

## **Synthesis of a bio-additive by nitration: modelling and estimation of kinetic parameters**

Kyllian NEVEU<sup>1</sup>, Laurent BALLAND<sup>1</sup>, Imed BEN TALOUBA<sup>1</sup>, Nicolas BRODU<sup>1</sup> et Nordine MOUHAB<sup>1</sup>

<sup>1</sup> : LSPC UR 4704, Univ Rouen Normandie, INSA Rouen Normandie, Normandie Univ, F 76000 Rouen, France

### **Abstract**

2-Ethyl Hexyl Nitrate (2-EHN) is commonly used to improve the self-ignition properties of diesel fuels. The objective of this study is to synthesize a bio-based substitute for this molecule by nitrating a biodiesel with a sulfonitric mixture as a nitrating agent. Biodiesel was obtained by transesterification of a vegetable oil. The nitration was carried out in a RC1 calorimetric reactor in semi-batch mode, which allows to study the kinetic and exothermic behaviour of the nitration. The impact of the synthesis temperature on the thermal behaviour and composition of the reaction medium was studied. The final product was analyzed using several analytical techniques such as iodine value, infrared spectrometry and CG-MS. A chemical model of nitration has been proposed and thermal power profiles released by the reaction mixture are used to estimate kinetic energy and chemical parameters. This model considers the mass transfer of methyl oleate in the aqueous phase as well as the different decomposition reactions occurring during synthesis.

## **Synthèse d'un bio-additif pro-cétane par nitration : modélisation et estimation des paramètres cinétiques**

Kyllian NEVEU<sup>1</sup>, Laurent BALLAND<sup>1</sup>, Imed BEN TALOUBA<sup>1</sup>, Nicolas BRODU<sup>1</sup> et Nordine MOUHAB<sup>1</sup>

1 : LSPC UR 4704, Univ Rouen Normandie, INSA Rouen Normandie, Normandie Univ, F 76000 Rouen, France

### **Résumé**

Le 2-EthylHexyl Nitrate (2-EHN) est couramment utilisé pour améliorer les propriétés d'auto-inflammation des carburants diesels. L'objectif de cette étude est donc de synthétiser un substitut biosourcé de cette molécule via la nitration d'un biodiesel avec le mélange sulfonitrique comme agent de nitration. Le biodiesel a été obtenu par transestérification d'une huile végétale. La nitration a été réalisée dans un réacteur calorimétrique RC1 en mode semi-batch, ce dernier permet d'étudier le comportement cinétique et exothermique de la nitration. L'impact de la température de synthèse sur le comportement thermique et sur la composition du milieu réactionnel a été étudié. Le produit final a été analysé à l'aide de plusieurs techniques analytiques telles que le test d'indice d'iode, la spectrométrie infrarouge et la CG-MS. Un modèle chimique a été proposé et les profils de puissance thermique libérée par le mélange réactionnel sont utilisés pour estimer les paramètres cinétiques chimiques et énergétiques associés. Ce modèle prend en compte le transfert de matière de l'oléate de méthyle dans la phase ainsi que les différentes réactions de décomposition intervenant durant la synthèse.

## Introduction

Le 2-EthylHexyl Nitrate (2-EHN) obtenu par nitration de l'iso-octanol (dérivé du pétrole et non renouvelable) est aujourd'hui le principal produit utilisé comme additif pour le diesel et il permet une augmentation du 6,5 point du nombre de cétane [1]. Avec la raréfaction des combustibles fossiles, il est important de réduire la dépendance aux produits pétroliers. Des recherches précédentes ont permis de synthétiser un substitut biosourcé du 2-EHN via la nitration de l'oléate de méthyle (huile végétale transestérifiée) par 2 agents de nitration différents : le mélange sulfonitrique et le nitrate d'acétyle [2,3].

La réaction est complexe et nécessite une modélisation de ces paramètres cinétiques et énergétiques pour être décrite. Un modèle chimique a été proposé pour la nitration avec le nitrate d'acétyle et le comportement thermique du milieu réactionnel a été modélisé en considérant le milieu réactionnel pseudo homogène [3]. Des travaux sur l'EHN modélisent la réaction en considérant le milieu hétérogène liquide-liquide et le transfert de matière entre les deux phases pour décrire la cinétique de réaction [4,5]. Dans cet article, la nitration est présentée comme un exemple d'une réaction liquide-liquide hétérogène catalysée. Zaldivar et al. (1996) [6,7] ont travaillé sur différentes nitrations aromatiques (benzène, toluène ou chlorobenzène) sous un régime de réaction liquide-liquide lent et un régime de réaction liquide-liquide rapide avec le mélange sulfonitrique. Ils montrent un transfert de matière de la phase organique vers la phase aqueuse du composé aromatique pour une réaction de nitration en phase aqueuse. Le composé aromatique nitré revient alors en phase organique. Zaldivar et al. (1996) [6,7] ont également observé que la nitration se produit à des concentrations d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 70 à 80 %<sub>mass</sub> et à des températures comprises entre 298 K et 320 K dans le régime réactionnel rapide comparé au transfert de matière. Rahaman et al. (2009) [8] ont étudié le transfert de matière dans le cadre de la nitration du nitrobenzène, ils ont observé que le transfert de matière du nitrobenzène était corrélé avec la concentration d'acide sulfurique. Cette corrélation s'explique par la présence d'une microémulsion pour les concentrations en acide sulfurique étudiées. La littérature est limitée sur la nitration des composés aliphatiques comme les huiles végétales et la cinétique de ces réactions est peu étudiée [9–11]. Un réacteur calorimétrique (Mettler RC1-RTCal) en mode semi-batch a été utilisé. Ce réacteur calorimétrique permet de mesurer la puissance libérée ou absorbée par la réaction au fil du temps. Ces données énergétiques mesurées sont ensuite utilisées pour estimer les paramètres cinétiques et énergétiques associés à la réaction de nitration du biodiesel.

L'objectif de ce travail est de modéliser la nitration de l'oléate de méthyle avec le mélange sulfonitrique. Diop et al. (2019) [2] ont observé que la nitration avec le mélange sulfonitrique présentait des réactions de décomposition exothermiques ainsi qu'une chaleur de mélange. Un modèle chimique a également été proposé pour ces réactions de décomposition pour permettre de les incorporer dans le modèle général de la nitration. Dans ce travail pour modéliser le comportement thermique du milieu réactionnel, l'hétérogénéité du milieu réactionnel a été prise en compte. Le transfert de l'oléate de méthyle de la phase organique vers la phase aqueuse, zone réactionnelle, utilise le modèle de double film proposé par W.K Lewis et W.G. Whitman en 1924 [12]. Enfin, les paramètres cinétiques des réactions chimiques ont pu être estimés via une méthode d'estimation consistant à reconstruire les profils de puissance thermique. Les paramètres sont estimés à l'aide d'une méthode mixte combinant un algorithme génétique et une méthode localement convergente.

## 1. Matériel et méthodes

### a) Produits

Le biodiesel utilisé est principalement composé d'oléate de méthyle ( $C_{19}H_{36}O_2$ ) à 92 %<sub>mass</sub>. Le pourcentage restant est réparti entre le linoléate de méthyle (2,8 %), le linoléate de méthyle (2,5 %), le palmitate de méthyle (2,2 %) et le stéarate de méthyle (0,5 %) et il est fourni par Fisher Chemical. L'acide nitrique (65 %<sub>mass</sub>) et l'acide sulfurique (97 %<sub>mass</sub>) fournis respectivement par VWR et par Sigma Aldrich ont été utilisés comme agents de nitration. L'iodure de potassium à 1 % volumétrique, le thiosulfate de sodium ( $Na_2S_2O_3$ ) 0,1 mol·L<sup>-1</sup>, la solution de bicarbonate pour l'analyse (> 99,7%) et le réactif de Wijs 0,1 mol·L<sup>-1</sup> sont fournis par Fisher Chemical. Le nonadécanoate de méthyle (> 98%) pour l'analyse en GCMS a été fourni par Sigma Aldrich sans traitement spécifique.

### b) Matériels

- Réacteur calorimétrique RC1-RTCal

La nitration a été réalisée dans un réacteur calorimétrique (RC1-RTCal Mettler®) fonctionnant en mode semi-batch. Il est équipé d'une cuve de réacteur AP00-0.5-RTCal d'une capacité de 0,5 L. Le système de mélange est composé d'une turbine d'un diamètre  $D_a$  de 5,9 cm avec un déflecteur. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 1. Le réacteur dispose d'un système de contrôle de la température (entre -20 °C et +165 °C) et d'une technologie de mesure RTCal basée sur des capteurs de débit thermique situés sur la paroi du réacteur. La régulation de température comprend un groupe thermostatique, qui s'occupe des différents modes de régulation grâce à un fluide (Rodorsil 47 V20). Ce dispositif permet de surveiller en temps réel la chaleur dégagée par les transformations physiques et chimiques libérées par le milieu réactionnel. Cette chaleur dégagée est obtenue par un bilan énergétique réalisé par le réacteur toutes les 2 secondes. Pour ce faire, il dispose de 4 sondes de température résistantes en platine (Pt-100), qui peuvent mesurer les températures du milieu réactionnel, du liquide de refroidissement à l'entrée de la double enveloppe, du réactif ajouté et du milieu externe.

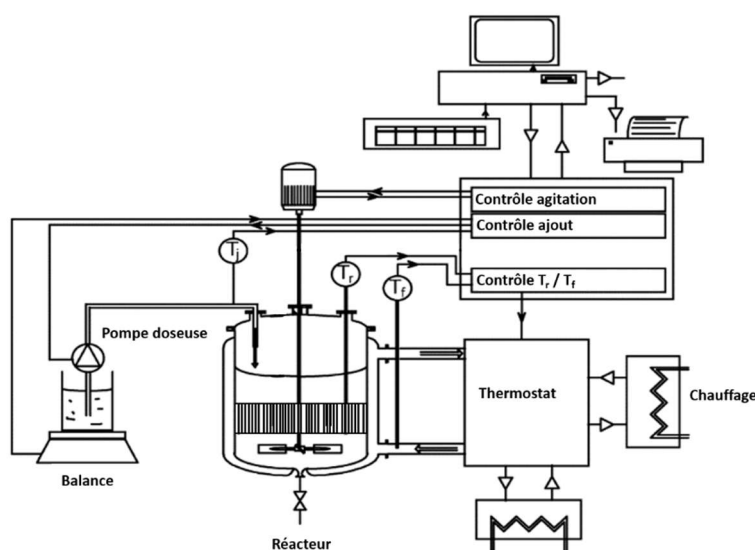


Figure 1. RC1-RTCal (Mettler®) Réacteur calorimétrique

- Analyse des produits chimiques

Une GC-MS de la technologie Agilent 7890A GC/5975C VL MSD couplée un spectromètre de masse avec ionisation par électro-pulvérisation de Waters LCT Premier a été utilisée pour identifier et quantifier les espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel.

Les analyses GC-MS ont été réalisées dans un spectromètre de masse MSD Quad 5975C avec ionisation par impact des électrons à 70 eV. Une colonne capillaire HP5-MS 5% Phénylméthylsiloxane (Agilent 19091S-433E) de 0,25 mm d.i, 30 m de longueur nominale et un diamètre de film de phase de 0,25  $\mu\text{m}$  a été utilisée. Le gaz porteur était de l'hélium à un débit de 15  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le taux de conversion chimique de la réaction de nitration a été déterminé en utilisant un étalon interne (nonadécanoate de méthyle) selon la norme EN14103 de 2011. Chaque solution a été dissoute dans 10 mL de méthanol (pureté GC 99,5 %). 2  $\mu\text{L}$  de l'échantillon ont été injectés dans la colonne préalablement chauffée à 60 °C. Cette colonne a été chauffée à 200 °C avec un rampe de température de 10 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ , puis de 5 °C $\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à 240 °C. Finalement, la colonne a été maintenue à cette température 7 min. L'analyse dure 35 min et l'injecteur seringue est du type split/splitless utilisé en mode splitless. Le détecteur utilisé est un détecteur à ionisation de flamme (FID) réglé dans ces conditions standards.

## 2. Synthèse et analyse chimique

### a) Préparation de l'agent de nitration : Mélange sulfonitrique (SN)

Le réacteur calorimétrique RC1 est d'abord rempli de 57,6 g d'acide nitrique auquel 86,4 g d'acide sulfurique sont ajoutés sous une agitation de 450  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . En raison de l'exothermicité de la réaction, le débit massique de l'acide sulfurique sélectionné est de 4  $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dans ces conditions de fonctionnement, la température du milieu réactionnel est maintenue à 5 °C tout au long de la réaction. Le mélange entre l'acide nitrique et l'acide sulfurique est fortement exothermique, et quand l'addition se termine, le signal de puissance revient à la ligne de base. Ceci permet de supposer que la réaction est terminée et complète. Le mélange réactionnel initial est composé de 27 % $_{\text{mass}}$  d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), 58 % $_{\text{mass}}$  d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et de 15 % $_{\text{mass}}$  d'eau. Ensuite, l'agent de nitration est stocké dans le réfrigérateur et utilisé dans la réaction de nitration le même jour sans étape de purification.

### b) Nitration de l'oléate de méthyle dans le réacteur calorimétrique RC1

La réaction de nitration a été effectuée pour différentes températures sous une agitation de 600  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pour chaque expérience, le calorimètre de réaction RC1 est initialement rempli de 150 g d'oléate de méthyle auquel une masse de 144 g de mélange sulfonitrique est ajoutée avec un débit massique de 4  $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ .

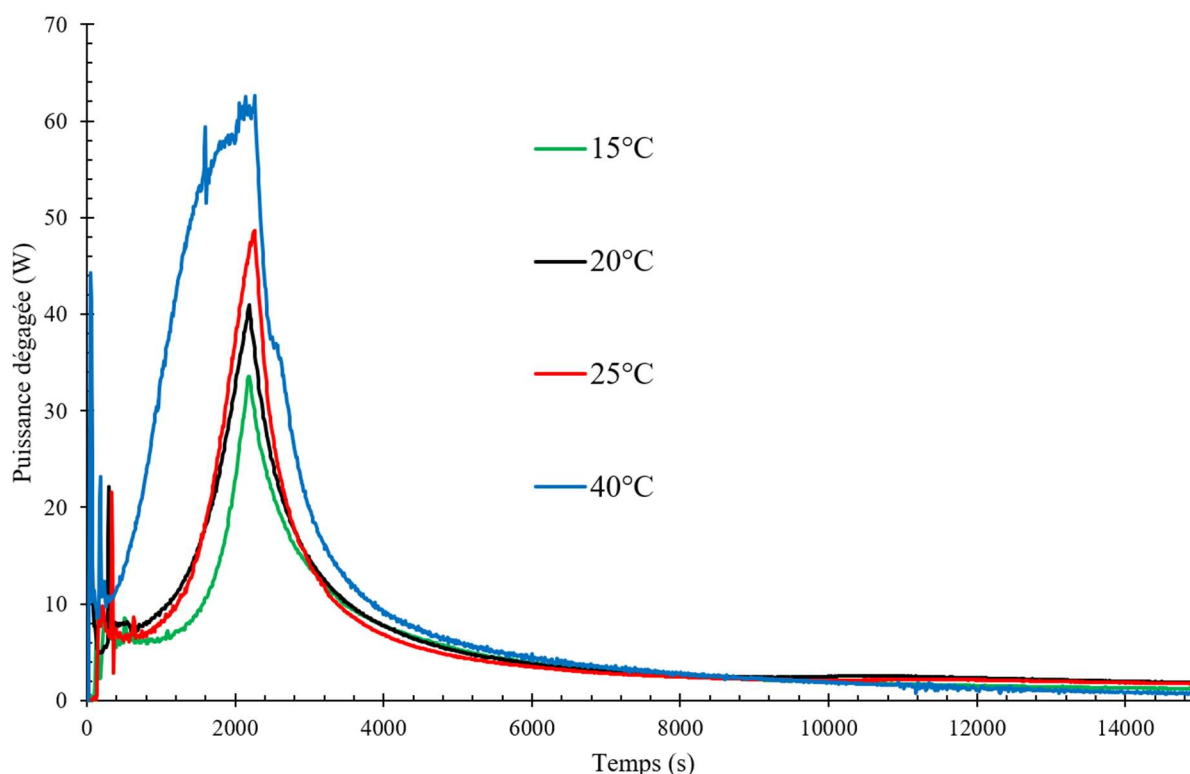


Figure 2. Profil de puissance en RC1-RTCal avec le mélange sulfonitrique comme agent de nitration

Les profils de puissance thermique générée par la nitration sont présentés dans la Figure 2. On observe un premier pic au début de la réaction, probablement lié à la nitration des molécules ayant une double (linoléate de méthyle) ou triple insaturation (linoléate de méthyle), suivi d'un second pic de forte amplitude correspondant à la réaction de nitration des molécules mono-insaturées (oléate de méthyle). Le pic pour la synthèse à 40 °C est plus important et la puissance générée augmente plus rapidement que pour les autres températures de synthèse puisque la température de synthèse influe sur la sélectivité de la réaction ainsi que sur la cinétique des réactions de décomposition mais également sur la cinétique de transfert de matière.

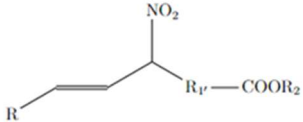
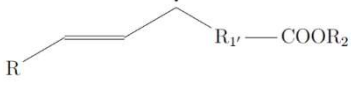
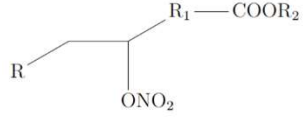
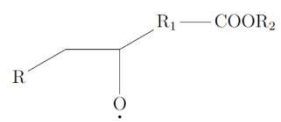
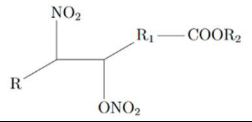
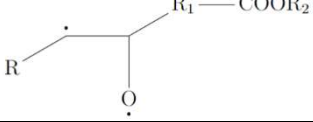
Diop et al. (2019) [2] ont observé que la chaleur totale dégagée par la réaction de synthèse (surface sous la courbe du profil de puissance thermique) augmente avec la température. Ceci s'explique par le fait que la sélectivité varie avec la température de synthèse. La présence de nombreuses réactions parallèles explique l'identification de plusieurs espèces à la fin de la réaction (voir section 2.c.). D'autres phénomènes participent à cette modification de la quantité de chaleur totale dégagée. Les auteurs ont également déterminé la chaleur de mélange en remplaçant l'oléate de méthyle par le palmitate de méthyle pour éviter la nitration. L'absence de réaction a été vérifiée grâce à des analyses à l'aide de la spectrométrie infrarouge, dans ces conditions la chaleur de mélange est égale à  $8 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

### c) Produits nitrés (PN) : Conversion chimique et sélectivité

L'identification du produit nitré a été réalisée via la spectrométrie de masse par ionisation électrospray, cette dernière permet d'éviter la dégradation des produits nitrés lors du chauffage dans la colonne de chromatographie. Des échantillons de produit nitré ont été dilués avec de l'acétonitrile à une concentration de

20 µg·mL<sup>-1</sup>, avant d'être introduits dans un tube capillaire avec un débit de 15 µL·min<sup>-1</sup>. 3 molécules nitrées représentées dans le Tableau 1 ont été observées. Elles correspondent à celles identifiées dans une précédente étude [2,3].

Tableau 1. Molécules synthétisées par la réaction de nitration et les radicaux formés par la décomposition de ces molécules

Molécules synthétisées		Radicaux	
C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>4</sub> Methyl-8-nitro- oleate - A		Ra <sub>1</sub>	
C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>5</sub> Methyl-10- nitratestearate - B		Ra <sub>2</sub>	
C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Methyl-10-nitrate- 9-nitrostearate - C		Ra <sub>3</sub>	

L'indice d'iode des huiles et des graisses mesure leur degré d'insaturation. La méthode de Wijs, couramment utilisée, nécessite 30 minutes de temps d'absorption. Une solution de thiosulfate de sodium 0,1 mol·L<sup>-1</sup> a été utilisée comme réactif de titrage. La mesure de l'indice d'iode du biodiesel avant et après la réaction de nitration a permis de calculer la conversion des insaturations (perte de doubles liaisons). Cette valeur a été utilisée pour déterminer la proportion de molécules B et C selon l'équation 1. La proportion des molécules B et C séparément a pu être calculée en utilisant l'intensité des pics représentatifs de ces deux molécules sur le spectre de masse (Haute Précision) des analyses par spectrométrie de masse par ionisation électrospray et leurs proportionnalités avec la proportion connue de la molécule A. Ainsi, la composition du produit nitré est connue pour les différentes températures de synthèse.

$$X = \frac{\text{indice d'iode}_{t_0} - \text{indice d'iode}_{t_f}}{\text{indice d'iod}_{t_0}} \quad (1)$$

Les résultats obtenus sont visibles dans le Tableau 2.

Tableau 2. Détermination du taux de conversion chimique et de la sélectivité de la réaction

Température (°C)	Taux de conversion chimique (%)	Sélectivité de A (%)	Sélectivité de B (%)	Sélectivité de C (%)
15	96,5	5,4	84,2	10,4
20	95,2	7,2	83,4	9,4
25	94,6	9,6	82,5	7,9
40	97,0	57,1	37,8	5,1

### 3. Estimation des paramètres cinétiques

#### a) Modèle chimique

L'analyse chimique du produit nitré a révélé la production de trois espèces chimiques (voir section 2.c.). Le modèle chimique pour les réactions de synthèse en phase aqueuse utilisé est :



Avec O l'oléate de méthyle ( $C_{19}H_{36}O_2$ ), ces équations de réactions sont régies par les équations cinétiques suivantes :

$$\bullet \quad r_1 = k_1 C_O C_{HNO_3} \quad (2)$$

$$\bullet \quad r_2 = k_2 C_O C_{HNO_3} \quad (3)$$

$$\bullet \quad r_3 = k_3 C_B C_{HNO_3} \quad (4)$$

Où pour chaque réaction, l'ordre global est de 2 (ordre partiel de 1 pour chaque réactif) et les constantes cinétiques suivent la loi d'Arrhenius  $k_i = A_i \cdot e^{\frac{-E_i}{RT}}$ . Où  $A_i$  et  $E_i$  correspondent respectivement au facteur pré-exponentiel et à l'énergie d'activation de la réaction  $i$ .

$C_O$  et  $C_{HNO_3}$  représentent respectivement la concentration instantanée d'oléate de méthyle et d'acide nitrique dans la phase dispersée (phase aqueuse). Le calcul du flux molaire de l'oléate de méthyle  $\phi_O$  utilise le modèle du double film [12].

$$\phi_O = K_{L(O)} \cdot a \cdot V_d \cdot (C_O^{sat} - C_O) \quad (5)$$

$K_{L(O)}$  : Coefficient de transfert de matière global de l'oléate de méthyle (org vers aq)

$V_d$  : Volume de la phase dispersée

L'initialisation du transfert de matière dans la modélisation s'est faite grâce à un coefficient de transfert de matière  $K_{L(O)}$  de  $3,85E^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ainsi qu'à une concentration à saturation  $C_O^{sat}$  égale à  $20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ . Ces paramètres ont été déterminés expérimentalement en remplaçant l'oléate de méthyle par le palmitate de méthyle afin de ne pas déclencher la réaction chimique. La concentration à saturation  $C_O^{sat}$  a été prise constante durant la modélisation de la réaction de nitration. Le calcul de la surface interfaciale spécifique  $a \text{ (m}^{-1}\text{)}$  est obtenu en utilisant la relation de Sprow décrite dans l'équation 6 [13].

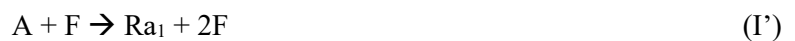
$$a = \frac{6\epsilon_d}{D_a \omega (1 + \beta \epsilon_d) \left[ \frac{\rho_c v^2 D_a^3}{\sigma} \right]^{-0.6}} = \frac{6\epsilon_d}{D_a \omega \left[ \frac{\rho_c v^2 D_a^3}{\sigma} \right]^{-0.6}} \quad (6)$$

Où  $D_a$  est le diamètre de l'agitateur,  $\epsilon_d$  est la fraction volumique de la phase dispersée,  $\rho_c$  est la densité de la phase continue,  $\sigma$  est la tension interfaciale et  $\omega$  et  $\beta$  sont des coefficients. La constante  $\beta$  est choisie égale à 0 et la valeur de  $\omega$  est arbitrairement fixée à 0,1 lors de l'estimation des paramètres [14,15]. Le calcul



du volume dispersée  $V_d$  prend en compte le transfert de matière des espèces chimiques entrantes et sortantes [14].

D'après des études précédentes sur la stabilité des produits nitrés, ces derniers subissent des réactions de décomposition étant exothermique et selon un mécanisme autocatalytique sur la plage de température où la nitration est effectuée [2]. Nous avons donc proposé un modèle chimique pour les réactions de décomposition, qui s'appuie sur celui de la décomposition du 2-EHN proposé par Bornemann et al. (2001) [16] avec l'apparition de radicaux issus du produit nitré (voir Tableau 1). Le modèle chimique pour les réactions de décomposition utilisé est :



Avec F le groupe  $NO_2$ , ces équations de réactions sont régies par les équations cinétiques suivantes :

$$\bullet \quad r_{d1} = k_{d1} C_A \quad (7)$$

$$\bullet \quad r_{d1'} = k_{d1'} C_A C_F \quad (8)$$

$$\bullet \quad r_{d2} = k_{d2} C_B \quad (9)$$

$$\bullet \quad r_{d2'} = k_{d2'} C_B C_F \quad (10)$$

$$\bullet \quad r_{d3} = k_{d3} C_C \quad (11)$$

$$\bullet \quad r_{d3'} = k_{d3'} C_C C_F \quad (12)$$

L'estimation des paramètres cinétiques du modèle chimique proposé est basée sur la reconstruction du profil de puissance. Ce dernier considère à la fois les transformations chimiques et les phénomènes physiques, tels que le mélange de réactifs.

$$q_r^{cal} = q_{pp} + q_{reac} \quad (13)$$

Avec :

$q_{pp}$  : Puissance liée aux phénomènes physiques.

$q_{reac}$  : Puissance associée aux transformations chimiques impliquées. Elle est exprimée par l'équation

14 :

$$q_{reac} = \sum_i q_{reac,i} = -V_r \sum_{i=1}^{NR} r_i \Delta H_i \quad (14)$$

Avec :

$V_r$  : Volume du milieu réactionnel.

$r_i$  : Vitesse de la réaction i.

$\Delta H_i$  : Variation enthalpique de la réaction  $i$ .

Dans notre cas, la puissance liée aux phénomènes chimiques est présente, ainsi que la chaleur moyenne de mélange libérée ( $\Delta h_{mélange} = 8 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$  [2]) :

$$q_r^{cal} = -V_r \sum_{i=1}^{NR} r_i \Delta H_i + j_m \Delta h_{mélange} \quad (15)$$

Avec  $j_m$  le débit massique d'ajout du mélange sulfonitrique en  $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Le Tableau 1 rappelle les structures chimiques des molécules intervenantes dans le modèle chimique ci-dessus.

### b) Méthode d'estimation

Les paramètres cinétiques (énergies d'activation et facteurs de pré-exponentiel) de chaque réaction ont été estimés à l'aide de la méthodologie basée sur la comparaison du profil de puissance calculé (Eq. 15) à celui obtenu expérimentalement via des expériences dans le RC1 en mode isotherme en modifiant les valeurs des paramètres.

Cette estimation a été réalisée à l'aide d'une méthode basée sur la minimisation du critère normalisé  $f$ . Ce critère (Eq. 16) correspond à la différence entre l'aire sous la courbe du profil de puissance expérimental  $q_{r,m}^{exp}$  et celle du profil de puissance calculé de l'expérience  $m$ . Ce critère est normalisé pour éviter le problème d'un nombre de points expérimentaux trop petits et donc d'une modélisation non représentative.

$$f = \sum_{m=1}^{NE} \left( \frac{\sum_{t_{initial}}^{t_{final}} |q_{r,m}^{exp}(t) - q_{r,m}^{cal}(t)| \Delta t}{\int_{t_{initial}}^{t_{final}} q_{r,m}^{exp}(t) \cdot dt} \right) \times \frac{100}{NE} \quad (16)$$

$NE$  représente le nombre d'expériences. La méthode de recherche de l'extremum, ou méthode de minimisation dans notre cas, doit être très puissante, car le modèle est fortement non linéaire (loi d'Arrhenius) et comporte plusieurs paramètres à estimer. Nous nous sommes tournés vers les algorithmes génétiques qui donnent de bons résultats dans de telles situations. La méthode complète consiste en un algorithme génétique couplé à une méthode localement convergente, la méthode de Rosenbrock [17].

### c) Résultats de l'estimation

L'estimation des paramètres cinétiques s'est effectuée en 2 parties, nous avons tout d'abord estimé ceux des réactions de décomposition pour limiter le nombre de paramètres à estimer.

- Modélisation du thermogramme DSC issu des réactions de décomposition

Les paramètres sont estimés suivant la méthode décrite précédemment, la puissance expérimentale étant mesurée à l'aide d'une DSC. Nous avons modélisé le profil de puissance pour un mélange de 50% PN / 50% SN pour estimer les paramètres cinétiques des réactions de décomposition. Un mélange de 30% PN / 70% SN a également utilisé mais les résultats n'étaient pas aussi concluants que ceux obtenus pour un mélange de 50% PN / 50% SN. Les profils de puissance mesurée en DSC et calculée après estimation sont présentés sur la Figure 3.

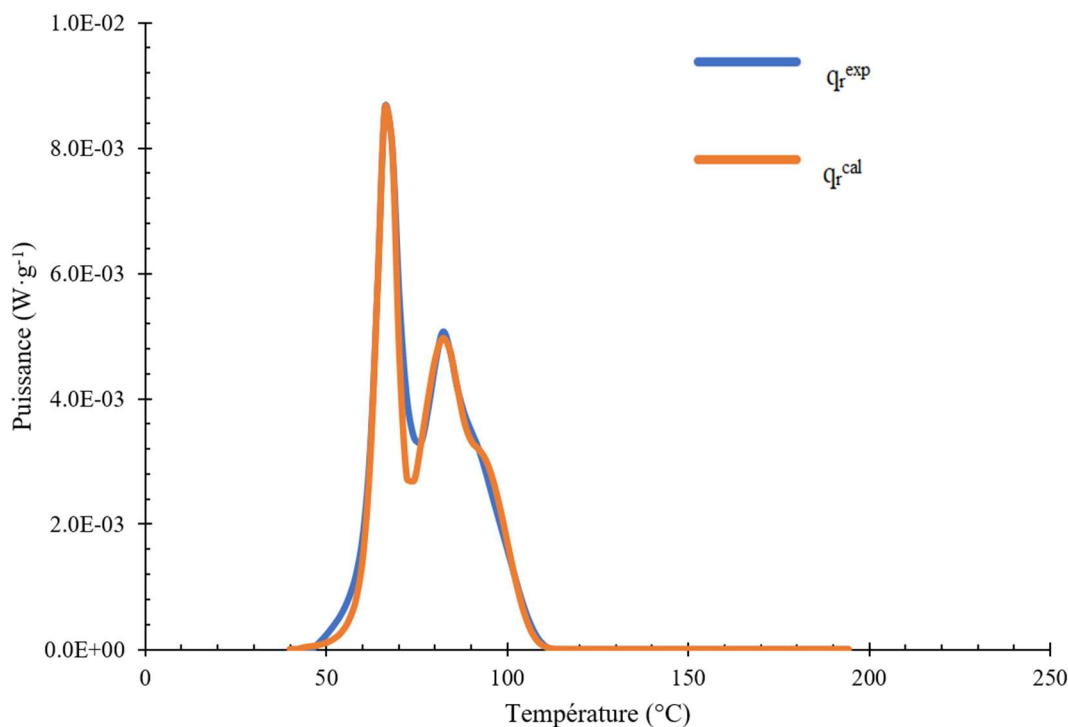


Figure 3. Modélisation de la réaction de décomposition de l'échantillon contenant 50% PN / 50% SN

Les paramètres cinétiques estimés sont résumés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Paramètres cinétiques et énergétiques de la décomposition de l'échantillon contenant 50% de SN et 50% de PN

Réaction	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	A (m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$\Delta H_r$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
d <sub>1</sub>	110 ± 2	(1,9 ± 0,2) · 10 <sup>13</sup>	-158 ± 3
d <sub>1</sub> '	147 ± 1	(5,6 ± 0,1) · 10 <sup>11</sup>	
d <sub>2</sub>	110 ± 2	(1,1 ± 0,1) · 10 <sup>11</sup>	-207 ± 1
d <sub>2</sub> '	147 ± 1	(9,5 ± 0,1) · 10 <sup>16</sup>	
d <sub>3</sub>	130 ± 2	(1,8 ± 0,1) · 10 <sup>-2</sup>	-377 ± 2
d <sub>3</sub> '	92 ± 1	(8,2 ± 0,1) · 10 <sup>9</sup>	

Les valeurs des énergies d'activation estimées sont du même ordre de grandeur (123 kJ·mol<sup>-1</sup>) que celles obtenues pour un mélange 29% EHN / 71% SN (produit par la nitration de l'iso-octanol) par Chen et al. (2012) [5]. Cette différence est explicable tout d'abord par la différence entre notre bioadditif (composé de 3

molécules Tableau 1) et l'EHN notamment au niveau de la structure chimique des molécules. Il est également envisageable que notre bioadditif soit plus instable thermiquement que l'EHN. De même, Wang et al. (2015) [18] ont étudié la stabilité thermique de l'EHN. Ils ont déterminé une énergie d'activation de  $159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et une enthalpie de réaction dans l'intervalle  $283,2 - 328,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ces données sont du même ordre de grandeur que les paramètres cinétiques que nous avons estimés confortant notre modèle chimique pour la décomposition.

- Modélisation du profil de puissance RC1 issu du procédé de nitration

La modélisation de la réaction de nitration du biodiesel avec le mélange sulfonitrique comporte à la fois des réactions de décomposition et des réactions de synthèse. Les paramètres cinétiques et énergétiques des six réactions de décomposition prendront comme valeurs les résultats de la modélisation des thermogrammes issus de la DSC. Les paramètres cinétiques estimés sont regroupés dans le Tableau 4.

Tableau 4. Paramètres cinétiques de la réaction de nitration avec le mélange sulfonitrique

Réaction	$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	A ( $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\Delta H_r$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
1	$37 \pm 3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$-187 \pm 10$
2	$81 \pm 5$	$1,7 \cdot 10^3$	$-194 \pm 10$
3	$89 \pm 5$	$1,1 \cdot 10^{11}$	$-178 \pm 10$

La réaction 1 possède une énergie d'activation plus faible : on peut supposer que la nitration sur le carbone en position bêta de la double liaison nécessite moins d'énergie. Li et al. (2017) [19] ont déterminé une énergie d'activation de  $42,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la nitration de l'iso-octanol. De manière générale, l'énergie d'activation d'une réaction de nitration se situe dans l'intervalle  $30-90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [6,20–22]. L'enthalpie de réaction est également proche de celles déterminées par d'autres auteurs pour ce type de réaction [23,24].

Ces paramètres ont permis de simuler le comportement thermique du milieu réactionnel (Figure 4, Figure 5 et Figure 6). La principale différence entre le profil de puissance expérimental et calculé se situe dans les premiers instants de la réaction ( $t < 2000$  secondes). Le profil de puissance expérimental suit une évolution sigmoïdale contrairement à celle linéaire du profil de puissance calculé. Cette différence peut s'expliquer par la concentration à saturation en phase aqueuse  $C_0^{sat}$  qui est prise constante au cours du temps. Or la composition de la phase aqueuse va évoluer au cours de l'avancement de la réaction où du produit nitré (espèce organique) sera synthétisé, cela aura pour conséquence une modification de la concentration à saturation d'oléate de méthyle. Cette différence est accrue pour des températures faibles où la cinétique du transfert de matière est plus lente.

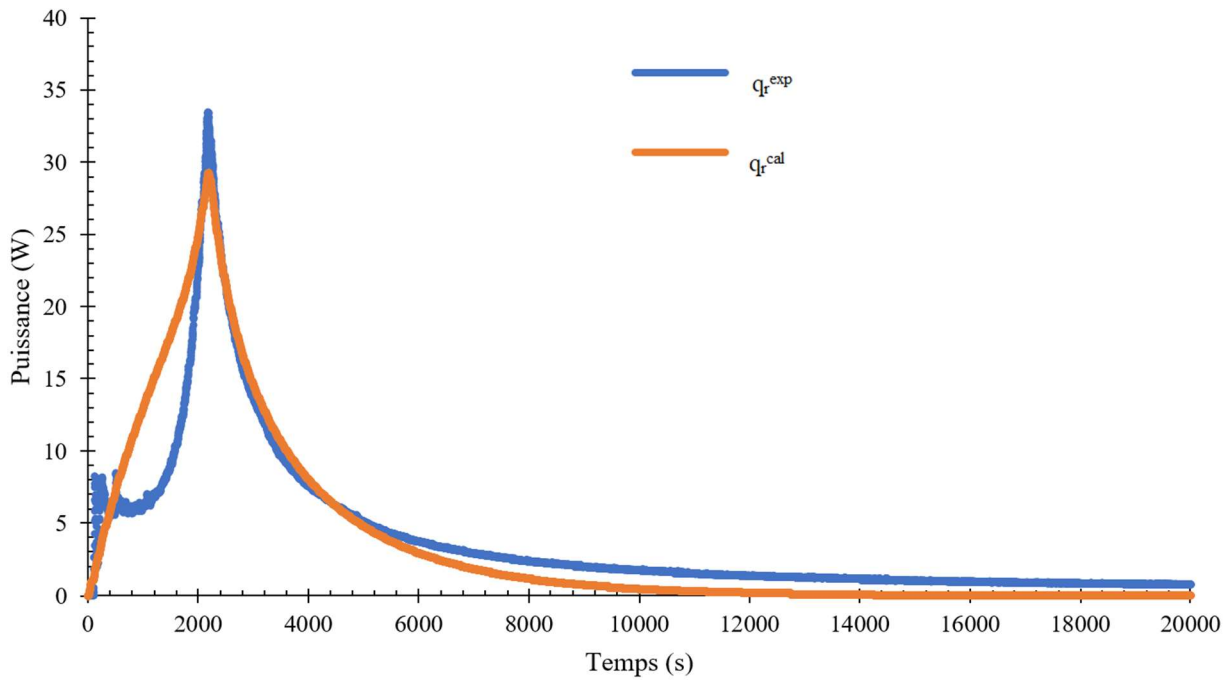


Figure 4. Modélisation de la nitration de l'oléate de méthyle avec le mélange sulfonitrique à 15 °C

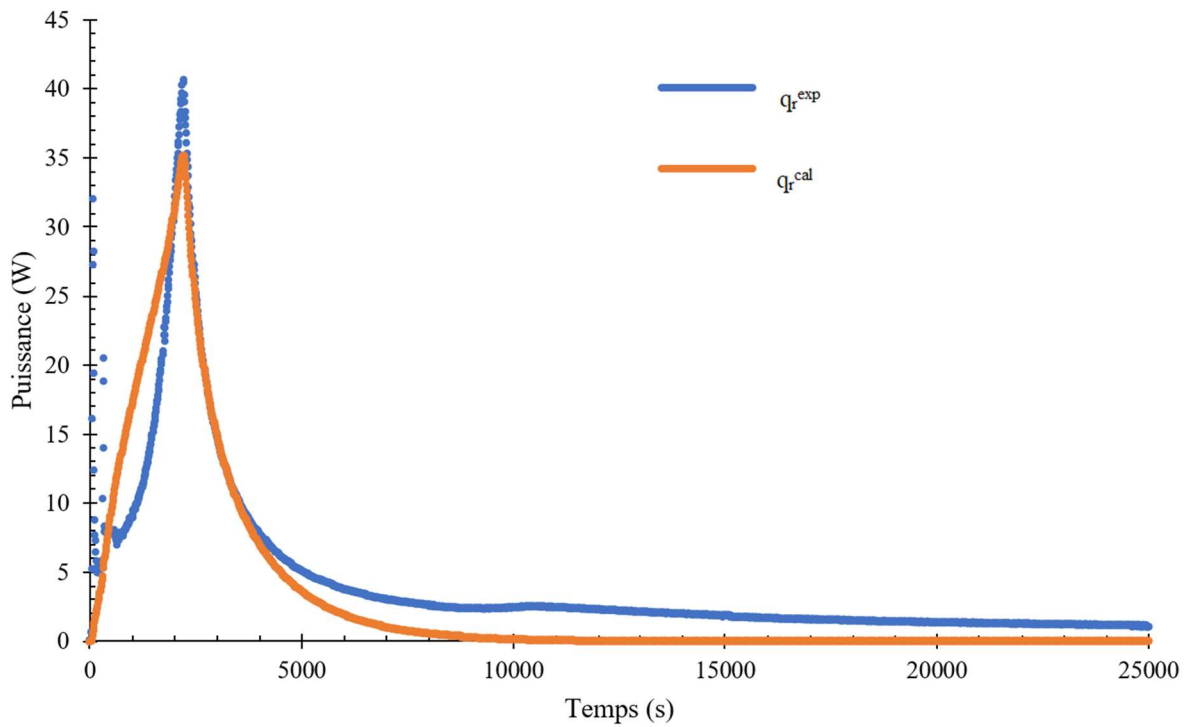


Figure 5. Modélisation de la nitration de l'oléate de méthyle avec le mélange sulfonitrique à 20 °C

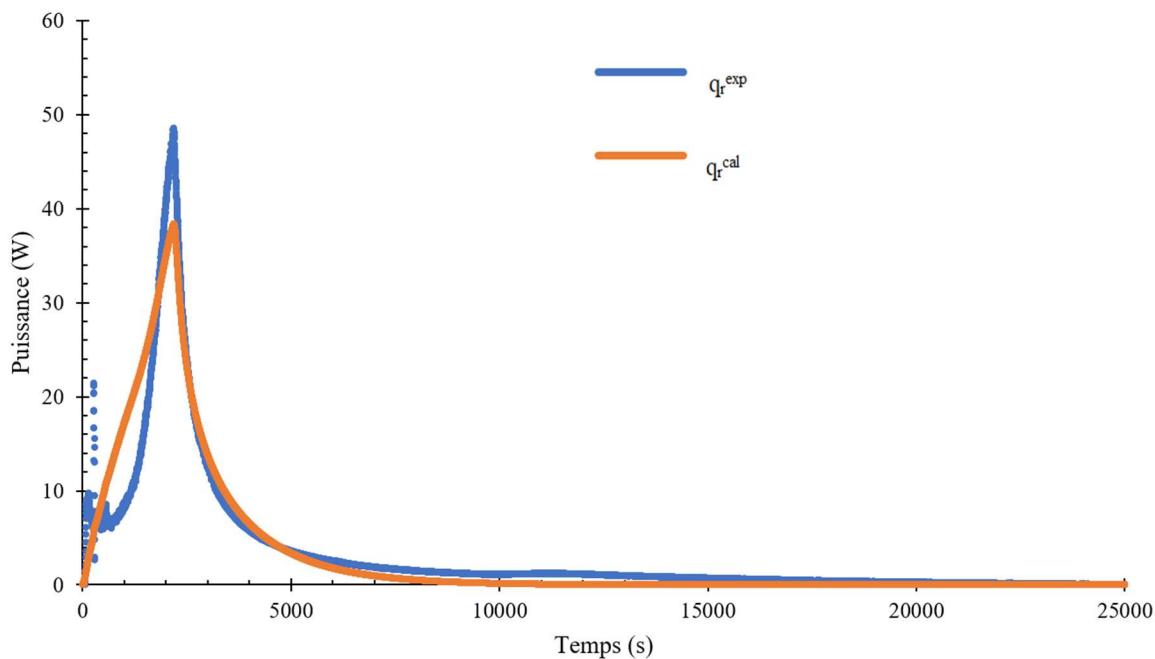


Figure 6. Modélisation de la nitration de l'oléate de méthyle avec le mélange sulfonitrique à 25 °C

d) Validation des résultats

Il est nécessaire de valider les valeurs obtenues pour les paramètres cinétiques en modélisant la réaction de synthèse à une température différente que celles utilisées pour l'estimation. Le résultat de la modélisation à 40°C (Figure 7) montre une bonne adéquation entre les profils de puissance générée expérimentalement et celle calculée.

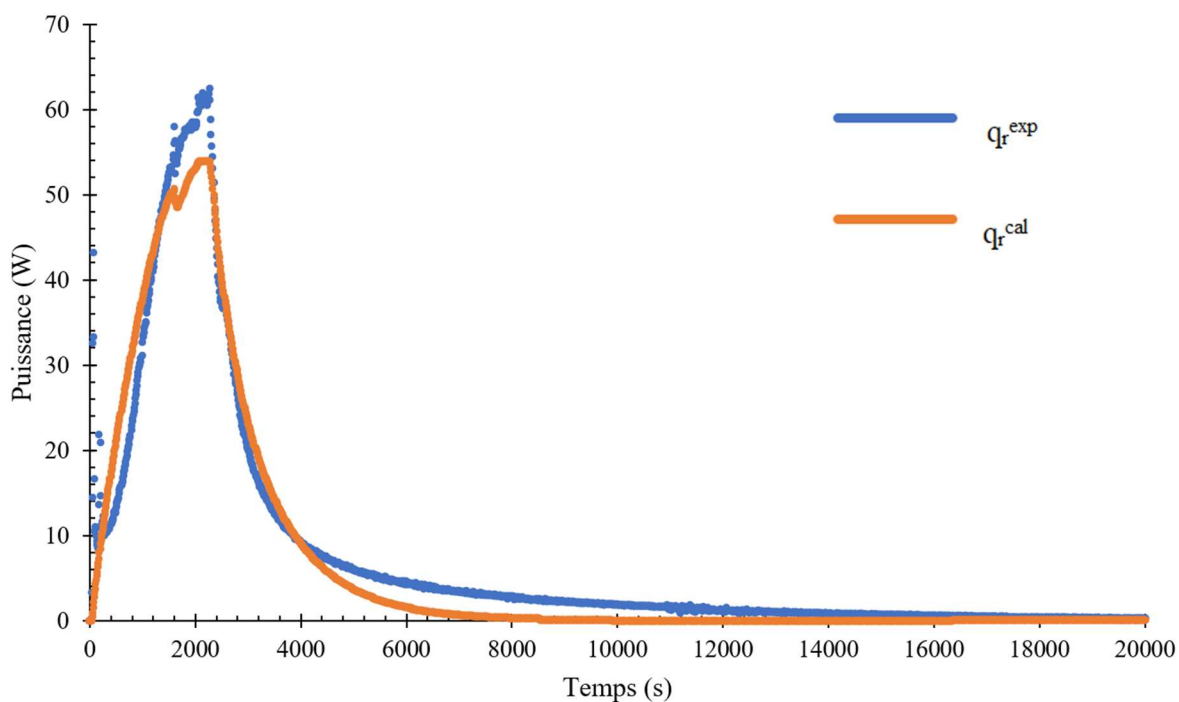


Figure 7. Modélisation de la nitration de l'oléate de méthyle avec le mélange sulfonitrique à 40 °C

## Conclusion

L'objectif de ces travaux était de modéliser une réaction de nitration d'un composé aliphatique (oléate de méthyle) en milieu hétérogène liquide-liquide avec le mélange sulfonitrique comme agent de nitration. Ces recherches suivent celles déjà effectuées sur la nitration avec le nitrate d'acétyle où la modélisation avait été faite avec un milieu supposé pseudo-homogène. Le modèle chimique proposé comporte 9 équations cinétiques dont 3 pour les réactions de synthèse et 6 pour les réactions de décomposition. Les équations cinétiques pour les réactions de synthèse sont basées sur des analyses chimiques du bioadditif obtenu.

Les profils de puissance mesurés expérimentalement ont pu être modélisés et les paramètres cinétiques estimés via une méthode d'estimation se basant sur la reconstruction du profil de puissance. L'enthalpie de réaction moyenne obtenue est de  $-186 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les 3 réactions de synthèse. L'enthalpie de la réaction 1 est de  $37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour environ  $85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les 2 autres réactions de synthèse. Cette différence peut s'expliquer par la molécule A synthétisée par la réaction 1, cette molécule conserve son insaturation puisque la nitration s'effectue sur le carbone en position bêta de la double liaison. Les paramètres cinétiques obtenus comme les énergies d'activation ainsi que les enthalpies de réaction sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature pour des réactions similaires. Le transfert de matière de la phase organique vers la phase aqueuse est également pris en compte dans la modélisation.

## Références

- [1] The American Chemistry Council Petroleum additives panel. High Production Volume Challenge program Final Submission for Nitric Acid, 2-Ethylhexyl Ester, pp. 11., 2006.
- [2] A. Diop, I. Ben Talouba, L. Balland, N. Mouhab, Thermal characterization of a biodiesel nitration: Bio-additive's synthesis by calorimetric methods, *Thermochimica Acta* 673 (2019) 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.01.024>.
- [3] I. Ben Talouba, A. Diop, K. Neveu, L. Balland, N. Brodu, N. Mouhab, Nitration of biodiesel by acetyl nitrate: Kinetic study and chemical safety parameters, *Thermochimica Acta* 731 (2024) 179647. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179647>.
- [4] P.A. Quadros, N.M.C. Oliveira, C.M.S.G. Baptista, Benzene nitration: validation of heterogeneous reaction models, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 5449–5454. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.107>.
- [5] L.-P. Chen, T.-T. Liu, Q. Yang, W.-H. Chen, Thermal hazard evaluation for iso-octanol nitration with mixed acid, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 25 (2012) 631–635. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2012.01.008>.
- [6] J.M. Zaldivar, E. Molga, M.A. Alós, H. Hernández, K.R. Westerterp, Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid reaction regime, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 34 (1995) 543–559. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(95\)04111-7](https://doi.org/10.1016/0255-2701(95)04111-7).
- [7] J.M. Zaldivar, E. Molga, M.A. Alós, H. Hernández, K.R. Westerterp, Aromatic nitrations by mixed acid. Fast liquid-liquid reaction regime, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 35 (1996) 91–105. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(95\)04119-2](https://doi.org/10.1016/0255-2701(95)04119-2).
- [8] M. Rahaman, B. Mandal, P. Ghosh, Nitration of nitrobenzene at high-concentrations of sulfuric acid: Mass transfer and kinetic aspects, *American Institute of Chemical Engineers Journals* (2009) NA-NA. <https://doi.org/10.1002/aic.11989>.
- [9] A. Abdullah, T. Triyono, W. Trisunaryanti, W. Haryadi, Kinetics study on nitration of methyl ricinoleate, *Indonesian Journal of Chemistry* 12 (2012) 126–130. <https://doi.org/10.22146/ijc.21351>.
- [10] L. Canoira, R. Alcántara, S. Torcal, N. Tsiouvaras, E. Lois, D.M. Korres, Nitration of biodiesel of waste oil: Nitrated biodiesel as a cetane number enhancer, *Fuel* 86 (2007) 965–971. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.10.022>.

- [11] A.V. Topchiev, *Nitration of Hydrocarbons and Other Organic Compounds*, Elsevier Science, Kent, 2014.
- [12] W.K. Lewis, W.G. Whitman, *Principles of Gas Absorption.*, *Industrial & Engineering Chemistry* 16 (1924) 1215–1220. <https://doi.org/10.1021/ie50180a002>.
- [13] Q. Wang, X. Zhang, L. Wang, Z. Mi, Kinetics of Epoxidation of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene with Hydrogen Peroxide under Phase Transfer Catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 1364–1371. <https://doi.org/10.1021/ie800875h>.
- [14] I.B. Talouba, L. Balland, N. Mouhab, M.A. Abdelghani-Idrissi, Evaluation by Calorimetry of Kinetic Parameters of a Chemical Reaction in Biphasic Conditions Producing a Hydrotrope, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 767–774. <https://doi.org/10.1021/ie101016j>.
- [15] M. Jabbour, I. Ben Talouba, L. Balland, N. Mouhab, Kinetic study of methyl oleate epoxidation under phase transfer catalysis by heat flow measurement, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 147 (2022) 13447–13457. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11560-9>.
- [16] H. Bornemann, F. Scheidt, W. Sander, Thermal decomposition of 2-ethylhexyl nitrate (2-EHN), *International Journal of Chemical Kinetics* 34 (2002) 34–38. <https://doi.org/10.1002/kin.10017>.
- [17] L. Balland, L. Estel, J.-M. Cosmao, N. Mouhab, A genetic algorithm with decimal coding for the estimation of kinetic and energetic parameters, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 50 (2000) 121–135. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(99\)00057-X](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(99)00057-X).
- [18] K. Wang, D. Liu, S. Xu, G. Cai, Research on the thermal history's influence on the thermal stability of EHN and NC, *Thermochimica Acta* 610 (2015) 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.04.022>.
- [19] L. Li, C. Yao, F. Jiao, M. Han, G. Chen, Experimental and kinetic study of the nitration of 2-ethylhexanol in capillary microreactors, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 117 (2017) 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.04.005>.
- [20] D. Russo, L. Onotri, R. Marotta, R. Andreozzi, I. Di Somma, Benzaldehyde nitration by mixed acid under homogeneous condition: A kinetic modeling, *Chemical Engineering Journal* 307 (2017) 1076–1083. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.034>.
- [21] P.R. Cox, A.N. Strachan, Two phase nitration of chlorobenzene, *Chemical Engineering Science* 26 (1971) 1013–1018. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(71\)80014-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(71)80014-3).
- [22] J. Wiss, C. Fleury, V. Fuchs, Modelling and optimization of semi-batch and continuous nitration of chlorobenzene from safety and technical viewpoints, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 8 (1995) 205–213. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(95\)00026-W](https://doi.org/10.1016/0950-4230(95)00026-W).
- [23] C.-Y. Chen, C.-W. Wu, Thermal hazard assessment and macrokinetics analysis of toluene mononitration in a batch reactor, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 9 (1996) 309–316. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(96\)00022-8](https://doi.org/10.1016/0950-4230(96)00022-8).
- [24] L.F. Albright, Nitration, in: Kirk-Othmer (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1st ed., Wiley, 2000. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1409201801120218.a01>.