: C'est l'attaque nucléophile de l'alcool sur le site électrophile de l'acide carboxylique protoné.

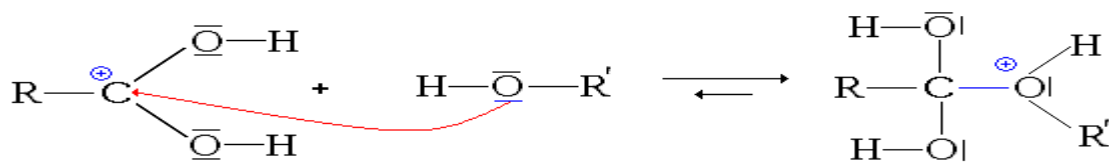


Schéma. I.5 : L'attaque nucléophile de l'alcool sur l'acide protoné

La troisième étape: C'est le transfert du proton (H^+) issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles (réaction acide-base interne ou prototropie)



Schéma. I.6 : Transfert du proton (H^+) issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles

La quatrième étape: C'est cinétiquement limité, est le départ d'une molécule d'eau.

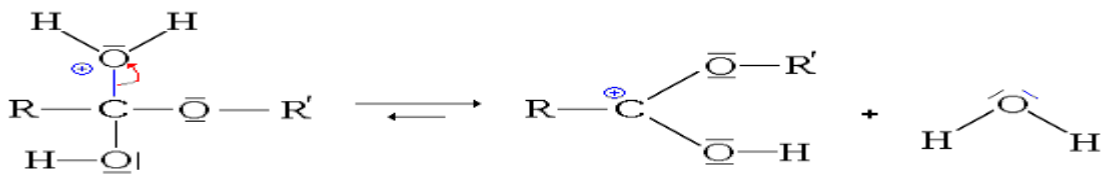


Schéma. I.7 : Formation d'une molécule d'eau

La dernière étape: C'est une simple déprotonation (restitution du catalyseur).

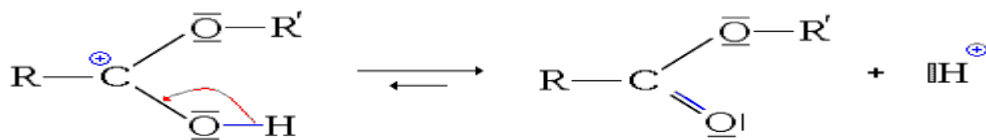


Schéma. I.8 : Déprotonation vers un ester

Cas des alcools tertiaires

Le mécanisme a lieu en quatre étapes

Première étape: c'est la protonation de l'alcool

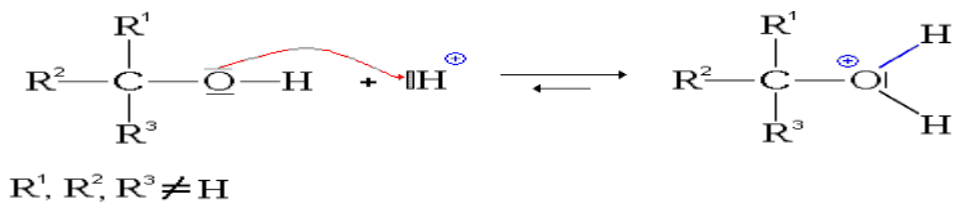


Schéma. I.9 : Protonation de l'alcool

Deuxième étape: C'est le départ de H₂O, formation du carbocation tertiaire.

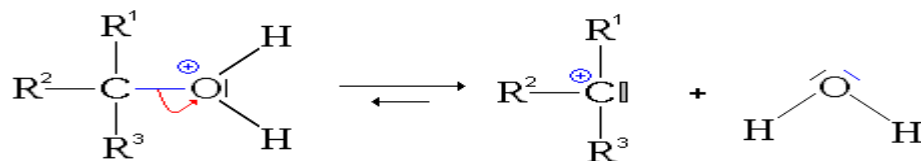


Schéma. I.10 : Protonation en carbocation tertiaire de l'alcool protoné

Ces deux étapes (surtout la 2^{ème}) sont impossibles avec un alcool primaire ou secondaire, le carbocation formé n'étant pas assez stable.

Troisième étape: C'est l'addition du carbocation sur la fonction carbonyle de l'acide carboxylique.

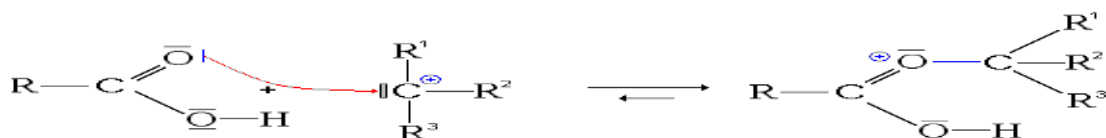


Schéma. I.11 : L'addition du carbocation sur la fonction carbonyle de l'acide

L'intermédiaire ainsi substitué est relativement stable, car il possède plusieurs formes mésomères :

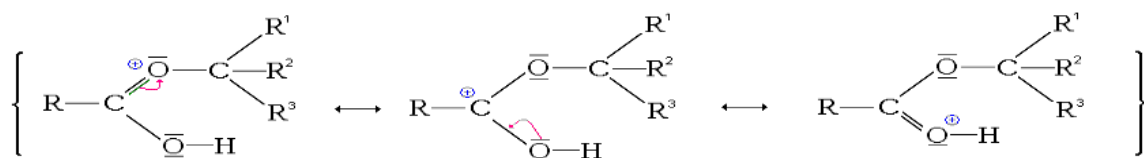


Schéma. I.12 : Formules mésomères d'acide carboxylique additionné d'un carbocation

Dernière étape: Il s'agit juste de la déprotonation de l'intermédiaire précédent (restitution du catalyseur).

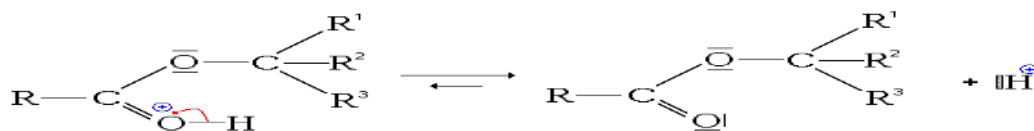


Schéma. I.13 : Déprotonation de l'ester tertiaire

I.6. Synthèse à partir de dérivés d'acides carboxyliques

La synthèse des esters à partir des acides carboxyliques présente de nombreux inconvénients. Un rendement maximal de l'ordre de deux tiers dans les cas les plus favorables (alcools primaires) et plus que médiocre dans les cas les plus défavorables (5 % pour les alcools tertiaires). Une cinétique lente, même catalysée, est observée. Une solution consiste par conséquent à utiliser plutôt des dérivés d'acides, comme les chlorures d'acyles ou les anhydrides d'acides [3].

I.6.1. Réactions

✚ A partir des chlorures d'acyles :

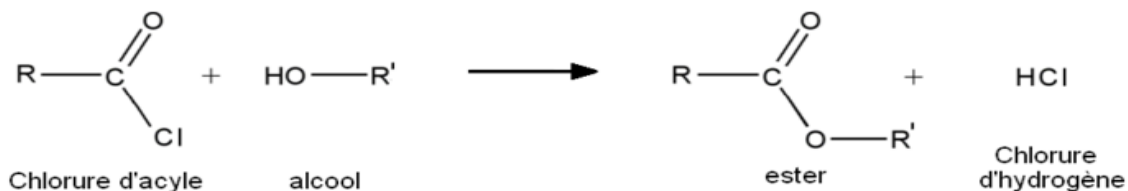


Schéma. I.14 : L'estérification par les chlorures d'acyles

✚ A partir des anhydrides d'acide :



Schéma. I.15: L'estérification par les anhydrides d'acides

I.6.2. Propriétés

I. 6.2.1. Avantages

Ces réactions sont totales. Elles sont généralement assez rapides, mais nécessitent assez régulièrement une catalyse. Les catalyseurs ne servent qu'à activer et rendre toujours plus réactif le dérivé d'acide. Typiquement, dans le cas de l'utilisation d'un chlorure d'acyle, la pyridine ou la triéthylamine jouent alors le rôle de piège à HCl [3].

I. 6.2.2. Inconvénients

Les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acides réagissent aisément avec l'eau. Ils s'hydrolysent facilement. Une fois la réaction d'estérification terminée, il faut extraire l'ester du milieu, et les étapes pour y arriver sont le plus souvent des équilibres physico-chimiques, les réactions à partir de chlorures d'acyles sont vives. On a besoin de refroidir le mélange. Les réactions à partir d'anhydrides sont moins vives et moins rapides (les anhydrides sont moins réactifs). En industrie, on utilise par conséquent plutôt la voie des acides carboxyliques, plus facile dans la mise en œuvre. Cependant, dans le cas de l'industrie pharmaceutique ou cosmétique, les chlorures d'acyle ou les anhydrides peuvent être utilisés [3].

I.6.3. Mécanisme de l'estérification par le chlorure d'acyle et l'anhydride d'acide

✚ À partir des chlorures d'acyle

1^{re} étape : Addition nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acyle.

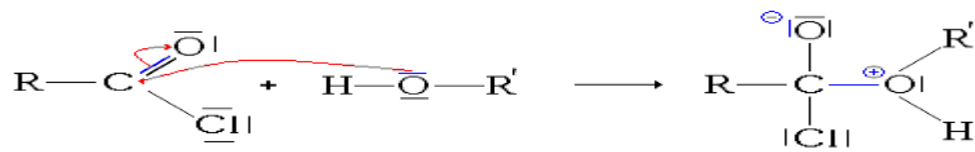


Schéma. I.16 : Addition nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acyle

2^e étape : Départ de HCl

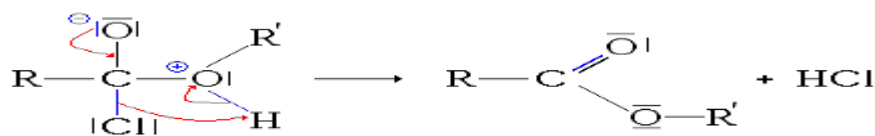


Schéma. I.17 : Formation de l'acide chlorhydrique

✚ À partir des anhydrides d'acide

1^{re} étape : Addition nucléophile de l'alcool sur l'anhydride.

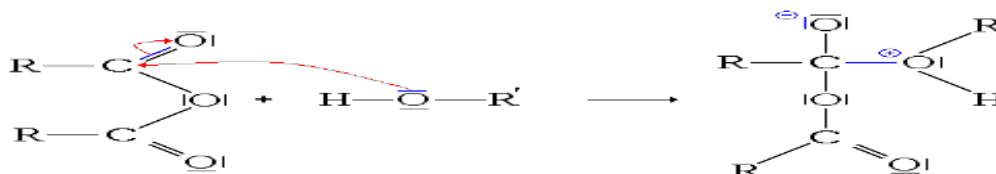


Schéma. I.18 : Addition nucléophile de l'alcool sur l'anhydride

2^e étape : Départ de RCOOH

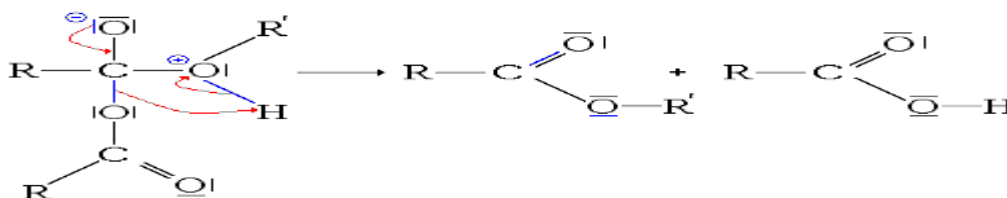


Schéma. I.19 : Formation d'un ester et un acide carboxylique

I.7. Synthèse à partir d'autres esters (Transestérfication)

La transestérfication transforme un ester et un alcool en un autre ester et autre alcool, un acide ou une base est fréquemment utilisé comme catalyseur. La transestérfication est utilisée dans la fabrication du polyester et du biodiesel. C'est aussi le mécanisme qui permet l'épissage des introns lors de la maturation des ARNm [3].

I.8. Utilité des esters

Outre le fait d'obtenir un ester, utile dans l'industrie agroalimentaire, en parfumerie ou d'autres secteurs industriels, l'estérfication est utile, de par son caractère réversible (pour les acides carboxyliques et les alcools, tout du moins), dans le cadre de la protection de fonctions. Puisque la transformation est réversible, elle sert à protéger soit la fonction alcool, soit la fonction acide carboxylique, soit les deux. En effet, si on imagine par exemple qu'on veut protéger un alcool, on le fait réagir avec un acide carboxylique pour former un ester ; on fait la réaction qu'on voulait effectuer ; une fois celle-ci finie, on hydrolyse pour retrouver l'alcool.

Il existe deux méthodes pour hydrolyser. On utilise la même réaction (rétro-estérification) en jouant sur les quantités de matière pour que l'équilibre soit favorable à la formation de l'acide carboxylique et de l'alcool. On utilise la réaction de saponification ou l'hydrolyse en milieu basique des esters.

Les esters sont aussi un constituant de base dans l'industrie des plastiques. Ils sont à la base d'un des plastiques les plus utilisés, le polyester. Il s'agit d'un moyen de former les lactones : estérification intramoléculaire à partir d'un hydroxyde carboxylique [3].

Chapitre II. Les arômes

II.1. Introduction

Les parfums et les arômes constituent des produits directement utilisés par l'homme soit pour son hygiène, soit pour son alimentation. Leur obtention nécessite le mélange de différentes substances conduisant à une composition bien déterminée. Ces substances sont des produits naturels traditionnels tels que les huiles essentielles extraites des plantes, de moins en moins des sécrétions animales et de plus en plus des produits de synthèse souvent identiques aux produits naturels. L'emploi grandissant des produits de synthèse fait que les industries des parfums et des arômes sont étroitement associées [4].

II.2. Les arômes

II.2.1. Définitions

On appelle arômes, l'ensemble des composés odorants volatils émanant d'un aliment et perçu par le bulbe olfactif situé dans la partie haute de la cavité nasale. Les arômes constituent une partie souvent très faible d'un aliment mais ils lui donnent sa saveur, c'est-à-dire l'ensemble des sensations gustatives et olfactives procurées par cet aliment [4].

II.2.2. Nature chimique des arômes

Les arômes sont composés de milliard de molécules. Il est impossible de toutes les répertorier. Certaines substances ont des structures très ressemblantes, ou bien elles possèdent des molécules identiques de même famille.

On a pu depuis 1967, grâce au couplage de la chromatographie en phase gazeuse à haute résolution, avec la spectrométrie de masse, identifier plusieurs milliers de molécules (environ 5000) dans les aliments (viandes, thé, café, cacao, boissons alcoolisées ou non, légumes, fruits, poissons et épices...).

Presque tous les composés, dont le poids moléculaire est inférieur à quatre cents, sont présents dans les arômes (excepté les dérivés nitrés et halogénés). En série aliphatique, les hydrocarbures, les éthers, les aldéhydes, les cétones, les alcools, les esters, les acides, les amines, les sulfates, les thiols et les thioesters sont les principaux constituants de ces arômes.

De nombreux dérivés cycliques (phénols) y sont présents. Mais la catégorie la plus importante est constituée par des hétérocycles (pyrazines, furannes, lactones, oxazoles,

pyrroles, pyrimidines et leurs dérivés condensés), environ deux milles produits. Une dernière catégorie est constituée par des mono et sesquiterpènes, principaux constituants des épices et des extraits végétaux aromatiques [4].

II.3. Les esters aromates

La grande partie des composants odorants est constituée d'esters. Ces derniers sont employés comme des arômes dans la parfumerie et dans les denrées alimentaires. Ils sont en particulier des esters de monoalcools inférieurs ou d'acides inférieurs apportant essentiellement des notes fruitées, plus ou moins beurrées. Ils sont très souvent caractéristiques. L'acétate d'isoamyle a le goût de la banana, l'isovalérate d'isoamyle de la pomme et le salicylate de méthyle du thé des bois, pour n'en citer que quelques uns.

Un autre produit est l'acétate de 4-tertiobutylcyclohexyle de la firme International Flavors and Fragrances (Etat unis) ou Oryclon de Harman and Reimer (Allemagne). Il est particulièrement utilisé dans les produits de maison et les savons à des concentrations moyennes de 3 à 4%. Le composé de configuration trans a une odeur boisée, et celui de configuration cis a la même odeur mais plus intense et plus fleurie [4].

II.4. Les arômes dans l'industrie

C'est vers la fin des années cinquantes, que la production des arômes a connu son essor. Auparavant, il n'existait sur le marché qu'une poignée d'arômes solubles, destinés à la parfumerie, aux boissons aux fruits et aux limonades. Ils peuvent être de composition entièrement artificielle, ou au contraire d'origine naturelle. Tout dépend des matières premières utilisées. Ils sont ensuite combinés entre eux, de façon à imiter ou renforcer les arômes naturels.

Le développement des procédés industriels en alimentation a conduit à plusieurs exigences nouvelles. Il fallait en effet obtenir des produits standards, toujours disponibles, constants en qualité et en quantité.

A l'inverse du marché des denrées qui subit des contraintes climatiques, économiques voir politiques, rendant impossible la fabrication de produit répondant à la totalité de ces

critères, les arômes artificiels permettent, dans une certaine mesure, de s'affranchir de ces contraintes [5].

II.4.1. Techniques d'extraction des substances aromatiques

La plus grande richesse de substances aromatiques se trouve évidemment dans la nature. Il existe deux méthodes qui permettent d'avoir ces substances.

La première technique consiste à extraire l'essence par un procédé mécanique lorsque celle-ci se trouve en quantité relativement suffisante et surtout rassemblée et localisée en des points facilement accessibles. Les vésicules des écorces d'agrumes en sont un exemple évident, cette méthode est donc surtout utilisée pour l'obtention des essences d'écorces, ou zestes, des fruits du genre citrus. L'essence est libérée par action de machines qui provoquent la rupture des sacs oléifères, de l'épicarpe et des agrumes. Si les essences des écorces d'agrumes sont facilement obtenues par simple pression à froid, la méthode d'extraction la plus ancienne et la plus élaborée est certainement la distillation, mise au point par les arabes et apportée en occident par les croisés. Elle est utilisée lorsque l'essence des végétaux, plus répartie, permet de ménager des surfaces d'échanges suffisamment grandes. Dans un récipient fermé, on injecte de la vapeur d'eau très chaude à travers les matières végétales broyées. La vapeur entraîne les substances volatiles et un système de refroidissement permet de les recueillir par condensation. Le mélange hétérogène (molécule aromatique, eau) est décanté. En effet étant insolubles dans l'eau, les molécules aromatiques peuvent être facilement isolées sous forme d'essence. Elles ne sont pas toujours utilisées à l'état brut. Elles sont débarrassées d'une partie ou de la totalité des cires et des terpènes, qui présentent de nombreux inconvénients, comme leurs insolubilités [6].

La seconde technique consiste à extraire les molécules aromatiques à l'aide de solvant, les composés alors obtenus sont appelés oléorésines. Les tissus végétaux sont dispersés dans un solvant dans lequel se dissolvent par évaporation. On utilise par exemple des solvants du type alcool-eau notamment pour obtenir certains extraits de vanille. Ils existent encore d'autres techniques qui permettent d'obtenir des matières premières naturelles: les jus de fruits concentrés, les macérations, les infusions.

On peut également parfois combiner plusieurs techniques afin d'obtenir un arôme particulier. L'emploi de ces aromatisants est à vocation strictement alimentaire. Il n'est pas toujours évident d'extraire certains arômes. Par exemple pour obtenir de trente à quatre vingt grammes d'huile essentielle de rose de Damas ou de violette, il faut une tonne de plante.

Les substances artificielles permettent à moindre coup d'obtenir de plus grandes quantités d'arômes, l'utilisation des biotechnologies permet également de reproduire des substances naturelles en plus grande quantité, et ayant une constitution identique à celle des matières naturelles [7].

II.5. Domaines d'application des arômes

Les producteurs d'arômes possèdent une clientèle extrêmement variée, regroupant pratiquement tous les domaines. Les arômes sont utilisés dans la biscuiterie, des boissons, des produits laitiers, des produits salés, du tabac et même dans les produits pharmaceutiques. Le tableau suivant donne quelques exemples illustrant cette omniprésence des arômes dans notre alimentation [8].

Tableau II.1. Domaine d'utilisation des arômes

| Domaines d'utilisation | Exemples |
|-------------------------------|--|
| Biscuiterie | Biscuits sucrés, biscuits salés, nappages, paneterie et fourrages. |
| Boissons | Soda, boissons aux jus, nectars, limonades, eaux aromatisées, pastis, boissons en poudre et boissons instantanés, thés et tisanes, crèmes, alcools, et liqueurs. |
| Confiseries | Bonbons, chewing-gums, sucres cuits, pâtes à mâcher, fondants, confitures, chocolats et gélifiés. |
| Produits laitiers | Yogourts, lait aromatisé, préparation de fruits sur sucre, desserts lactés, crèmes glacés et sorbets, crèmes dessert, fromages, margarine. |
| Pet-Food | Volailles, viandes, poissons |
| Produits salés | Sauces, charcuteries, plats cuisinés, conserves, condiments, épices, composition aromatique (liquide ou poudre) |
| Tabacs | Arômes concentrés, top notes, maturation pour tabac de cigarettes, cigares et pipes |
| Laboratoire pharmaceutique | Spécialité pour sirops, ampoules buvables, comprimés effervescents |

Chapitre III. La catalyse

III.1. Introduction

La catalyse est une science dont la naissance remonte au début du XIX^e siècle. Dès 1806, de nombreux savants ont étudié le phénomène de la combustion des gaz en présence des métaux, ce n'est qu'en 1836 que Berzelius introduisit le nom de catalyse. La vitesse de la réaction est augmentée lorsqu'on ajoute aux réactifs une espèce chimique dite catalyseur, en faible proportion, et n'intervenant pas dans le bilan chimique de la réaction. Le catalyseur ne modifie pas l'état final, mais dans bien des cas il oriente l'évolution vers un état final différent de celui observé en son absence: il a alors un rôle dit spécifique et sélectif [9].

L'emploi des catalyseurs permet de réaliser une vitesse de réaction des milliers, voire des millions de fois plus élevée. Certains procédés industriels ne sont devenus possibles que grâce à l'utilisation de catalyseur. Les productions chimiques les plus récentes ont pour base, dans quatre vingt dix pour cent des cas, des procédés catalytiques.

La catalyse n'est pas uniquement le moyen d'accroître le rendement, c'est aussi un procédé permettant d'améliorer la qualité des produits obtenus. Par suite de l'action sélective de nombreux catalyseurs, action qui accélère la réaction de base et freine les réactions parallèles et parasites, les produits d'une transformation catalytique sont beaucoup plus purs. Il n'est donc plus nécessaire d'épurer et de concentrer les produits de la réaction, on peut se passer d'une moindre quantité de matière première. La rentabilité des procédés s'en trouve considérablement amélioré.

L'efficacité économique de la catalyse se manifeste aussi dans le fait qu'un tel procédé est conduit, en règle générale, à une température plus basse, exigeant moins d'énergie.

L'emploi de la catalyse s'est surtout généralisé dans la fabrication des alcools, des acides, des aldéhydes, des phénols, des résines synthétiques et des matières plastiques, des caoutchoucs artificiels et des combustibles pour les moteurs, des colorants, des médicaments [10].

III.2. Types de catalyseurs

Si le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, ou miscible avec les réactifs, on dit que la catalyse est homogène. Cela est généralement le cas des complexes de coordination en milieu organique ou des acides liquides et des enzymes en milieu aqueux.

Lorsque les réactifs et le catalyseur en solution ou purs se trouvent dans plusieurs phases liquides, on utilise les qualifications de catalyse par transfert de phase ou de catalyse micellaire, suivant le comportement des milieux à l'échelle microscopique.

Si le catalyseur est sous forme solide, et s'il est mis en contact avec le milieu réactionnel liquide ou gazeux, on a affaire à une catalyse hétérogène. On parle aussi:

1. De catalyse de contact, si le solide est un minéral.
2. De catalyse homogène supportée, si la préparation du solide utilise des précurseurs et des techniques issus de la catalyse homogène.
3. De catalyse enzymatique supportée lorsque l'on utilise des enzymes greffés sur des solides minéraux ou organiques

On distingue d'habitude la catalyse homogène, où le catalyseur et les corps réagissent se trouvent dans le même état d'agrégation, et l'inverse pour la catalyse hétérogène [11].

III.2.1. Catalyseur homogène

Les premières recherches en catalyse homogène, datant du début du siècle, sont étroitement associées à celles sur la catalyse acido-basique. Ces travaux portant essentiellement sur l'étude de la catalyse et des schémas réactionnels en phase aqueuse, et auxquels sont associés les noms d'Arrhenius, d'Ostwald, de Franklin, de Bronsted et de Lewis, ont conduit Bronsted à établir les relations permettant de distinguer une catalyse spécifique d'une catalyse générale. Les réactions d'estérification et de saponification des esters, d'oxydation du méthane en formaldéhyde en présence d'oxyde d'azote, d'alkylation des paraffines ou du benzène par les oléfines en présence de trifluorure de bore, certaines réactions d'hydratation, d'oxydation..., représentent les processus catalytiques homogènes réalisés à l'échelle industrielle [9].

III.2.2. Catalyseur hétérogène

La catalyse hétérogène est plus fréquente dans l'industrie que la catalyse homogène. La grande majorité des procédés catalytiques hétérogènes qu'on utilise à l'échelle industrielle ont pour base des réactions entre corps gazeux en présence d'un catalyseur solide, bien qu'on rencontre également d'autres combinaisons de phase.

Il existe plusieurs théories différentes pour expliquer le mécanisme de cette catalyse, chacune de ces théories qui se complètent, et se développent les unes et les autres, explique l'effet accélérateur des catalyseurs solides. Selon toutes ces théories, il y a formation d'un composé intermédiaire du type adsorptionnel à la surface du catalyseur solide.

On peut représenter tout le processus catalytique sur un catalyseur solide poreux sous forme de cinq étapes indépendantes, en les disposant conventionnellement dans l'ordre suivant :

1. Diffusion des espèces réagissantes à partir du courant vers la surface du grain catalytique et à l'intérieur des pores du grain.
2. Adsorption activée (chimisorption) à la surface du catalyseur avec formation de composés superficiels réactifs-catalyseur.
3. Réarrangement d'atomes conduisant à l'intermédiaire produit-catalyseur.
4. Désorption du produit de la surface du catalyseur.
5. Diffusion du produit à partir de la surface du catalyseur, d'abord à l'intérieur des pores, puis de la surface du grain vers le courant [12].

III.3. caractéristiques de la catalyse (homogène et hétérogène)

L'effet accélérateur des catalyseurs diffère de celui des autres facteurs : de la température, de la pression et de la concentration des réactifs. Un catalyseur possède les caractéristiques suivantes :

III.3.1. L'activité

L'activité du catalyseur mesure son effet accélérateur sur une réaction donnée. On exprime l'activité d'un catalyseur soit en termes d'énergie d'activation, soit par la différence de vitesse des réactions catalytiques et non catalytiques, soit encore à l'aide du rendement en produit intéressant de la réaction principale pour des paramètres déterminés du régime technologique.

Plus un catalyseur est actif, plus basse est la température à laquelle on peut opérer le procédé. La température minimale du mélange réactionnel à laquelle le processus commence à se dérouler à une vitesse suffisante pour la fabrication, est dite température d'amorçage.

Du point de vue pratique, les procédés les plus favorables sont ceux qui se déroulent à une température d'amorçage la plus basse. Cette dernière dépend principalement de l'activité du catalyseur et de la composition du mélange réactionnel.

En règle générale, tous les catalyseurs sont actifs dans un certain intervalle de températures.

La limite inférieure est la température d'amorçage. La limite supérieure est fonction de la stabilité thermique du catalyseur, des substances initiales et des produits de la réaction. De nombreux catalyseurs ont un intervalle de travail très petit : seulement quelques dizaines de degrés. En utilisant ces catalyseurs, il faut être très attentif. Dans ce cas, on abaisse la température d'amorçage même de quelque degré, il y aura un effet bénéfique sur le procédé [12].

III.3.2. Sélectivité

Certains catalyseurs présentent une action sélective. Ils n'accélèrent parmi plusieurs réactions thermodynamiquement possibles, qu'une seule réaction qui intéresse le producteur. La réaction catalysée se déroule alors à une température plus basse, ce qui exclut les autres réactions possibles.

La sélectivité de l'action catalytique a rendu possible la fabrication du caoutchouc synthétique, à partir de l'alcool et du butadiène [12].

III.3.3. Empoisonnement

Une caractéristique importante des catalyseurs est leur empoisonnement, c'est à dire la perte partielle ou totale de l'activité sous l'action des impuretés étrangères présentes dans le mélange réactionnel, dites poisons catalytiques.

Des substances très diverses peuvent être des poisons catalytiques, suivant la nature du catalyseur et le type de la réaction. Les poisons les plus caractéristiques sont les combinaisons sulfurés où le soufre possède des paires d'électrons non partagés, l'acide cyanhydrique, l'oxyde de carbone, les sels du mercure et les composés du phosphore [12].

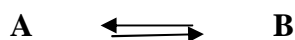
III.3.4. Autocatalyse

Il existe des réactions chimiques où la catalyse est assurée par les produits de la réaction, elles sont dites autocatalytiques. Au cours de la catalyse ordinaire, le rendement augmente en fonction du temps alors que pour l'autocatalyse la réaction est d'abord lente, puis plus rapide du fait de l'accumulation de produit servant de catalyseur, et enfin de nouveau plus lente au voisinage de l'équilibre. Parmi les processus autocatalytiques on trouve les réactions en chaîne où les radicaux libres jouent le rôle de catalyseur [12].

III.4. Catalyse d'une réaction réversible

Les catalyseurs ne déplacent pas l'équilibre du système, car la vitesse des réactions directe et inverse augmente dans une même mesure. Comme les deux réactions s'accélèrent, l'équilibre s'installe seulement beaucoup plus vite.

Considérons la transformation chimique réversible du système A en système B

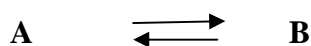


Nous supposons que l'équilibre correspondant à contraintes extérieures soit atteint. La composition du système en équilibre est entièrement définie par la loi d'action de masse.

Nous ajoutons un catalyseur au système. L'équilibre sera beaucoup plus vite atteint. Le catalyseur se retrouve inchangé, par définition, dans A et dans B. les deux termes correspondant dans le calcul de la différence de l'enthalpie libre s'annule. Le catalyseur ne peut en aucun cas modifier l'enthalpie libre, on peut donc écrire. Un catalyseur ne peut pas déplacer l'équilibre final atteint par la transformation chimique.

En particulier, si l'enthalpie libre est fortement positif, la réaction devient thermodynamiquement impossible, et aucun catalyseur ne permettra de transformer A en B. Cette remarque permet, en particulier, d'éliminer les cas de fausse catalyse, dans lesquels le catalyseur est en fait un réactif.

Nous considérons maintenant l'équilibre chimique :



Du point de vue cinétique, il correspond à l'égalité des vitesses des deux réactions inverses (indice 1 : de gauche à la droite, indice 2 : de droite à la gauche).

$$V_1 = V_2$$

L'adjonction d'un catalyseur au système permet d'atteindre l'équilibre beaucoup plus rapidement à partir de A, donc V_1 prend une valeur plus grande V'_1 . L'équilibre ne peut être déplacé, car V_2 doit donc également prendre une valeur plus élevée V'_2 pour que la nouvelle condition d'équilibre soit réalisée.

$$V'_1 = V'_2$$
$$V'_1 / V_1 = V'_2 / V_2$$

Le catalyseur accélère nécessairement les vitesses des deux réactions inverses qui sont, à l'équilibre, multipliées par le même facteur ; on peut donc écrire :

Le catalyseur d'une réaction est nécessairement un catalyseur de la réaction inverse.

Cette conclusion a des conséquences pratiques évidentes, notamment pour la recherche des catalyseurs. Ainsi, d'une façon générale, tout catalyseur d'hydrogénation est un catalyseur de déshydrogénation, tout catalyseur d'estérification est un catalyseur d'hydrolyse [13].

III.5. Applications pratiques des catalyseurs

On emploie un catalyseur dans le but d'augmenter la vitesse ou le rendement d'une transformation chimique : cela explique la grande importance industrielle de la catalyse.

Si la transformation est exothermique, elle ne sera totale que dans un domaine de températures assez basses dans lequel la vitesse de réaction homogène sera fréquemment très faible. L'emploi d'un catalyseur est alors pratiquement indispensable.

Si la transformation est endothermique, elle ne sera totale que dans un domaine de température élevée où la vitesse de réaction homogène pourra être notable.

L'emploi du catalyseur reste néanmoins souhaitable dans de nombreux cas pour améliorer la sélectivité.

Une des fabrications industrielles où les catalyseurs jouent un rôle prépondérant est sans contestation la fabrication de l'acide sulfurique.

Pendant longtemps on utilisait pour provoquer l'oxydation de l'anhydride sulfureux un catalyseur en platine, dont le mécanisme d'action est probablement basé sur la formation à sa surface d'oxyde de platine instable tel que PtO et PtO₂ qui oxydent le gaz sulfureux et qui se régénèrent en présence de l'oxygène atmosphérique. Le coût élevé de ce catalyseur et sa grande sensibilité aux poisons, rend la recherche de nouveaux catalyseurs exempts de ces inconvénients, fort actuelle. Des nouveaux catalyseurs à base de zéolithe d'aluminium et de baryum avec une solution alcaline de vanadate et de silicate de calcium [14].

Deuxième partie : Etude pratique

Chapitre IV : Etude expérimentale, résultats et discussions

Chapitre IV : Etude expérimentale

IV.1. Introduction

En estérification à partir de certaines températures, l'acide sulfurique, donne en plus de son effet catalytique, des produits de dégradation, dont l'élimination du milieu réactionnel est une opération très délicate et coûteuse. Il nous a donc paru intéressant d'utiliser d'autres catalyseurs et de mettre ainsi au point de nouvelles conditions opératoires pour remédier à cet inconvénient [15].

Notre choix s'est porté essentiellement sur des catalyseurs solides, plus doux et facilement récupérables, à savoir : les sulfates de nickel, de zinc et de manganèse et la dibutylamine chlorhydrate.

On a réalisé une série de réactions en utilisant des alcools primaires, deux monoacides (acide butyrique et acétique) et l'anhydride acétique avec différents catalyseurs.

IV.2. Préparation des chlorhydrates

Le catalyseur permet l'interaction chimique entre les réactifs pour donner un complexe intermédiaire qui évolue vers la formation du produit attendu. C'est une méthode très utilisée dans l'industrie.

Les sulfates utilisés, le sulfate de zinc (ZnSO_4), le sulfate de manganèse (MnSO_4), le sulfate de nickel (NiSO_4) sont des composés bon marché qu'on peut préparer facilement au laboratoire. L'action de l'acide sulfurique sur les métaux conduit à la formation du sulfate et de l'hydrogène gazeux.

Un autre catalyseur qu'on a utilisé et que nous avons préparé, est le chlorhydrate de dibutylamine ($\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}^+\text{H}_2\text{Cl}^-$). La préparation du chlorhydrate est réalisée avec le montage suivant (figure IV.1).



Figure IV.1. Montage utilisé pour la préparation du chlorhydrate

L'acide sulfurique concentré réagit avec le chlorure de sodium pour donner un acide gazeux (acide chlorhydrique) et un sel (sulfate de sodium) selon le schéma réactionnel ci-dessous. L'acide chlorhydrique qui se dégage, est piégé avec une solution de soude. L'acide sulfurique est ajouté goutte à goutte sur du sel de cuisine (chlorure de sodium). Le gaz formé traverse un ballon vide. Dans le cas où il y a dépression, les produits sont aspirés vers le mélange sel acide sulfurique. Les réactifs ne vont pas se mélanger avec le sel, car ils sont retenus dans ce ballon vide. Au lieu de se répandre dans l'atmosphère, l'acide chlorhydrique est neutralisé avec une solution de soude pour donner un sel, le chlorure de sodium. Le produit est séché avant son utilisation [15].

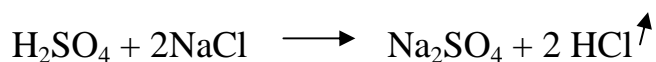


Schéma IV.1. Mécanisme de formation de l'acide chlorhydrique

L'action du chlorure d'hydrogène obtenu, sur une amine secondaire conduit à un complexe d'ammonium. C'est une réaction de complexation pour former un sel ammonium (chlorhydrate de dibutylamine).

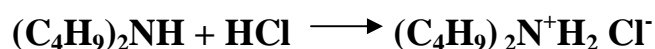


Schéma IV.2. Mécanisme de formation du dibutylamine chlorhydrate

Mode opératoire générale

L'acide sulfurique est ajouté goutte à goutte sur du sel de cuisine (chlorure de sodium). Il y a un dégagement de l'acide chlorhydrique qui est séché avec de l'acide sulfurique. Il passe aussi à travers un ballon vide et propre. De temps en temps on fait remuer le sel pour permettre à l'acide de se trouver avec une plus grande surface de sel. Le gaz barbote dans l'amine secondaire. On laisse réagir plus de sept heures. Le chlorhydrate est lavé avec de l'hexane, puis séché dans une étuve [15].

On a préparé le chlorhydrate de dibutylamine et on a l'utilisé comme catalyseur. Le poids du chlorhydrate de dibutylamine récupéré est de 0.4g.

Tableau IV.1. Les réactifs utilisés dans la préparation du dibutylamine chlorhydrate

| Réactifs | moles | poids (g) | volume (ml) |
|---|--------------|------------------|--------------------|
| Dibutylamine (C ₄ H ₉) ₂ NH | 0,1 | 12,9 | 5,00 |
| Acide sulfurique (H ₂ SO ₄) | 0,1 | 9,8 | - |
| Chlorure de sodium (NaCl) | 0,2 | 11,7 | - |

IV.3. Préparation des esters aromates

On a remplacé l'acide sulfurique par d'autres catalyseurs plus doux : les sulfates de certains métaux (Ni, Zn, Mn) et le dibutylamine chlorhydrate. La réaction s'effectue à la température de 200°C. Ce procédé qui s'est montré plus commode, en offrant des produits de qualité supérieure et avec d'excellents rendements, s'est révélé limiter, par le fait qu'il n'est pas applicable à certains alcools d'ordre inférieur parce qu'ils possèdent un point d'ébullition faible [15], de même pour les acides inférieurs et les anhydrides inférieurs tel l'acide acétique et l'anhydride acétique. Nous savons que la réaction d'estérification n'est pas complète, selon la nature de l'alcool (primaire, secondaire et tertiaire), on peut obtenir des rendements inférieurs à 60%. Nos essais avec l'acide acétique et l'anhydride acétique n'ont pas donné des rendements supérieurs à 60%. La température d'ébullition de l'acide acétique est de 116-117°C, celle de l'anhydride acétique de 138-140°C et celle du toluène de 110°C. On chauffe le bain d'huile jusqu'à une température de 200°C. Les températures de l'acide de l'anhydride et du toluène sont très proches. On pense que l'eau n'est pas éliminée, ainsi l'équilibre de la réaction d'estérification n'est pas conservé. Le toluène n'a pas emporté avec lui l'eau. Les essais avec les sulfates et les chlorhydrates n'ont donné aucun résultat. On peut dire pour cette estérification dans ces conditions il faut avoir un alcool et acide carboxylique ayant une température d'ébullition supérieur à 140°C. C'est pourquoi on a choisi un acide supérieur, l'acide butyrique.

Le mécanisme de l'estérification est représenté dans le schéma ci-dessous. Il y a attaque du catalyseur puis de l'alcool. On récupère l'eau et le catalyseur.

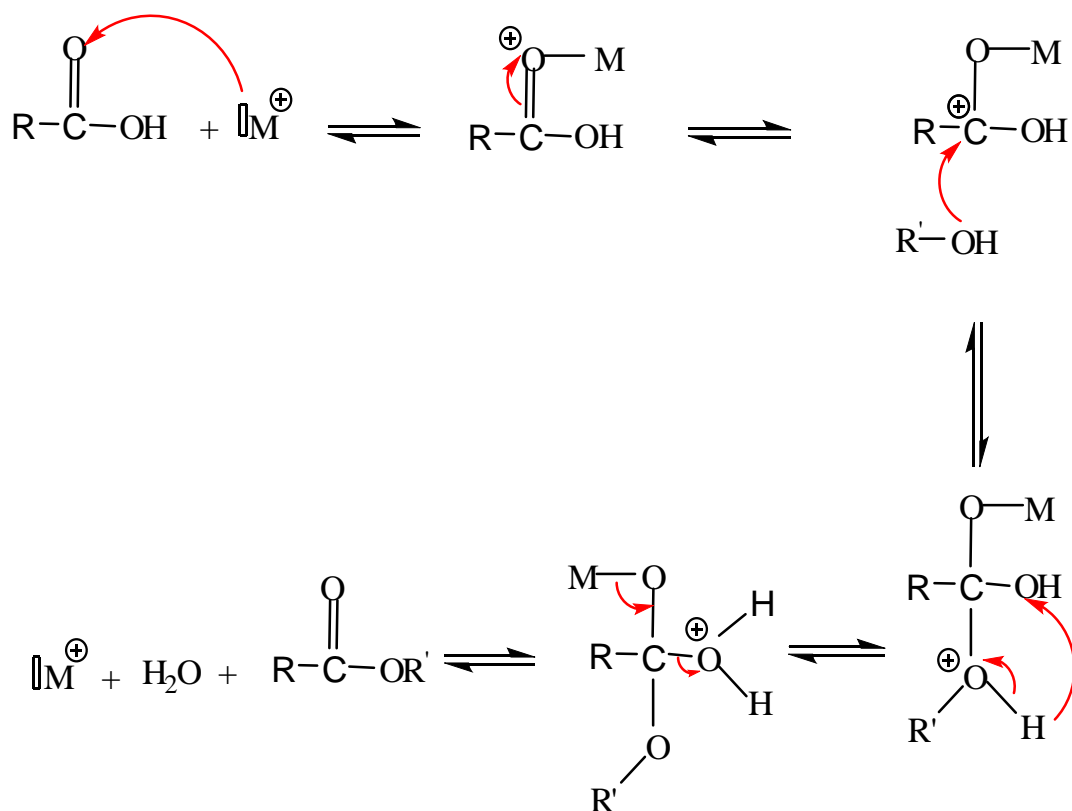


Schéma IV.3. Mécanisme de l'estérification catalysée par les sulfates métalliques

Le montage pour préparer ces esters est représenté dans la figure suivante.



Figure IV.2. Montage utilisé pour la synthèse des esters

Mode opératoire générale

Dans un ballon à trois cols équipé de deux thermomètres, d'un réfrigérant et d'un Dean Stark (figure IV.2), on mélange une mole d'acide carboxylique, une mole d'alcool et une petite quantité (0.5% par rapport à l'acide carboxylique) du catalyseur et une quantité de toluène (solvant qui sert l'hétéroazéotrope). On chauffe graduellement le ballon. La température du bain d'huile (qui sert de chauffage) est environ 200°C. Après une heure, la température de la vapeur se stabilise vers 82°C. L'ajout du toluène dans le milieu réactionnel conduit à la formation d'un mélange hétéroazéotropique (toluène + eau) dont la vapeur (mélange du toluène et de l'eau) est de 82°C, qui est une façon simple et efficace pour éliminer l'eau formée, et pour augmenter les rendements en esters. Le distillat est recueilli dans un tube gradué. On maintient le reflux pendant six heures. On laisse refroidir. La réaction est terminée. Lorsque la température de la vapeur augmente de nouveau, elle indique la fin de la formation de l'eau, et par conséquent la fin de la réaction [16]. La CCM nous montre que la réaction est quantitatif en ester.

On a fait une série de six réactions, en utilisant un alcool primaire (octanol-1) et un monoacide (acide butyrique), et chaque fois on change le catalyseur. On a utilisé le toluène comme un solvant hétéroazéotrope.

Les quantités en réactifs (octanol-1 et acide butyrique) ainsi que le catalyseur utilisé pour chaque réaction sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau IV.2. Quantités des réactifs, du solvant et des catalyseurs utilisés pour chaque réaction

| | Octanol-1 | Acide butyrique | Toluène | Catalyseur |
|---------------------|------------------|------------------------|----------------|---|
| Réaction N°1 | 0,2 mole | 0,1 mole | 30ml | Sulfate de zinc (0,97g) |
| Réaction N°2 | 0,2 mole | 0,2 mole | 30ml | Sulfate de zinc (0,644g) |
| Réaction N°3 | 0,2 mole | 0,2 mole | 30ml | Dibutylamine chlorhydrate (0,104g) |
| Réaction N°4 | 0,2 mole | 0,2 mole | 30ml | Sulfate de manganèse (0,906g) |
| Réaction N°5 | 0,1 mole | 0,1 mole | 20ml | Sulfate de manganèse (0,302g) |
| Réaction N°6 | 0,1 mole | 0,1 mole | 20ml | Sulfate de nickel (0,306g) |

Après (t) heures de temps de réaction pour chaque essai, et à partir les différentes quantités d'octanol-1, d'acide butyrique, du toluène et des catalyseurs, on détermine la quantité d'eau éliminée du mélange réactionnel.

Les produits finaux de la réaction 1, 3 et 4 sont évaporés avec un évaporateur rotatif pour éliminer le toluène (figure IV.3).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Résultats obtenus après la fin des réactions

| | Durée de la réaction (heures) | catalyseur | Volume du mélange réactionnel (ml) | Volume d'ester brut (ml) | Poids d'ester brut (g) | Masse volumique de l'ester brut (g/ml) à 25°C | Masse volumique de l'ester brut (g/ml) à 15°C |
|-----------|-------------------------------|---|------------------------------------|--------------------------|------------------------|---|---|
| R1 | 4 | ZnSO ₄ | 70,63 | 66 | 53,3810 | 0,808 | 0,8736 |
| R2 | 4 | ZnSO ₄ | 79,76 | 71 | 58,3537 | 0,821 | 0,8549 |
| R3 | 5,67 | (C ₄ H ₉) ₂ N ⁺ H ₂ Cl ⁻ | 79,76 | 65 | 52,5722 | 0,808 | 0,8731 |
| R4 | 5 | MnSO ₄ | 79,76 | 70 | 61,1459 | 0,873 | 0,8758 |
| R5 | 4,5 | MnSO ₄ | 44,88 | 23,5 | 19,5275 | 0,831 | 0,8757 |
| R6 | 4 | NiSO ₄ | 44,88 | 39 | 32,4073 | 0,831 | 0,8748 |

Pour déterminer la pureté d'un produit, on utilise une deux ou plusieurs méthodes, plus les méthodes sont nombreuses plus on est sûr de la pureté du produit. Notre mélange ne peut se composer que de trois composés à savoir les deux réactifs l'alcool et l'acide carboxylique et d'un produit obtenu l'ester. La pureté nous donne indirectement le rendement. Plus notre ester est pur plus le rendement est grand. La densité de l'octanol, de l'acide butyrique et du butyrate d'octyle sont accessibles à tout le monde. Elle se trouve sur l'étiquette des produits achetés, sur les catalogues des produits chimiques. L'indice de réfraction et la densité du butyrate d'octyle sont respectivement $1,429 + 0,02$ et $0,870 + 0,06$ g/cm³ ceux de l'octanol $1,429$ et $0,827$ et ceux de l'acide butyrique $1,396$ et $0,964$. La réaction qui a la même densité se rapprochant de la densité théorique, est la réaction avec le sulfate de manganèse. Pour les autres réactions on ne peut se prononcer car l'ester et l'alcool ont la même valeur de la densité.

La densité (masse volumique) à 15°C est mesurée à l'aide d'un densimètre électronique qui donne la densité d'un produit directement à 15°C. D'après les résultats on a trouvé des valeurs proches de la densité théorique du butyrate d'octyle (0,870g/ml).



Figure IV.3. Montage utilisé pour évaporer l'ester brut des réactions

L'utilisation du montage Dean Stark nous permet d'éliminer l'eau du mélange réactionnel. Cette quantité d'eau est reliée avec le rendement de la réaction.

La première remarque que l'on peut déduire à partir de cette synthèse, est la qualité des esters obtenus qui ont des couleurs claires et transparentes. Ceci est expliqué d'une part, par l'absence des réactions secondaires, comme la réaction de déshydratation des alcools et les réactions d'oxydation, et d'autre part par la spécificité et la sélectivité de ces catalyseurs (sulfates et chlorhydrate).

D'après la série des réactions réalisées, on peut déduire que la variation de la valeur du rendement est liée à :

- La nature du catalyseur utilisé
- La quantité d'acide restante après l'estérification
- La quantité d'alcool et d'acide utilisé au départ

IV.4. L'évolution de la température (température du mélange azéotrope)

La température du mélange hétéroazéotrope (toluène-eau) joue un rôle très important pour connaître le déroulement de la réaction d'estérification. Le toluène va former avec l'eau un mélange hétéroazéotrope dont la température d'ébullition sera la plus faible de tous les composés présents [16].

On a suivi l'évolution de la température de la vapeur tout au long de chaque réaction. On a observé que la température du mélange hétéroazéotrope toluène-eau est fixée à 82°C après une heure de la réaction, cela implique l'extraction de l'eau du mélange réactionnel.

En plus, cette température peut augmenter à nouveau et elle peut atteindre des valeurs supérieures à 82°C. Cela veut dire que la formation d'eau est terminée, donc la fin de la réaction.

La figure IV.4, représente l'évolution de la température au cours du déroulement de la réaction N°1. On mesure la température chaque dix minutes.

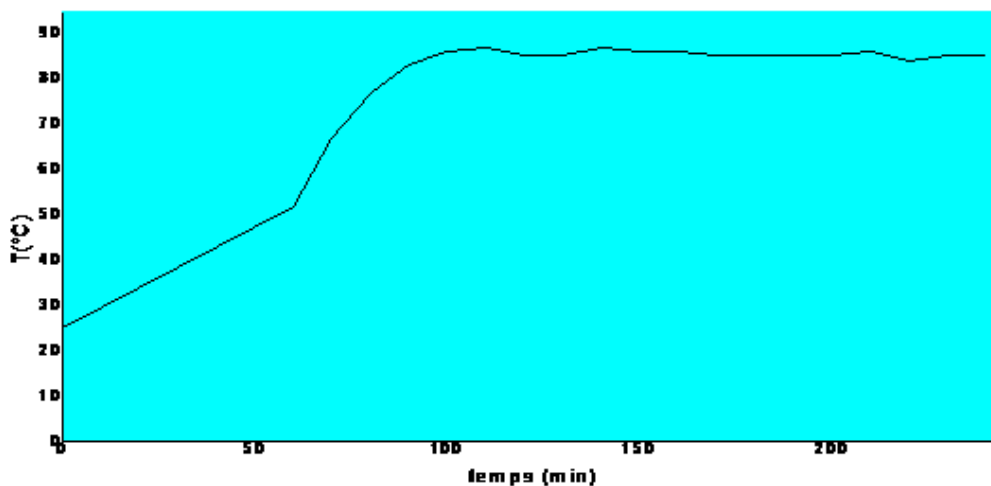


Figure IV.4. La variation de la température de vapeur en fonction du temps pour la réaction N°1 (Cat. sulfate de zinc, t= 4H)

IV.5. Vérification par CCM

La chromatographie est une méthode physique de séparation des mélanges en leurs constituants. Elle est basée sur les différences d'affinité des substances à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile. La chromatographie sur couche mince (CCM), est effectuée surtout en vue d'une analyse d'un mélange. Elle est surtout utilisée pour le suivi d'une réaction, c'est-à-dire son évolution. La phase stationnaire solide est fixée sur une plaque, et la phase mobile liquide, nommée éluant, est un solvant ou un mélange de solvants. On pique avec un capillaire qui a été trempé dans le mélange réactionnel, sur la phase fixe une petite quantité du mélange à séparer et on met cette phase au contact de la phase mobile. La phase mobile migre de bas en haut, par capillarité, le long de la phase fixe en entraînant les constituants du mélange. C'est le phénomène d'élution, qui permet la séparation des constituants du mélange à analyser. Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale (RF). Chaque tache correspond à un constituant et on l'identifie par comparaison du RF avec un témoin (une même substance migre à la même hauteur dans des mêmes conditions opératoires identiques; même RF) [17]. On a utilisé un mélange du toluène (70%) avec l'acétate d'éthyle (30%) comme un éluant (phase mobile). Les figures suivantes nous donnent une idée sur le suivi de la réaction. Au cours de la réaction la CCM, on voit que la réaction est terminée ; mais lorsqu'on évapore le solvant, on voit qu'il reste encore du produit de départ.

On conclut lorsque la CCM indique la fin de la réaction, il faut laisser encore continuer la réaction, et permettre à tous les réactifs de réagir.

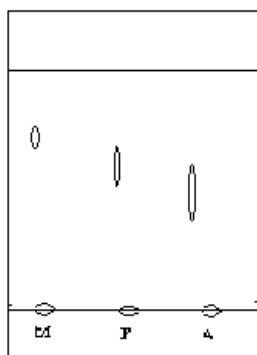


Figure IV.5. CCM après 4H de la réaction N°2

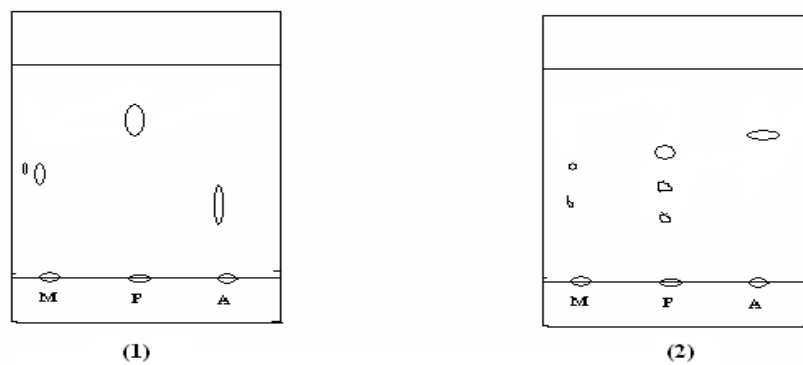


Figure IV.6. CCM du produit de la réaction N°3
(1) Après 5.67H de la réaction (2) Après l'évaporatio du produit

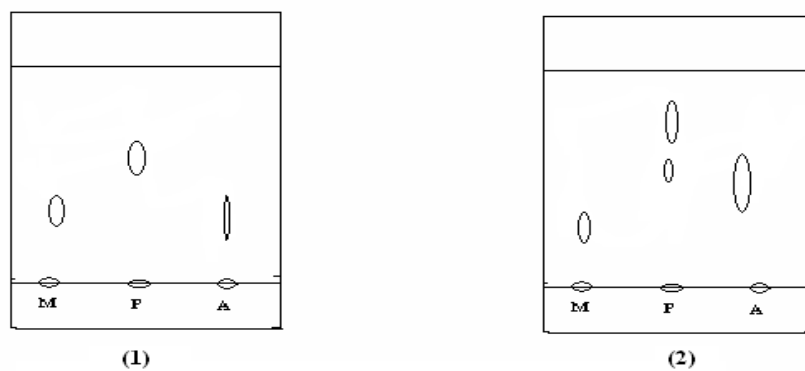


Figure IV.7. CCM du produit de la réaction N°4
(1) Après 5H de la réaction (2) Après l'évaporation du produit

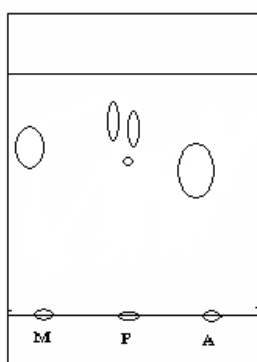


Figure IV.8. CCM après 4H de la réaction N°6

Avec :

M : Mélange d'acide butyrique et d'octanol-1

P : Produit de la réaction (ester brut)

A : Acide butyrique pu

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie appliquée (LCA) à l'université de Guelma. Il porte essentiellement sur la mise au point et le développement d'une méthode de synthèse de quelques esters organiques à savoir les esters aromates.

Ces produits sont obtenus jusqu'à présent, en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur. C'est dans cette optique que nous avons opté pour une nouvelle alternative, utilisant les sulfates de Nickel, de Zinc et de Manganèse, et les chlorhydrates de dibutylamine comme catalyseurs.

Dans notre travail on a étudié la préparation du butyrate et de l'acétate d'octyle en utilisant des catalyseurs solides. Avec l'anhydride acétique, on a remarqué que la température d'ébullition est très importante soit de l'alcool ou de l'acide carboxylique. Pour ce dernier on a trouvé des rendements classiques.

En effet, l'adoption de cette approche, en mettant à profit les performances de catalyseurs, est entièrement satisfaisante pour la préparation de l'ester.

Au terme de cette étude, on peut tirer les conclusions suivantes :

L'utilisation des nouveaux catalyseurs, donne des rendements quantitatifs, et la qualité des produits obtenus est nettement supérieure.

Dans tout les cas, on obtient des produits de couleur claire et parfaitement transparente, ce qui évite des opérations de traitement coûteuses et souvent très complexes.

L'augmentation de la température à 200°C, permet d'élever d'une manière considérable la vitesse de la réaction d'estérification, tout en évitant la formation des produits de dégradation observés lors de l'utilisation de l'acide sulfurique comme catalyseur.

L'utilisation de ces nouveaux catalyseurs, peut être importante dans le développement de la technologie, puisqu'elle évite la corrosion des installations industrielles. Un autre avantage, est la capacité de récupérer et de réutiliser ces catalyseurs.

Références bibliographiques

- [1] MERCELIN Berthelot (1827-1907) et Péan de Saint Gilles (1832-1863), T.P de l'estérification, école supérieur française de la chimie, 1986.
- [2] Site internet www.chimie-sup.fr
- [3] Site internet www.aromacorpa.fr
- [4] R. PERREIN et J.P. ISCHARFF, Chimie industrielle T2 MASSON, Paris, 1995
- [5] Z.P. BEDOUKIAN, Perfumery and flavouring synthetics third revised edition, New York (U.S.A), 1986.
- [6] Watford Turret Group, Food Ingredients and processing International, 1991.
- [7] J.BRUNETION, Eléments de phytochimie et de pharmacognosie, Technique et Documentation, Lavoisier, 1987.
- [8] J. MARCH Advanced organic chemistry, Fourth edition John Wiley and Sons, 1992.
- [9] G. MARTINO, Catalyse, J1200, Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, 1994.
- [10] M. GARRIC, Chimie générale, 3^o édition, Dunod, paris, 1986.
- [11] F.A. CAREY, R.J. SUNDBERG, Chimie organique avancée, De Boeck université, 1997.
- [12] I. MOUKHLENOV, A.GORSTEIN, E. TOUMARRINA, Principe de technologie chimique, Edition MIR.MOSCOU, 1986.
- [13] I. MUKHLYOUNOV, E. DOBRINA, Catalyst technology, MIR publishers, 1976.
- [14] D. COMMEREUL, Catalyse de coordination, Technique de l'ingénieur, 1994.
- [15] M^{emc}. BOUZIT Habiba, mémoire de Magister, Préparation des plastifiants et des aromates, Etude de la réaction de l'estérification, Université de Guelma, 2006.
- [16] Mr. Abdelhak GHEID, Mémoire de Magister, Etude de diffusion du phtalate de di-octyle (DOP), du PVC plastifié dans les huiles, université de Guelma, 1988.
- [17] H.T. CLARKE et HAYNES, Chimie organique, analyse qualitative et quantitative, Vuibert, 1975.
- [18] A. Nemati, M. Alizadeh, Department of chemistry, University of Tehran, Esterification of phtalic anhydrid with 1-butanol catalysed by heteropolyacid, Iran 2002.
- [19] O. HAKI, Y. KODSI, Chimie organique et synthèse chimique, O.P.U, Algérie, 1992.