

Epoxidation kinetics of vegetable oil in micellar medium by reaction calorimetry

Michael JABBOUR, Imed BEN TALOUBA, Laurent BALLAND, Nordine MOUHAB

Normandie Université, Université de Rouen-Normandie/INSA-Rouen, Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC), France

Abstract : The kinetics of vegetable oil epoxidation in the presence of different families of surfactants was conducted in an RC1 calorimetric reactor, to explore the micellar effect on the overall rate and kinetic parameters of the reaction. The reaction time was reduced by 2 to 3 hours compared to that obtained in the absence of micelles. A kinetic model is proposed whose parameters are estimated using a method based on the reconstruction of the thermal power profile released by the synthesis. The activation energy of the epoxidation reaction is 44.08 kJ. Safety parameters (MTSR, MTT, TD24) are also determined to study the possibility and severity of thermal runaway.

Cinétique d'époxydation de l'huile végétale en milieu micellaire par calorimétrie réactionnelle

Michael JABBOUR¹, Imed BEN TALOUBA¹, Laurent BALLAND¹, Nordine MOUHAB¹

¹Normandie Université, Université de Rouen-Normandie/INSA-Rouen, Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC), France

michael.jabbour@univ-rouen.fr

Résumé

La cinétique de l'époxydation d'huile végétale en présence de différentes familles de tensioactifs a été menée dans un réacteur calorimétrique RC1, pour explorer l'effet micellaire sur la vitesse globale et les paramètres cinétiques de la réaction. Le temps de la réaction a été réduit de 2 à 3 heures par rapport à celui obtenu en absence de micelles. Un modèle cinétique est proposé dont les paramètres sont estimés à l'aide d'une méthode basée sur la reconstruction du profil de puissance thermique dégagé par la synthèse. L'énergie d'activation de la réaction d'époxydation est de 44,08 kJ. Les paramètres de sécurité (*MTSR*, *MTT*, *T_{D24}*) sont également déterminés pour étudier la possibilité et la sévérité d'un emballement thermique.

Mots clés : *calorimétrie réactionnelle, milieu micellaire, époxydation, étude cinétique, MTSR*

1. Introduction

Les microémulsions appelées « émulsions micellaires » ou « micelles » sont des dispersions submicroniques constituées de deux liquides non miscibles, typiquement de l'eau et de l'huile stabilisées par un film interfacial souple de molécules de tensioactifs. Aujourd'hui, de nombreux travaux décrivent leur utilisation en synthèses organiques pour améliorer leur cinétique (Holmberg, 1994), ou encore dans l'extraction liquide-liquide (Bera and Mandal, 2015). Les micelles formées agissent comme des nanoréacteurs (Sorrenti et al., 2013).

La réaction d'époxydation des doubles liaisons présentes dans les huiles végétales est choisie pour cette étude. Les huiles végétales époxydées disposent d'une grande importance commerciale (synthèse de nombreux produits chimiques tels que les alcools, les glycols, les alcanolamines, production de résines époxydes, de polyesters et de polyuréthanes, stabilisant et plastifiant pour le PVC). La vitesse globale de cette réaction par les acides percarboxyliques en milieu diphasique est généralement limitée par la faible cinétique de transfert de matière des réactifs. Le temps moyen de réaction est de 10 à 12 heures. Son intensification doit être réalisée tout en tenant compte de la forte exothermicité de la réaction ($\Delta H = -220$ kJ/mol) (Wai et al., 2019).

Dans ce travail, l'étude cinétique de l'époxydation de l'oléate de méthyle au moyen de peroxyde d'hydrogène et de l'acide formique en milieu micellaire est présentée. Celle-ci est menée dans un réacteur calorimétrique RC1-RTCal de 500 mL. Le suivi de la cinétique a été réalisé en couplant le signal thermique fourni par le calorimètre et l'analyse chimique par GC-MS. Le mécanisme réactionnel retenu est présenté dans la figure 1. L'acide performique est fabriqué in-situ en phase aqueuse à partir du peroxyde d'hydrogène et de l'acide formique. La réaction est catalysée par l'intermédiaire d'un acide fort (acide sulfurique). Le peracide formé diffuse vers la phase organique pour réagir avec les doubles liaisons de l'huile végétale et donner l'époxyde correspondant. L'acide carboxylique est régénéré et diffuse vers la phase aqueuse.

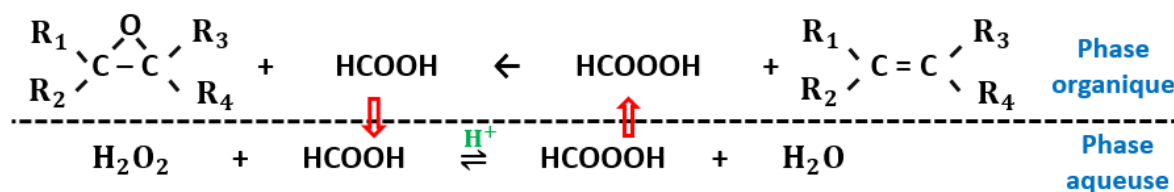


Figure 1. Mécanisme réactionnel global de l'époxydation par les acides percarboxyliques

Une étude paramétrique portant sur l'effet de la concentration des tensioactifs cationiques, anioniques et non ioniques à différentes températures sur la vitesse globale de la synthèse a été menée. L'estimation des paramètres cinétique et énergétique du modèle présenté dans la figure 1 est atteinte à l'aide d'une méthode mixte composée d'un algorithme de type génétique combiné avec une méthode localement convergente. Cette méthode consiste à utiliser le profil thermique obtenu expérimentalement et le comparer à celui calculé à l'aide du modèle proposé.

Les paramètres de sécurité, la Température Maximale de la Réaction de Synthèse ($MTSR$), la variation de température en mode adiabatique (ΔT_{ad}), et la température à laquelle le temps pour atteindre la vitesse maximale sous condition adiabatique (TMR_{ad}) est de 24h (T_{D24}) ont également été déterminés. Ces paramètres sont utilisés pour étudier la possibilité et la sévérité de l'emballement thermique.

2. Partie expérimentale

2.1. Produits

L'oléate de méthyle de qualité technique (85%) et l'Aliquat336 $\geq 99\%$ fournis par Alfa Aesar, le peroxyde d'hydrogène 30 %, l'acide formique 98-100 % pour analyses, et l'acide sulfurique 95-97% sont fournis par VWR chemicals. Le nonadécanoate de méthyle ($> 98\%$) pour analyse GC, le bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB), le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB), le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), et le Triton X-100 sont fournis par Sigma Aldrich. Le méthanol pour chromatographie gazeuse (Méthanol, SupraSolv® pour GC-MS) est utilisé comme solvant pour diluer les échantillons à analyser par la GC-MS.

2.2. Protocole de synthèse

Des quantités définies, d'oléate de méthyle (rapport molaire $\text{C}=\text{C} / \text{H}_2\text{O}_2 = 0,2$), d'acide formique ($\text{HCOOH} / \text{H}_2\text{O}_2 = 0,1$), d'acide sulfurique (1,5 wt%) et de tensioactifs sont introduites dans le réacteur calorimétrique RC1-RTCal sous agitation de 500 rpm. Le mélange est porté jusqu'à une température désirée. Pour contrôler la température du milieu réactionnel, le peroxyde d'hydrogène est ensuite ajouté au mélange goutte à goutte à l'aide d'une pompe doseuse pendant 30 minutes avec un débit massique de 2,8 g/min.

Le taux de conversion chimique a été déterminé par GC-MS (GC6850 - 5975C MSD) en utilisant un étalon interne (nonadécanoate de méthyle). Ce dernier est mélangé avec la phase organique et dilué dans du méthanol. Un volume de 2 μL de l'échantillon est injecté dans la colonne préchauffée à 100°C. La colonne est chauffée à 200°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, puis à 240°C avec 5°C/min, puis à 260°C avec 2°C/min. Le four est maintenu à cette température pour 10 minutes.

3. Résultats et discussions

3.1. Détermination de la CMC des tensioactifs

Un tensiomètre à lame de Wilhelmy (TD 3 de LAUDA) est utilisé pour la détermination de la concentration micellaire critique (CMC). Des échantillons de composition représentant la composition initiale du milieu réactionnel ont été préparés en fonction de différentes concentrations de tensioactif. Le peroxyde d'hydrogène a été remplacé par de l'eau pour éviter de déclencher la réaction. La courbe donnant l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration permet de déterminer la CMC. Le tableau 1 présente les valeurs de la CMC pour différents tensioactifs. Pour mener la réaction en milieu micellaire, la concentration du tensioactif utilisée doit être égale ou supérieure à sa CMC.

Tableau 1. CMC des différents tensioactifs

Famille	Tensioactif	CMC (mmol/L)
<i>Non ionique</i>	Triton X-100	0,27
<i>Anionique</i>	SDS	5
<i>Cationique</i>	DTAB	14,5
	TTAB	2,1
	CTAB	0,98
	Aliquat336	0,032

3.2. Détermination du taux de conversion instantané

La cinétique chimique de la synthèse est réalisée par le suivi du taux de conversion instantanée $X_i(t)$. Celui-ci peut être déterminé par GC-MS et par l'exploitation du profil de puissance thermique mesuré à l'aide du réacteur RC1 de Mettler selon l'équation 1.

$$X_i(t) = \frac{\int_0^t \delta Q}{\int_0^{t_f} \delta Q} \times X_F \quad (\text{Equation 1})$$

X_F : Taux de conversion chimique finale déterminé par GC-MS

$\frac{\int_0^t \delta Q}{\int_0^{t_f} \delta Q}$: Taux de conversion thermique

$\int_0^t \delta Q$: Chaleur dégagée entre le début de la réaction et un instant t

$\int_0^{t_f} \delta Q$: Chaleur totale dégagée par le milieu réactionnel obtenu à partir du profil thermique

Le suivi du taux de conversion par GC-MS est réalisé selon le protocole suivant : des échantillons diphasiques de 2 ml sont prélevés du réacteur au cours du temps. Après séparation des deux phases à l'aide d'une centrifugeuse pour stopper la réaction, la phase organique est analysée (Cf. 2.2). La figure 2 montre que le profil du taux de conversion instantanée mesuré par GC-MS et celui calculé par la méthode thermique (équation 1) sont identiques. Ceci montre que la chaleur dégagée ne provient que de la réaction d'époxydation. Par la suite, nous avons opté de suivre la cinétique chimique par la mesure du taux de conversion par la méthode thermique, signal pratiquement continu.

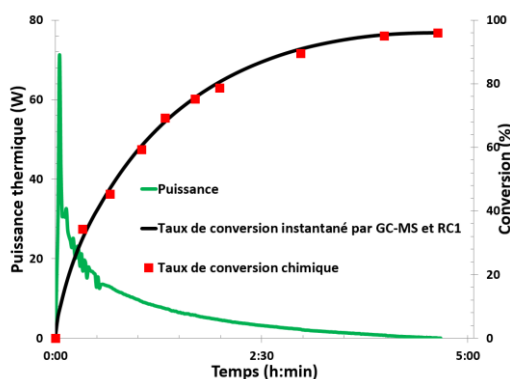


Figure 2. Taux de conversion instantané par GC-MS et RC1, et taux de conversion chimique ; 50°C

3.3. Effet de la nature du tensioactif

Des tensioactifs de différentes familles sont utilisés : cationique (Aliquat336, TTAB), tensioactif anionique (SDS) et non ionique (Triton X-100). La figure 3 présente les profils de conversion obtenus à une température de 40°C. Le temps pour atteindre 80% du taux de conversion de l'oléate de méthyle en présence des différents tensioactifs est donné dans le tableau 2. Les tensioactifs cationiques et non ioniques réduisent le temps de la réaction mieux que les anioniques. Cette différence dans la cinétique est due aux interactions électrostatiques entre la charge du tensioactif et l'acide performique. Les micelles cationiques attirent les ions chargés négativement, augmentant ainsi leur concentration locale dans les micelles contrairement aux micelles anioniques (Lapinte and Viout, 1979).

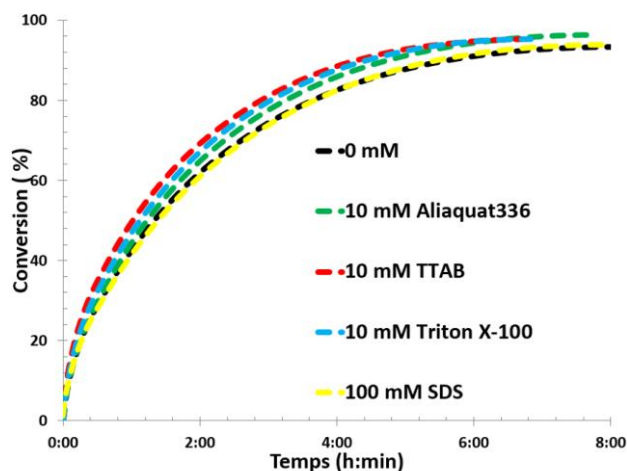


Figure 3. Effet de différents tensioactifs

Tableau 2. Temps pour atteindre 80% du taux de conversion de l'oléate de méthyle

Famille	-	Cationique		Anionique	Non ionique
Quantité de tensioactif	Sans tensioactif	10 mM TTAB	10 mM Aliquat336	100 mM SDS	10 mM Triton X-100
Temps pour 80% de conversion (h : min)	3 : 40	2 : 54	3 : 16	3 : 40	3 : 04

3.4. Effet de la température

Une série d'essais a été réalisée dans une gamme de température de 30 – 60°C en absence et en présence de tensioactifs. A titre d'exemple, la figure 4 compare la cinétique obtenue en absence et en présence du TTAB. Le temps de la réaction sans tensioactif passe de 9h à 3h20min en passant de 30 à 60°C. On note que l'amélioration de la cinétique par la présence du tensioactif diminue avec l'augmentation de la température et ceci malgré l'augmentation du nombre des micelles avec la température (Mehta et al., 2005). Cette atténuation peut être expliquée par l'augmentation exponentielle de la constante cinétique selon la loi d'Arrhenius qui réduirait la différence entre les cinétiques en présence et en absence de tensioactif. Par ailleurs, la quantité d'alcool produite, sous-produit de la réaction, augmente jusqu'à 4% à 60°C. Ce résultat est identique quel que soit le tensioactif utilisé.

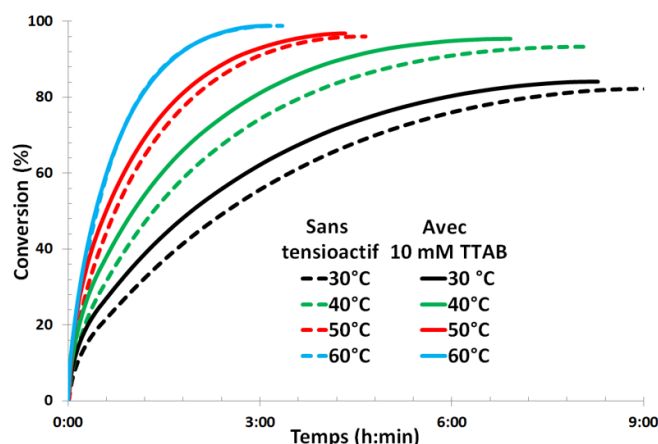


Figure 4. Effet de la température en présence de 10 mM TTAB

3.5. Effet de la concentration du tensioactif

Des tensioactifs cationiques et non ioniques ayant montré une amélioration (Cf 3.3) sont utilisés pour cette étude. Les essais sont menés à des concentrations supérieures à la CMC et une température de 40°C. La figure 5 montre à titre d'exemple les résultats obtenus avec le TTAB. Le temps de la réaction diminue en augmentant la concentration du TTAB jusqu'à 10 mM suite à l'accroissement du nombre d'agrégats de micelles dans le milieu. Au-delà de cette concentration, un effet inverse a été observé. La même tendance est observée quel que soit le tensioactif utilisé. Cette inversion peut être expliquée par l'augmentation de la résistance au transfert de matière. En effet, les molécules en s'adsorbant à l'interface forment une monocouche condensée et réduisent la diffusion de l'acide performique (Chen and Lee, 2000) .

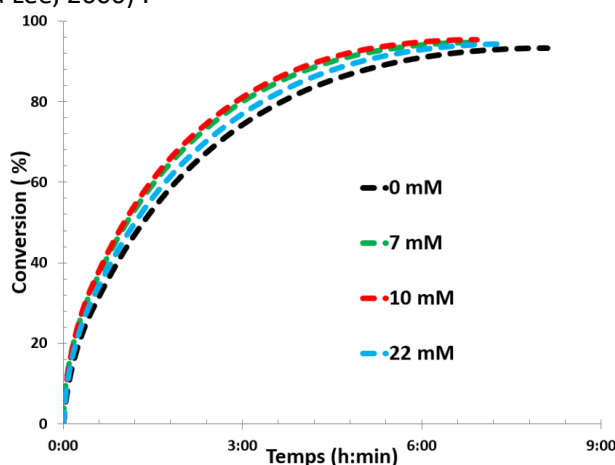


Figure 5. Effet de la concentration du TTAB

4. Modélisation et estimation des paramètres cinétiques

Le modèle cinétique pris dans cette étude est basé sur le mécanisme présenté dans la figure 1. Les réactions secondaires sont négligées et leurs cinétiques ne sont pas prises en compte car le pourcentage d'alcool produit suite à l'ouverture du cycle époxyde ne dépasse pas 4%. Un ordre partiel égal à 1 est pris par rapport à chaque réactif (Wu et al., 2016).

a. Bilan de matière

Les équations cinétiques de formation du peracide et de l'époxyde sont données par les équations 2 et 3.

$$r_1 = k_1[H^+][H_2O_2]_{aq}[HCOOH]_{aq} - k_{-1}[H^+][HCOOOH]_{aq}[H_2O]_{aq} \quad (\text{Equation 2})$$

$$r_2 = k_2[HCOOOH]_{org}[C=C]_{org} \quad (\text{Equation 3})$$

Le calcul du flux de matière des deux acides (formique et performique) utilise la théorie du double film de Whitman (équation 4 et 5).

$$J_{HCOOH} = k_{L(HCOOH)} \cdot a \cdot ([HCOOH]_{org} - H_{HCOOH} [HCOOH]_{aq}) \quad (\text{Equation 4})$$

$$J_{HCOOOH} = k_{L(HCOOOH)} \cdot a \cdot ([HCOOOH]_{aq} - \frac{[HCOOOH]_{org}}{H_{HCOOOH}}) \quad (\text{Equation 5})$$

$k_{L(HCOOH)}$ et $k_{L(HCOOOH)}$ sont les coefficients globaux de transfert de matière des deux acides. Le coefficient de partage de l'acide performique H_{HCOOOH} est égale à 3 fois la valeur de celui de l'acide formique H_{HCOOH} (Wu et al., 2016). Dans ce travail, ce dernier a été déterminé à l'aide d'un titrateur pH-métrique automatisé de Mettler T5 dans une cellule de Lewis agitée. H_{HCOOH} est trouvé égale à 0,025. Ces valeurs sont utilisées pour initialiser le programme d'estimation des paramètres du modèle utilisé.

b. Bilan d'énergie

Le bilan énergétique instantané appliqué au milieu réactionnel permet de calculer la puissance thermique instantanée q_r^{cal} et il est donné par l'équation 6.

$$q_r^{cal} = \frac{dQ_r^{cal}}{dt} + \sum q_{mel} = -V \sum r_i \Delta H_i + \sum q_{mel} \quad (\text{Equation 6})$$

Où V , r_i et ΔH_i représentent respectivement le volume réactionnel, la vitesse et enthalpie de la chaque réaction. $\sum q_{mel}$ est la chaleur dégagée suite aux phénomènes physiques telle que la chaleur de mélange des réactifs.

La chaleur de mélange $\sum q_{mel}$ ainsi que l'enthalpie de la réaction de synthèse de l'acide performique (ΔH_1) sont considérés comme négligeables. En effet, aucun signal thermique n'a été mesuré en réalisant la réaction où l'oléate de méthyle a été remplacée par le palmitate de méthyle (une huile végétale sans aucune instauration ; C=C) pour éviter la réaction principale d'époxydation.

c. Résultats des estimations

La méthode d'estimation des paramètres cinétiques est basée sur l'algorithme génétique couplé à une méthode localement convergente : la méthode de Rosenbrock (Diop et al., 2019). Les profils de puissances thermiques expérimentaux obtenus à 30, 40, 50 et 60°C sont utilisés pour l'estimation des paramètres cinétiques. L'expression de la constante cinétique k_2 obtenue est donnée sous la forme de la loi d'Arrhenius, avec E_2 l'énergie d'activation de la réaction en J/mol et A_2 le facteur pré-exponentiel en $m^3/mol \cdot s$.

$$k_2 = A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} = 1591,13 e^{-\frac{44089 \pm 1000}{RT}} \quad (\text{Equation 7})$$

Ces valeurs sont identiques à celles obtenues en présence des tensioactifs utilisés et elles sont de mêmes ordre de grandeurs que celles rencontrées dans la littérature (Wu et al., 2016).

Les tableaux 3 et 4 représentent les valeurs estimées des coefficients de transfert de matière volumétriques ($k_L \cdot a$) respectivement en fonction des températures en absence du tensioactif et ceux obtenus à 40°C pour différentes concentrations du tensioactif TTAB. Ce dernier résultat est conforme au résultat expérimental (Figure 5). L'aire interfaciale augmente avec la concentration en TTAB, améliorant ainsi le transfert de matière. La présence de ce tensioactif à des concentrations élevées (> 10 mM) réduit les coefficients de diffusion des deux acides à l'interface d'où une plus grande résistance aux transferts de matière.

Tableau 3. Coefficients de transfert de matière volumétrique en fonction de la température sans tensioactif

Température (°C)	30	40	50	60
$k_{L(HCOOH)} \cdot a$ (1/s)	0,294	0,418	0,573	0,678
$k_{L(HCOOOH)} \cdot a$ (1/s)	0,181	0,494	0,6273	0,747

Tableau 4. Coefficients de transfert de matière volumétriques en fonction de la concentration en TTAB à 40°C

Concentration (mM)	0	7	10	22
$k_L(HCOOH) \cdot a$ (1/s)	0,294	1,302	1,442	1,037
$k_L(HCOOOH) \cdot a$ (1/s)	0,181	0,993	1,415	0,828

A titre d'exemple les figures 6 et 7 montrent la bonne adéquation entre les profils de puissance thermique et de conversion chimique expérimentaux à ceux simulés à partir des paramètres estimés. Ce résultat permet de valider que les ordres partiels des réactifs sont égaux à 1.

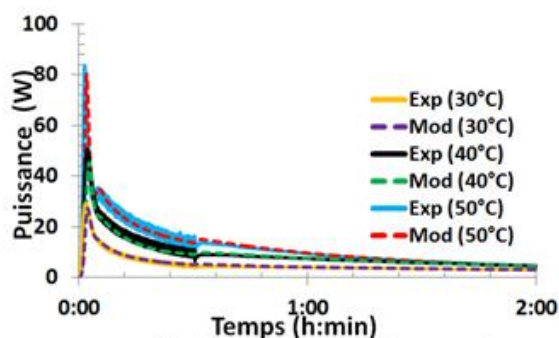


Figure 6. Profils de puissance expérimentale et simulé à différentes températures

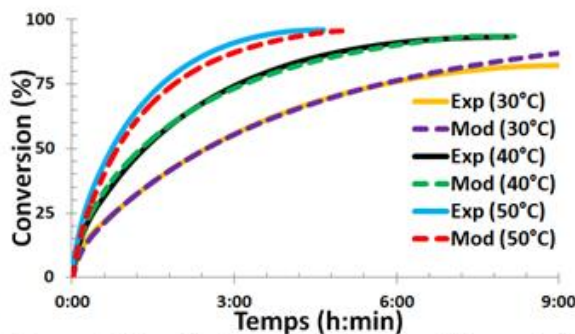


Figure 7. Profil de conversion expérimentale et simulé à différentes températures

5. Etude de sécurité

Au vu de la forte exothermicité de la réaction d'époxydation et celle de la décomposition de l'époxyde formé, la détermination de la $MTSR$, la température vers laquelle le système réactionnel est susceptible d'évoluer en cas de perte de contrôle, est plus que nécessaire pour éviter l'éventuel risque d'emballement thermique. Sa détermination est donnée par l'équation 8.

$$MTSR = T_p + \Delta T_{ad} \cdot X_{ac, max} \quad (\text{Equation 8})$$

ΔT_{ad} représente la variation de température en mode adiabatique donnée par l'équation 9 (Diop et al., 2019).

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q_R^{exp}}{C_p Mr X_r} \quad (\text{Equation 9})$$

Avec, C_p la chaleur spécifique du mélange réactionnel obtenu avec le RC1, Mr la masse du mélange réactionnel, et X_r la conversion finale de l'oleate de méthyle.

Le calcul de la $MTSR$ est réalisé en semi-batch selon l'équation 8, avec $X_{ac, max}$ l'accumulation maximale du réactif non réagi et T_p la température de synthèse. Dans la gamme de températures étudiée de 30 à 60°C, la valeur $MTSR$ de 155.43 à 150.46°C.

Autre paramètre important pour la sécurité du procédé est la température à laquelle le temps pour atteindre la vitesse maximale sous condition adiabatique (TMR_{ad}) est de 24h (T_{D24}). Sa valeur a été déterminée à l'aide d'un réacteur adiabatique (ARC® 254 de Netzsch) et égale de 278°C avec un facteur Φ (facteur d'inertie thermique) égal à 1. La température maximale tolérable pour des raisons techniques MTT est la température d'ébullition pour un système ouvert. La MTT pour ce système réactionnel est celui du peroxyde d'hydrogène à 30% (108°C).

Selon la classification de Stoessel utilisé pour l'évaluation des risques d'une réaction chimique (figure 8), la réalisation de la réaction d'époxydation pour des températures de 30 à 60°C permet d'obtenir une classification de 3. Si le réacteur fonctionne en mode adiabatique à cause d'une panne de refroidissement ou d'un arrêt d'agitation, la $MTSR$ est supérieur au MTT et largement inférieur au T_{D24} . La limite technique est atteinte en entraînant une éventuelle montée en pression dans le réacteur. Une évaporation du milieu aura lieu, ce qui stabilise la température du système tout en évitant les réactions secondaires.

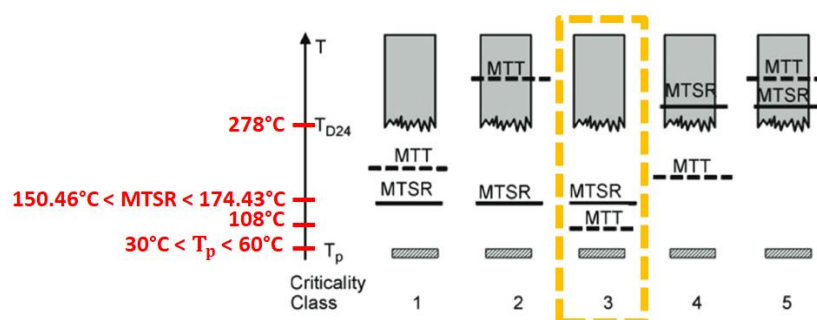


Figure 8. Classification de Stoessel pour la synthèse effectuée

6. Conclusion

Les tensioactifs cationiques et non ioniques testés sont avérés plus efficaces que ceux anioniques. Dans les meilleures conditions, le temps de réaction a été réduit de 2h par rapport à la réaction en absence de tensioactif. Cette amélioration est due à la réduction de la résistance de transfert de matière.

Les paramètres cinétiques chimiques et de matière ont permis de simuler l'évolution de la composition du milieu réactionnel d'une façon satisfaisante

La détermination des paramètres de sécurité de la réaction (MTSR , MTT , T_{D24}) a démontré que cette réaction exothermique est classée au niveau 3 selon la classification de Stoessel. L'emballement thermique dans ces conditions est exclu.

Références

- Bera, A., and Mandal, A. (2015). Microemulsions: a novel approach to enhanced oil recovery: a review. *J Petrol Explor Prod Technol* 5, 255–268.
- Chen, L., and Lee, Y.-L. (2000). Adsorption Behavior of Surfactants and Mass Transfer in Single-Drop Extraction. *AIChE Journal* 46, 160–168.
- Diop, A., Ben talouba, I., Balland, L., and Mouhab, N. (2019). Thermal characterization of a biodiesel nitration: Bio-additive's synthesis by calorimetric methods. *Thermochimica Acta* 673.
- Holmberg, K. (1994). Organic and bioorganic reactions in microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* 51, 137–174.
- Huang, Z., Ye, C., Li, L., Zhang, X., and Qiu, T. (2016). Measurement and correlation of the mass transfer coefficient for a liquid-liquid system with high density difference. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 33, 897–906.
- Lapinte, C., and Viout, P. (1979). Catalyse micellaire—I: Etude de la réactivité en milieu micellaire a l'aide de réactions compétitives. *Tetrahedron* 35, 1931–1944.
- Mehta, S.K., Bhasin, K.K., Chauhan, R., and Dham, S. (2005). Effect of temperature on critical micelle concentration and thermodynamic behavior of dodecyldimethylethylammonium bromide and dodecyltrimethylammonium chloride in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 255, 153–157.
- Saien, J., and Daliri, S. (2014). Performance improving with temperature in liquid-liquid extraction using cumene-isobutyric acid-water chemical system. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 238–244.
- Sorrenti, A., Illa, O., and Ortuño, R.M. (2013). Amphiphiles in aqueous solution: well beyond a soap bubble. *Chem. Soc. Rev.* 42, 8200–8219.
- Wai, P.T., Jiang, P., Shen, Y., Zhang, P., Gu, Q., and Leng, Y. (2019). Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products. *RSC Adv.* 9, 38119–38136.
- Wu, Z., Nie, Y., Chen, W., Wu, L., Chen, P., Lu, M., Yu, F., and Ji, J. (2016). Mass transfer and reaction kinetics of soybean oil epoxidation in a formic acid-autocatalyzed reaction system. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 94, 1576–1582.