

temperature of the ion source was 200 °C and the energy of bombarding electrons was 70 eV.

The liquid chromatograph used in this study was a model 1050 high performance liquid chromatograph (HPLC) with a pump connected to a model 7125 loop injector (Rheodyne). Detection was carried out with a model 1050 programmable multiwavelength detector using a model 3396 series III integrator from Hewlett Packard. The column used was a 300 mm × 3.9 mm silica column packed with 10 µm µporasil particles (water associates). The mobile phase was a mixture of hexane and 0.05% acetonitrile. Elemental analyses were performed by the Service Central d'analyse du CNRS (Vernaison, France).

Preparation of 5-benzylidenebarbituric acid 2

Compound **2** was obtained according to a described method [18] by condensing benzaldehyde (5.3 g, 50 mmol) with barbituric acid (6.4 g, 50 mmol) dissolved in hot water (60 mL). The precipitate was filtered off, washed with small quantities of hot water and dried, to yield compound **2** (10.2 g, 95% yield).

IR (KBr) 3 210 (NH), 1 740, 1 670 (C=O); 1 580, 1 560 (aromatic ring) cm⁻¹.

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 7.43–7.58 (m, 3H arom); 8.08 (d, 2H arom, ³J = 7.8 Hz); 8.29 (s, 1H, Ar–CH=); 11.24 (s, 1H, NH); 11.40 (s, 1H, NH).

Preparation of 3-(chlorobenzyl)zinc bromide 3

3-(Chlorobenzyl)zinc bromide was prepared according to a previously described method [33] with 3-(chlorobenzyl)bromide (8.62 g, 42 mmol) and zinc (3 g, 42 mmol) in dry tetrahydrofuran (THF, 20 mL) at 25–30 °C, blanketed under dry nitrogen gas.

Synthesis of 5-[1-phenyl-2-(3-chlorophenyl)ethyl]-barbituric acid 4

A solution of the 3-(chlorobenzyl)zinc bromide **3** (42 mmol) in tetrahydrofuran was cooled at 0 °C according to a described method [16] and the 5-benzylidenebarbituric acid **2** (2.16 g, 10 mmol) was added with stirring and cooling. The temperature of the mixture quickly rose to 30 °C; when it began to fall the cooling bath was removed and stirring was continued at room temperature for 1 h. The mixture was then poured into a mixture of crushed ice (30 g) and concentrated hydrochloric acid (5 mL), and ether (30 mL) was added. The phases were separated and the aqueous layer was extracted with ether (4 × 20 mL). The combined organic phase was washed with brine (50 mL), dried with Na₂SO₄ and evaporated to give the crude solid product **4**. For purification, the crude product was dissolved in aqueous 2 N sodium hydroxide (40 mL), the aqueous layer was washed with ether (40 mL) and strong hydrochloric acid (10 mL) was added to precipitate the product **4**. This product was dissolved in ether (100 mL). The organic layer was washed with brine (4 × 20 mL), dried with Na₂SO₄. The solvent was removed under vacuum. The barbituric acid **4** (2.9 g, 85% yield) was characterized; mp 130–132 °C.

IR (KBr): 3 200, 3 100 (NH), 1 750, 1 720, 1 705, 1 690 (C=O), 830, 750 cm⁻¹.

UV (EtOH): 216, 267 nm.

¹H NMR (acetone-*d*₆): δ ppm: 3.09 (dd, 1H, ²J = 13.7 Hz, ³J = 6.7 Hz, Ar–CH); 3.45 (d, 1H, ³J = 3.6 Hz, CO–CH–CO); 3.50 (dd, 1H, ²J = 13.7 Hz, ³J = 9.9 Hz, Ar–CH); 3.82 (m, 1H, Ar–CH); 6.90–7.30 (m, 9H arom); 9.90 (broad s, 2H, 2NH).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 38.38 (Ar–CH₂); 49.35 (COCHCO); 52.08 (Ar–CH); 127.25 (CH arom); 127.58 (CH arom); 128.33 (CH arom); 128.75 (CH arom); 129.23 (2CH arom); 130.22 (2CH arom); 131.11 (CH arom); 133.81 (C–Cl); 140.09 (C arom); 142.68 (C arom); 151.24 (CO); 170.22 (CO); 171.28 (CO).

Anal calc for C₁₈H₁₅ClN₂O₃: C, 63.06; H, 4.41; Cl, 10.34; N, 8.17. Found: C, 63.23; H, 4.40; Cl, 10.63; N, 8.61%.

Synthesis of 5-[1-phenyl-2-(3-chlorophenyl)ethyl]-2,4,6-trichloropyrimidine 1

A mixture of the barbituric acid **4** (2.16 g, 10 mmol) and phosphorus oxychloride (3.08 g, 20 mmol) was heated at reflux (105 °C) overnight according to a previously described method [19]. After cooling to room temperature, phosphorus pentachloride (6.25 g, 30 mmol) was added to the mixture and refluxing was continued overnight again. After cooling the reaction mixture was poured onto ice and allowed to stand 30 min. The product was extracted with ether (3 × 20 mL), decolorized with charcoal and then filtered. The organic layer was treated by an excess of 2 N sodium hydroxide (30 mL, 60 mmol) and washed with brine until neutrality. The phase was then dried with Na₂SO₄ and the solvent was removed. The product **1** (2.27 g, 57% yield) was recrystallized from ethanol; mp: 109.6 °C. HPLC: R_t = 22.2 min.

IR (KBr) and FT-Raman spectra (table I).

UV: 269.5 (shoulder at 240) nm.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 3.57 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz, Ar–CH₂); 5.19 (t, 1H, ³J = 8.5 Hz, Ar–CH), 6.89 (m, 1H arom); 7.09 (m, 2H arom); 7.21–7.31 (m, 6H arom).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 34.98 (CH₂); 45.41 (CH); 126.84 (CH arom); 127.26 (CH arom); 127.39 (2CH arom); 127.50 (2CH arom); 128.65 (CH arom); 128.92 (CH arom); 129.91 (CH arom); 132.55 (C–Cl); 134.43 (C arom); 138.48 (C arom); 140.04 (C arom); 156.99 (C–Cl); 163.82 (2C–Cl).

MS (EI, 70 eV), GC R_t = 25.08 min; m/z 396 (14.8%, M⁺); 398 (17.9%, M + 2); 400 (8.9%, M + 4); 402 (1.95%, M + 6); 404 (0.2%, M + 8); 271 (100%; C₁₁H₆³⁵Cl₃N₂⁺); 273 (97.2%, C₁₁H₆³⁵Cl₂³⁷ClN₂⁺); 275 (31%, C₁₁H₆³⁵Cl³⁷Cl₂N₂⁺); 277 (3.1%, C₁₁H₆³⁷Cl₃N₂⁺); 125 (51.2%, C₇H₆³⁵Cl⁺); 127 (16.6%, C₇H₆³⁷Cl⁺).

Anal calc for C₁₈H₁₂N₂Cl₄: C, 54.30; H, 3.04; Cl, 35.51; N, 7.04. Found: C, 54.15; H, 3.10; Cl, 35.78; N, 6.83%.

X-ray structure determination

Single crystals were prepared by slowly evaporating the ethanol solution of compound **1**. The crystal (0.15 × 0.1 × 0.28 mm) was mounted on a Syntex PI diffractometer. The crystal data are listed in table II. Two standard reflections (1 4 2 and 10 1 5) measured every 2 h were chosen to check crystal stability and the crystal showed no determination during data collection. No correction was necessary for absorption.

The structure was resolved using direct methods with the SHELXS-86 program [34] and in the final cycles of full-matrix least-squares refinement the SHELXL-93 [35] system computer program was used. AM1 and PM3 calculations were performed on silicon Graphics' indigo R4000 with MOPAC-6.00 as available within Insight II [36]. Geometries were fully optimized starting from the crystal geometry, without applying any constraints, down to a gradient of 1 with the standard BFGS algorithm then down to a gradient of 0.01 using the EF algorithm.

Atomic parameters are given in table III and selected bond distances and bond angles in table IV.

Table III. Fractional atomic coordinates, with ESDs^a in parentheses, and U_{eq} values (\AA^2) for non-hydrogen atoms. $U_{eq} = 1.3 \sum U_{ij}$ (U_{ij} taken from the diagonalized U tensor).

Atom	x	y	z	U
Cl(1)	-568(3)	5795(2)	3961(1)	88(1)
Cl(2)	1745(2)	2053(2)	2536(1)	76(1)
Cl(3)	2819(2)	2356(2)	5115(1)	87(1)
Cl(4)	26(3)	-1407(3)	5838(1)	140(1)
N(1)	1160(6)	3940(5)	4452(2)	43(2)
N(2)	682(6)	3817(5)	3326(2)	53(2)
C(1)	544(8)	4347(6)	3907(4)	54(2)
C(2)	1562(7)	2731(7)	3308(3)	50(2)
C(3)	2313(7)	2179(6)	3825(3)	48(2)
C(4)	2018(7)	2867(7)	4393(3)	52(2)
C(5)	3353(8)	954(6)	3787(3)	58(2)
C(6)	2518(8)	-365(7)	3626(3)	67(3)
C(7)	4737(8)	1270(7)	3364(3)	60(3)
C(8)	5561(9)	2432(9)	3472(3)	78(3)
C(9)	6828(9)	2746(11)	3121(4)	91(4)
C(10)	7306(9)	1911(13)	2656(5)	98(4)
C(11)	6526(10)	730(11)	2517(4)	101(4)
C(12)	5227(9)	400(8)	2873(4)	84(3)
C(13)	1132(8)	-597(7)	4025(4)	65(3)
C(14)	1261(9)	-907(7)	4674(4)	69(3)
C(15)	-101(12)	-1083(7)	5018(4)	87(3)
C(16)	-1532(10)	-1014(8)	4721(5)	87(4)
C(17)	-1610(10)	-706(10)	4075(5)	97(4)
C(18)	-281(11)	-493(7)	3737(4)	80(4)

^a Estimated standard deviations.

Table IV. Bond distances (\AA) and angles ($^\circ$), with ESDs^a in parentheses of 5-[1-phenyl-2-(3-chlorophenyl)ethyl]-2,4,6-trichloropyrimidine 1.

Cl(1)-C(1)	1.736(7)	Cl(2)-C(2)	1.736(6)
Cl(3)-C(4)	1.727(6)	Cl(4)-C(15)	1.728(8)
N(1)-C(1)	1.313(9)	N(1)-C(4)	1.306(8)
N(2)-C(1)	1.313(9)	N(2)-C(2)	1.323(8)
C(2)-C(3)	1.371(8)	C(3)-C(4)	1.379(8)
C(3)-C(5)	1.520(9)	C(5)-C(6)	1.530(9)
C(5)-C(7)	1.537(9)	C(6)-C(13)	1.50(1)
C(7)-C(8)	1.37(1)	C(7)-C(12)	1.40(1)
C(8)-C(9)	1.37(1)	C(9)-C(10)	1.33(1)
C(10)-C(11)	1.38(2)	C(11)-C(12)	1.40(1)
C(13)-C(14)	1.38(1)	C(13)-C(18)	1.39(1)
C(14)-C(15)	1.41(1)	C(15)-C(16)	1.41(1)
C(16)-C(17)	1.37(2)	C(17)-C(18)	1.38(1)
C(1)-N(1)-C(4)	114.1(5)	C(1)-N(2)-C(2)	113.6(5)
Cl(1)-C(1)-N(1)	115.5(5)	Cl(1)-C(1)-N(2)	115.9(5)
N(1)-C(1)-N(2)	128.5(6)	Cl(2)-C(2)-N(2)	113.1(4)
Cl(2)-C(2)-C(3)	121.2(5)	N(2)-C(2)-C(3)	125.7(6)
C(2)-C(3)-C(4)	112.1(6)	C(2)-C(3)-C(5)	124.6(5)
C(4)-C(3)-C(5)	123.2(5)	Cl(3)-C(4)-N(1)	113.2(4)
Cl(3)-C(4)-C(3)	121.0(5)	N(1)-C(4)-C(3)	125.8(6)
C(3)-C(5)-C(6)	112.9(5)	C(3)-C(5)-C(7)	110.7(5)
C(6)-C(5)-C(7)	115.7(5)	C(5)-C(6)-C(13)	114.0(6)
C(5)-C(7)-C(8)	120.0(6)	C(5)-C(7)-C(12)	122.5(6)
C(8)-C(7)-C(12)	117.5(7)	C(7)-C(8)-C(9)	122.5(8)
C(8)-C(9)-C(10)	120.1(9)	C(9)-C(10)-C(11)	120.6(8)
C(10)-C(11)-C(12)	119.7(8)	C(7)-C(12)-C(11)	119.6(8)
C(6)-C(13)-C(14)	120.0(7)	C(6)-C(13)-C(18)	119.5(7)
C(14)-C(13)-C(18)	120.5(7)	C(13)-C(14)-C(15)	116.4(7)
Cl(4)-C(15)-C(14)	117.4(7)	Cl(4)-C(15)-C(16)	119.6(7)
C(14)-C(15)-C(16)	123.0(7)	C(15)-C(16)-C(17)	118.7(8)
C(16)-C(17)-C(18)	118.7(8)	C(13)-C(18)-C(17)	122.7(8)

^a Estimated standard deviations.

Figure 2 presents a MolDraw [37] molecular structure and atomic numbering of 5-[1-phenyl-2-(3-chlorophenyl)ethyl]-2,4,6-trichloropyrimidine 1. A MolDraw stereoview of all molecules as packed into the unit cell is shown in figure 3.

References

- 1 Fabbrini L, *Gazz Chim Ital* (1957) 87, 1293
- 2 Davidson D, Baudisch O, *J Am Chem Soc* (1926) 48, 2379
- 3 Whitehead CW, *J Am Chem Soc* (1952) 74, 4267
- 4 Takamizawa A, Hirai K, *Chem Pharm Bull* (1964) 12, 804
- 5 Wamhoff H, Korte F, *Chem Ber* (1967) 100, 1324
- 6 Grimaux E, *CR Acad Sci* (1878) 87, 752
- 7 Fisher F, Dilthey A, *Ann Chem* (1904) 335, 334
- 8 Behrend R, Heyer G, Buchholz Y, *Ann Chem* (1901) 314, 200
- 9 Shaw G, *J Chem Soc* (1955) 1834
- 10 Bredereck H, Gompper R, Morlock G, *Angew Chem* (1956) 68, 151
- 11 Remfry FPG, *J Chem Soc* (1911) 99, 610
- 12 Hull R, *J Chem Soc* (1951) 2214
- 13 Morsman JH, *Helv Chim Acta* (1935) 18, 1254
- 14 Kenner GW, Lythgoe B, Todd AR, Topham A, *J Chem Soc* (1943) 574
- 15 Shalaby AFA, Abd El-Gawad II, *J Prakt Chem* (1971) 313, 1022
- 16 Frangin Y, Guimbal C, Wissocq F, Zamarlik H, *Synthesis* (1986) 12, 1046
- 17 Fellahi Y, Dubois P, Mandin D, Ombetta-Goka JE, Guenzen JP, Chaumont JP, Frangin Y, *Eur J Med Chem* (1995) 30, 633
- 18 Speer H, Dabovich TC, *Org Synth Coll Vol III* (1955) 39
- 19 Gershon H, Braun R, Scala A, Rodin R, *J Med Chem* (1964) 7, 808
- 20 Bailey RT, Steele D, *Spectrochim Acta* (1967) 23A, 2989
- 21 Bailey RT, Steele D, *Spectrochim Acta* (1969) 25A, 219
- 22 Lafaix AJ, Lebas JM, *Spectrochim Acta* (1970) 26A, 1243
- 23 Yada RA, Shauker R, *J Raman Spectr* (1987) 18, 555
- 24 Chao RS, Thamann TJ, Vail KC, *Appl Spectr* (1988) 42, 236
- 25 Sakamoto H, Yoshikai K, Maruyama T, Nibu Y, Shimada H, Shimada R, *Bull Chem Soc Jpn* (1990) 63, 525
- 26 Ikari Y, Sakamoto H, Nakama S, Nibre Y, Shimada H, Shimada R, *Bull Chem Soc Jpn* (1990) 63, 2891
- 27 Dollish FH, Fately WG, Bentley FF, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1973
- 28 Bellamy LJ, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, New York, 1975
- 29 Colthup NB, Daly LH, Widerly SE, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3th ed, Academic, New York, 1990
- 30 Lin-Vien A, Colthup NB, Fately WG, Grasselli JG, *Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic, New York, 1991
- 31 Furberg S, Grogaard J, Smedsrød B, *Acta Chim Scand* (1979) B33, 715
- 32 Salas JM, Romeo MA, Enrique C, Siberia R, *Acta Cryst* (1993) C49, 1902
- 33 Gaudemar M, *Bull Soc Chim Fr* (1962) 974
- 34 Sheldrick GM, *Acta Cryst* (1990) A46, 467
- 35 Sheldrick GM, SHELXL-93 (1993). Program for crystal structure determination, Univ of Göttingen, Germany
- 36 Biosym Technologies, 10065 Barnes Canyon Road, San Diego, CA 91121, USA
- 37 Cense JM, *Tetrahedron Comput Method* (1989) 2, 65

Estérification des acides gras libres de l'huile de grignon d'olive par l'éthanol ou le méthanol effet inhibiteur de l'alcool

Mohamed Hédi Frikha^{1*}, Mourad Benzina², Slimane Gabsi³

¹ Faculté des sciences de Sfax, BP W;

² École nationale d'ingénieurs de Sfax, BP W, 3038 Sfax;

³ École nationale d'ingénieurs de Gabès, route de Médenine, 6029 Gabès, Tunisie

(Reçu le 30 décembre 1995; accepté le 21 juin 1996)

Summary — Esterification of free fatty acids in olive oil with methanol or ethanol: inhibiting effect of alcohol. *Esterification of free fatty acids in olive oil with methanol or ethanol catalyzed by the hydrogen-form of SPC 118 resin was studied in a liquid-phase batch reactor. The effect of alcohol concentration on the reaction rate was studied. It showed that resin active sites were deactivated by excess alcohol leading to inhibition of the esterification reaction. In contrast, it was found that the reaction can be conducted in an open reactor working above the boiling point of alcohol.*

esterification / fatty acid / vegetable oil / ethanol / methanol / resin / ion exchange / closer reactor / open reactor

Résumé — L'estérification des acides gras libres de l'huile de grignon d'olive, avec l'éthanol absolu ou le méthanol anhydre, a été étudiée en présence d'une résine échangeuse d'ions sulfoniques fortement acide comme catalyseur. On montre que cette réaction est inhibée par la présence d'un excès d'alcool dans le milieu réactionnel. Pour pallier cet inconvénient, la réaction a été réalisée dans un réacteur ouvert fonctionnant au-dessus de la température d'ébullition de l'alcool. Ce réacteur permet d'opérer avec une concentration très faible d'alcool dans le milieu réactionnel.

estérification / acide gras / huile végétale / éthanol / méthanol / résine échangeuse d'ions / réacteur fermé / réacteur ouvert

Introduction

La neutralisation des huiles végétales à acidité élevée qui procède par une estérification *in situ* des acides gras libres par un monoalcool léger est parfaitement adaptée à la transestérification qui transforme par la suite la totalité de l'huile en glycérine et en esters gras légers, lesquels sont des intermédiaires très importants en lipochimie [1, 2].

Ce procédé de neutralisation permet d'éviter le recours à un raffinage alcalin ou physique [3] avec les avantages suivants :

- l'utilisation sans perte de masse de la totalité des glycériques et des acides gras libres présents dans les huiles brutes de départ ;

- la valorisation d'huiles végétales brutes à acidité très élevée, qui ne sont pas aisément utilisables par les procédés classiques, dans des applications industrielles courantes telles que la production d'esters gras.

L'estérification des acides gras libres par un monoalcool léger, catalysée par l'acide sulfurique [1] ou l'acide *para*-toluenesulfonique [4], appliquée à la neutralisation des huiles végétales brutes, est limitée par la génération, dans le milieu réactionnel, de composés résiduels

soufrés qui sont des poisons vis-à-vis des catalyseurs d'hydrogénéation [5].

La substitution des acides minéraux par des résines macroporeuses échangeuses d'ions sulfoniques permet de résoudre un certain nombre de problèmes, notamment la génération de produits indésirables dans le milieu réactionnel et la limitation des réactions secondaires de dégradation [6]. En plus, les résines échangeuses d'ions sont régénérables et recyclables.

Cependant, nous avons constaté [7, 8] avec certains des auteurs [9-14] qui ont utilisé récemment ces catalyseurs pour la neutralisation des huiles végétales brutes que la présence d'eau dans le milieu réactionnel et la diffusion des acides gras vers les sites catalytiques de la résine limitent la réaction d'estérification. Pour pallier les problèmes de diffusion des réactifs, Asdih et al [15] proposent l'utilisation d'un catalyseur broyé. L'extraction de l'eau, formée au cours de la réaction, améliore le taux de conversion des acides gras [15, 16]. Toutefois, la cinétique de la réaction reste très lente.

L'étude bibliographique réalisée sur l'utilisation des résines sulfoniques comme catalyseurs en chimie organique montre que l'activité catalytique de ces dernières est largement liée à l'état de solvatation de leurs sites actifs [17-19]. Les groupements sulfoniques de la résine

* Correspondance et tirés à part

sont le plus souvent solvatés par des molécules d'eau. El Gharbi et al [20, 21] ont montré que le méthanol peut substituer partiellement les molécules d'eau solvatant les groupements sulfoniques, en conférant à la résine une activité catalytique moins importante. Par ailleurs ces auteurs ont souligné que la nouvelle forme de solvation, qui contrôle la réactivité de la résine, dépend de la concentration d'alcool dans le milieu réactionnel.

À partir de ces considérations, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de la concentration d'alcool sur la cinétique de l'estérification des acides gras libres catalysée par une résine échangeuse d'ions sulfoniques. Pour ce faire, la réaction a été réalisée dans trois types de réacteurs. Le premier est fermé et fonctionne à la température d'ébullition de l'alcool. Le deuxième réacteur permet de travailler avec des concentrations très faibles d'alcool. Le troisième est un réacteur ouvert. Une description détaillée du fonctionnement de ces réacteurs est donnée dans la partie expérimentale.

Partie expérimentale

Dispositifs expérimentaux

• Réacteur (1)

C'est un réacteur classique constitué d'un tricole de 250 mL, équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre. L'huile et l'alcool sont chargés dans le réacteur et sont chauffés à la température de reflux. Le catalyseur est ajouté lorsque la température du mélange réactionnel devient constante.

• Réacteur (2)

Il est constitué d'un quadricole équipé d'un agitateur mécanique et d'un thermomètre (fig 1). L'huile, chargée dans le réacteur, est chauffée à la température de l'expérience, laquelle est choisie largement supérieure à celle d'ébullition de l'alcool pour éviter sa condensation et son accumulation dans le milieu réactionnel. L'alcool est ajouté goutte à goutte dans le réacteur à l'aide d'une pompe péristaltique à débit faible. Au contact de l'huile chaude, la plus grande partie de l'alcool subit une vaporisation instantanée et quitte le réacteur sous forme de vapeur à travers le *dean-starck*. La concentration résiduelle d'alcool liquide dans le mélange réactionnel n'est pas connue avec précision, cependant, nous estimons qu'elle reste constante et faible à l'équilibre liquide-vapeur. Le catalyseur est introduit dans le réacteur lorsque l'équilibre à la température de l'expérience est atteint.

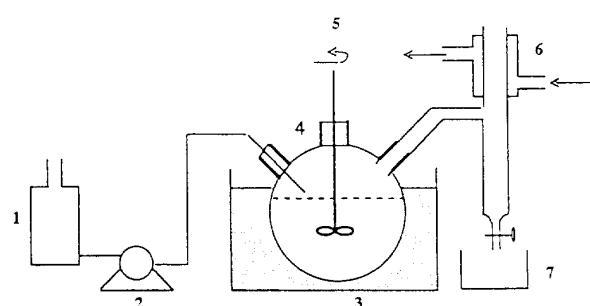


Fig 1. Schéma du réacteur. 1 : alcool; 2 : pompe péristaltique; 3 : bain thermostaté; 4 : réacteur; 5 : agitateur; 6 : condenseur; 7 : récupération.

• Réacteur (3)

Ce réacteur est constitué d'un tricole de 250 mL équipé d'un dean-starck qui permet l'évacuation en continu de l'eau formée. L'estérification est réalisée avec un excès de méthanol à la température d'ébullition (65 °C). Pour garder un volume réactionnel constant, des quantités de méthanol sec, équivalentes à celles qui quittent le réacteur sont introduites au fur et à mesure que la réaction avance.

Produits chimiques

Huile de grignons d'olive d'acidité 22,5 % issue directement des unités de trituration de la région de Sfax, Tunisie; éthanol absolu RP : teneur en eau 0,19 %, produit Prolabo; méthanol anhydre RP : teneur en eau 0,11 %, produit Prolabo; éther rectifié Giffrer; acide chlorhydrique RP, produit Prolabo (2N); chlorure de sodium RP 99 %, produit Prolabo; hydroxyde de sodium en pastille RP 97 %, produit Prolabo; résine échangeuse d'ions sulfonique du type SPC 118, commercialisée par la société Bayer, France; réactif Karl Fischer, produit Fluka, ready for use, analytical grade.

Catalyseur

Le catalyseur utilisé est une résine macroporeuse du type SPC 118, sous forme de billes de diamètre compris entre 0,3 et 1,3 mm, et présente une surface spécifique de 40 m²/g, une porosité de 50 % et un diamètre moyen des pores de 620–650 Å.

Cette résine, préalablement hydratée, est introduite dans une colonne et lavée avec de l'eau désionisée. On fait par la suite percoler une solution d'acide chlorhydrique (2N) jusqu'à ce que l'effluent aqueux, sortant de la colonne, devienne acide. La résine est ensuite lavée une nouvelle fois avec de l'eau désionisée jusqu'au pH neutre de l'effluent aqueux. Elle est ensuite séchée à 70 °C à l'étuve pendant 24 h et puis stockée dans un dessicateur à l'abri de l'humidité. La résine traitée de cette façon possède un taux d'hydratation résiduelle de 183 mg/g et une capacité d'échange égale à 4,4 milliéquivalent H⁺/g.

Analyses chimiques

• Mesure de l'acidité de l'huile

L'acidité de l'huile est liée au pourcentage d'acides gras libres exprimés conventionnellement selon la nature du corps gras, en acide oléique, palmitique ou laurique. L'acidité de l'huile de grignon d'olive est exprimée en acide oléique. Le dosage de l'acidité se fait par la méthode titrimétrique à l'aide d'une solution normalisée de soude alcoolique contenant 7,14 g de soude par litre d'alcool [22]; 1 mL de cette solution neutralise 5 g d'huile d'acidité 1 %. Dans la pratique, on prélève une masse *m* d'huile du milieu réactionnel que l'on dissout dans 20 mL d'un mélange éthanol/éther préalablement neutralisé. Le dosage de l'acidité de l'huile se fait en présence de phénolphthaleïne comme indicateur coloré. L'acidité de l'huile est donnée par l'expression suivante :

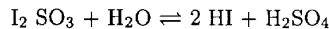
$$[A] = 5 V/m$$

où *V* est le volume en cm³ de la solution de soude 7,14 g/L nécessaire à la neutralisation de l'échantillon d'huile de masse *m*.

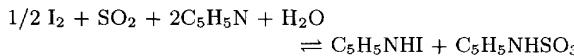
• Dosage de l'eau

Le taux d'hydratation d'une résine échangeuse d'ions désigne la quantité d'eau fixée sur les sites actifs de la résine. Il s'exprime en milligramme par gramme de résine.

Le principe du dosage est basé sur l'action de l'iode sur le dioxyde de soufre en présence d'eau selon la réaction [23, 24].



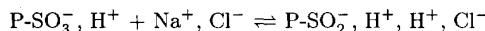
Dans la pratique, on utilise le réactif de Karl Fischer qui est un mélange commercial constitué d'un volume d'une solution méthanolique d'iode et d'un volume d'une solution pyridinique de dioxyde de soufre. L'iode réagit sur le dioxyde de soufre en présence d'eau et de pyridine selon la réaction :



La mesure du taux d'hydratation de la résine et des pourcentages massiques d'eau dans l'éthanol et dans le méthanol sont effectués à l'aide d'un appareil du type Titrator E 551 Karl-Fischer.

• Capacité d'échange

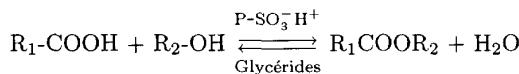
La capacité d'échange exprime en équivalent gramme le nombre de sites actifs disponibles par gramme de résine sèche. Elle est mesurée en se basant sur l'équilibre d'échange entre les protons H^+ portés par les sites actifs et les ions Na^+ provenant d'une solution saturée de chlorure de sodium.



L'acide chlorhydrique libre est ensuite dosé par une solution de soude de titre connue.

Résultats

L'estérification des acides gras libres procède selon le schéma réactionnel suivant [25] :



Le rendement de cette réaction est calculé par la formule :

$$R = \frac{\text{Acidité initiale} - \text{Acidité finale}}{\text{Acidité initiale}} \cdot 100$$

Les premiers essais expérimentaux ont été réalisés dans le réacteur [1]. Un mélange de 50 g d'huile de grignon d'olive (acidité = 22,5 %) soit $39,9 \cdot 10^{-3}$ mol d'acides gras libres et d'éthanol absolu est chauffé jusqu'à la température de reflux de l'alcool (81°C). La résine est ajoutée dans les proportions stoechiométriques par rapport aux acides gras libres. La vitesse d'agitation du milieu réactionnel est fixée à 300 tours/min.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

Tableau I. Influence du rapport molaire éthanol/acides gras libres sur le rendement de la réaction.

Éthanol/AGL	2 h		5 h		18 h		34 h	
	A %	R %	A %	R %	A %	R %	A %	R %
5,5	18,9	16	14,9	34	4,9	78	3	86
11	19,1	15	14,4	36	4,7	79	1,7	92
16,5	17,8	21	12,8	43	3,8	83	1,1	95
22	16,1	25	13,3	41	4,5	80	1,1	95
33	17,3	23	13,8	38,5	5,1	77,5	1,1	95

AGL : acides gras libres ; A : acidité à l'instant considéré.

Les rendements de l'estérification, obtenus avec différents rapports molaires, éthanol/acides gras libres, sont calculés à différents instants.

Nous constatons que les temps de réaction sont extrêmement longs. Il faut en effet plus de 18 h pour réduire l'acidité initiale de l'huile de 80 %. La présence d'eau dans le milieu réactionnel ne semble pas être un facteur limitant. En effet, les rendements de la réaction calculés au bout de 34 h sont analogues à ceux déterminés par des auteurs [13, 14] qui ont travaillé dans des conditions semblables en utilisant le méthanol anhydre et en extrayant de l'eau générée au cours de la réaction.

Ces faibles vitesses peuvent être expliquées par une mauvaise diffusion des réactifs, notamment les acides gras qui sont caractérisés par des chaînes hydrocarbonées très longues dans le catalyseur ou encore par la présence d'excès d'alcool dans le milieu réactionnel, ce qui peut entraîner la désactivation du catalyseur.

Pour rendre compte de l'influence de la diffusion des réactifs sur la vitesse de la réaction, nous avons étudié l'effet de la granulométrie du catalyseur. La résine a été tamisée à l'aide d'une série de tamis normalisés. La capacité d'échange de chaque fraction a été de nouveau mesurée. Les résultats obtenus (tableau II) montrent que la distribution des sites actifs dans le catalyseur est indépendante des diamètres des grains.

La réduction du diamètre des particules du catalyseur ne semble pas améliorer le rendement de la réaction. Les résultats expérimentaux illustrés dans le tableau III montrent que l'utilisation du catalyseur sous forme de grains de dimension au-delà de la fraction ($0,63 < dp (\text{mm}) < 0,8$) entraîne une diminution du rendement de la réaction. Par ailleurs, nous constatons que le rendement de la réaction diminue à partir d'un rapport molaire éthanol/AGL inférieur à 16,5 (tableau I).

Il est clair, d'après les résultats obtenus ci-dessus, que l'amélioration des conditions de diffusion de l'éthanol dans le catalyseur solide par la diminution du diamètre des particules ou par l'augmentation de la quantité d'alcool, entraîne une diminution du rendement de la réaction.

Pour réduire la concentration de l'éthanol, la réaction a été réalisée dans le réacteur [2]. Rappelons que ce réacteur permet de travailler à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'éthanol. Dans ces conditions, la concentration résiduelle de l'alcool dans la phase liquide est faible. La température a été fixée à 112°C . Cette valeur est choisie en tenant compte de la température de vaporisation de l'alcool (78°C) et de celle de la dégradation thermique du catalyseur (120°C). Par ailleurs, à cette température, l'eau peut être extraite facilement du milieu réactionnel.

Le tableau IV illustre les rendements de la réaction, en fonction du temps, pour différents débits d'alimentation en éthanol.

Nous pouvons constater (voir tableau IV) que, même pour un débit d'éthanol très faible, $4 \cdot 10^{-3}$ mol/min, qui correspond à un nombre de mole d'éthanol 10 fois plus petit que celui des acides gras présents dans le réacteur à l'instant initial, le rendement de la réaction est de 85 % pour une durée de 90 min. Dans le cas du réacteur [1], ce même rendement n'a été obtenu qu'après 18 h. Ce résul-

Tableau II. Distribution des sites actifs en fonction des diamètres des grains.

Fraction (mm)	$dp > 0,31$	$0,31 < dp < 0,5$	$0,5 < dp < 0,63$	$0,63 < dp < 0,8$	$0,8 < dp < 1$	$1 < dp < 1,25$
Capacité (mEq/g)	4,42	4,6	4,5	4,51	4,47	4,41

Tableau III. Influence de la granulométrie du catalyseur sur le rendement.

dp (mm)	2 h		5 h	
	A %	R %	A %	R %
$dp < 0,31$	18,5	18	13	42
$0,31 < dp < 0,5$	16,8	25	11,4	49
$0,5 < dp < 0,63$	16,8	25	10,7	52
$0,63 < dp < 0,8$	16,5	26	10,3	54
$0,8 < dp < 1$	17,3	23	12	46,5
$1 < dp < 1,25$	17,3	23	12,2	45,5

Tableau IV. Évolution du rendement de l'estérification en fonction du temps pour différents débits d'éthanol.

Débits d'alimentation mol/min	30 min		60 min		90 min	
	R %	R %	R %	R %	R %	R %
$4 \cdot 10^{-3}$	42,5	71,5	85			
$9 \cdot 10^{-3}$	47	78	90,5			
$14 \cdot 10^{-3}$	51	81	92			
$29 \cdot 10^{-3}$	53	83	92			

tat peut être expliqué par le fait que la plus grande partie de l'éthanol s'évapore instantanément et que seule une faible proportion contribue à la réaction d'estérification. L'augmentation du débit d'alimentation conduit à une concentration résiduelle d'alcool relativement plus importante dans la phase liquide, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de la réaction.

Ces résultats, comparés à ceux obtenus en présence d'excès d'éthanol (tableaux I et III), confirment nos propos. En effet, la durée de la réaction est considérablement réduite. L'augmentation de la vitesse de la réaction ne peut pas être attribuée exclusivement à l'élévation de la température du milieu réactionnel. Le mécanisme, généralement admis, de l'estérification fait intervenir l'ion [26] : R—C $\begin{array}{c} \text{OH}^+ \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ correspondant à la

protonation de l'acide organique. Dans le cas d'une réaction catalysée par une résine échangeuse d'ions, le proton H $^+$ se trouve fixé sur le groupement sulfonate SO $_3^-$ du catalyseur. En s'appuyant sur ces considérations, la présence dans le milieu réactionnel de toute substance capable de s'adsorber sur les sites actifs du catalyseur peut être à l'origine d'une diminution de la vitesse de la réaction, car l'acide gras ne peut plus accéder aux sites actifs pour être protoné. Parmi les espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel, l'éthanol qui présente une affinité particulièrement grande due à sa polarité s'adsorbe préférentiellement sur les sites actifs en formant des sphères de solvatation de nature hydrophile. Ce phénomène a été constaté aussi par les auteurs [18, 19] qui ont remarqué que la synthèse des 1,3-dioxanes se fait avec des rendements supérieurs à

90 % en milieu apolaire en présence de résines sulfoniées. Cette même réaction est pratiquement impossible dès l'instant où l'on introduit dans le milieu réactionnel des quantités croissantes d'eau ou de méthanol. Dans notre cas, l'utilisation de faibles concentrations d'éthanol permet de limiter son adsorption sur les sites actifs. Les molécules d'acides gras peuvent ainsi y accéder facilement pour être protonées. Cela se traduit par des vitesses de réaction nettement plus élevées que celles constatées en présence d'éthanol en excès, où l'alcool peut facilement solvater, donc inhiber les sites actifs du catalyseur. Cette interprétation est en accord avec les propos de Rajkowa et al [11] qui ont montré que l'estérification de l'acide oléique avec le n-butanol, en présence d'un échangeur d'ions sulfonique, se fait entre l'acide gras adsorbé et l'alcool contenu dans la phase liquide.

Estérification par le méthanol

Afin de généraliser l'effet inhibiteur de l'alcool, nous avons étudié l'influence d'un excès de méthanol sur l'estérification des acides gras libres catalysée par la même résine. Pour ce faire, la réaction a été réalisée dans les réacteurs (1), (2) et (3), utilisé par Asdih et al [13], décrits précédemment. Pour mieux rendre compte de l'effet inhibiteur du méthanol, il convient de rappeler brièvement les conditions de fonctionnement des trois réacteurs. Les conditions expérimentales relatives aux trois réacteurs sont résumées dans le tableau V.

Tableau V. Conditions opératoires relatives aux réacteurs (1, 2 et 3).

Réacteur	1	2	3
Rapport molaire-méthanol/AGL	20	$4 \cdot 10^{-2}$ ^a	20
Masse d'huile (g)	50	50	50
Température (°C)	65	106	65
Masse de résine (g)	10	10	10
Vitesse d'agitation (tours/min)	300	300	300

^a Débit d'alimentation du méthanol en mol/min.

La figure 2 représente l'évolution de l'acidité de l'huile en fonction du temps dans chaque réacteur. L'augmentation de la vitesse de la réaction dans le réacteur (2) par rapport aux réacteurs (1) et (3) ne peut pas être attribuée exclusivement à l'effet de la température comme dans le cas de l'éthanol (tableau IV). Par ailleurs, nous écartons le risque de décomposition ou de polymérisation des acides gras sous l'effet de la température. Erclyes et al [6] ont étudié l'estérification de l'acide oléique dans des conditions plus dures, à 250 °C et en présence de l'acide sulfurique ou de l'acide p-toluenesulfonique comme catalyseur et ont montré l'absence de toute réaction secondaire de dégradation de l'acide gras. Nous pouvons donc en conclure que : – l'eau générée au cours de la réaction n'est pas un facteur très limitant car les vitesses de l'estérification,