



HAL
open science

Développement d'un procédé pour l'époxydation et la carbonatation des huiles végétales : application à l'huile de coton

Jun Liu Zheng

► **To cite this version:**

Jun Liu Zheng. Développement d'un procédé pour l'époxydation et la carbonatation des huiles végétales : application à l'huile de coton. Génie des procédés. INSA de Rouen, 2016. Français. NNT : 2016ISAM0006 . tel-01408081

HAL Id: tel-01408081

<https://theses.hal.science/tel-01408081v1>

Submitted on 3 Dec 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Génie des procédés

Préparée au sein de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen

Développement d'un procédé pour l'époxydation et la carbonatation des huiles végétales, application à l'huile de coton

Présentée et soutenue par
JUN LIU ZHENG

Thèse soutenue publiquement le 27/06/2016
devant le jury composé de

| | | |
|-------------------------|---|----------------------|
| M. Sébastien Paul | Professeur, UCCS, Ecole Centrale de Lille, France | Rapporteur |
| M. Jean-Marc Schweitzer | Ingénieur Docteur, IFP Energies Nouvelles, France | Rapporteur |
| M. Tapio Salmi | Professeur, PCC, Åbo Akademi, Finlande | Examineur |
| M. Laurent Falk | Professeur - Directeur du laboratoire, LRGP, Université de Lorraine, France | Examineur |
| M. Sébastien Leveueur | Dr. HDR - Maitre de conférences, LSPC, INSA Rouen, France | Encadrant de thèse |
| M. Fabrice Burel | Professeur, PBS, INSA Rouen, France | Codirecteur de thèse |
| M. Béchara Taouk | Professeur - Directeur du laboratoire, LSPC, INSA Rouen, France | Directeur de thèse |

Thèse dirigée par :

Pr. Béchara TAOUK, laboratoire LSPC – EA 4704

Pr. Fabrice BUREL, laboratoire PBS – UMR 6270

Dr. HDR Sébastien LEVENEUR, laboratoire LSPC – EA 4704

Remerciements

En premier lieu, je voudrais remercier grandement mon directeur de thèse, le professeur Béchara Taouk, d'avoir m'accepter dans cette thèse. Sa gentillesse et sa disponibilité est un immense réconfort au cours de ma thèse, et j'imagine c'est toujours un grand effort pour corriger tous mes rapports, présentation et bien sur cette mémoire de thèse.

Je remercie également le professeur Fabrice Burel, mon co-directeur, pour tous ses efforts pour la bonne réussite de cette thèse, et bien pour ses conseils de la langue française. Grâce à lui je pourrais découvrir la partie polymérisation de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Sébastien Leveneur, mon chef de bord et mon ami, qui m'avait toujours passionné par son énergie et son enthousiasme pour la recherche scientifique. A ses côtés j'ai appris nombreux de chose, qui m'a bénéficié dans ma carrière, et également dans ma vie.

J'adresse toute ma gratitude aux rapporteurs de ma thèse, M. Jean-Marc Schweitzer d'IFP Energies Nouvelles, et M. Sébastien Paul, professeur d'Ecole Centrale de Lille, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, et pour ses conseils apportés à cette mémoire. Je tiens aussi à remercier l'autre membres de jury, professeur Laurent Falk, directeur du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés chez CNRS, pour sa participation et le temps consacré à ma recherche.

Je me permets d'exprimer mes sincère remerciements pour monsieur Bruno Daronat et madame Sylvie Poubelle. Cette thèse ne peut pas se dérouler sans leurs supports. Merci encore aux Giovanna Delamare, Axelle Truffert, et Rachel Maeght, pour leur effort sur l'aspect logistique de mon travail. Merci aussi à Christine Devouge Boyer, pour son aide sur les aspects analytiques de cette thèse, ainsi de me permettre d'effectuer les analyses dans son laboratoire.

J'exprime tous mes remerciements à professeur Tapio Salmi, pour m'avait donné l'opportunité pour le stage à Åbo Akademi Process Chemistry Center dans le cadre de Johan Gadolin scholarship, c'est un vrai honneur de travailler avec vous, et les réunions et discussions permettent de clarifier ma pensée.

Je veux également remercier Pasi Tolvanen, pour tous les supports pour mon séjour en Finlande ainsi que les idées inspirantes sur le projet ; Kari Eränen, pour les soutiens techniques afin que je puisse réaliser tous mes expériences en PCC ; Johan Wärnå, pour les aides sur modélisation ; Cesar Augusto de Araujo Filho, pour sa gentillesse et les discussions utiles ; Otto Långvik, pour avoir coordonné le stage.

Mes remerciements vont aussi à père et ma mère, qui m'a supporté pour mes études en France, et bien de ma décision de passer en une thèse. De plus, au cours de ces 3 ans et demi.

Enfin, un grand merci pour l'ensemble du personnel du laboratoire LSPC, PBS, et PCC Åbo Akademi, vos contributions sur cette thèse sont très importantes, et il est impossible d'avance sans effort de tous.

CV

Cursus

| | |
|-------------|---|
| Depuis 2012 | Doctorant en génie de procédés à Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC), INSA Rouen, sous la direction de Pr. Béchara TAOUK, Pr. Fabrice BUREL et Dr. HDR Sébastien Leveneur <i>« Développement d'un procédé pour l'époxydation et la carbonatation des huiles végétales, application à l'huile de coton »</i> |
| 2008 – 2011 | Diplôme d'ingénieur spécialité Chimie et procédés à Institut National des Sciences Appliquées de Rouen |
| 2006 – 2008 | Département STPI (Sciences et Technologies Pour l'Ingénieur) d'INSA Rouen |
| 2003 – 2006 | BAC Scientifique à Lycée rattaché à l'Université de Pékin (Chine) |

Expériences

| | |
|------------------------------------|---|
| Novembre 2015 – Mai 2016 | Bourse d'étude à Åbo akademi process chemistry centre <i>« Carbonatation des huiles végétales époxydées: intensification du procédé »</i> |
| Septembre 2014 – Mai 2015 | Mission d'enseignement au département STPI d'INSA Rouen (70 heures) <i>Encadrement des travaux pratiques en physiques</i> |
| Mai – Juin 2013 Mai – Juin 2014 | Encadrant de projet d'étude à LSPC INSA Rouen <i>« Etude cinétique d'époxydation des huiles végétales »</i> <i>« Epoxydation des huiles végétales par acide acétique »</i> <i>« Etude de transfert de matière gaz-liquide en condition non-idéale »</i> |
| Juin - Novembre 2011 | Stage fin d'étude à Arkema en collaboration avec LSPC INSA Rouen <i>« Optimisation de la synthèse de N-alkyl aminoacides »</i> |
| Juin - Juillet 2010 | Projet d'étude à LSPC INSA Rouen <i>« Captage sélectif de polluants (COV) par adsorption/désorption sous micro-ondes: Mise au point de l'outil analytique GC »</i> |
| Juin - Juillet 2009 | Stage Technique à l'Institut de Recherche en Chimie Organique Fine (IRCOF) de Rouen <i>« Synthèse de la guanidine »</i> |
| 2008-2009 | Projet Personnel <i>« Civilisation chinoise dans les écoles primaires en France »</i> |

Liste des publications liées à ce travail

[1] S. Leveneur, J. Zheng, B. Taouk, F. Burel, J. Wärnå, T. Salmi, Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid–liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxy-carboxylic acid, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1449–1458. doi:10.1016/j.jtice.2014.01.015.

[2] J. Zheng, J. Wärnå, F. Burel, T. Salmi, B. Taouk, S. Leveneur, Kinetic modeling strategy for an exothermic multiphase reactor system: application to vegetable oils epoxidation by using Prileschajew method, *AIChE J.* (2015) 726-741. doi:10.1002/aic.15037.

[3] J. Zheng, F. Burel, T.O. Salmi, B. Taouk, S. Leveneur, Carbonation of vegetable oils: influence of mass transfer on reaction kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2015) 10935-10944. doi:10.1021/acs.iecr.5b02006.

Liste des conférences participées

S. Leveneur, J. Zheng, F. Burel, T. Salmi, B. Taouk, “ Investigation of energy and mass balance for the epoxidation of vegetable oils “, 14^{ème} congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP), 8-10 octobre 2013, Lyon, France, présentation poster.

J. Zheng, S. Leveneur, F. Burel, J. Wärnå, T. Salmi, B. Taouk, “ Modélisation cinétique de l'époxydation des huiles végétales “, 4^{ème} colloque recherche de la Fédération Gay-Lussac, 4-6 décembre 2013, Paris, France, présentation poster.

J. Zheng, S. Leveneur, F. Burel, T. Salmi, B. Taouk, “ Kinetic modelling of vegetable oil epoxydation “, 21st International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), 23-27 août 2014, Prague, Tchèque, présentation poster.

J. Zheng, S. Leveneur, F. Burel, J. Wärnå, T. Salmi, B. Taouk, “Kinetic modelling of vegetable oil epoxydation “, 9th international symposium on CAlysis in MUltiphase Reactors (CAMURE), 7-10 décembre 2014, Lyon, France, présentation orale.

J. Zheng, J. Wärnå, F. Burel, T. Salmi, B. Taouk, S. Leveneur, “Valorization of biomass & CO₂: Synthesis of cyclic carbonate vegetable oils“, 10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE), 27 September – 1 October 2015, Nice, France, présentation poster.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| | |
| Chapitre I - Eléments bibliographiques sur la valorisation des huiles végétales et du CO₂ | 5 |
| I.1/ Valorisation des huiles végétales | 6 |
| I.1.1/ Nature chimique des huiles végétales | 6 |
| I.1.2/ Modification chimique des huiles végétales | 8 |
| I.1.2.1/ Valorisation des huiles végétales : Application pour lubrifiants | 8 |
| I.1.2.2/ Valorisation des huiles végétales : Application pour biodiesel | 14 |
| I.1.2.3/ Synthèse de polymères à partir des huiles végétales | 16 |
| I.2/ Valorisation du CO ₂ | 20 |
| I.2.1/ Synthèse de carburants | 20 |
| I.2.2/ Synthèse d'urée | 21 |
| I.2.3/ Minéralisation du CO ₂ | 21 |
| I.2.4/ Synthèse des carbonates organiques | 22 |
| I.2.5/ Applications biologiques..... | 22 |
| I.2.6/ Applications techniques | 23 |
| I.3/ Conclusion..... | 25 |
| | |
| Chapitre II - Epoxydation des huiles végétales | 26 |
| II.1/ Introduction bibliographique..... | 27 |
| II.1.1/ Catalyseurs utilisés | 27 |
| II.1.2/ Modélisation cinétique..... | 29 |
| II.1.2.1/ Modèles biphasiques | 30 |
| II.1.2.2/ Modèles pseudo-homogènes | 32 |
| II.1.3/ Conclusion..... | 32 |
| II.2/ Partie expérimentale | 33 |
| II.2.1/ Dispositif expérimental | 33 |
| II.2.2/ Etude cinétique d'époxydation | 33 |
| II.2.3/ Synthèse de l'huile végétale époxydée | 34 |
| II.2.4/ Etude cinétique de la réaction d'ouverture du cycle époxyde | 34 |
| II.2.5/ Microcalorimétrie | 34 |
| II.2.6/ Méthodes analytiques | 37 |
| II.3/ Présentation du modèle cinétique | 39 |
| II.3.1 Le modèle général..... | 39 |

| | |
|---|----|
| II.3.1.1/ Modèle général : mécanismes et équations cinétiques..... | 39 |
| II.3.1.2/ Modèle général : bilan de matière..... | 40 |
| II.3.1.3/ Modèle général : bilan énergétique..... | 42 |
| II.3.1.4/ Stratégie de la modélisation..... | 44 |
| II.3.2/ Modélisation cinétique : application à l'époxydation de l'acide oléique..... | 45 |
| II.3.2.1/ Etude de l'influence de la vitesse d'agitation..... | 46 |
| II.3.2.2/ Etude d'ouverture du cycle pour l'acide oléique époxydée..... | 46 |
| II.3.2.3/ Modélisation de la réaction d'époxydation..... | 48 |
| II.3.3/ Modélisation cinétique : application à l'époxydation de l'huile de coton..... | 51 |
| II.3.3.1/ Analyse quantitative des huiles végétales par GC-FID..... | 51 |
| II.3.3.2/ Etude de la perhydrolyse..... | 58 |
| II.3.3.3/ Etude de l'ouverture du cycle..... | 60 |
| II.3.3.4/ Bilans de matière..... | 62 |
| II.3.3.5/ Bilan énergétique..... | 63 |
| II.3.3.6/ Modélisation de la réaction..... | 67 |
| II.4/ Conclusions..... | 70 |

Chapitre III - Carbonatation des huiles végétales époxydées..... 71

| | |
|--|----|
| III.1/ Introduction bibliographique..... | 72 |
| III.1.1/ Synthèse des carbonates organiques à courtes chaînes..... | 73 |
| III.1.1.1/ Aspect catalytique de la synthèse des carbonates..... | 73 |
| III.1.1.2/ Chemins alternatifs de synthèse des carbonates cycliques..... | 75 |
| III.1.2/ Carbonatation des huiles végétales époxydées..... | 76 |
| III.1.2.1/ Aspect catalytique..... | 77 |
| III.1.2.2/ Aspect procédé..... | 80 |
| III.1.3/ Conclusions..... | 80 |
| III.2/ Partie expérimentale..... | 82 |
| III.2.1/ Dispositif expérimental..... | 82 |
| III.2.2/ Etude cinétique de la carbonatation..... | 83 |
| III.2.3/ Mesure de la solubilité de CO ₂ | 83 |
| III.2.4/ Méthodes analytiques..... | 83 |
| III.2.4.1/ Suivi et caractérisation des produits par IRFT..... | 83 |
| III.2.4.2/ Suivi et caractérisation des produits par RMN..... | 84 |
| III.3/ Etude de la réaction de carbonatation..... | 86 |
| III.3.1/ Etude de la stabilité thermique du catalyseur et des conditions limites de travail..... | 86 |
| III.3.2/ Etudes cinétiques..... | 88 |
| III.3.2.1/ Influence de la vitesse d'agitation..... | 88 |

| | |
|--|------------|
| III.3.2.2/ Influence de la quantité du catalyseur..... | 89 |
| III.3.2.3/ Influence de la température..... | 89 |
| III.3.2.4/ Influence de la pression..... | 90 |
| III.3.3/ Mesure de la solubilité du CO ₂ et du coefficient de transfert de matière..... | 90 |
| III.3.3.1/ Utilisation de l'équation d'état de Peng-Robinson | 91 |
| III.3.3.2/ Mesure de la solubilité de CO ₂ | 92 |
| III.3.3.3/ Calcul du coefficient de transfert de matière..... | 94 |
| III.3.4/ Mesure de la viscosité..... | 97 |
| III.3.5/ Etude de l'association du TBAB avec l'époxyde | 99 |
| III.4/ Conclusions | 102 |
| Chapitre IV - Synthèse de polyuréthane: Les travaux préliminaires..... | 103 |
| IV.1/ Introduction | 104 |
| IV.1.1/ Aminolyse des carbonates cycliques | 105 |
| IV.1.2/ Les huiles végétales comme précurseurs de polyhydroxyuréthanes (PHUs)..... | 106 |
| IV.1.3/ Les stickers à liaisons hydrogène | 107 |
| IV.2/ Les travaux réalisés..... | 110 |
| IV.3/ Conclusion | 115 |
| Conclusion générale | 116 |
| Nomenclature | 118 |
| Bibliographie | 121 |
| Annexe | 129 |

Introduction

L'un des problèmes majeurs auquel l'humanité doit faire face est l'épuisement des ressources fossiles, notamment le pétrole. Pour un développement durable, il est important d'utiliser des matières premières renouvelables et moins dangereuses pour l'environnement. Les huiles végétales sont de bons candidats pour la substitution des dérivés du pétrole en raison de leurs disponibilités, leurs faibles toxicités pour l'homme et pour l'environnement, et leurs *a priori* biodégradabilités [1].

La production mondiale des huiles végétales est en croissance rapide ces dernières années, surtout celle de l'huile de palme (Figure 0-1).

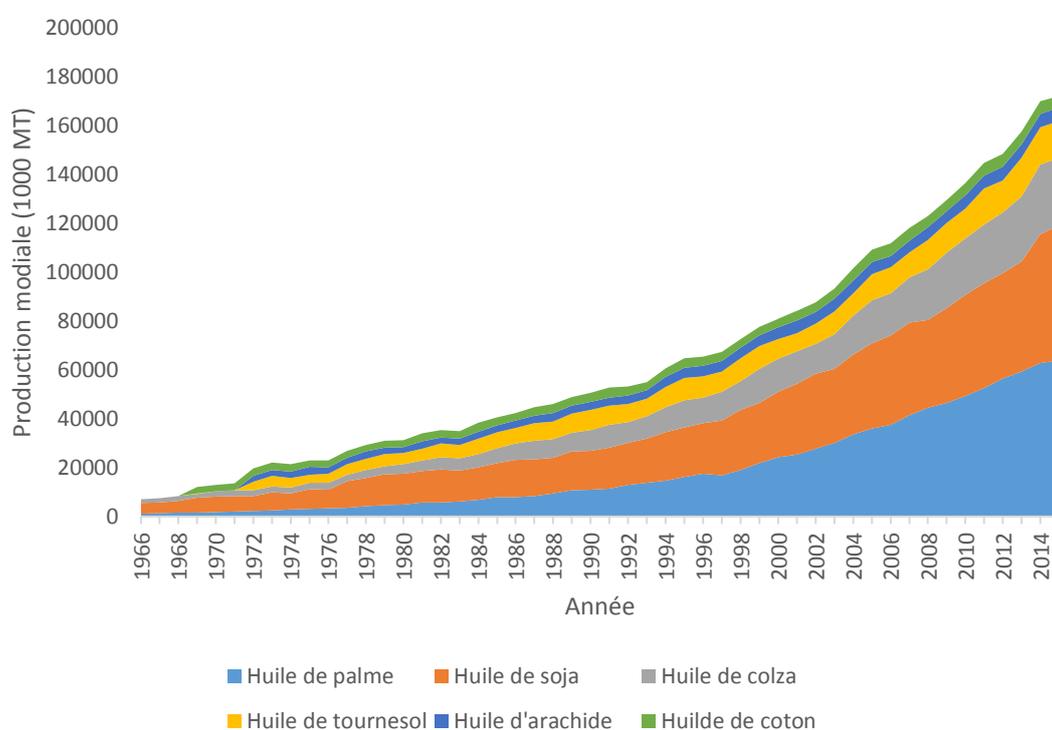


Figure 0-1. Production mondiale des huiles végétales [2]

L'utilisation industrielle de ces huiles végétales augmente également rapidement, depuis les années 90. Elle représente environ 23% de la consommation totale mondiale (Figure 0-2).

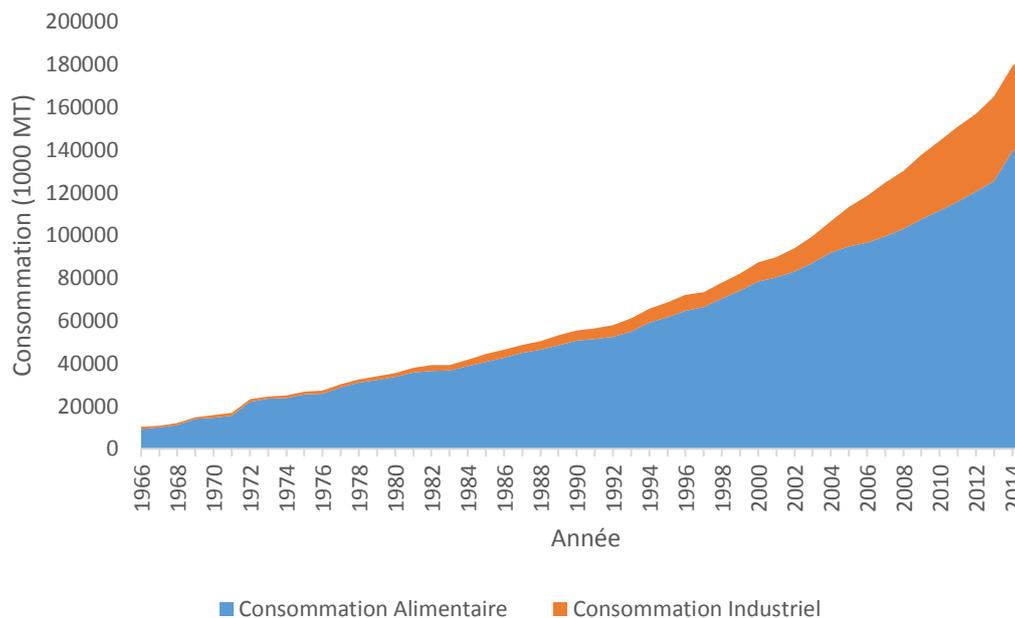


Figure 0-2. Consommation des huiles végétales [2]

La principale utilisation des huiles végétales dans l'industrie est pour la production de biodiesel. Cependant, ce sont essentiellement des huiles végétales alimentaires comme l'huile de colza ou l'huile de soja qui sont utilisées. L'amélioration des procédés de fabrication et d'extraction des huiles des microalgues pourraient éviter le conflit alimentation versus carburant [3].

La recherche actuelle est focalisée sur la modification chimique des huiles végétales, dans le but d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques ou de les valoriser comme matières premières. Parmi les différentes méthodes, l'époxydation des huiles végétales a reçu beaucoup d'attention [4]. Sous forme époxydées, les huiles végétales peuvent être utilisées comme additifs de PVC (Polychlorure de vinyle), lubrifiants et précurseurs de polymère. Les huiles végétales époxydées sont produites industriellement par la méthode de Prileschajew qui passe par la formation *in-situ* d'un acide peroxy-carboxylique. La production mondiale d'huile de soja époxydée atteint déjà plus de 200 000 tonnes par an depuis 1999 [5], et 9 000 tonnes par an en Europe en 2011.

En même temps, le contrôle des émissions de gaz à effet de serre, spécifiquement le CO₂, est un autre défi très important à résoudre. Au point de vue chimique, le CO₂ est une matière première réutilisable en tant que bloc de construction C1 (i.e. synthèse des molécules multi-carbones à partir des molécules mono-carbones), qui est abondante et relativement bon marché. Avec le développement des technologies de captage et stockage de CO₂, sa valorisation devient aussi très intéressante. La synthèse de carbonates organiques à partir époxyde et du CO₂ est une réaction « verte » en termes d'économie d'atomes. La réaction de carbonatation des époxydes à courtes

chaines est bien connue, mais celle avec des chaines longues et complexes (comme les huiles végétales) est peu étudiée et seulement depuis 2004 [6].

Cette réaction est employée dans la synthèse des polyuréthanes nonisocyanates dans l'objectif d'éviter l'utilisation des isocyanates qui sont très toxiques. En revanche, il faut noter que le CO_2 est un produit relativement stable et il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs performants dans des conditions spécifiques pour que la réaction puisse avoir lieu.

La synthèse de polymères en utilisant une huile végétale et le CO_2 comme matière première de départ peut être présentée en 3 étapes majeures (Figure 0-3). Actuellement il est impossible d'effectuer ces réactions en une seule étape (*one-pot*), en raison des conditions opératoires très différentes. Ces trois étapes sont les suivantes :

1. Epoxydation de l'huile végétale

L'huile végétale est tout d'abord mise en réaction avec le peroxyde d'hydrogène et l'acide formique pour donner l'huile végétale époxydée.

2. Carbonatation de l'huile époxydée

L'époxyde obtenu dans la première étape réagit avec le CO_2 sous l'effet d'un catalyseur, donnant un carbonate organique.

3. Synthèse de monomère à partir de carbonate organique et polymérisation.

Un monomère est produit en ouvrant le cycle de carbonate. Il subit ensuite une réaction de polymérisation pour donner le produit final.

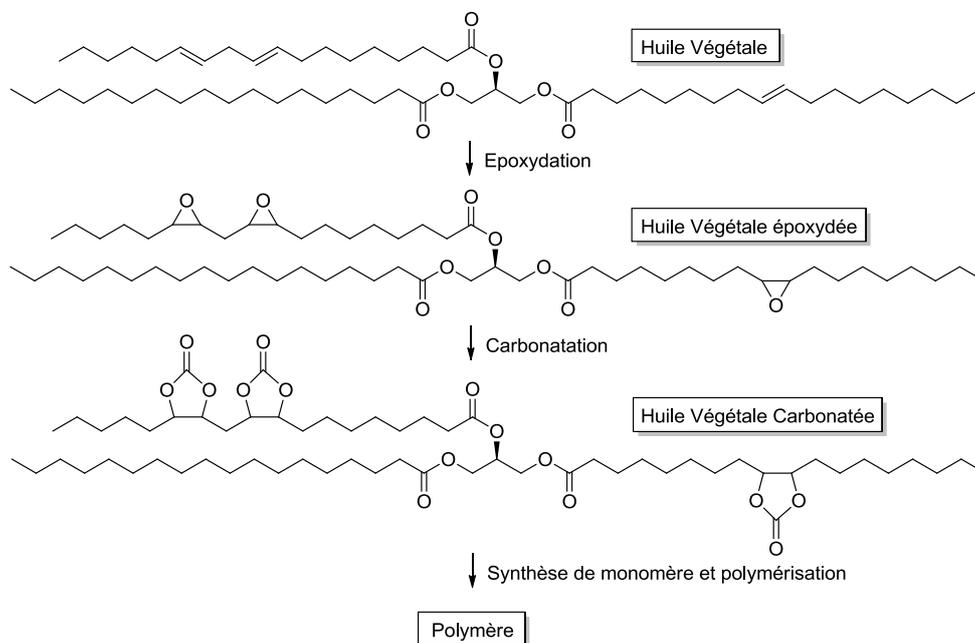


Figure 0-3. Schéma général de la voie de synthèse

Les objectifs principaux de ce travail de thèse consistent à :

- effectuer la modélisation cinétique de la réaction d'époxydation, en couplant les bilans de matière et d'énergie.
- étudier l'aspect procédé de la réaction de carbonatation et optimiser la synthèse.
- avoir une première approche sur la synthèse de polymère.

Le manuscrit présentant le travail de cette thèse comporte quatre chapitres :

- Le chapitre I présente généralement les propriétés des huiles végétales et du CO₂, leurs applications et leurs moyens de valorisation en industrie chimique.
- Le chapitre II est consacré à la partie d'époxydation des huiles végétales. Une analyse de la littérature rappelle les différents modèles existants dans ce domaine, et notre approche pour ce problème est décrite. La seconde partie présente l'application du modèle pour l'acide oléique et l'huile de coton, ainsi que les résultats associés.
- Le chapitre III porte sur l'étude de la carbonatation des huiles végétales époxydées. La littérature concernant l'aspect catalyse et l'aspect procédé de cette réaction est rassemblée. Nos travaux sur la cinétique de réaction et le transfert de matière gaz-liquide sont également décrits.
- Le chapitre IV présente brièvement la synthèse de polyuréthanes sans isocyanates, ainsi que les travaux préliminaires sur ce sujet.

Chapitre I

Éléments bibliographiques sur la valorisation des huiles végétales et du CO₂

I.1/ Valorisation des huiles végétales

I.1.1/ Nature chimique des huiles végétales

Les huiles végétales sont des corps gras extraits à partir des graines de plantes. Elles font partie de la culture humaine depuis des millénaires. Selon leur degré de saturation, elles peuvent être sous formes liquide ou solide à température ambiante. Les huiles majeures comprennent les huiles de palme, de palmiste, de soja, de colza, de tournesol, d'arachide et de coton. Leurs structures chimiques sont sous forme de triglycérides, dans lesquels les trois groupes hydroxyle du glycérol sont estérifiés par des acides gras (Figure I-1).

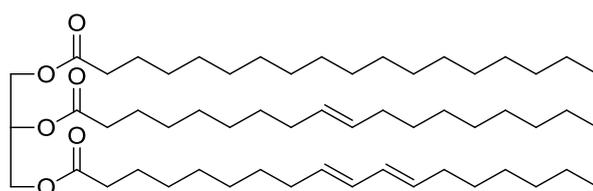


Figure I-1. Structure générale des huiles végétales

Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaînes aliphatiques longues (4-28 atomes de carbone), saturées ou non saturées. Il existe de nombreux types d'acides gras. Le tableau I-1 donne la liste des acides gras courants présents dans les huiles :

Tableau I-1. Liste des acides gras majeurs présents dans les huiles.

| Acide gras | Symbole | Structure |
|-------------------------|---------|-----------|
| Acide myristique | C14-0 | |
| Acide palmitique | C16-0 | |
| Acide stéarique | C18-0 | |
| Acide oléique | C18-1 | |
| Acide linoléique | C18-2 | |
| Acide alpha-linolénique | C18-3 | |
| Acide arachidique | C20-0 | |

Selon l'origine des huiles, la composition peut être très différente en termes d'acide gras. Par exemple, l'acide oléique est le constituant principal de l'huile d'olive et l'acide linoléique est celui de l'huile de lin. Dans le tableau I-2, la composition chimique des huiles les plus abondantes est donnée.

Tableau I-2. Composition des huiles végétales en pourcentage molaire d'acides gras [7]

| Huile | C14-0 (%) | C16-0 (%) | C18-0 (%) | C18-1 (%) | C18-2 (%) | C18-3 (%) | C20-0 (%) | Autres (%) |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---|
| Huile de palme | 0,5 - 2 | 32 - 45 | 2 - 7 | 38 - 52 | 5 - 11 | ---- | ---- | ---- |
| Huile de palmiste | 14 - 18 | 7 - 9 | 1 - 3 | 11 - 19 | 0,5 - 2 | ---- | ---- | ---- |
| Huile de soja | < 0,5 | 7 - 11 | 2 - 6 | 22 - 34 | 43 - 56 | 5 - 11 | ---- | ---- |
| Huile de tournesol | ---- | 3 - 6 | 1 - 3 | 14 - 35 | 44 - 75 | ---- | 0,6 - 4 | Béhénique 0,8 |
| Huile d'arachide | ---- | 6 - 9 | 3 - 6 | 52 - 60 | 13 - 27 | ---- | 2 - 4 | Béhénique 1 - 3 Lignocérique 1 - 3 |
| Huile de coton | 0,4 | 20 | 2 | 35 | 42 | ---- | ---- | ---- |
| Huile d'olive | 0,1 - 1,2 | 7 - 16 | 1 - 3 | 65 - 80 | 4 - 10 | ---- | 0,1 - 0,3 | ---- |
| Huile de lin | ---- | 4 - 7 | 2 - 5 | 12 - 34 | 17 - 24 | 35 - 60 | 0,3 - 1 | ---- |

Le nombre d'insaturations (i.e. double liaisons C=C) dans une huile est affecté par sa composition et caractérisé par son indice d'iode, qui est la masse d'iode, exprimée en gramme, capable de se fixer sur les doubles liaisons de 100 g d'huile. A titre d'exemple, l'huile de soja possède un indice d'iode de 128-143 alors que cet indice est de seulement 48-58 pour d'huile de palme. Les propriétés physiques et chimiques des huiles végétales sont largement dépendantes de cette composition, notamment la viscosité et la stabilité vis-à-vis de l'oxydation [8]. Ceci influence aussi leurs applications dans l'industrie. Le Tableau I-3 présente les applications de quelques huiles végétales hors du domaine alimentaire et des biocarburants.

Tableau I-3. Principales applications industrielles des huiles végétales [9].

| Type d'huile | Applications industrielles |
|----------------|--|
| Huile de palme | Lubrification des roulements, industrie de l'acier, graissage |
| Huile de colza | Lubrifiants pour tronçonneuse, compresseur d'air, matériels agricoles ; graisses biodégradables |
| Huile de soja | Lubrifiants, fonderie, encres d'imprimerie, peintures, revêtements, shampoings, détergents, pesticides, désinfectants, plastifiants, huiles hydrauliques |
| Huile de Lin | Revêtements, peintures, mastic, vernis, finition de bois, linoléum |

| | |
|-----------------------|---|
| Huile de canola | Huiles hydrauliques, liquides de transmission des tracteurs, liquide de coupe, lubrifiants alimentaires, huiles pénétrantes |
| Huile d'olive | Lubrifiants automobiles |
| Huile de noix de coco | Cosmétiques, huile des moteurs à gaz |
| Huile de ricin | Lubrifiants pour engrenages, graisses |

I.1.2/ Modification chimique des huiles végétales

Depuis 2 à 3 millénaires avant notre ère, l'une des applications majeures des huiles végétales hors secteur agro-alimentaire, est la production de savon par la réaction de saponification. Et aujourd'hui, elles sont utilisées comme matières premières dans plusieurs domaines comme la production de biolubrifiants, d'additifs pour les polymères, de biodiesel et de précurseurs de polymères.

Deux types de modification sont envisagées : soit sur le groupe carboxylique comme l'estérification et la transestérification, soit sur les doubles liaisons présentes sur les chaînes d'acide gras, comme l'hydrogénation sélective, l'époxydation, la dimérisation / l'oligomérisation, la métathèse [10], etc..

I.1.2.1/ Valorisation des huiles végétales : Application pour lubrifiants

Dans de nombreuses applications, les pertes de lubrifiants dans l'environnement peuvent être conséquentes, et il est désirable d'utiliser un produit biodégradable afin d'éviter la pollution du sol, de l'eau, etc. La structure triglycéride des huiles végétales fournit des propriétés favorables pour l'application de lubrification. En effet, les chaînes longues et polaires des acides gras interagissent fortement avec les surfaces métalliques, ce qui réduit à la fois le frottement et l'usure [11].

Bien que les huiles végétales montrent des propriétés adéquates, des inconvénients subsistent, telles que la stabilité thermique, la stabilité contre l'oxydation, la haute température de congélation, la mauvaise protection contre la corrosion [9], etc. Afin de surmonter ces problématiques, des transformations chimiques sont nécessaires. Les insaturations présentes sur les chaînes d'acides gras sont des sources de problème, et le moyen d'améliorer les propriétés physiques et chimiques est d'attacher des groupes fonctionnels sur ces sites d'insaturations. La partie suivante présente brièvement les principaux moyens pour modifier les huiles végétales vis-à-vis de leur application de lubrification.

I.1.2.1.1/ Hydrogénation sélective

Les huiles utilisées comme lubrifiants doivent rester liquide à la température d'utilisation et doivent rester stables sous une atmosphère d'oxygène pour éviter la polymérisation. L'hydrogénation permet d'enlever les sites d'insaturation de façon simple et rendre ainsi l'huile inerte vis-à-vis de l'oxydation.

Le problème ici est que lorsque le degré d'insaturation pour une huile diminue, sa température de fusion augmente, ce qui affecte sa gamme d'application. Il convient de préciser que les huiles végétales complètement hydrogénées, sont à l'état solide à température ambiante.

Le rapport entre les taux d'absorption d'oxygène de l'acide linoléique, l'acide linoléique et l'acide oléique est de 800 :100 :1 [12]. Ravasio et al. [13] ont développé des catalyseurs à base de cuivre, qui permettent de réduire le C18-2 et le C18-3 présents dans les huiles tout en conservant le C18-1 (Figure I-2). Les huiles obtenues par cette méthode sont fortement stabilisées vis-à-vis de l'oxydation, tout en gardant des propriétés intéressantes à froid pour leur application comme lubrifiants.

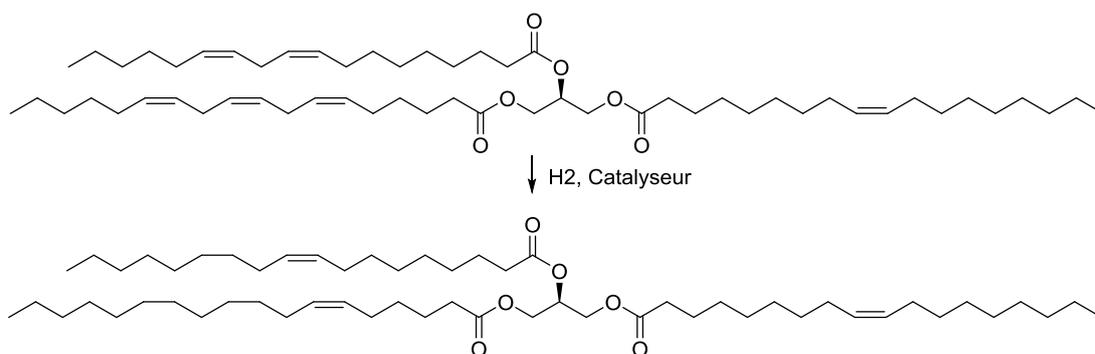


Figure I-2. Hydrogénation sélective des huiles végétales

I.1.2.1.2/ Epoxydation

C'est l'une des réactions les plus importantes pour la fonctionnalisation des doubles liaisons. Elle est réalisée à grande échelle en industrie. Des estimations indiquent que la valeur du marché mondial d'huile de soja époxydée (ESBO) devrait atteindre 0,3 milliards d'USD pour une production qui devrait atteindre 279,4 kilotonnes d'ici 2020 [14].

Actuellement, les huiles végétales époxydées sont produites à l'aide d'un peracide organique (acide performique ou peracétique principalement) formé *in situ* avec de l'acide sulfurique comme catalyseur (Figure I-3). Elles sont utilisées comme stabilisant de PVC, lubrifiants, et également comme produit de départ pour la synthèse de plusieurs produits d'intérêt.

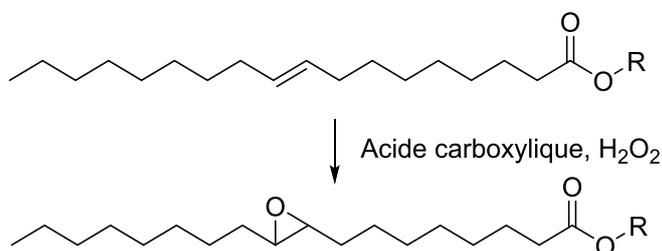


Figure I-3. Epoxydation des huiles végétales

Au niveau de leurs applications comme lubrifiants, les huiles végétales époxydées montrent une meilleure stabilité en présence d'oxygène en raison de l'absence des doubles liaisons. En outre, l'ESBO permet de réduire significativement le coefficient de frottement, du fait de la formation d'un film polymère stable sur la surface du métal. Une telle formation de film est obtenue grâce à la réticulation -O- sur la surface du métal, et ainsi permet de réduire la friction entre les pièces mobiles [15].

Le groupement oxirane lui-même peut être facilement fonctionnalisé permettant d'améliorer encore les performances. Par exemple, la Figure I-4 montre une voie de synthèse de diesters à partir de l'acide oléique époxydé. R1 représente un acide gras tels que les acides octanoïque, laurique, myristique, palmitique, etc., et R2 un groupe alkyl tels que butyl, isobutyl, octyl ou 2-éthylhexyl [16]. L'addition des chaînes hydrocarbonnées en milieu de structure ainsi que la formation de groupements ester perturbent la formation de macrocristaux à basse température et permettant ainsi d'améliorer les performances.

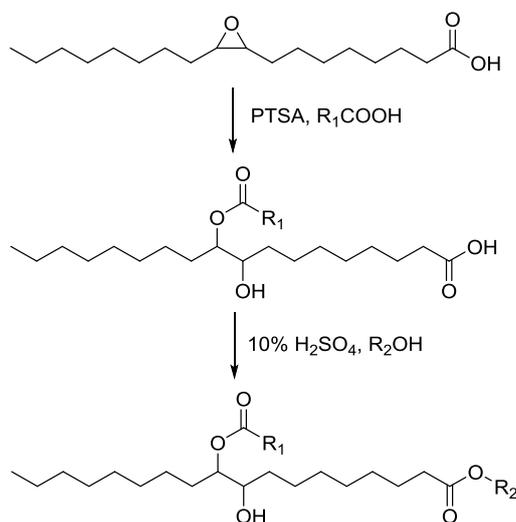


Figure I-4. Synthèse des diesters à partir de l'acide oléique époxydé. (PTSA : acide paratoluènesulfonique).

I.1.2.1.3/ Estolidation

Les estolides sont des dérivés d'acides gras à masse moléculaire élevée, et ont de nombreuses applications : fluides hydrauliques, lubrifiants, revêtements, cosmétiques (en particulier pour les cheveux), émulsifiants alimentaires, dispersants de pigments et plastifiants [17]. Ils sont constitués d'au moins deux molécules d'acide gras liées par des liaisons esters. Le nombre d'estolides représente alors le nombre d'acides ajoutés à l'acide gras « parent ».

D'un point de vue chimique, les estolides sont des esters synthétisés par la formation d'un carbocation sur le site d'insaturation. Ce carbocation peut subir une attaque nucléophile par d'autres acides gras pour former une liaison ester, avec ou sans migration du carbocation sur la chaîne. La réaction est catalysée par l'acide sulfurique, l'acide perchlorique, ou bien par les enzymes.

Il est possible d'améliorer la stabilité thermique et les performances des estolides à basse température, qui dépendent de la longueur et du type de chaîne, contrôlables par les conditions de synthèse.

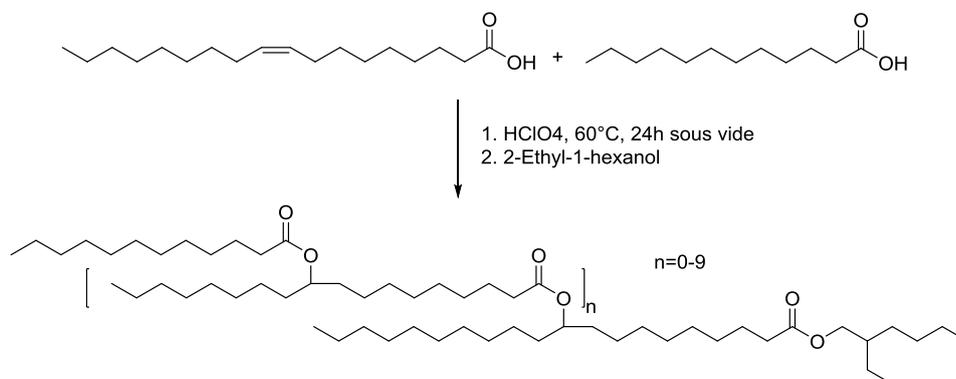


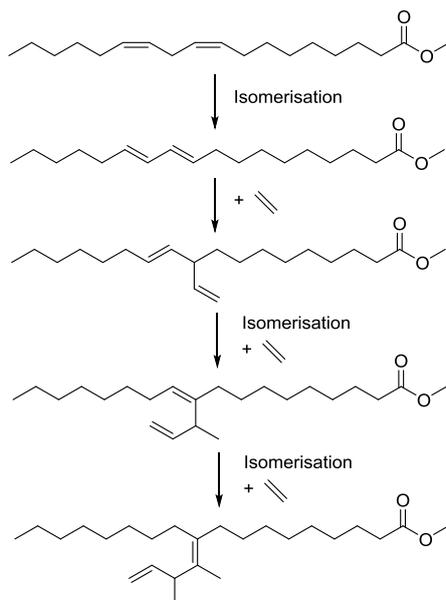
Figure I-5. Synthèse des estolides à partir de l'acide oléique et l'acide laurique [18]

I.1.2.1.4/ Acides gras ramifiés

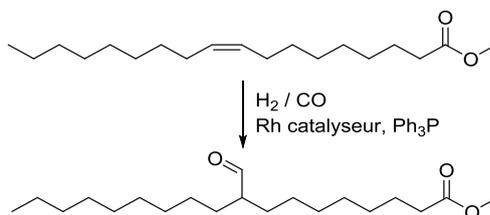
Les acides gras ramifiés sont des fluides de base intéressants pour utilisation comme lubrifiants en raison de leurs propriétés physiques extraordinaires. Par exemple, le point d'écoulement des acides gras (et de leurs dérivés) est réduit considérablement par ramification. En ajoutant des branches à empêchement stérique, la stabilité hydrolytique peut également être augmentée [10].

La ramification des résidus d'acides gras est initiée par des liaisons C-C et C-O. Les réactions qui conduisent à la ramification des chaînes comprennent :

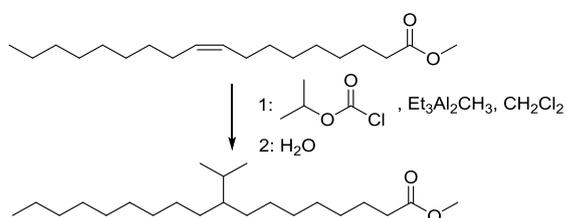
- la co-oligomérisation



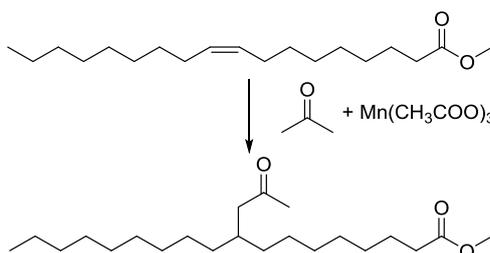
- l'hydroformylation



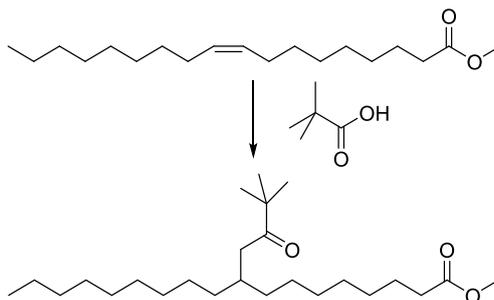
- la réaction Friedel–Crafts



- l'addition radicalaire



- l'acyloxylation



- la métathèse

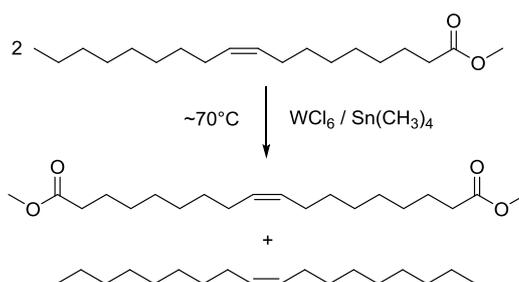


Figure I-6. Ramification des acides gras

Actuellement, la plupart de ces réactions ne sont pas rentables économiquement, des travaux de recherches sont encore nécessaires pour permettre de diminuer les coûts du catalyseur et d'optimiser les conditions.

I.1.2.1.5/ Modification génétique des huiles végétales

En plus de la modification chimique, les industriels tels que Monsanto et Dupont travaillent sur la modification génétique des plantes oléagineuses afin de pouvoir changer la composition de leurs huiles végétales en acides gras

La société Dupont a développé une huile de soja à composition élevée en acide oléique qui constitue avec les esters d'acide oléique le point de départ pour les modifications chimiques. Avec une teneur de 90% en acide oléique, l'huile produira beaucoup moins de sous-produits, et les produits finaux sont alors plus purs [19].

Tableau I-4. Comparaison de la composition chimique entre l'huile de soja normale et l'huile de soja génétiquement modifiée [20]

| Huile | Stérique/Palmitique C16-0/C18-0 (%) | Oléique C18-1 (%) | Linoléique C18-2 (%) | Linoléique C18-3 (%) |
|------------------------|--|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| Huile de soja normale | 15 | 22 | 55 | 8 |
| Huile de soja modifiée | 4-5 | 78-82 | 2-6 | <3 |

I.1.2.2/ Valorisations des huiles végétales : application pour biodiesel

Les huiles végétales raffinées peuvent être utilisées comme carburant, mais elles ne sont pas compatibles avec les moteurs modernes pour plusieurs raisons : formation de dépôt de carbone, épaississement et gélification de l'huile lubrifiante en raison de la contamination, etc. Des traitements ou transformations chimiques sont nécessaires pour les rendre utilisables [21].

I.1.2.2.1/ Microémulsion

La microémulsion des huiles végétales avec les solvants organiques (méthanol, éthanol, etc.) permet de réduire leur viscosité et leurs performances en tant que carburants. Une émulsion d'huile végétale avec l'éthanol (E-diesel) est souvent utilisée avec l'addition d'un tensioactif pour éviter la séparation de phases [22].

L'inconvénient de cette méthode est le dépôt de carbone dans le moteur lors de l'utilisation à long terme, à cause de la combustion incomplète liée à la taille des molécules des triglycérides.

I.1.2.2.2/ Pyrolyse

La pyrolyse, ou craquage thermique, est la décomposition d'un produit organique sous l'effet de la température. Une atmosphère inerte est nécessaire pour éviter la combustion. Cette réaction permet de réduire la taille des molécules en « craquant » les liaisons C-C, et le mécanisme réactionnel peut être extrêmement compliqué (Figure I-7). Le produit de départ peut être des huiles végétales, des graisses animales, ou bien des esters méthyliques d'acides gras.

La composition du produit final de la pyrolyse de l'huile de colza comprend un nombre important de molécules : des alcanes de différentes longueurs (C1 à C18), des aromatiques (benzène, toluène), des esters (C3-1 à C16-1) saturés ou non saturés, CO, CO₂, H₂, et d'autres produits comme les dioléfines et

les esters polyinsaturés [23]. La nature des produits dépend de la température de pyrolyse, plus cette température est élevée, plus les molécules résultantes sont petites. Par exemple, à 550 °C les produits majoritaires sont des alcanes de C5 à C9 (36%), puis C1 à C4 (10%), et à 850°C les alcanes de C1 à C4 sont prédominants (66,1%) [23].

Pour la complexité de la distribution des produits de la pyrolyse, une séparation par distillation est souvent indispensable afin de les rendre utilisables. Les matériels pour le craquage thermique sont très coûteux d'une part et le fait que les produits sont chimiquement similaires aux dérivés du pétrole d'autre part, rendent la pyrolyse des huiles végétales peu attractive dans le contexte actuel.

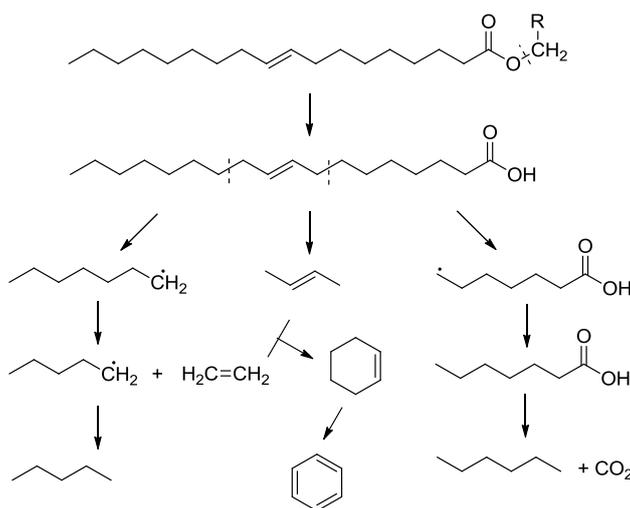


Figure I-7. Pyrolyse des huiles végétales [24]

I.1.2.2.3/ Transestérification

L'estérification ou la transestérification des esters de glycéride est une des réactions les plus importantes au niveau du groupe carboxyle de la chaîne d'acide gras. Elle constitue la méthode principale pour la production des biocarburants aujourd'hui.

La transestérification est la réaction d'un ester avec un alcool pour donner un autre ester. Dans le cas des huiles végétales, elle permet de les couper en deux parties : du glycérol et des esters d'acides gras. Cette réaction est catalysée par des acides, tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide paratoluènesulfonique, ou des bases comme l'hydroxyde de sodium, l'éthylate de sodium et le méthylate de sodium. La réaction peut aussi se faire en présence de catalyseurs hétérogènes comme l'oxalate d'étain, les résines échangeuses de cations ou encore à l'aide d'un catalyseur enzymatique [10]. L'alcool (méthanol ou éthanol) est utilisé en excès pour favoriser la formation des esters d'acides gras.

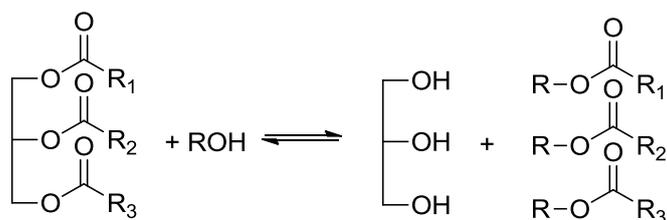


Figure I-7. Transestérification des huiles végétales

Les catalyseurs acides pourraient conduire à des rendements très élevés, mais il faut une température relativement élevée ($>100^\circ\text{C}$) et un temps de réaction relativement long ($>3\text{h}$) [25].

En utilisant les bases comme catalyseurs, cette réaction est en compétition avec la réaction de saponification, qui a lieu en présence d'eau dans le système réactionnel. Les matières premières doivent être anhydres pour limiter les réactions secondaires. De plus, les acides gras libres présents dans les huiles peuvent réagir avec les bases, ce qui pose des problèmes de séparation. Globalement, les bases sont plus efficaces [21] comme catalyseurs et nécessitent moins d'alcool en excès.

Le produit de la transestérification est un mélange d'esters de glycérol, d'alcools, de catalyseur, et de tri-, di- et monoglycérides. Le contrôle de la qualité est un aspect très important, et des normes sont définies dans plusieurs pays à cet effet. Les propriétés importantes des produits tels que la viscosité, le point d'inflammabilité, la température limite de filtrabilité, l'indice de cétane, le résidu de carbone, l'indice de neutralisation, et la quantité d'alcool sont contrôlées [26].

I.1.2.3/ Synthèse de polymères à partir des huiles végétales

Actuellement, la production des polymères dépend très étroitement de l'industrie pétrolière. De par leur disponibilité et leur prix abordable, les huiles végétales, deviennent de bons candidats émergents comme matières premières dans la chimie des polymères. En les comparant avec les produits conventionnels, les huiles végétales présentent deux avantages majeurs : elles sont potentiellement biodégradables et faiblement toxiques. En plus, les structures des acides gras sont biocompatibles et seraient utilisables dans le domaine biomédical [27]. Les huiles végétales ou les acides gras méthylés époxydés sont des molécules intéressantes dans la synthèse de biopolymères, où l'époxydation constitue souvent la première étape de la transformation.

I.1.2.3.1/ Polymérisation directe des huiles végétales

Les huiles susceptibles de former un film de polymères sont appelées les huiles siccatives, tels que l'huile de lin, l'huile d'abrasin, l'huile d'œillette, l'huile de périlla et l'huile de noix. Elles sont à la base de la fabrication des peintures à l'huile et des vernis. Le phénomène d'auto-oxydation des huiles est à l'origine de leur utilisation dans ce domaine. En effet, les huiles végétales polyinsaturées sont instables sous air et peuvent former des radicaux avec l'oxygène, puis subissent une réticulation par recombinaison radicalaire avec d'autres acides gras pour former un matériaux réticulé [28]. Plus le degré d'insaturation est élevé, plus l'huile est oxydée facilement.

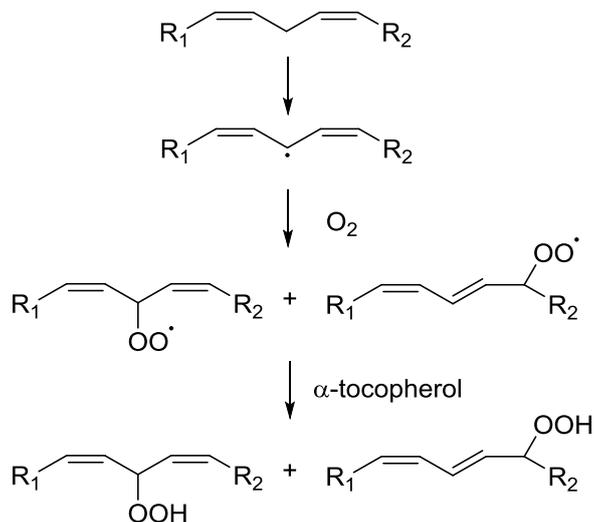


Figure I-8. Auto-oxydation des huiles végétales [29]

C'est une nuisance dans le cas des lubrifiants et du biodiesel, mais il est possible d'en profiter dans le domaine des biopolymères. Par exemple l'huile de soja polymérisée de cette façon peut être mélangée avec du polylactide pour augmenter sa ténacité [30], et des polymères intéressants sont préparés en chauffant un mélange d'huiles d'abrasin, de styrène et de divinylbenzène [31].

I.1.2.3.2/ Polyuréthanes

Les polyuréthanes sont parmi les matériaux polymères les plus importants et ont des propriétés polyvalentes et adaptables pour la flexibilité de conception sur le site d'application. Les applications majeures des polyuréthanes comprennent les mousses souples ou rigides, les revêtements, les adhésifs, les matériaux d'étanchéité et les élastomères [32].

Actuellement, les polyuréthanes sont synthétisés en industrie par la réaction des polyols avec des multi-isocyanates, c'est pourquoi le polyol pourrait être remplacé par les triglycérides et leurs dérivés.

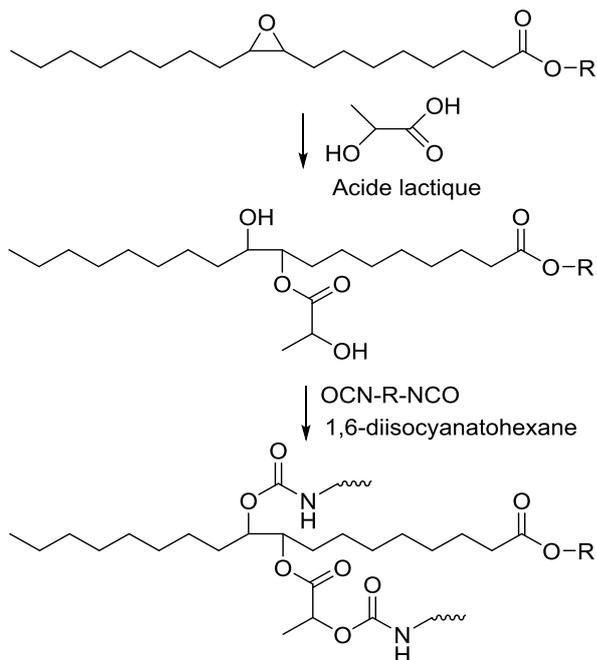


Figure I-9. Synthèse de polyuréthane à partir d'une huile végétale époxydée

Par contre, la production des diisocyanates est basée sur des produits issus du pétrole, et de phosgène qui est un composé très toxique. Dans le cadre de la chimie verte, les polyuréthanes nonisocyanates permettent de diminuer le risque dans la production et de rendre le procédé plus durable. De plus, le CO_2 est utilisé comme un bloc de construction C1 dans cette méthode de synthèse ce qui constitue par conséquent une voie intéressante de valorisation chimique de CO_2 comme un réactif

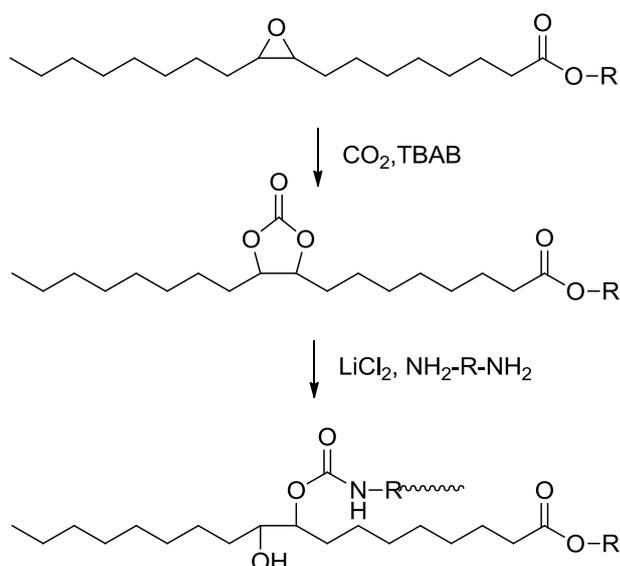


Figure I-10. Synthèse de polyuréthane nonisocyanate.

I.1.2.3.3/ Polyesters

Les polyesters sont des polymères synthétiques très largement utilisés pour l'ingénierie tissulaire et la libération prolongée de médicaments. Les polyesters peuvent être préparés par durcissement d'huiles époxydées avec divers anhydrides d'acides dicarboxyliques en présence de catalyseurs tels que des amines tertiaires, des imidazoles ou acétylacétate d'aluminium [33]. Ses propriétés physiques dépendent fortement des anhydrides d'acides dicarboxyliques utilisés et du degré d'insaturation de l'huile.

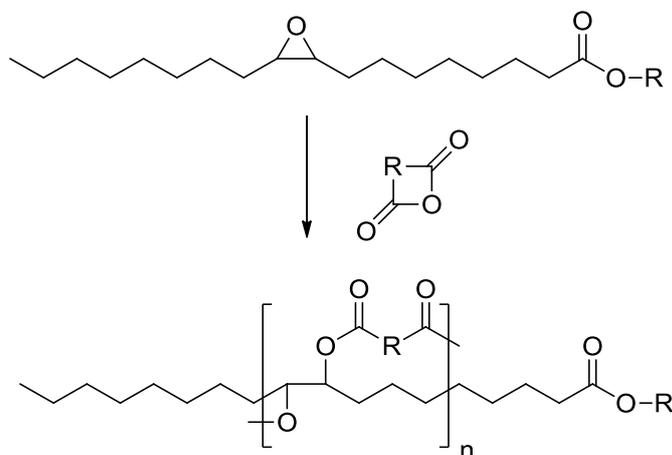


Figure I-11. Synthèse de polyester à partir des huiles végétales

I.1.2.3.3/ Polyéthers

Des polyéthers peuvent être préparés par polymérisation cationique des huiles végétales époxydées. Un tel polymère, quand il est hydrolysé avec du NaOH, il peut servir comme un tensioactif [34], ayant des propriétés comparables à celles d'autres produits synthétiques.

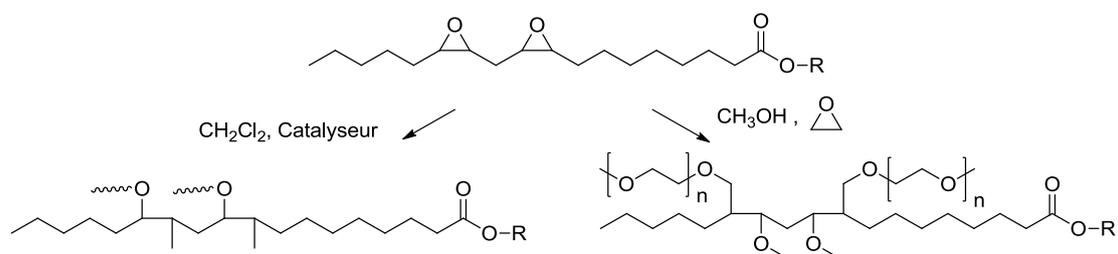


Figure I-12. Synthèse de polyéthers

I.2/ Valorisation du CO₂

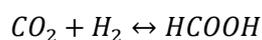
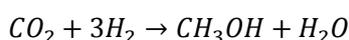
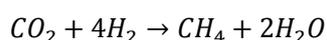
Etant le principal gaz à effet de serre, comment le CO₂ devrait être considéré : un déchet ou une ressource ? Un cycle de matières quasi-fermé est un principe fondamental de l'écologie industrielle, et l'utilisation du dioxyde de carbone (*CO₂ Capture and Utilization CCU*) est évidemment plus conforme à ce principe que la séquestration. Cette voie permet d'ajouter de la valeur au CO₂ capturé et pourrait remplacer partiellement les produits issus des réserves fossiles [35].

Aujourd'hui, environ 0,2 Gt de CO₂ sont utilisés industriellement chaque année. Cette quantité est très faible comparativement aux émissions rejetées dans l'atmosphère (32 Gt / an) [36]. En face de ce problème, des industriels et des universitaires travaillent sur le développement de différents moyens pour recycler cette molécule. L'utilisation du CO₂ peut être classée en quatre catégories : la production des carburants, la production de produits chimiques comme l'urée, l'application biologique, et l'application technique. Le paragraphe suivant explique brièvement ces applications.

I.2.1/ Synthèse des carburants

L'énergie solaire est considérée comme l'une des sources les plus prometteuses parmi les énergies renouvelables. Toutefois, l'utilisation de cette forme d'énergie à grande échelle n'est possible que si des moyens efficaces sont développés pour stocker l'énergie générée avec des coûts d'investissement et de fonctionnement acceptables.

Le concept « carburant solaire » consiste à convertir l'énergie solaire en énergie chimique. La densité énergétique des combustibles chimiques les rend particulièrement adaptés pour le stockage et le transport. Initialement, l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau a été ciblé comme vecteur d'énergie. Cependant, l'hydrogène est beaucoup plus difficile à manipuler que les carburants traditionnels. La conversion du CO₂ peut conduire à un combustible solaire plus pratique à base de carbone, qui s'adapte de meilleure façon aux infrastructures actuelles. Le procédé est basé sur l'hydrogénation catalytique du CO₂ et peut produire du méthane, du méthanol ou de l'acide formique [37].



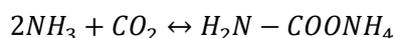
Des photocatalyseurs sont nécessaires pour rendre ces réactions faisables. Les métaux nobles et leurs oxydes (Pt, Pd, RuOx, IrOx, etc.) ont des propriétés catalytiques satisfaisantes, et ils sont suffisamment stables pour des applications à long terme. Cependant, le coût associé aux métaux nobles

inhibe la mise à l'échelle de cette technologie. Les catalyseurs de la famille de semi-conducteurs, tels que les chalcopyrites de cuivre (CuInSe_2 , CuInS_2 , CuInGaSe_2), les oxydes de fer et de titane, sont en phase de développement rapide, mais des efforts sont encore nécessaires pour que leurs propriétés soient comparables à celles des métaux nobles [38].

I.2.2/ Synthèse d'urée

L'urée est largement utilisée comme engrais azoté et est un intermédiaire important pour l'industrie chimique. La production d'urée à partir d'ammoniac et du CO_2 est le moyen principal de la valorisation du CO_2 sous forme de réactif, et sa production mondiale était d'environ 184 Mt / an en 2012 [39].

Elle est produite par le procédé de Bosch-Meiser, qui consiste en 2 réactions : la formation du carbamate d'ammonium et la décomposition du carbamate en urée et eau.

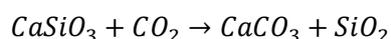
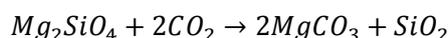


La réaction s'effectue sous forte pression (de 140 à 160 bar) et à la température de 160 °C à 180 °C. En général, l'ensemble de ces deux réactions est exothermique.

I.2.3/ Minéralisation du CO_2

Les carbonates inorganiques sont des bons candidats pour la séquestration du CO_2 en raison de leur stabilité. Ils pourraient être une alternative pour le stockage géologique, en particulier pour les régions où le stockage du CO_2 souterrain n'est pas possible.

Dans la carbonatation minérale, le CO_2 capturé réagit avec des minéraux tels que l'olivine (Mg_2SiO_4) et la wollastonite (CaSiO_3) pour former des carbonates permettant de stocker le CO_2 sur une échelle de temps géologique.



Ces réactions sont thermodynamiquement favorables, mais leurs cinétiques sont extrêmement lentes. Par conséquent, un défi majeur pour le déploiement industriel à grande échelle de la minéralisation du CO_2 est l'accélération du processus de carbonatation, en utilisant la chaleur, la pression, et le

prétraitement mécanique / chimique du minéral [40]. L'objectif final est de produire des matériaux de construction qui peuvent supplanter le béton.

I.2.4/ Synthèse des carbonates organiques

Le marché actuel des carbonates organiques est relativement faible : environ 100 000 tonnes par an dans le monde entier. Toutefois, leur consommation comme intermédiaire de synthèse, y compris pour la synthèse de polycarbonate, devrait augmenter de façon spectaculaire [41].

Ils peuvent servir dans plusieurs domaines :

- Synthèse de polycarbonates et de polyuréthanes,
- Solvants électrolytes pour les batteries au lithium-ion,
- Solvants organiques,
- Additifs pour carburants,
- Réactifs « verts ».

Le procédé actuel pour produire les carbonates utilise le phosgène qui est très toxique, mais en utilisant l'époxyde et le CO_2 comme réactif, un procédé « vert » peut être réalisé.

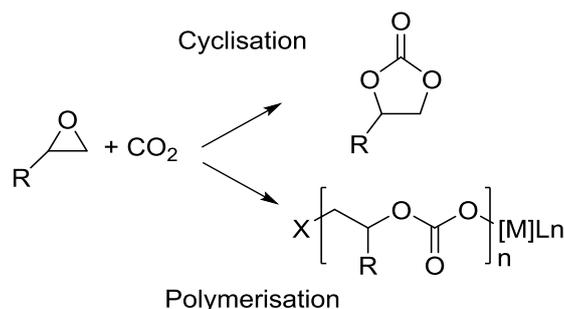


Figure I-13. Réaction de l'époxyde avec le CO_2 [41]

I.2.5/ Applications biologiques

L'atténuation du CO_2 par moyen biologique a attiré beaucoup d'attention comme une stratégie privilégiée, car elle conduit à la production d'énergie dans le processus de fixation du CO_2 par la photosynthèse. Elle peut être réalisée par les plantes et les micro-organismes photosynthétiques. Toutefois, le potentiel de captage par les plantes conventionnelles a été estimé à seulement 3-6% des émissions de combustibles fossiles, limité par l'utilisation des terres [42].

D'autre part, les microalgues, un groupe de micro-organismes unicellulaires ou multicellulaires, ont une efficacité de 10 à 50 fois supérieure à celle des plantes terrestres pour convertir le CO₂ en biomasse [43], diminuant ainsi largement l'utilisation des terres. Cette biomasse peut ensuite être transformée en méthane ou en hydrogène, par des bactéries anaérobies [44]. L'huile extraite à partir de microalgues est une source potentielle du biodiesel du futur et d'autres coproduits (alimentation des animaux, glycérol, engrais, etc.).

La fixation du CO₂ par les microalgues peut devenir plus durable en couplant la production des microalgues avec les infrastructures existantes de la production d'énergie et le traitement des eaux usées. Les eaux usées industrielles et agricoles peuvent être une source d'azote, de phosphore et d'autres éléments nutritifs [45].

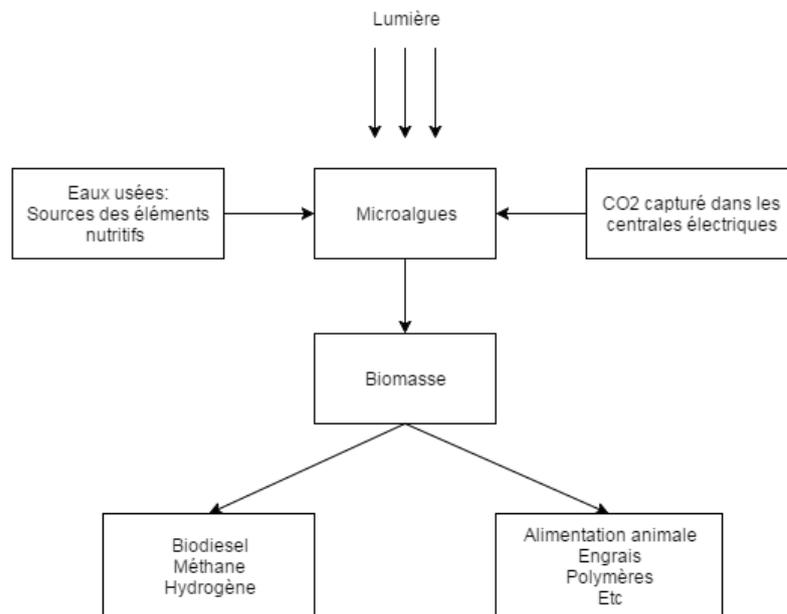


Figure I-14. Application « durable » des microalgues

Le défi majeur de la production de biodiesel à partir des microalgues reste le coût et l'extraction des lipides depuis des petites cellules qui s'est avérée difficile. Plus de recherches sont nécessaires pour avoir une culture plus intense et des méthodes de traitement des produits finaux nettement améliorées.

I.2.6/ Applications techniques

La récupération assistée du pétrole utilise la plupart du CO₂ capté. Dans les réserves de pétrole d'une profondeur supérieure à 600m, le CO₂ est sous forme supercritique et miscible avec le pétrole. En injectant du CO₂ liquide, la viscosité et la tension superficielle sont diminuées, ce qui conduit à une récupération

plus efficace. Cette technologie, employée aux États-Unis depuis plusieurs décennies, apporte selon les estimations, 400 milliards de dollars de revenus supplémentaires chaque année [40].

Ayant une très bonne fluidité, le CO₂ supercritique est employé comme un solvant d'extraction dans plusieurs domaines, telle que l'extraction de la caféine depuis les graines de café, l'extraction des huiles essentielles, etc. Par comparaison avec les solvants organiques, l'utilisation du CO₂ est moins dangereuse pour l'environnement et la récupération du produit est plus facile.

I.3/ Conclusion

Les huiles végétales peuvent être un substitut aux produits pétroliers, à la fois comme une source de carburant et une matière première pour produit chimique. Les procédés tels que la production de biodiesel par transestérification et la synthèse d'huile de soja époxydée, sont déjà réalisés à grande échelle en industrie depuis de nombreuses années. La synthèse de polymères à partir des huiles est un secteur prometteur, et son importance est appelée à croître avec l'épuisement inéluctable du pétrole. Le problème majeur de l'application industrielle des huiles reste la compétition avec la consommation alimentaire, qui peut être potentiellement résolu par la modification génétique des cultures, ou bien par le développement des microalgues.

Le captage du CO₂ s'est rapidement développé ces dernières années, et sa valorisation devient plus attrayante : hormis la récupération assistée du pétrole, sa séquestration géologique ne produit pas de valeur. Selon l'évaluation économique réalisée par Dimtriou et al.[46], le coût du carburant produit par CO₂ reste 2 fois plus cher que les carburants conventionnels, sa faisabilité dépend d'une part de l'avancement technologique, et d'autre part du prix de pétrole. La production d'urée représente la consommation majoritaire du CO₂ aujourd'hui, mais son marché est limité.

La synthèse des carbonates organiques permet de valoriser le CO₂ comme un bloc de construction C1 sans réduction du carbone, et dans le cas des huiles végétales carbonatées, rendre le procédé renouvelable. La synthèse des polyuréthanes par cette voie évite également l'utilisation de phosgène toxique, diminuant le risque dans la production. Des matériaux spécifiques pourraient être produit par cette voie-là, ajoutant plus de valeurs sur le procédé.

L'objectif de ce travail est d'étudier les aspects procédés des réactions d'époxydation et de carbonatation des huiles végétales, ainsi que d'avoir une vue sur la production de polymères à partir des dérivés obtenus.

Chapitre II

Epoxydation des huiles végétales

II.1/ Introduction bibliographique

La méthode de production des huiles végétales époxydées à l'échelle industrielle est celle de Prileschajew [47]. Elle consiste à faire réagir les huiles végétales avec un peracide (acide performique ou acide peracétique) en présence d'un catalyseur. En raison de leur faible stabilité, les peracides sont préparés *in-situ*, par la réaction des acides organiques avec le peroxyde d'hydrogène. La Figure II-1 montre les deux étapes principales de la réaction d'époxydation.

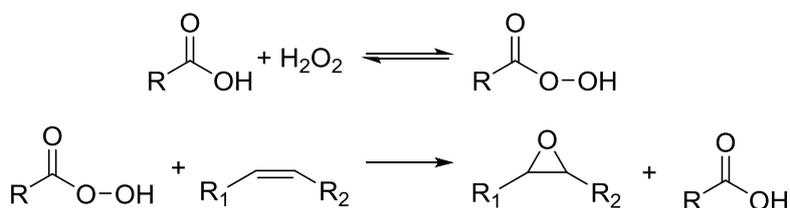


Figure II-1. Schéma simplifié de la réaction d'époxydation

Les cycles époxyde peuvent être activés par l'acide en subissant des attaques nucléophiles par l'eau, le peroxyde d'hydrogène, l'acide organique ou bien le peracide. Les réactions secondaires pouvant résulter de ces attaques diminuent significativement la sélectivité de la réaction, dépendant de l'acidité du milieu réactionnel.

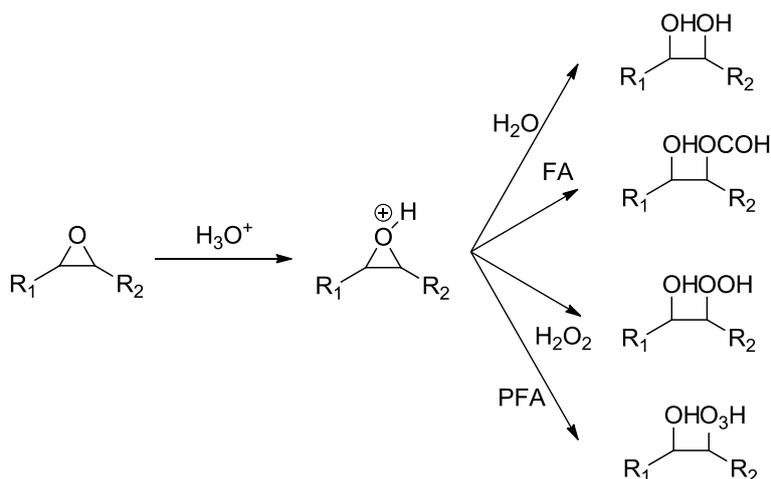


Figure II-2. Ouverture du cycle époxyde en utilisant l'acide formique comme réactif

II.1.1/ Catalyseurs utilisés

Il existe plusieurs types de catalyseurs [48]:

- Acides inorganiques

L'utilisation des acides inorganiques tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique permettent d'accélérer la formation de peracides. Parmi ces acides, H_2SO_4 est le plus largement utilisé dans les procédés industriels. Cependant, l'augmentation de l'acidité du milieu réactionnel peut également accélérer l'ouverture du cycle époxyde et ainsi abaisser la sélectivité de la réaction. Mais tenant compte du coût, H_2SO_4 reste le 1^{er} choix dans les procédés commerciaux actuellement.

- Résines échangeuses d'ions acides

Les résines échangeuses d'ions sont des granules de polymères qui permettent d'échanger le cation central d'un complexe pour en former un autre. La réaction de perhydrolyse a lieu dans les micropores du catalyseur. En comparant avec l'acide sulfurique, les sites actifs acides (groupements sulfoniques) du catalyseur sont moins accessibles par les groupes oxiranes des huiles végétales due à un encombrement stérique, ce qui permet de diminuer la vitesse de protonation du groupement oxirane, et ainsi le taux d'ouverture du cycle au cours de la réaction est diminué par rapport à l'utilisation des acides inorganiques.

Bien que les résines puissent être recyclées et réutilisées, leur coût reste très élevé, ce qui limite leurs applications industrielles par comparaison avec de la méthode conventionnelle.

- Enzymes

La catalyse enzymatique est développée dans le but de minimiser les réactions secondaires et de rendre le procédé plus écologique. Les lipases sur support de stéarates sont employées. Elles permettent d'obtenir des huiles époxydées avec un bon rendement et une bonne sélectivité.

Le désavantage de cette méthode est son coût. Les lipases sont moins stables et peuvent se désactiver sous l'effet de la température et du peroxyde d'hydrogène. Leur utilisation exige des conditions opératoires plus strictes que les autres méthodes.

- Catalyseurs métalliques

Les catalyseurs à base de Ti, Mo, W sont testés pour l'époxydation des acides gras libres ou méthylés. Ils montrent des propriétés intéressantes en termes de conversion et sélectivité, mais leurs performances nécessitent d'être encore améliorées.

- Sans catalyseur avec l'acide formique

En utilisant un acide organique fort (i.e. acide formique) en concentration adéquate, la réaction peut se faire sans ajout de catalyseur avec une vitesse de réaction satisfaisante. Dans ce cas le procédé sera simplifié et la séparation et le traitement du produit final seront facilités.

Entre ces différentes méthodes, nous avons choisi d'étudier la réaction en utilisant l'acide formique, sans présence du catalyseur. C'est un système simple, efficace et écologique. Sans ajout d'acides minéraux forts et il est possible d'abaisser le taux d'ouverture des cycles époxyde et ainsi améliorer la sélectivité de réaction.

L'époxydation des huiles végétales par la réaction de Prileschajew est un système complexe où plusieurs réactions sont mises en jeu en milieu biphasique : la phase aqueuse et la phase organique (Fig. 3). Dans la phase aqueuse, le H_2O_2 réagit avec l'acide formique pour former l'acide performique qui est ensuite transféré dans la phase organique pour réagir avec les doubles liaisons présentes sur les chaînes de l'acide gras. La molécule d'acide formique est régénérée avant de repasser dans la phase aqueuse. Il faut noter que l'acide performique est instable et se décompose au cours de la réaction.

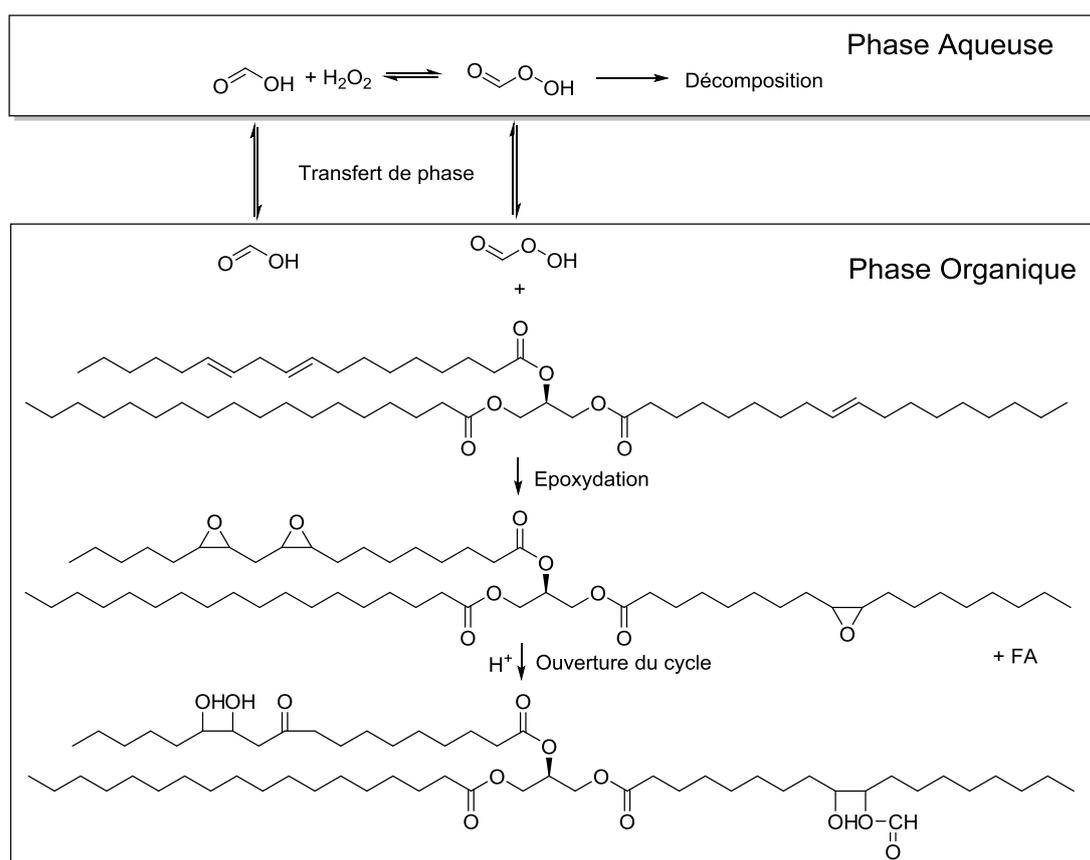


Figure II-3. Schéma détaillé de l'époxydation des huiles végétales

II.1.2/ Modélisation cinétique

Les réactions mises en jeu dans l'époxydation sont exothermiques, et un emballement thermique pourrait avoir lieu si le système est mal contrôlé. Dans le but d'évaluer les risques liés à cette réaction et

de réaliser une optimisation, il est impératif de déterminer les paramètres cinétiques et les enthalpies de réaction pour ce système.

En considérant la complexité de ce système (nombre de réactions mises en jeu, transfert de matière entre la phase organique et la phase aqueuse...), différentes approches de modélisation ont été abordées dans la littérature :

- Modèle biphasique prenant en compte le transfert de matière entre la phase organique et la phase aqueuse, principalement celui des acides carboxyliques et des peracides. Le coefficient de transfert de matière k_{ia} est obtenu par estimation ou par des corrélations [49],[50],[51].
- Modèle pseudo-homogène en assumant un transfert de matière rapide entre les 2 phases organique et aqueuse. Les équations cinétiques sont simplifiées [52],[53],[54],[55],[56].
- Modèle homogène qui ne considère que le bilan matière sur la phase organique. Le système est alors beaucoup plus simple et les constantes cinétiques sont déterminées par une méthode graphique. L'ouverture du cycle n'est pas prise en considération [57],[58],[59],[60],[61],[62],[63],[64],[65].

L'ouverture du cycle époxyde est étudiée séparément par plusieurs groupes selon deux approches :

- approche ne prenant en compte que de la phase organique et établissant un modèle pseudo-1^{er} ordre [66],[67],[68].
- Modèle pseudo homogène ou biphasique [69],[70].

II.1.2.1/ Modèles biphasiques

Le premier modèle biphasique a été décrit tout d'abord par Rangarajan et al. [49] en 1995, pour l'époxydation de l'huile de soja par l'acide peroxyacétique. Dans le modèle, le transfert de masse de l'acide acétique et du peracide est pris en compte, avec des coefficients de partages constants. Il est également considéré que les coefficients de transfert de masse sont identiques et le transfert est suffisamment rapide pour que la réaction ne soit pas limitée par ceux-ci. Le peroxyde d'hydrogène, l'eau et l'acide sulfurique sont considérés insolubles dans la phase organique. Les réactions de perhydrolyse, d'époxydation, et d'ouverture du cycle sont modélisées.

Le même modèle a été ensuite utilisé par Osuna et al. [50] en 2010. L'estimation des paramètres cinétiques n'est pas réalisée. Les paramètres cinétiques et de transfert de matière utilisés sont ceux

obtenus par les travaux de Rangarajan et al. [49], Benavides et Sinadinović-Fišer et al. [52]. Leur simulation montre que le modèle correspond bien aux données expérimentales.

Il faut noter que dans la plupart des travaux réalisés, l'acide peracétique (*Peroxyacetic acid* PAA) est choisi comme réactif. L'acide performique (*Peroxyformic acid* PFA) est moins stable que l'acide peracétique, et peut se décomposer en produits gazeux dans les conditions de synthèse. Lorsqu'il est utilisé dans l'époxydation, le PFA réagit beaucoup plus rapidement que le PAA et la réaction est plus exothermique. Il est donc très important de considérer le bilan énergétique lorsqu'on travaille avec le PFA.

En 2011, Santacesaria et al. [51] étaient les premiers à développer un modèle prenant en compte le bilan énergétique pour l'époxydation de l'huile de soja par le PFA. Le réacteur fonctionne en semi-fermé et en mode isopéribolique (la température dans l'enveloppe est quasi-constante). Afin de permettre d'intégrer le bilan énergétique, la capacité thermique de la phase organique est estimée par la corrélation de Morad et al. [71], et le coefficient de transfert de chaleur U est déterminé par la corrélation :

$$U = U_0 + \alpha X_{DB}$$

où X_{DB} est la conversion des doubles liaisons, et U_0 , α sont estimés par une méthode d'optimisation.

Les enthalpies des 3 réactions d'époxydation, d'ouverture du cycle, et de la décomposition de H_2O_2 , sont prises en considération avec les valeurs obtenues par le travail de Rangarajan et al. [49], CW Jones [72], et depuis le site de <http://www.ethyleneoxide.com>.

Au niveau des équations cinétiques, la perhydrolyse de l'acide formique est considérée comme une réaction réversible (catalysée par l'acide sulfurique et phosphorique), et la décomposition de H_2O_2 est du 2nd ordre par rapport à sa concentration. L'époxydation est du 1^{er} ordre par rapport à la concentration du PFA et à celle de double liaison. L'ouverture du cycle est supposée avoir lieu à l'interface entre la phase organique et la phase aqueuse, et l'étape déterminante est la protonation de l'oxirane. Elle est donc du 1^{er} ordre par rapport à la concentration de H_3O^+ en phase aqueuse et à la concentration en époxyde en phase organique. Au niveau du transfert de matière, la théorie de Whitman (double film) est appliquée. En assumant un état stationnaire entre les 2 phases, il est possible de déterminer la concentration des espèces à l'interface. Le coefficient de partage à différentes températures est calculé à l'aide du calculateur SPARC [73].

Au niveau de la modélisation, la concentration d'oxirane et l'indice d'iode sont choisis comme observables. Le profil de température est simulé par le modèle et correspond à la température mesurée dans le réacteur.

II.1.2.2/ Modèles pseudo-homogènes

En 2001, Sinadinović-Fišer et al. ont introduit le modèle pseudo-homogène pour l'époxydation d'huile de soja par le PAA, en utilisant une résine échangeuse d'ions acide, l'Amberlite IR-120. Le transfert de matière est négligé et les observables choisis sont la concentration en époxyde et l'indice d'iode. Une étude similaire a été effectuée par Jankovic et Sinadinović-Fišer en 2004 [53], et une autre par Goud et al. [54] et ont porté sur l'époxydation de l'huile de jatropha par PFA et PAA en 2007 avec l'hypothèse d'un système homogène.

Par ailleurs, Campanella et al. ont étudié l'époxydation des éthers méthyliques d'huile de soja par PFA en 2008. Les expériences ont été réalisées en mode isotherme, où le H_2O_2 est additionné dans le réacteur à vitesse réduite pendant 1h pour éviter une montée rapide en température. Le modèle est construit en assumant que le volume des 2 phases reste constant au cours de la réaction.

Un autre modèle est produit par Sinadinović-Fišer et al. [56] en 2012 pour l'époxydation d'huile de ricin avec le PAA. L'huile est diluée dans le benzène pour limiter le taux d'ouverture du cycle, et le mélange est considéré comme homogène.

II.1.3/ Conclusion

La plupart des études de modélisation cinétique de l'époxydation sont effectuées avec l'acide peracétique, et essentiellement en conditions isothermes. La réaction est lente et l'utilisation d'un catalyseur est nécessaire, préférentiellement les résines échangeuses d'ions acides.

En utilisant le PFA comme réactif, la réaction est beaucoup plus rapide et la sécurité du procédé demande une plus grande attention. Ayant une acidité plus élevée, l'acide formique favorise l'ouverture du cycle par comparaison avec l'acide acétique. En cas de défaut de refroidissement, l'emballement thermique pourrait avoir lieu. L'avantage de l'utilisation de l'acide formique est la rapidité de réaction, et l'utilisation du catalyseur acide n'est pas nécessaire.

Pour évaluer les risques liés à l'époxydation des huiles végétales par le PFA et mieux contrôler le procédé, il est nécessaire de déterminer les paramètres cinétiques de chaque réaction mise en jeu, et mesurer ou estimer les enthalpies de ces réactions.

Ce chapitre vise à décrire notre approche de modélisation cinétique de l'époxydation de l'acide oléique et de l'huile de coton par l'acide performique, et présenter les résultats obtenus.

II.2/ Partie expérimentale

II.2.1/ Dispositif expérimental

L'étude cinétique de la réaction d'époxydation est réalisée en utilisant un réacteur à double enveloppe en verre à bilan thermique de 300 mL, équipé d'un rotor dont le diamètre est de 3,8 cm. Le réacteur est équipé d'un thermostat, un condenseur à reflux, et une pompe doseuse pour introduire l'acide formique. Les températures à l'intérieur du réacteur, à l'entrée et à la sortie du thermostat, et dans la bouteille d'acide formique sont enregistrées sur ordinateur. Le thermostat permet de maintenir la température dans l'enveloppe du réacteur constante, donc en mode isopéribolique.

Une sonde de calibration permet de déterminer la capacité calorimétrique du mélange réactionnel (C_p) ainsi que le coefficient de transfert de chaleur (UA) [74].

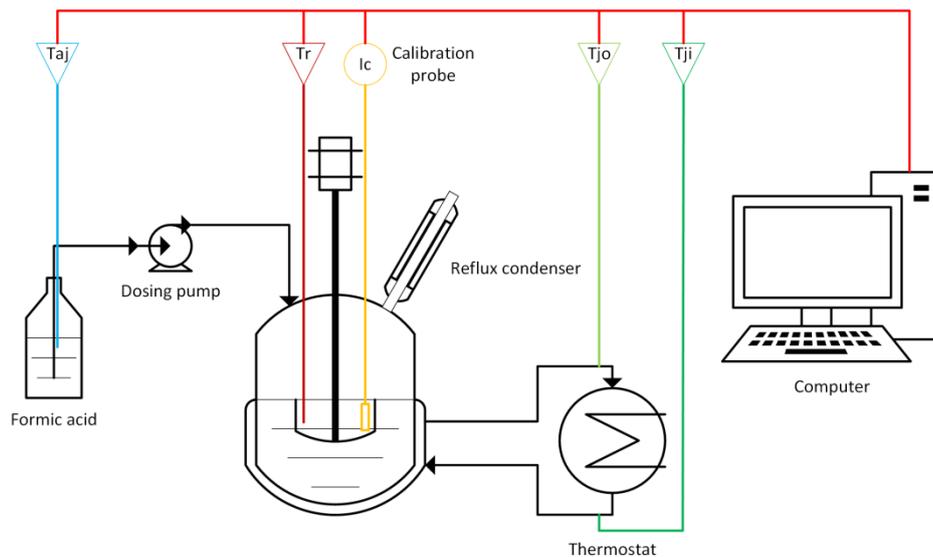


Figure II-4. Schéma du banc de réacteur à bilan thermique

Au cours des expériences réalisées, le mélange réactionnel est à l'état d'émulsion, avec la phase aqueuse comme la phase continue et la phase organique comme la phase dispersée.

II.2.2/ Etude cinétique de l'époxydation

Environ 110 g d'huile végétale et les quantités désirées de H_2O_2 et d'eau sont introduits dans le réacteur. Le mélange est stabilisé à la température désirée sous agitation pendant au moins 30 minutes. Une calibration électrique est effectuée, et après stabilisation de la température, l'acide formique est

additionné dans le réacteur avec un débit contrôlé pendant 25 minutes. A la fin de la réaction, après stabilisation de la température dans le réacteur, une deuxième calibration est lancée.

Des échantillons sont prélevés avant l'ajout de l'acide, au cours et à la fin de la réaction. Les échantillons sont centrifugés pendant 10 minutes pour séparer la phase organique et la phase aqueuse puis stockés à 3°C avant de passer à l'analyse. Nous avons vérifié que les concentrations ne variaient pas au cours de la centrifugation, certainement en raison du refroidissement rapide des échantillons après prélèvement.

II.2.3/ Synthèse de l'huile végétale époxydée

180g d'huile végétale, 180g de peroxyde d'hydrogène (33 wt. %) et 50 g d'eau sont introduits dans un réacteur de 500 mL où le mélange est stabilisé à 60°C sous agitation. L'acide formique est ajouté dans le réacteur avec un débit de 2,9 mL/min pendant 25 minutes. L'agitation est arrêtée après 1 heure pour que les 2 phases soient bien séparées. La phase aqueuse est enlevée, et la phase organique est lavée une fois avec 300 mL d'une solution aqueuse de carbonate de sodium 10 wt. %, puis 3 fois avec 200 mL d'eau. Le produit est séché dans un évaporateur rotatif puis sur sulfate de magnésium anhydre. Une fois filtré, le produit final est stocké à 3°C sous argon pour éviter son oxygénation.

L'huile de coton époxydée synthétisée de cette façon est obtenue avec une conversion de 97% et une sélectivité de 81%, déterminées par titration.

II.2.4/ Etude cinétique de la réaction d'ouverture du cycle époxyde

L'huile époxydée (synthétisée par la méthode décrite dans la partie 2.3) est mélangée avec de l'eau dans le réacteur sous agitation. L'acide formique est ensuite ajouté dans le réacteur pour démarrer la réaction. Des échantillons sont prélevés au début et à différents intervalles de temps de réaction. La concentration de l'acide dans les phases organique et aqueuse et la concentration en époxyde sont déterminées par titration.

II.2.5/ Microcalorimétrie

Le C80 est un calorimètre de type Tian-Calvet et sa structure est présentée sur la figure II-5. Il est équipé d'une cellule de mesure et d'une cellule de référence, où les cellules sont entourées par un réseau

de thermocouples, permettant la mesure du flux de chaleur de façon très précise, y compris rayonnement, convection et conduction. Il peut fonctionner en mode isotherme ou à température préprogrammée.

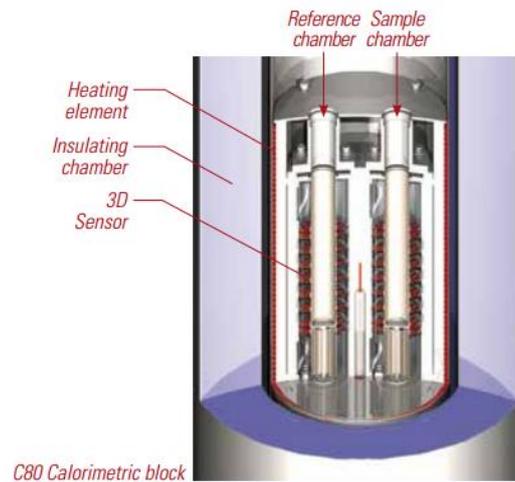


Figure II-5. Microcalorimètre C80

Le C80 est employé dans ce travail pour :

- Déterminer l'enthalpie d'ouverture du cycle époxyde,
- Déterminer l'enthalpie de mélange de l'acide formique avec le reste du milieu réactionnel,
- Déterminer les capacités calorifiques (C_p) de différents produits.

Pour la mesure de l'enthalpie d'ouverture du cycle époxyde, une cellule de mélange à membranes en hastelloy est employée (Figure II-6). Deux compartiments sont séparés par une membrane en PTFE. Un agitateur permet de percer la membrane et de mélanger les produits des 2 compartiments. Dans la cellule de mesure, l'eau et l'acide formique sont placés dans le compartiment supérieur, et l'huile végétale époxydée est placée dans le compartiment inférieur. Dans la cellule de référence, l'acide formique n'est pas présent dans le système. Les 2 cellules sont stabilisées à la température désirée, puis la réaction est lancée.

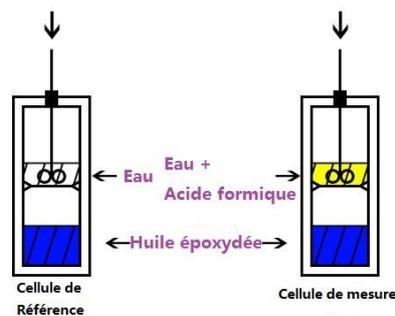


Figure II-6. Schéma des cellules à membrane du calorimètre C80 utilisées pour la mesure de l'enthalpie d'ouverture du cycle époxyde.

Pour déterminer l'enthalpie de mélange de l'acide formique avec les autres produits (principalement l'eau), une cellule de mélange à renversement en inox est utilisée (Figure II-7). Dans la cellule de mesure, l'acide formique est introduit dans le compartiment intérieur avec un couvercle métallique, et un mélange d'eau et d'huile de coton est placé dans le compartiment extérieur. Le réacteur est renversé à l'aide d'un moteur ce qui permet de mélanger les différentes espèces.

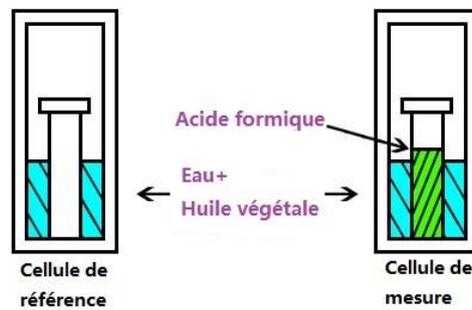


Figure II-7. Schéma des cellules de mélange à renversement du C80 utilisées pour la mesure de l'enthalpie de mélange de l'acide formique avec de l'eau et de l'huile de coton.

La capacité calorifique (C_p) des huiles végétales, des huiles végétales époxydées et des époxydes après ouverture du cycle est mesurée. La mesure est réalisée par un chauffage successif de 40°C à 70°C avec 5 °C d'intervalle. La méthode est validée en mesurant le C_p de l'eau, où l'erreur observée est inférieure à 5%.

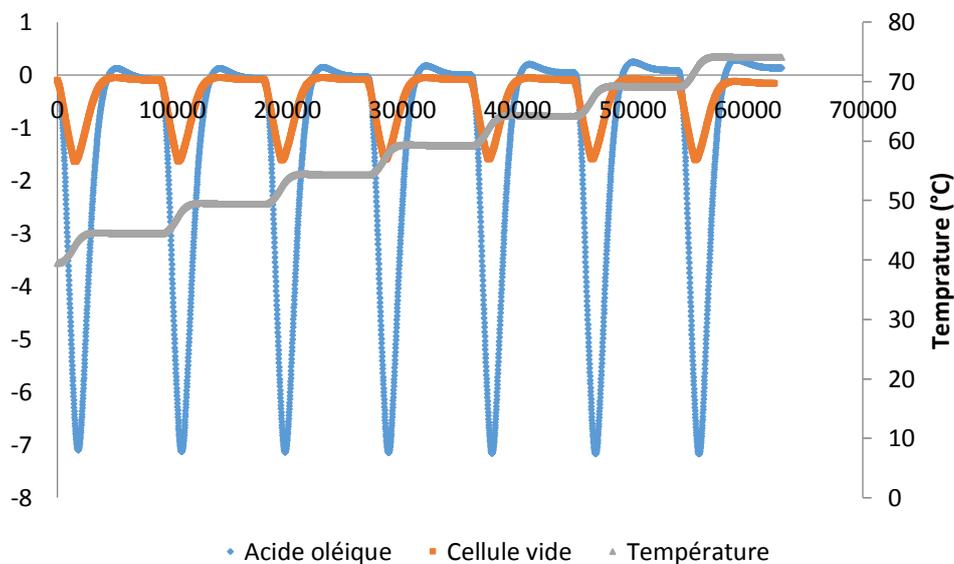


Figure II-8. Séquence de chauffe lors d'une mesure de C_p de l'acide oléique

II.2.6/ Méthodes analytiques

- Analyse du peroxyde d'hydrogène :

La méthode de Greenspan et Mackellar [75] est employée pour déterminer la concentration de H_2O_2 dans la phase aqueuse. Environ 150 mg de l'échantillon en phase aqueuse sont solubilisés dans 50 mL d'une solution de H_2SO_4 5 wt. %, 2-3 gouttes de ferroïne sont additionnées et la solution est dosée par une solution de sulfate d'ammonium cérique $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 0,1 M.

- Acides formique et performique :

- Dans la phase aqueuse : Environ 400-500 mg de l'échantillon en phase aqueuse sont solubilisés dans 50 mL d'eau, un dosage pHmétrique par une solution de NaOH 0,2 M est ensuite effectué.

- Dans la phase organique : Environ 1 g de l'échantillon en phase organique est solubilisé dans 50 mL d'isopropanol, un dosage pHmétrique par une solution de NaOH 0,2 M est ensuite effectué.

- Epoxyde :

La concentration en époxyde est déterminée par la méthode de Jay [76]. Environ 100 mg de l'échantillon en phase organique sont solubilisés dans 10 mL de chloroforme, puis 10 mL d'une solution de bromure de tétraéthylammonium (TEAB) 20 wt. % dans l'acide acétique sont additionnés. Le nombre époxyde est titré par dosage potentiométrique par une solution d'acide perchlorique 0.1 M dans l'acide acétique.

- Indice d'iode :

L'indice d'iode des huiles est déterminé par la méthode de Hanus [77]. Environ 100 à 500 mg de l'échantillon (selon l'indice d'iode prévu) en phase organique sont solubilisés dans 5 mL de chloroforme, et 10 mL de la solution de Hanus sont additionnés. Un échantillon de référence est préparé (sans huile). Les échantillons sont placés à l'abri de la lumière et laissés réagir pendant 1 heure. A la fin de la réaction, 10 mL d'une solution de KI 10 wt. % et 50 mL d'eau sont ajoutés. Le dosage est enfin effectué à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium 0,1 M jusqu'à la disparition de la couleur jaunâtre.

- Analyse des acides gras par chromatographie en phase gazeuse :

Les échantillons sont tout d'abord transformés en éthers méthyliques avant analyse. Environ 3 gouttes de l'huile à analyser sont solubilisées dans 2 mL de toluène, et 0,5 mL d'une solution d'acide heptadécanoïque dans le toluène. Un volume de 0,2 mL de chlorure d'acétyle est additionné doucement et le mélange obtenu est placé à l'étuve à 80°C pendant 1 h. 4 mL d'une solution à 6 wt. % en Na₂CO₃ sont ajoutés. Après agitation, la phase organique est prête pour être analysée par GC. L'analyse est effectuée sur un chromatographe Varian 3400 GC, équipé d'une colonne RSL-500 (30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne avec 0,25 µm d'épaisseur du film). La température du détecteur FID est fixée à 250°C, et la température de la colonne est maintenue à 180°C pendant 1 min, puis amenée à 240°C avec une vitesse de 5°C/min. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur, avec un débit de 0,65 mL/min sous une pression de 58,6 kPa.

II.3/ Présentation du modèle cinétique

II.3.1 Le modèle générale

L'acide oléique est l'un des constituants majeurs des huiles végétales. Il peut être produit par hydrolyse des huiles, qui est une voie de valorisation de la biomasse.

Nous avons dans cette thèse étudié la cinétique d'époxydation de cet acide gras, et d'une huile végétale, l'huile de coton. Un modèle général est établi, en raison de la similarité physico-chimique de ces 2 systèmes. Le modèle général est ensuite appliqué dans les deux cas tout en effectuant les adaptations nécessaires en fonction des différentes caractéristiques.

II.3.1.1/ Modèle général : mécanismes et équations cinétiques

La méthode de Prileschajew consiste en 2 grandes étapes : perhydrolyse de l'acide formique et époxydation des doubles liaisons par l'acide performique, avec la décomposition d'acide performique et l'ouverture du cycle oxirane comme réactions secondaires.

La cinétique de la réaction de perhydrolyse de l'acide formique et sa décomposition est étudiée dans un article précédent de notre groupe [74]. C'est une réaction réversible :



Il faut distinguer l'hydrolyse du PFA de celle de sa décomposition, qui est une réaction non-réversible.



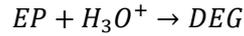
Dans la phase aqueuse, les équations cinétiques des réactions de perhydrolyse et de décomposition s'écrivent :

$$r_{perh} = k_{perh} \sqrt{K_{D,FA}^C \frac{[FA]_{aq}}{[H_2O]_{aq}}} ([PFA]_{aq} \cdot [H_2O_2]_{aq} - \frac{1}{K^C} [PFA]_{aq} \cdot [H_2O]_{aq}) \quad (II-1)$$

$$r_{dcomp} = k_{dcomp} \cdot [PFA]_{aq} \quad (II-2)$$

Où K^C est le constant d'équilibre de la réaction, et $K_{D,FA}$ la constante de dissociation de l'acide formique.

Dans la phase organique, l'époxyde est formé par la réaction de PFA avec les doubles liaisons (DL), et l'ouverture du cycle est initiée par l'attaque du H^+ sur le cycle oxirane selon :



Le coefficient de transfert de matière est estimé par la corrélation de Calderbank et Moo-Young, et le coefficient de partage de PFA dans la phase organique est estimé par la corrélation de Scheibel. Le nombre d'Hatta est inférieur à 1, le transfert de matière entre les 2 phases peut donc être considéré comme rapide. La relation entre les concentrations des espèces dans la phase organique et la phase aqueuse peut être exprimée en fonction du coefficient de partage : $K_i = \frac{[i]_{aq}^*}{[i]_{org}^*} = \left(\frac{[i]_{aq}}{[i]_{org}} \right)_{eq}$

La vitesse de la réaction d'époxydation peut alors être exprimée de la manière suivante :

$$\begin{aligned} r_{epoxydation} &= k_{epoxydation} \cdot [PFA]_{org} \cdot [EP]_{org} \\ &= k_{epoxydation} \cdot \frac{[PFA]_{aq}}{K_{PFA}} \cdot [EP]_{org} \\ \Rightarrow r_{epoxydation} &= k'_{epoxydation} \cdot [PFA]_{aq} \cdot [EP]_{org} \end{aligned} \quad (II-3)$$

et pour l'ouverture du cycle époxyde :

$$\begin{aligned} r_{RO} &= k_{RO} \cdot [EP]_{org} \cdot [H_3O^+]_{org} \\ &= k_{RO} \cdot [EP]_{org} \cdot \frac{[H_3O^+]_{aq}}{K_{H_3O^+}} \\ \Rightarrow r_{RO} &= k'_{RO} \cdot [EP]_{org} \cdot [H_3O^+]_{aq} \end{aligned} \quad (II-4)$$

Où K_{PFA} et $K_{H_3O^+}$ sont les coefficients de partage de l'acide performique et des ions hydroxoniums. Ils sont regroupés avec les k pour simplifier l'écriture des équations. Les constantes de vitesse k obéissent à la loi d'Arrhenius modifiée suivante :

$$k_{j,T} = k_{j,T_0} \cdot e^{-\frac{E_{a_j}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (II-5)$$

II.3.1.2/ Modèle général : bilan de matière

Le bilan massique pour ce système est basé sur la relation fondamentale suivante :

$$Introduction + génération ou transformation = accumulation + sortie$$

qui se décline selon l'équation suivante :

$$\dot{n}_i + \sum v_{ij} \cdot V \cdot r_j = \frac{dn_i}{dt} + N_i A \quad (\text{II-6})$$

Cette équation est appliquée séparément pour la phase aqueuse et pour la phase organique. Dans la phase aqueuse :

$$\dot{n}_{i,aq,in} + \sum v_{ij} \cdot V_{aq} \cdot r_{aq,j} = \frac{dn_{i,aq}}{dt} + N_i A \quad (\text{II-7})$$

On note que :

$$\frac{dn_{i,aq}}{dt} = \frac{d(C_{i,aq} \cdot V_{aq})}{dt} = V_{aq} \cdot \frac{dC_{i,aq}}{dt} + C_{i,aq} \cdot \frac{dV_{aq}}{dt} = V_{aq} \cdot \frac{dC_{i,aq}}{dt} + C_{i,aq} \cdot \dot{V}_{aq}$$

Les notations suivantes sont utilisées pour simplifier l'équation :

$$\tau = \frac{V_T}{V_{aq}}, \quad \tau_{aq} = \frac{V_{aq}}{V_{aq}}, \quad a = \frac{A}{V_T}, \quad \alpha = \frac{V_{aq}}{V_T}, \quad \beta = \frac{V_{org}}{V_T}$$

Où V_{aq} et V_{org} sont respectivement le volume de la phase aqueuse et la phase organique, et V_T le volume total des 2 phases. L'équation (II-7) devient alors :

$$\begin{aligned} C_{feed,i} \cdot \dot{V}_{aq} + \sum v_{ij} \cdot V_{aq} \cdot r_{aq,j} &= V_{aq} \cdot \frac{dC_{i,aq}}{dt} + N_i \cdot a \cdot V_T + C_{i,aq} \cdot \dot{V}_{aq} \\ \Rightarrow C_{feed,i} + \sum v_{ij} \cdot \tau_{aq} \cdot r_{aq,j} &= \tau_{aq} \cdot \frac{dC_{i,aq}}{dt} + N_i \cdot a \cdot \tau + C_{i,aq} \\ \Rightarrow \frac{dC_{i,aq}}{dt} &= \sum v_{ij} \cdot r_{aq,j} C_{feed,i} - \frac{N_i \cdot a}{\alpha} + \frac{C_{feed,i} - C_{i,aq}}{\tau_{aq}} \\ \Rightarrow \alpha \cdot \frac{dC_{i,aq}}{dt} &= \alpha \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{aq,j} C_{feed,i} - N_i \cdot a + \alpha \cdot \frac{C_{feed,i} - C_{i,aq}}{\tau_{aq}} \end{aligned} \quad (\text{II-8})$$

Où $C_{feed,i}$ est la concentration de l'espèce i dans le flux introduit par la pompe doseuse.

Pour la phase organique :

$$\begin{aligned} \frac{dC_{i,org}}{dt} \cdot V_{org} &= N_i \cdot a \cdot V_T + V_{org} \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{org,j} \\ \Rightarrow \frac{dC_{i,org}}{dt} &= N_i \cdot \frac{a \cdot V_T}{V_{org}} + \sum v_{ij} \cdot r_{org,j} = \frac{N_i \cdot a}{\beta} + \sum v_{ij} \cdot r_{org,j} = \frac{N_i \cdot a}{1 - \alpha} + \sum v_{ij} \cdot r_{org,j} \\ \Rightarrow (1 - \alpha) \cdot \frac{dC_{i,org}}{dt} &= N_i \cdot a + (1 - \alpha) \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{org,j} \end{aligned} \quad (\text{II-9})$$

En combinant les deux équations pour les deux phases, on obtient :

$$\alpha \cdot \frac{dC_{i,aq}}{dt} + (1 - \alpha) \cdot \frac{dC_{i,org}}{dt} = \alpha \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{aq,j} + (1 - \alpha) \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{org,j} + \alpha \cdot \frac{C_{feed,i} - C_{i,aq}}{\tau_{aq}}$$

Avec $K_i = \frac{[i]_{aq}}{[i]_{org}}$, nous avons respectivement :

$$\frac{dC_{i,aq}}{dt} = \left(\alpha + \frac{1-\alpha}{K_i}\right)^{-1} \cdot \left(\alpha \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{aq,j} + (1 - \alpha) \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{org,j} + \alpha \cdot \frac{C_{feed,i} - C_{i,aq}}{\tau_{aq}}\right) \quad (II-10)$$

$$\frac{dC_{i,org}}{dt} = (\alpha \cdot K_i + 1 - \alpha)^{-1} \cdot \left(\alpha \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{aq,j} + (1 - \alpha) \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{org,j} + \alpha \cdot \frac{C_{feed,i} - K_i \cdot C_{i,org}}{\tau_{aq}}\right) \quad (II-11)$$

Ces deux équations permettent de calculer l'évolution de la concentration de chaque espèce dans la phase organique et la phase aqueuse.

II.3.1.3/ Modèle général : bilan énergétique

Le bilan d'énergie s'exprime par l'équation :

$$q_{accumulation} = \dot{Q}_{réaction} + \dot{Q}_{échange} + \dot{Q}_{addition} - \dot{Q}_{perte} \quad (II-12)$$

Avec l'accumulation d'énergie dans le système, exprimé par.

$$q_{accumulation} = m_R \hat{C}_p \frac{dT_R}{dt} \quad (II-13)$$

Où \hat{C}_p est la capacité calorifique moyenne du mélange, qui peut être mesurée en utilisant une sonde de calibration électrique, ou bien déterminée par le calcul. Des approches différentes sont utilisées pour l'acide oléique et l'huile de coton.

$\dot{Q}_{échange}$ est la chaleur échangée au niveau de la paroi du réacteur, dont la température est maintenue constante par le bain thermostaté.

$$\dot{Q}_{échange} = U \cdot A \cdot (T_J - T_R) \quad (II-14)$$

U est le coefficient de transfert de chaleur, A la surface de contact. L'ensemble d'UA peut être déterminé par la calibration.

$\dot{Q}_{addition}$ représente la chaleur apportée par l'addition d'acide formique dont la température est inférieure à celle du mélange réactionnel :

$$\dot{Q}_{addition} = [FA]_{feed} \cdot Q_{FA} \cdot \hat{C}_{p,FA}(T_{add} - T_R) \quad (II-15)$$

Avec $[FA]_{feed}$ est la concentration de l'acide formique ajouté et Q_{FA} son débit massique.

\dot{Q}_{perte} est la chaleur perdue dans l'environnement, hors le transfert de chaleur au fluide caloporteur. Elle est principalement due à l'évaporation du mélange réactionnel. Une partie de la vapeur produite peut se condenser dans le condenseur, et les gouttelettes refroidies retombent dans le réacteur. La perte de chaleur peut être supposée être proportionnelle à la pression de vapeur totale du système :

$$\dot{q}_{evap} = \gamma \sum x_i P_i \quad (II-16)$$

Où γ est une constante (3,36 j/s/atm) qui a été déterminée dans un travail précédent de notre groupe, x_i et P_i sont la fraction molaire et la pression de vapeur du produit i . P_i peut être estimée par l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$P(T_1) = P(T_2) e^{\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (II-17)$$

Seuls les produits aqueux ont été pris en considération puisque les composés organiques dans le mélange ne sont pas volatils. La Figure II-9 montre les courbes simulées d'évolution de la pression de vapeur des différents produits en fonction de la température.

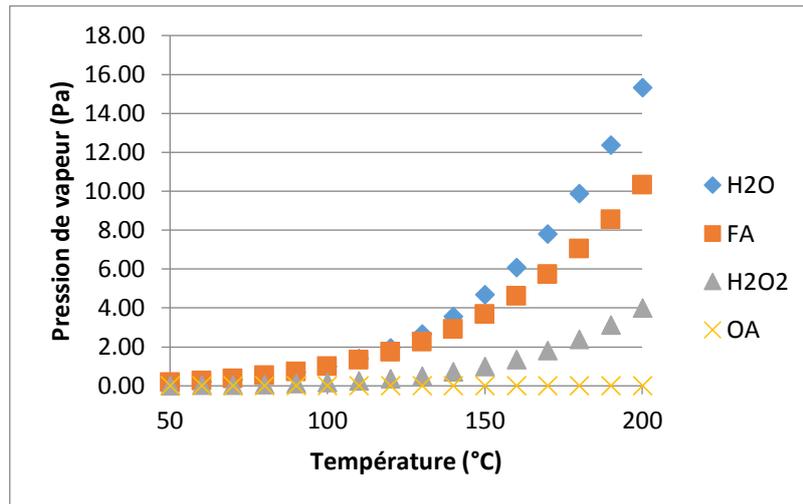


Figure II-9. Les courbes de la pression de vapeur simulée à l'aide de l'équation de Clausius-Clapeyron pour les différents constituants.

En tenant compte des différents termes du bilan énergétique, l'équation (II-12) devient :

$$m_R \hat{C}_p \frac{dT_R}{dt} = -(r_{perh} \cdot \Delta H_{perh} + r_{decomp} \cdot \Delta H_{decomp}) \cdot V_{aq} - (r_{epoxydation} \cdot \Delta H_{epoxydation} + r_{RO} \cdot \Delta H_{RO}) \cdot V_{org} + UA \cdot (T_J - T_R) + [FA]_{feed} \cdot Q_{FA} \cdot \hat{C}_{p,FA} \cdot (T_{add} - T_R) - \dot{q}_{evap} \quad (II-18)$$

II.3.1.4/ Stratégie de la Modélisation

La modélisation est effectuée à l'aide du logiciel ModEst (Model Estimation), qui est écrit en FORTRAN 90 Compaq Visual FORTRAN 6.0. Toutes les équations différentielles ont été résolues au cours de l'estimation des paramètres à l'aide du solveur ODESSA (utilisant la méthode *backward difference*).

La fonction objectif ω est définie par :

$$\omega = \sum_i \sum_t (y_{i,t} - \hat{y}_{i,t})^2 \cdot w_{i,t} \quad (\text{II-19})$$

Où y_i est l'observable expérimental et \hat{y}_i sa valeur simulée par le modèle. i et t représentent respectivement l'indice du composé et le temps. w_i est le facteur du poids, qui est introduit pour compenser le nombre inégal de mesures pour les différents observables. C'est à dire, dans une expérience on pourrait avoir plus de 100 points sur la courbe de température, mais moins de 10 points pour la concentration des produits. L'utilisation d'un facteur de poids permet de rendre ces paramètres équivalents.

Le coefficient de détermination est défini par :

$$R^2 = 1 - \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{(y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II-20})$$

Avec \bar{y} la moyenne des observables expérimentaux.

La fonction objective est tout d'abord minimisée à l'aide de l'algorithme de simplex pour avoir une estimation brute, puis l'algorithme de Levenberg-Marquardt est employé pour affiner les résultats.

En raison du nombre important de variables dans le système et des nombreuses réactions mises en jeu, nous avons procédé à la réduction du nombre de paramètres à estimer en étudiant séparément les réactions de perhydrolyse et d'ouverture du cycle, i.e.. La Figure II-10 montre la stratégie générale pour la modélisation de l'époxydation des huiles végétales. La démarche peut être décrite de la manière suivante :

- La formation de l'acide performique et sa décomposition sont étudiées dans le réacteur à bilan thermique fonctionnant en mode isopéribolique. Une modélisation est effectuée pour ce système simple et les paramètres cinétiques et les enthalpies de réaction sont déterminées.
- La cinétique d'ouverture du cycle est étudiée dans le même réacteur. Bien que la réaction soit exothermique, on reste dans des conditions isothermes en raison de la lenteur de la réaction.

- La mesure de l'enthalpie d'ouverture du cycle est effectuée à l'aide du calorimètre C80, qui est extrêmement sensible et permet de déterminer avec précision la chaleur dégagée au cours de la réaction.
- L'époxydation de l'huile végétale par le PFA généré *in-situ* est étudiée dans le réacteur à bilan thermique. Le modèle est construit avec les paramètres prédéterminés ci-dessus, donnant les paramètres de la réaction d'époxydation elle-même.

Cette stratégie permet de diminuer de manière significative le nombre de paramètres à estimer dans le modèle final et améliorer ainsi sa précision.

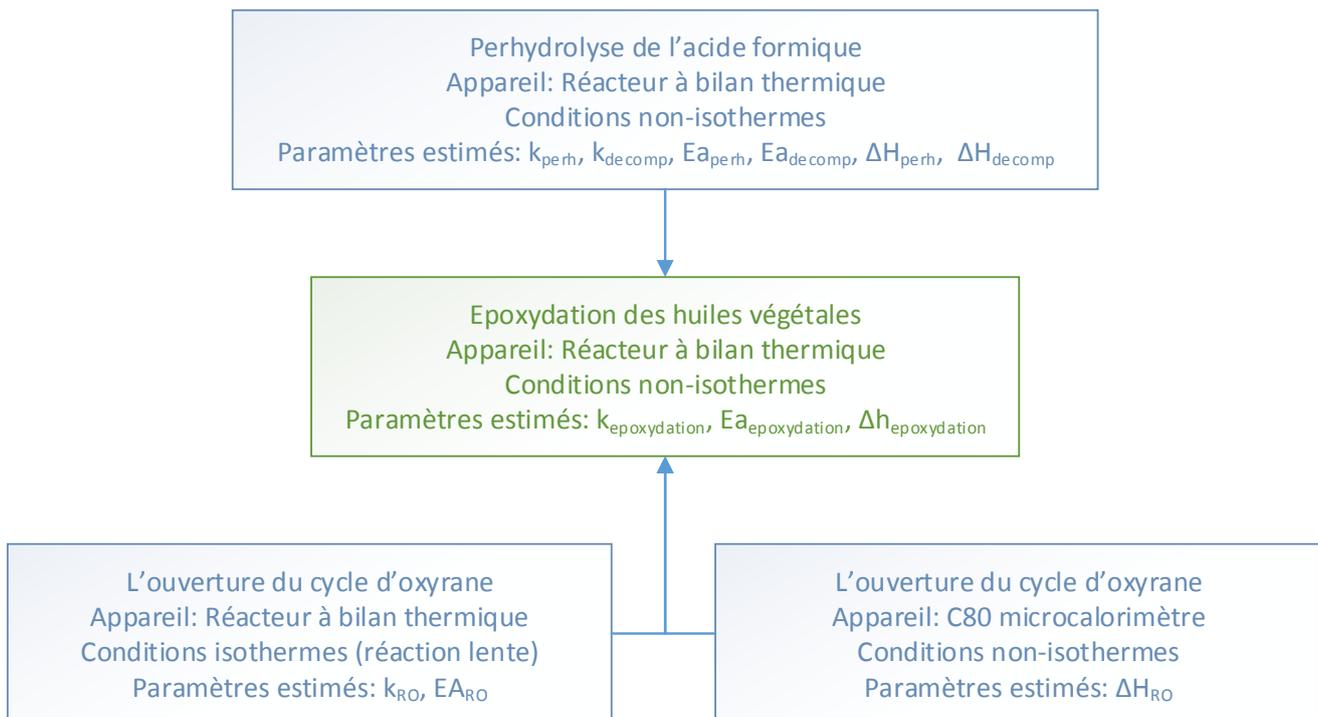


Figure II-10. La stratégie adoptée pour la modélisation.

II.3.2/ Modélisation cinétique : application à l'époxydation de l'acide oléique

Nous avons dans un premier temps étudié la cinétique d'époxydation de l'acide oléique. Sa structure est simple et il ne possède qu'une seule insaturation sur sa chaîne carbonée.

II.3.2.1/ Etude de l'influence de la vitesse d'agitation

Dans le but de vérifier l'hypothèse concernant le transfert de masse, des expériences d'époxydation sont réalisées sous différentes vitesses d'agitation. Nous avons ensuite tracé les courbes de variation de la conversion de H_2O_2 en fonction du temps pour des vitesses allant de 300 à 900 tpm (Figure II-11).

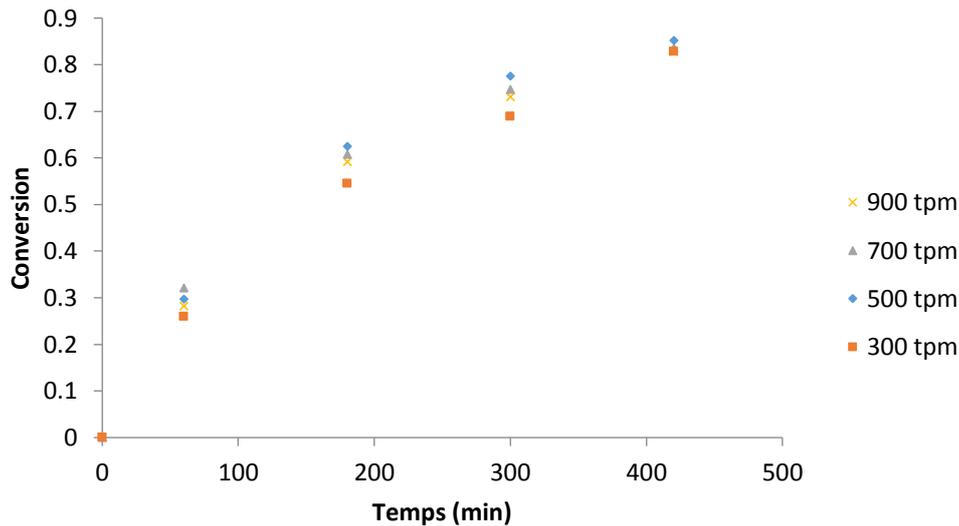


Figure II-11. L'influence de la vitesse d'agitation sur la conversion de H_2O_2

D'après la figure II-11, il apparaît que l'influence de la vitesse d'agitation sur la conversion de H_2O_2 est négligeable au-dessus de 500 tpm ce qui indique que la vitesse de transfert de matière n'a plus d'influence sur la vitesse de réaction. Se basant sur ce résultat, nous avons choisi de réaliser par la suite toutes les expériences de cinétique avec une vitesse d'agitation de 650 tpm.

II.3.2.2/ Etude d'ouverture du cycle pour l'acide oléique époxydé

La cinétique d'ouverture du cycle est étudiée dans le même réacteur, mais sans la présence du H_2O_2 . Bien que l'ouverture du cycle soit exothermique, en raison de la lenteur de réaction, la température est considérée constante. Un modèle simple est construit pour ce système, avec les équations suivantes :

$$\frac{dC_{FA,aq}}{dt} = \frac{C_{feed,FA} - C_{FA,aq}}{\tau_{aq}} \quad (II-21)$$

$$\frac{dC_{Ep,org}}{dt} = -r_{RO} \quad (II-22)$$

$$\frac{dC_{Hy,org}}{dt} = r_{RO} \quad (II-23)$$

Le système est résolu par ModEst et les résultats de modélisation sont affichés dans le tableau II-1 et la figure II-12.

Table II-1. Paramètres cinétiques estimés de la réaction d'ouverture du cycle oxirane de l'acide oléique

Paramètre

| | Valeur estimée | Erreur standard | Erreur standard % |
|--------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|
| k_{RO} [l/mol/s] | $0,9 \times 10^{-5}$ | $0,69 \times 10^{-6}$ | 7,6 |
| E_{aRO} [J/mol] | 34 000 | 6 700 | 19,6 |

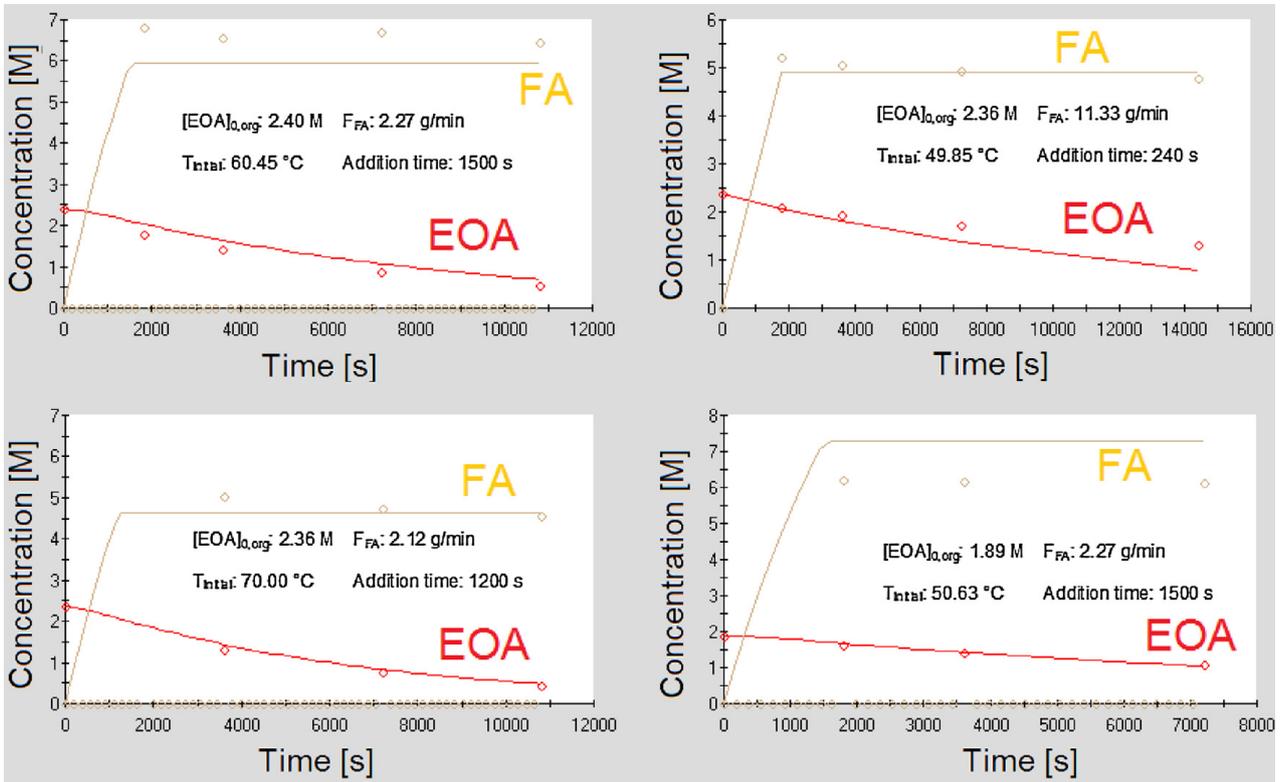


Figure II-12. Résultats de la modélisation cinétique de la réaction d'ouverture du cycle oxirane de l'acide oléique. Les courbes de concentration de l'acide formique (FA) et de l'époxyde (EOA) sont tracées en fonction du temps dans différentes conditions (précisées sur la figure).

Pour déterminer l'enthalpie de la réaction, le calorimètre C80 est utilisé. La Figure II-13 montre l'évolution du flux de chaleur pendant une expérience réalisée à 50 °C.

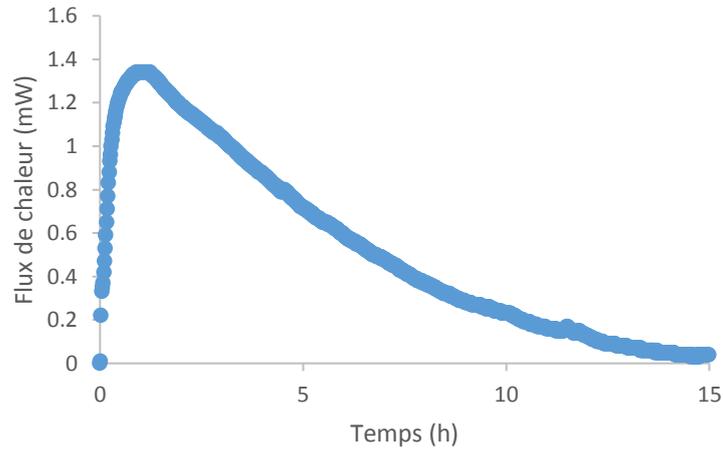


Figure II-13. Flux de chaleur dégagé au cours de la réaction d'ouverture du cycle, mesuré lors d'une expérience de C80

Au bout de 15 h de réaction, le mélange réactionnel ne contient plus d'époxyde (vérification faite par titration). Plusieurs expériences sont effectuées dans le domaine de 50 – 70 °C, et la valeur moyenne de $\Delta H_{R,RO}$ est de -50 kJ/mol époxyde. Cette valeur est supposée constante dans le domaine de température du travail.

II.3.2.3/ Modélisation de la réaction d'époxydation

Par l'application des équations (II-10) et (II-11) sur chaque espèce, on obtient les bilans de matière pour le système étudié. Pour des raisons de simplification, les approximations suivantes sont faites sur les constantes d'équilibre, qui sont également employées dans les travaux de Campanella et al. : les constantes K_{FA} , K_{PFA} , K_{H_2O} et $K_{H_2O_2}$ sont supposées tendre vers l'infini ($\rightarrow \infty$), et les constantes K_{Ep} , K_{OA} , K_{Hy} sont supposées tendre vers zéro ($\rightarrow 0$). On obtient alors :

$$\frac{dC_{FA,aq}}{dt} = -r_{perh} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \cdot r_{epoxydation} + \frac{C_{feed,FA} - C_{FA,aq}}{\tau_{aq}} \quad (II-24)$$

$$\frac{dC_{PFA,aq}}{dt} = r_{perh} - r_{decomp} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot r_{epoxydation} - \frac{C_{PFA,aq}}{\tau_{aq}} \quad (II-25)$$

$$\frac{dC_{HP,aq}}{dt} = -r_{perh} - \frac{C_{HP,aq}}{\tau_{aq}} \quad (II-26)$$

$$\frac{dC_{W,aq}}{dt} = r_{perh} + r_{decomp} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot r_{RO} - \frac{C_{W,aq}}{\tau_{aq}} \quad (II-27)$$

$$\frac{dC_{OA,org}}{dt} = -r_{epoxydation} \quad (II-28)$$

$$\frac{dC_{Ep,org}}{dt} = r_{epoxydation} - r_{RO} \quad (II-29)$$

$$\frac{dC_{Hy,org}}{dt} = r_{RO} \quad (II-30)$$

Dans le bilan énergétique, $\hat{C}p_R$ et UA sont déterminés à l'aide de la calibration électrique au début et à la fin de la réaction. Les évolutions au cours de la réaction sont calculées par des corrélations.

La capacité thermique est supposée évoluer linéairement avec la concentration en époxyde selon la relation :

$$\hat{C}p_R = \alpha \cdot Y_{EOA} + (\hat{C}p_R)_0 \quad (II-31)$$

Où α est un coefficient déterminé à partir des données expérimentales.

Le coefficient de transfert de chaleur UA dépend de la température, la viscosité et la surface d'échange thermique. Il est relié à la conversion de peroxyde d'hydrogène par la relation :

$$UA = \delta \cdot X_{H_2O_2} + (UA)_0 \quad (II-32)$$

δ est obtenu à partir des données expérimentales.

Les paramètres cinétiques de perhydrolyse obtenus dans un travail précédent [74] sont rappelés dans le tableau II-2.

Tableau II-2. Les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la réaction de perhydrolyse[74]

| Paramètre | Valeur |
|-------------------------------|-----------------------|
| k_{perh} [l/mol/s] | $1,42 \times 10^{-4}$ |
| Ea_{perh} [J/mol] | 20000 |
| k_{decomp} [l/mol/s] | $1,28 \times 10^{-3}$ |
| Ea_{decomp} [J/mol] | 95100 |
| $\Delta H_{R,perh}$ [J/mol] | -4840 |
| $\Delta H_{R,decomp}$ [J/mol] | -217000 |
| β [J/s/atm] | 3,36 |

Les équations (II-18), (II-21) - (II-26) sont résolues par le logiciel ModEst. La concentration en époxyde dans la phase organique, les concentrations de H_2O_2 , FA et PFA dans la phase aqueuse, et la température dans le réacteur sont choisies comme observables. Afin de compenser le nombre inégal de valeurs pour la concentration et la température, le facteur du poids w est pris égal à zéro lorsqu'aucun échantillon n'est

analysé, et égal à 1 dans les autres cas. Les résultats de cette modélisation sont présentés dans figure II-14 et le tableau II-3, avec une température de référence (T_0) de 340 K.

Tableau II-3. Les paramètres estimés par la modélisation cinétique de l'époxydation

| Paramètre | Valeur estimée | Erreur standard | Erreur standard % |
|---------------------------|----------------|-----------------|-------------------|
| K_{Ep} [l/mol/s] | 0,014 | 0,002 | 12,7 |
| Ea_{Ep} [J/mol] | 72700 | 7600 | 10,5 |
| $\Delta H_{R,Ep}$ [J/mol] | -116000 | 931 | 0,8 |

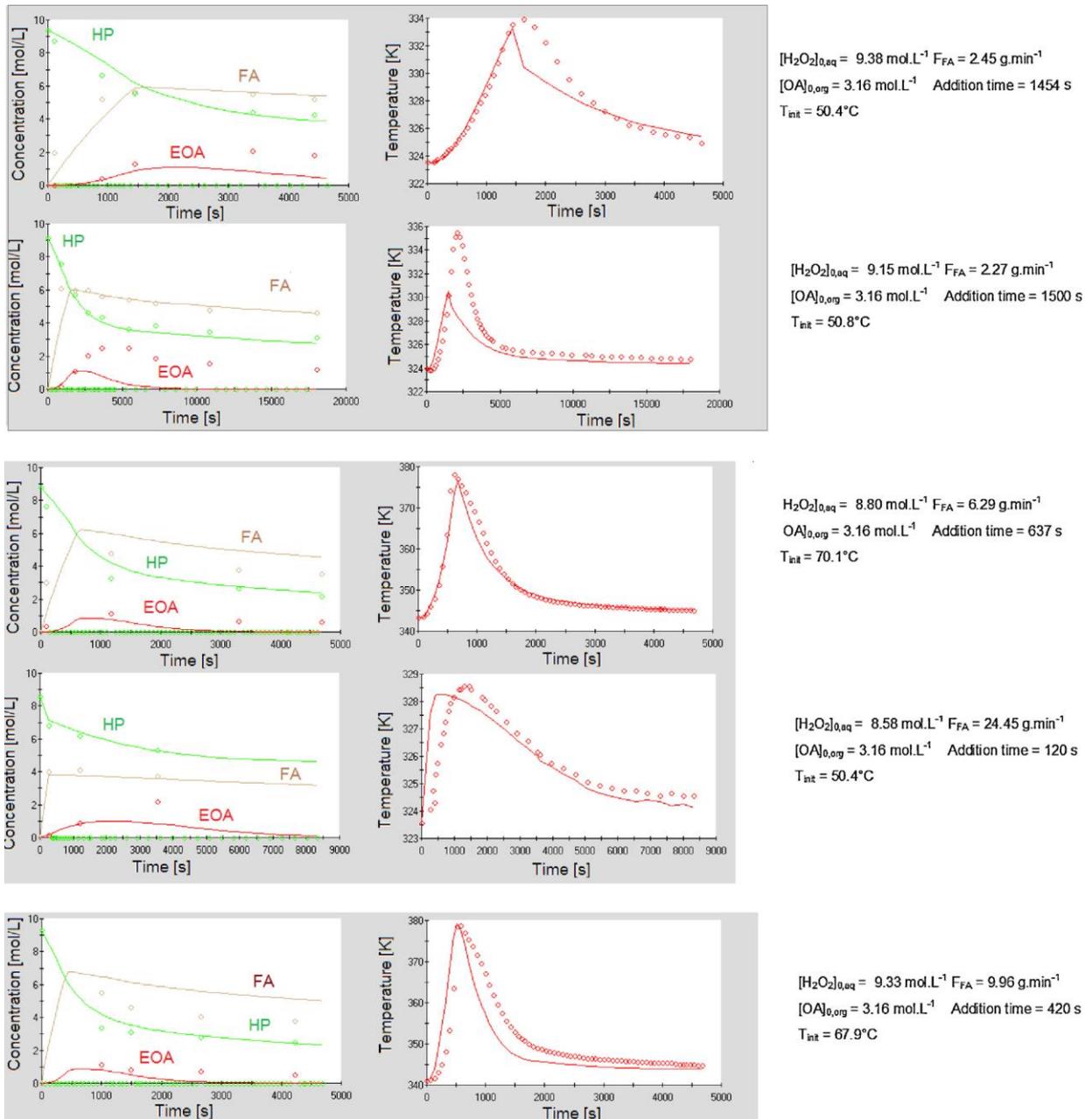


Figure II-14. Résultats de la modélisation de l'époxydation de l'acide oléique

Comme le montre le tableau II-4, les corrélations entre les paramètres estimés sont très faibles. La figure II-15 indique aussi l'existence d'un minimum visible pour l'énergie d'activation et la constante de vitesse d'époxydation. On peut donc constater que le modèle est fiable.

Table II-4. La matrice de corrélation des paramètres estimés

| | | | |
|---------------------------|--------|-------|---|
| K_{Ep} [l/mol/s] | 1 | | |
| $E_{a,Ep}$ [J/mol] | -0,205 | 1 | |
| $\Delta H_{R,Ep}$ [J/mol] | -0,200 | 0,174 | 1 |

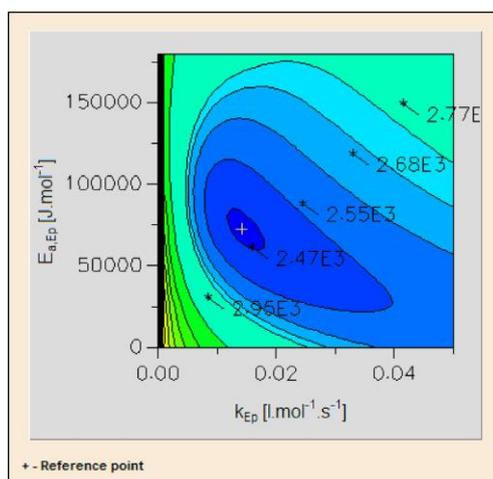


Figure II-15. Le tracé de contours des paramètres cinétiques.

II.3.3/ Modélisation cinétique : application à l'époxydation de l'huile de coton

L'époxydation des huiles végétales est légèrement différente de celle de l'acide oléique du fait que les huiles sont sous forme de triglycéride et plusieurs types d'acide gras sont présents.

II.3.3.1/ Analyse quantitative des huiles végétales par GC-FID

Les acides gras réactifs présents dans l'huile de coton sont l'acide oléique (C18-1) et l'acide linoléique (C18-2). Du fait de la présence de deux doubles liaisons, l'époxydation de C18-2 est réalisée en 2 étapes, avec l'acide linoléique demi-époxydé (INT) comme intermédiaire (Figure II-16). D'un point de vue du modèle, il est très important de déterminer les paramètres cinétiques de chaque type d'acide gras (C18-1, C18-2). Le résultat de cette modélisation de l'époxydation de l'huile de coton sera valable aussi pour le cas de l'huile d'olive qui a une composition similaire.

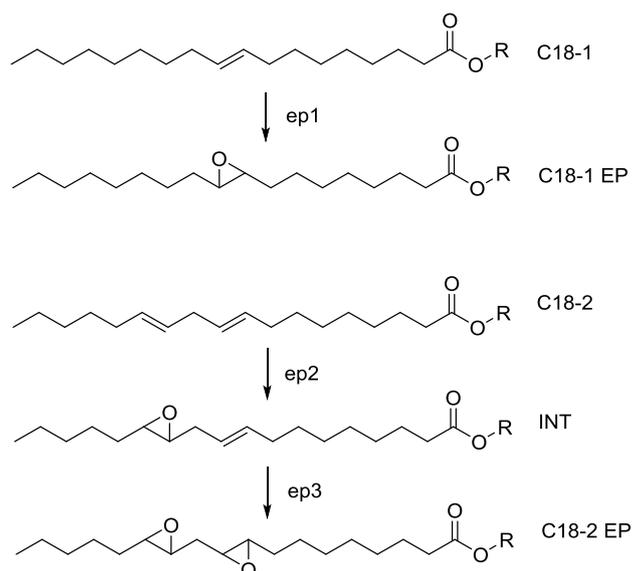


Figure II-16. Epoxydation de l'acide oléique et de l'acide linoléique

Afin de déterminer la concentration de différents acides gras présents dans les huiles, une méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse a été mise en place.

II.3.3.1.1/ Etalonnage

Un étalonnage est nécessaire afin de quantifier les acides gras. Un mélange standard d'acides gras méthylés (de C14 à C22) est employé pour déterminer les facteurs de réponse pour l'analyse chromatographique avec détecteur à ionisation de flamme (GC-FID). 100 mg de ce mélange sont dissolus dans 25 mL de toluène. Différentes quantités sont ensuite prélevées puis diluées dans des fioles jaugées de 10 mL comme indiqué dans le tableau II-5 suivant.

Tableau II-5. Préparation de l'étalon externe

| réf | 0,2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------|------|------|------|------|-----|------|
| V _{solution mère} (mL) | 0,2 | 0,7 | 1,6 | 2,2 | 3 | 3,7 |
| C (mg/mL) | 0,08 | 0,28 | 0,64 | 0,88 | 1,2 | 1,48 |

Cette série d'échantillons est analysée par GC (Figure II-17), et les facteurs de réponse sont obtenus par régression linéaire (Tableau II-6).

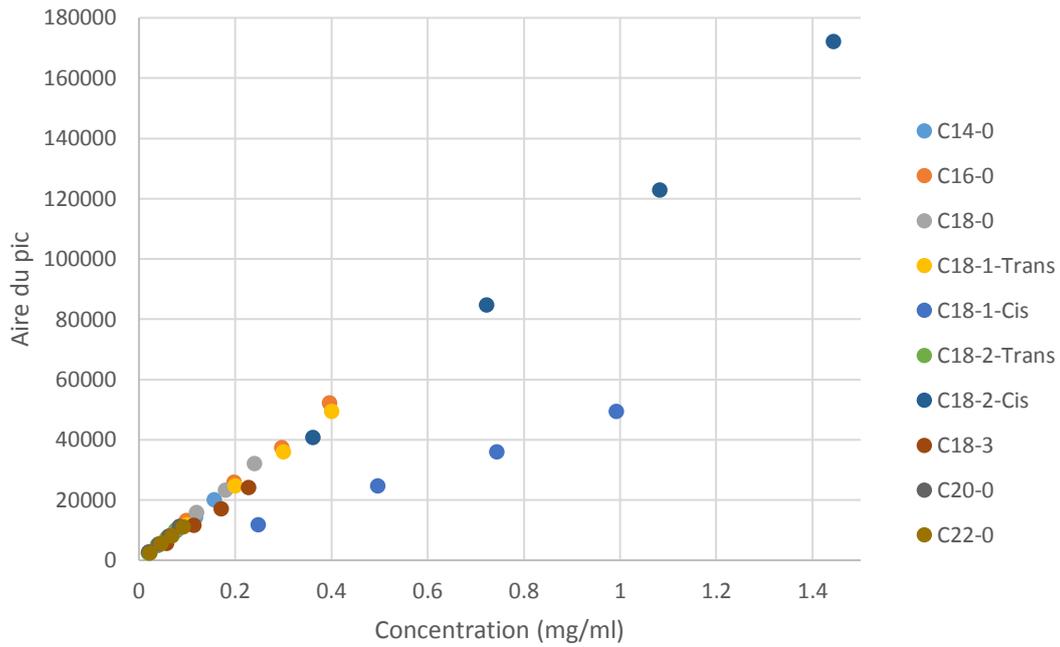


Figure II-17. Courbes d'étalonnage chromatographique pour les différents acides gras.

Table II-6. Facteur de réponse de différents acides gras en GC-FID

| Acide gras | Facteur de réponse A (Aire/(mg/mL)) |
|-------------|---|
| C14-0 | 52578 |
| C16-0 | 54777 |
| C18-0 | 56215 |
| C18-1-TRANS | 52411 |
| C18-1-CIS | 57970 |
| C18-2-TRANS | 54745 |
| C18-2-CIS | 50371 |
| C18-3 | 44538 |
| C20-0 | 55676 |
| C22-0 | 51020 |

Un étalon interne est utilisé pour déterminer la quantité d'huile injectée dans l'appareil. Un acide gras qui n'est pas présent dans l'huile de coton, le C17-0 est choisi et sa courbe d'étalonnage est tracée.

A l'aide de la courbe d'étalonnage, la concentration de chaque espèce i présente dans la solution injectée est calculée par :

$$C_i = \frac{\text{Aire du pic}_i}{\text{facteur de réponse}_i} \tag{II-33}$$

Ensuite, un volume de « référence » est calculé à partir de la concentration de C17-0 obtenue dans l'étape précédente :

$$V_{ref} = \frac{5 \text{ mg/ml} \cdot 0.5 \text{ ml}}{C_{C17-0}} \quad (\text{II-34})$$

La masse de chaque acide gras dans l'échantillon est calculée par :

$$m_i = C_i * V_{ref} \quad (\text{II-35})$$

Par cette méthode, la concentration des acides gras réactifs, dont C18-1 et C18-2, peut être déterminée. L'analyse de l'huile de coton étudiée dans ce travail donne la composition molaire suivante : 28,33% de C16-0, 0,89% de C18-0, 13,27% de C18-1, 57,51% de C18-2.

II.3.3.1.2/ Quantification de l'intermédiaire réactionnel

Il est impossible de déterminer la concentration de l'acide linoléique demi-époxydé car aucun étalon commercial n'existe. Les Figures II-18 à 20 montrent l'évolution du chromatogramme GC du milieu réactionnel au cours d'une réaction d'époxydation de l'huile de coton.

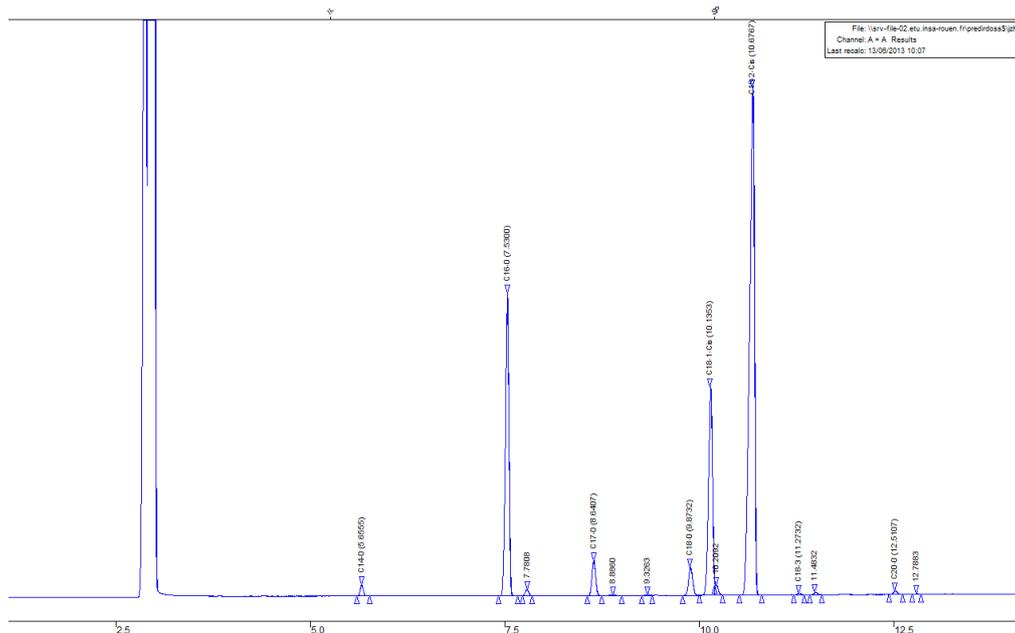


Figure II-18. Chromatogramme GC de l'huile de coton.

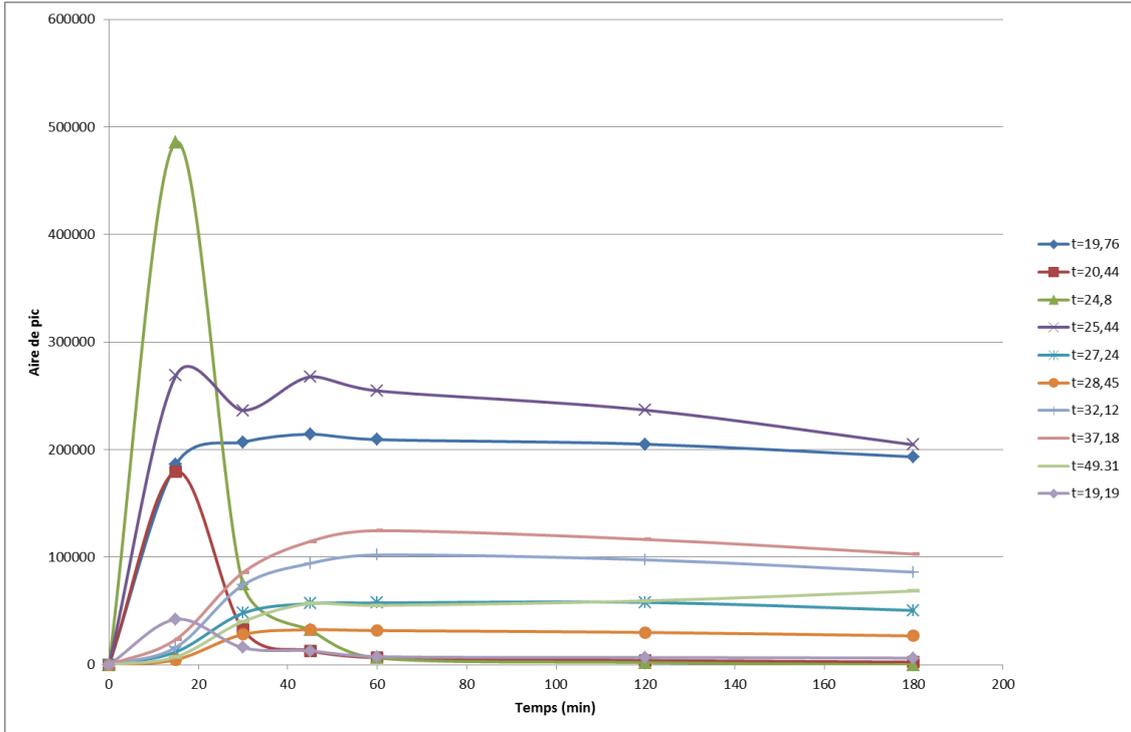


Figure II-21. L'évolution de la taille des pics au cours de la réaction d'époxydation

Par simple addition des différents pics d'un même groupe, le résultat affiché sur la figure II-22 est obtenu.

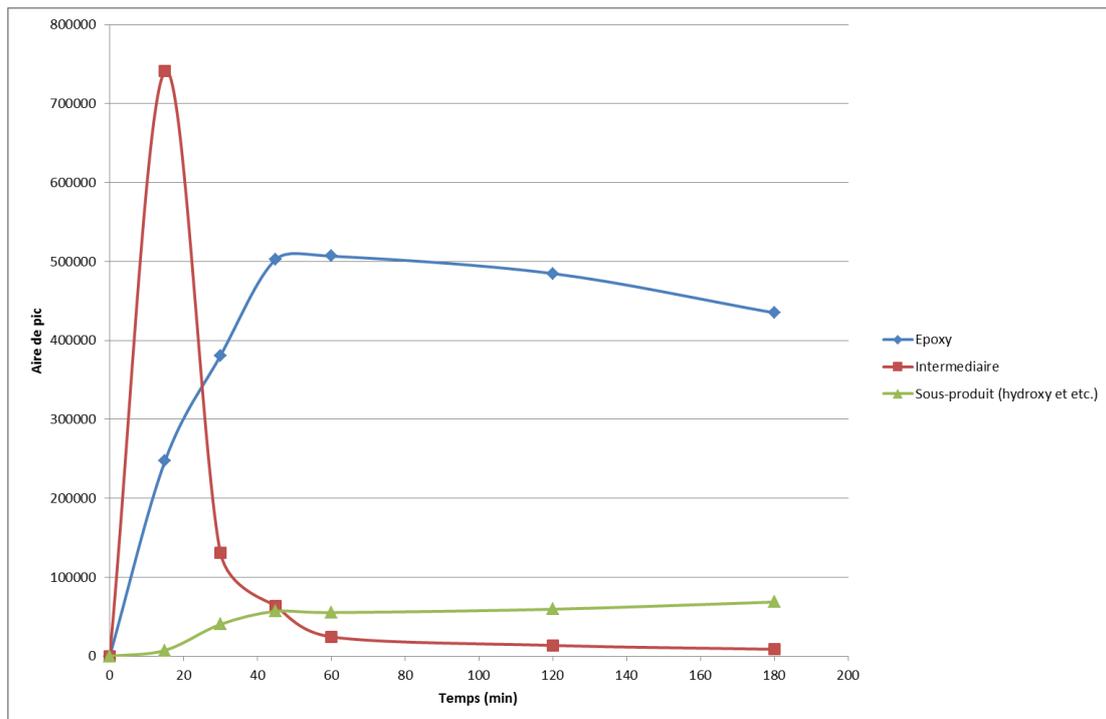


Figure II-22 Courbes obtenues par addition des pics appartenant aux mêmes groupes.

La figure II-22 confirme la présence de l'intermédiaire dans le mélange réactionnel (courbe en rouge). Les 2 autres groupes correspondent aux acides gras époxydés et aux hydroxyles produits par l'ouverture du cycle.

Pour des raisons de simplification, la relation suivante est utilisée pour calculer la concentration de l'intermédiaire.

$$[INT]_{org} = [DB]_{org} - [C18 - 1]_{org} - 2 * [C18 - 2]_{org} \quad (II-36)$$

Où $[DB]_{org}$ est la concentration de doubles liaisons, obtenue par le dosage d'indice d'iode.

II.3.3.1.3/ Les équations cinétiques

Grace à la méthode chromatographique en phase gazeuse que nous avons développée, il a été possible d'identifier et de quantifier C18-1, C18-2 et l'intermédiaire en présence. Dans le modèle cinétique, les équations sont écrites en fonction des concentrations des acides gras réactifs. En assumant un transfert de matière rapide entre les 2 phases, les équations cinétiques peuvent être écrites de la façon suivante :



$$r_{epoxydation,1} = k_{epoxydation,1} \cdot [PFA]_{org} \cdot [C18 - 1]_{org}$$

$$= k_{epoxydation,1} \cdot \frac{[PFA]_{aq}}{K_{PFA}} \cdot [C18 - 1]_{org}$$

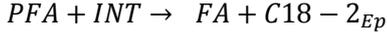
$$\Rightarrow r_{epoxydation,1} = k'_{epoxydation,1} \cdot [PFA]_{aq} \cdot [C18 - 1]_{org} \quad (II-37)$$



$$r_{epoxydation,2} = k_{epoxydation,2} \cdot [PFA]_{org} \cdot [C18 - 2]_{org}$$

$$= k_{epoxydation,2} \cdot \frac{[PFA]_{aq}}{K_{PFA}} \cdot [C18 - 2]_{org}$$

$$\Rightarrow r_{epoxydation,2} = k'_{epoxydation,2} [PFA]_{aq} \cdot [C18 - 2]_{org} \quad (II-38)$$



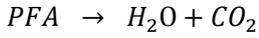
$$r_{epoxydation,3} = k_{epoxydation,3} \cdot [PFA]_{org} \cdot [INT]_{org}$$

$$= k_{epoxydation,3} \cdot \frac{[PFA]_{aq}}{K_{PFA}} \cdot [INT]_{org}$$

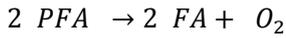
$$\Rightarrow r_{epoxydation,3} = k'_{epoxydation,3} [PFA]_{aq} \cdot [INT]_{org} \quad (II-39)$$

II.3.3.2/ Etude de la perhydrolyse

Suite à la modification des conditions opératoires par rapport à l'époxydation de l'acide oléique, surtout l'augmentation de la température, il était nécessaire de prendre en considération une nouvelle voie de décomposition de l'acide performique [78]. Les deux voies de décomposition sont les suivantes :



$$r_{dcomp,1} = k_{dcomp,1} \cdot [PFA]_{aq} \quad (II-40)$$



$$r_{dcomp,2} = k_{dcomp,2} \cdot [PFA]_{aq} \quad (II-41)$$

L'équation relative à la perhydrolyse (II-1) reste la même que précédemment, cependant, les paramètres cinétiques doivent être réévalués afin d'intégrer la nouvelle voie de décomposition. Des expériences cinétiques sont effectuées et un modèle est construit pour ce système. La perhydrolyse est une réaction exothermique et le bilan énergétique doit être considéré, d'où l'équation :

$$m_R \hat{c}_p \frac{dT_R}{dt} = -(r_{perh} \cdot \Delta H_{perh} + r_{dcomp,1} \cdot \Delta H_{dcomp,1} + r_{dcomp,2} \cdot \Delta H_{dcomp,2}) \cdot V_{aq} + U \cdot A \cdot (T_J - T_R) + [FA]_{feed} \cdot Q_{FA} \cdot \hat{c}_{p,FA} (T_{add} - T_R) - \dot{q}_{evap} \quad (II-42)$$

Le système d'équations (II-1), (II-40) – (II-42) est résolu sous ModEst, avec les concentrations de H₂O₂, FA, PFA, et la température comme observables. Les résultats sont présentés sur la figure II-23 et le tableau II-7.

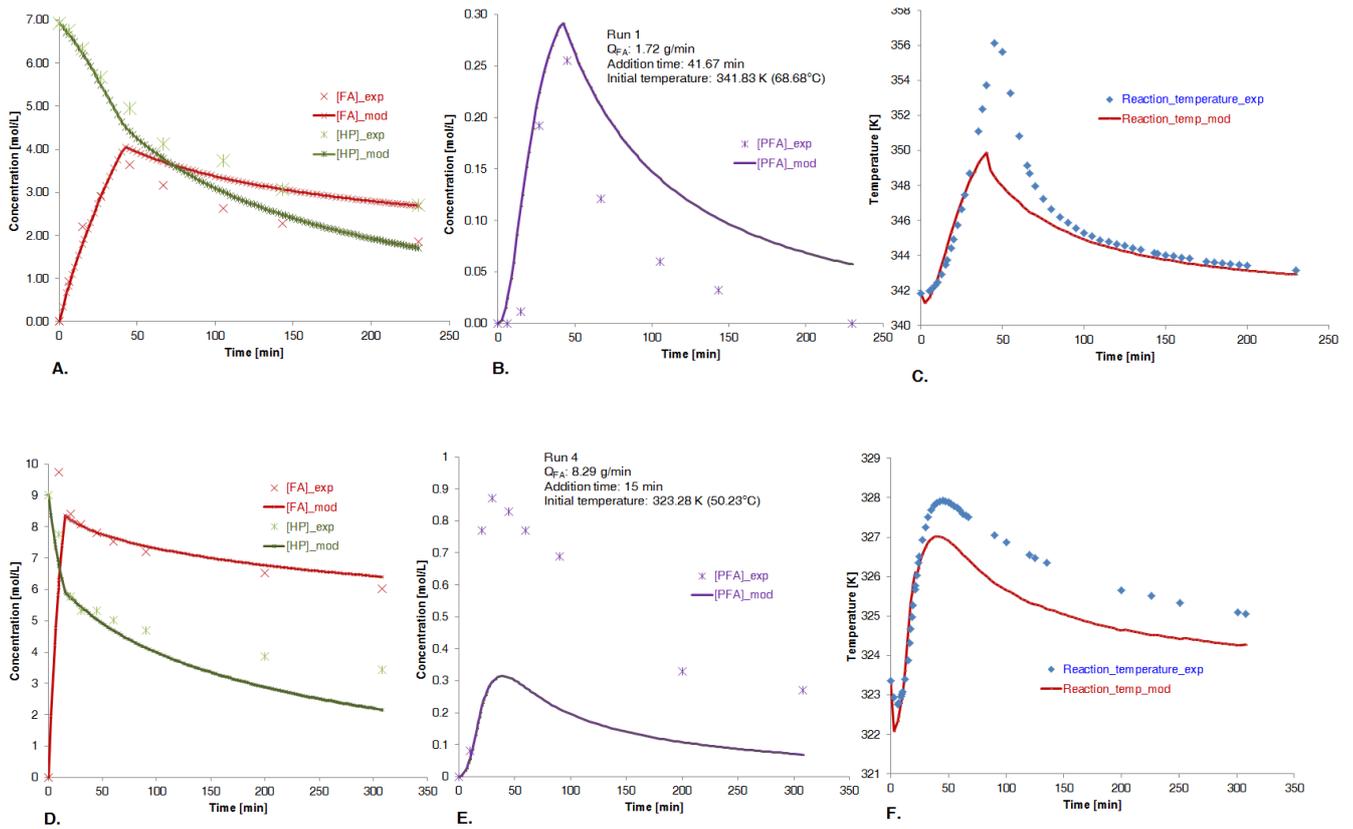


Figure II-23. Nouvelle modélisation de la perhydrolyse (avec deux voies de décomposition)

Tableau II-7. Les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la perhydrolyse

| Paramètre | Valeur estimée | Erreur standard | Erreur standard % |
|---------------------------------|----------------|-----------------|-------------------|
| k_{perh} [L/mol/s] | 0,15 | 0,0231 | 15,4 |
| Ea_{perh} [J/mol] | 150000 | 6810 | 4,5 |
| $k_{decomp,1}$ [L/mol/s] | 0,001 | 0,000165 | 16,4 |
| $Ea_{decomp,1}$ [J/mol] | 20000 | 8600 | 42,9 |
| $k_{decomp,2}$ [L/mol/s] | 0,0009 | 0,000139 | 15,5 |
| $Ea_{decomp,2}$ [J/mol] | 20200 | 12800 | 63,2 |
| $\Delta H_{R,perh}$ [J/mol] | -5580 | 2440 | 43,8 |
| $\Delta H_{R,decomp,1}$ [J/mol] | -359000 | 138000 | 38,3 |
| $\Delta H_{R,decomp,2}$ [J/mol] | -163000 | 150000 | 92,3 |

Comme le montre la figure II-23, le modèle a tendance à surestimer la concentration de FA à température élevée, et de sous-estimer la concentration de H_2O_2 à basse température. Les erreurs dans

les deux cas proviennent du fait que le modèle ne peut pas discriminer avec précision les deux voies de décomposition du PFA, qui sont toutes deux des réactions du 1^{er} ordre par rapport à PFA. Des mesures des produits gazeux de décomposition sont nécessaires pour améliorer la précision du modèle. Toutefois, les résultats obtenus seront utilisés par la suite car la réaction d'époxydation est réalisée à une température supérieure à 70 °C.

II.3.3.3/ Etude de l'ouverture du cycle

L'ouverture du cycle oxirane se déroule en 2 étapes : la protonation du cycle et l'attaque nucléophile (Figure II-24). Dans les travaux précédents, seule l'étape de protonation a été considérée. Dans le but de mieux exprimer la cinétique d'ouverture du cycle par les différents agents nucléophiles, les hypothèses suivantes sont émises :

- La protonation est rapide et l'hypothèse de quasi-équilibre est appliquée,
- L'attaque nucléophile est l'étape déterminante de la vitesse, où l'eau, l'acide formique et l'acide performique sont considérés comme des nucléophiles actifs.
- La concentration des ions hydroniums est déterminée par la dissociation de l'acide formique et peut être exprimée par :

$$[H_3O^+]_{aq} = \sqrt{K_{D,FA}^C [FA]_{aq} [H_2O]_{aq}}$$

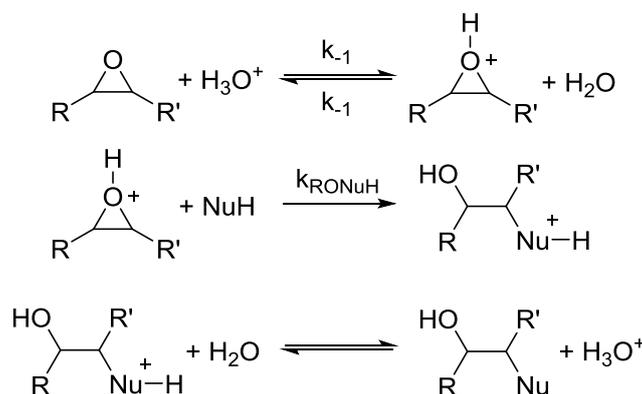


Figure II-24. Mécanisme d'ouverture du cycle

Les équations cinétiques sont alors exprimées de la manière suivante :

$$r_{RO,W} = k'_{RO,W} \cdot [EP]_{org} \cdot \sqrt{K_{D,FA}^C \cdot [FA]_{aq} \cdot [H_2O]_{aq}} \quad (II-43)$$

$$r_{RO,FA} = k'_{RO,FA} \cdot [EP]_{org} \cdot [FA]_{aq} \sqrt{\frac{K_{D,FA}^C \cdot [FA]_{aq}}{[H_2O]_{aq}}} \quad (II-44)$$

$$r_{RO,PFA} = k'_{RO,PFA} \cdot [EP]_{org} \cdot [PFA]_{aq} \sqrt{\frac{K_{D,PFA}^C \cdot [PFA]_{aq}}{[H_2O]_{aq}}} \quad (II-45)$$

Comme précédemment, les expériences d'ouverture du cycle sont réalisées dans des conditions isothermes, avec l'acide formique et l'eau dans la phase aqueuse.

Les équations (II-43) et (II-44) sont résolues sous ModEst, et les observables sont la concentration en époxyde dans la phase organique et la concentration de FA dans la phase aqueuse. Les résultats sont présentés sur la figure II-25. Les paramètres cinétiques d'ouverture du cycle par l'acide performique sont estimés par le modèle (tableau II-8).

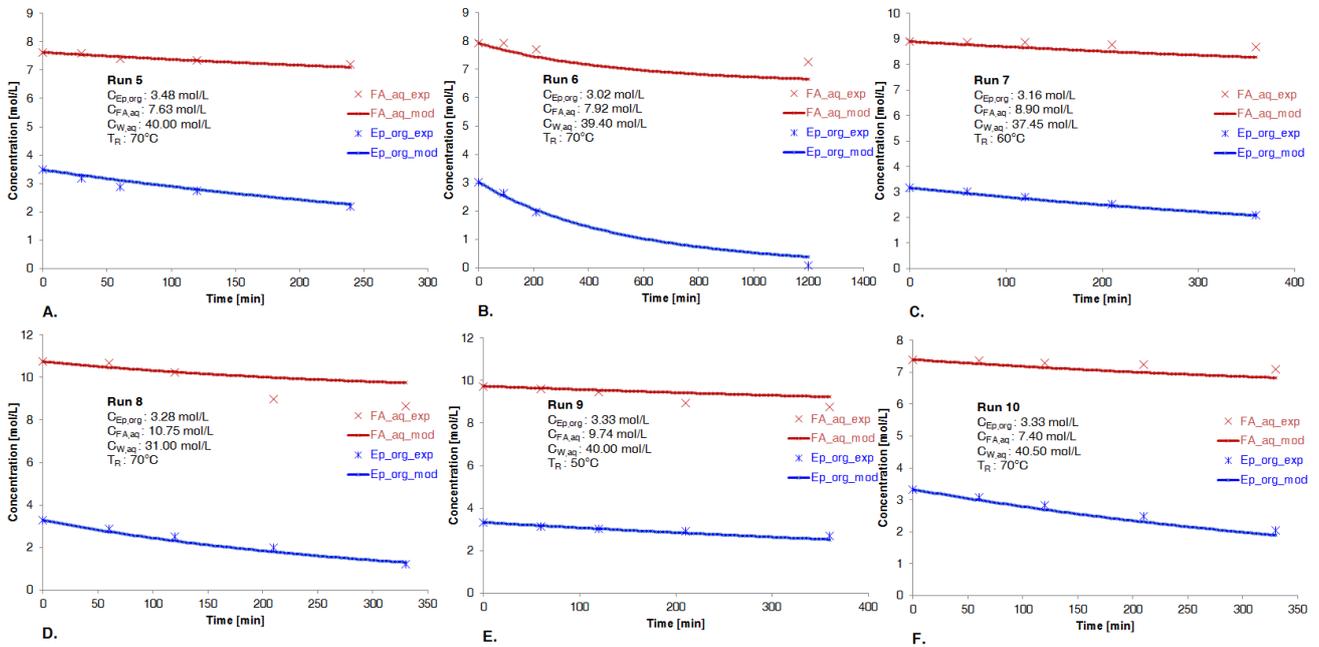


Figure II-25. Modélisation d'ouverture du cycle

Tableau II-8. Les paramètres cinétiques d'ouverture du cycle

| Paramètre | Valeur estimée | Erreur standard | Erreur standard % |
|-----------------------|----------------|-----------------|-------------------|
| $k_{RO,W}$ [L/mol/s] | 0.000237 | 0.000179 | 75,4 |
| $Ea_{RO,W}$ [J/mol] | 150000 | 224000 | 149 |
| $k_{RO,FA}$ [L/mol/s] | 0.00339 | 0,000417 | 12,3 |
| $Ea_{RO,FA}$ [J/mol] | 42100 | 16000 | 42,9 |

Comme l'indique la figure II-25, le modèle s'adapte bien à la concentration mesurée et le coefficient de détermination dépasse 99,9 %. Il faut noter que l'erreur standard sur l'énergie d'activation d'ouverture du cycle par l'eau est relativement élevée. Cela est dû au fait que la cinétique de la réaction d'ouverture du cycle par l'eau est très faible, et les concentrations de l'eau et des produits d'ouverture du cycle ne sont pas mises comme observables.

L'enthalpie d'ouverture du cycle par ces 2 voies est considérée comme étant la même et mesurée par le C80 de la même façon que précédemment. La valeur obtenue est de -90 kJ/mol

II.3.3.4/ Bilans de matière

Pour obtenir les valeurs des coefficients de partage des différentes espèces en présence (K_{FA} , K_{PFA} , K_{H_2O} et $K_{H_2O_2}$) les solubilités dans la phase aqueuse de ces espèces sont mesurées par dosage. On obtient : $K_{FA} \approx 9$, et K_{PFA} , K_{HP} , $K_W \rightarrow \infty$. Les produits organiques sont considérés comme insolubles dans la phase aqueuse, donc K_{Ep} , K_{C18-1} , K_{C18-2} , K_{int} , $K_{deg} \rightarrow 0$.

Les équations (II-10) et (II-11) sont appliquées pour chaque espèce présente dans le système d'où :

$$\frac{dC_{FA,aq}}{dt} = \left(\alpha + \frac{1-\alpha}{K_{FA}} \right)^{-1} \cdot \left[\alpha \cdot (r_{decomp,2} - r_{perh}) + (1-\alpha) \cdot (r_{epoxydation,1} + r_{epoxydation,2} + r_{epoxydation,3} + r_{RO,FA}) + \alpha \cdot \frac{C_{feed,FA} - C_{FA,aq}}{\tau_{aq}} \right] \quad (II-46)$$

$$\frac{dC_{PFA,aq}}{dt} = (r_{perh} - r_{decomp,1} - r_{decomp,2} - r_{RO,PFA}) - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot (r_{epoxydation,1} + r_{epoxydation,2} + r_{epoxydation,3} + r_{RO,PFA}) - \frac{C_{PFA,aq}}{\tau_{aq}} \quad (II-47)$$

$$\frac{dC_{HP,aq}}{dt} = -r_{perh} - \frac{C_{HP,aq}}{\tau_{aq}} \quad (II-48)$$

$$\frac{dC_{W,aq}}{dt} = r_{perh} + r_{decomp,1} - \frac{C_{W,aq}}{\tau_{aq}} \quad (II-49)$$

$$\frac{dC_{C18-1,org}}{dt} = -r_{epoxydation,1} \quad (II-50)$$

$$\frac{dC_{C18-2,org}}{dt} = -r_{epoxydation,2} \quad (II-51)$$

$$\frac{dC_{C18-2-1,org}}{dt} = r_{epoxydation,2} - r_{epoxydation,3} \quad (II-52)$$

$$\frac{dC_{Ep,org}}{dt} = r_{epoxydation,1} + r_{epoxydation,2} + r_{epoxydation,3} - r_{RO,H_2O} - r_{RO,FA} - r_{RO,PFA} \quad (II-53)$$

$$\frac{dC_{Hy,org}}{dt} = r_{RO,H_2O} + r_{RO,FA} + r_{RO,PFA} \quad (II-54)$$

II.3.3.5/ Bilan énergétique

Dans le cas de l'époxydation de l'huile de coton le modèle tient compte de plus de phénomènes thermiques que dans le cas précédent (époxydation de l'acide oléique). L'équation (II-12) devient alors :

$$\begin{aligned} q_{acc} &= q_{entrée} - q_{sortie} \\ &= q_{réaction} + q_{dosage} + q_{mélange} + q_{calibration} - (q_{échangé} + q_{perdue}) \end{aligned} \quad (II-55)$$

II.3.3.5.1/ Capacité calorifique

Pour mieux représenter l'évolution de la capacité calorifique du mélange réactionnel au cours du temps, \hat{C}_p_R est maintenant calculée à partir des C_p des différents constituants et de leurs fractions massiques dans le mélange.

$$\hat{C}_p_R = \sum_i w_i \cdot C_{p,i} \quad (II-56)$$

Où w_i est le pourcentage massique du produit i , $C_{p,i}$ sa capacité calorimétrique.

Les capacités calorifiques C_p sont considérées constantes dans le domaine d'étude, leurs valeurs sont obtenues soit à partir de la littérature, soit mesurées à l'aide du C80. La Figure II-26 montre un exemple de l'évolution de \hat{C}_p_R au cours de la réaction, où une baisse significative de sa valeur est observée au début de l'expérience à cause de l'introduction de l'acide formique avant de remonter progressivement en raison de la formation d'eau.

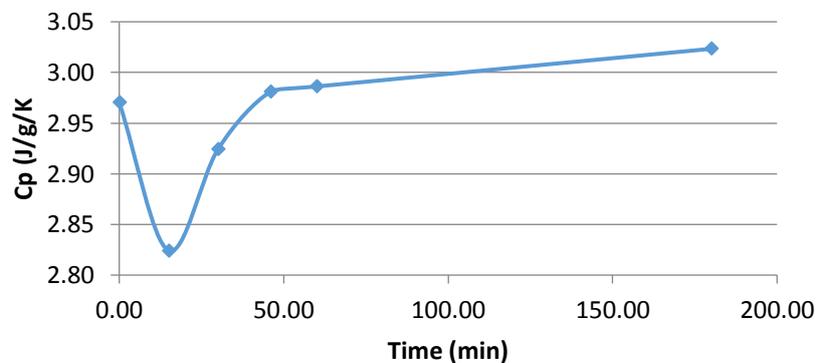


Figure II-26. Evolution de la capacité calorifique du mélange réactionnel calculée selon la relation (II-56).

II.3.3.5.2/ Chaleur de mélange

Lors de l'addition de l'acide formique, on peut s'interroger sur l'impact que la chaleur générée par le phénomène de mélange peut avoir sur le bilan énergétique du système. Pour élucider cette question, nous avons réalisé des mesures en C80 permettant d'enregistrer le flux de chaleur généré par l'addition de l'acide formique à un mélange d'eau et d'huile de coton. La Figure II-27 montre l'évolution de ce flux en fonction du temps qui peut être exprimé par la relation suivante :

$$q_{\text{mélange}} = \frac{-\Delta H_{\text{mélange}} \cdot Q_{FA}}{V_{FA}} \quad (\text{II-57})$$

Où V_{FA} est le volume molaire de l'acide formique, déterminé par la méthode de Le Bas.

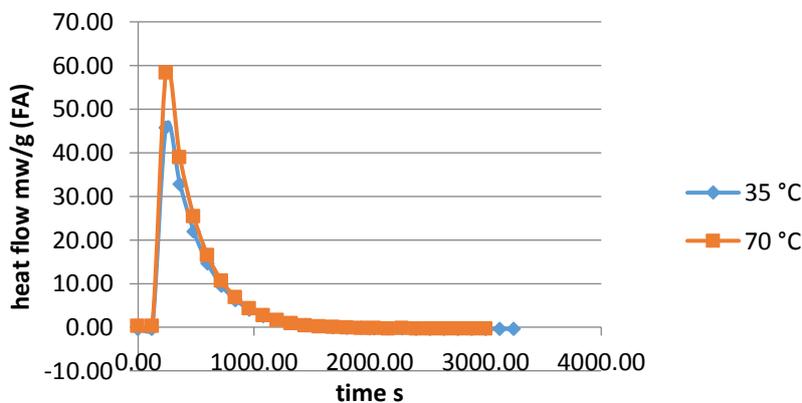


Figure II-27. Mesure de l'enthalpie de mélange par C80

Par intégration du signal de la figure II-27, on calcule l'enthalpie de mélange de l'acide formique $\Delta H_{\text{mélange}} = -0,85 \text{ kJ/mol}$ qui est indépendante de la température. Cette valeur est quasiment négligeable comparativement à celle de la chaleur de réaction, mais elle est quand même intégrée dans le modèle pour avoir une meilleure estimation.

II.3.3.5.3/ Coefficient de transfert de chaleur

La chaleur échangée sur la paroi du réacteur est déterminée par le coefficient de transfert de chaleur U , et la surface de contact A . On rappelle l'équation (II-14)

$$\dot{Q}_{\text{échange}} = U \cdot A \cdot (T_J - T_R)$$

La calibration permet de déterminer l'ensemble UA. Afin d'avoir une meilleure estimation de sa valeur au cours de la réaction, le tracé de Wilson est réalisé [79].

Cette méthode est basée sur la théorie des résistances thermiques en série, où la résistance thermique globale (R_{ov}) d'un échangeur de chaleur peut être exprimée comme suit :

$$R_{ov} = R_i + R_w + R_o \quad (\text{II-58})$$

Où R_i correspond à la convection interne, R_w à la paroi de l'échangeur, et R_o à la convection externe. L'ensemble de $R_w + R_o$ peut être considéré comme constante pendant une expérience. Le terme R_i est proportionnel à $1/v_r^n$, avec v_r^n la vitesse réduite. L'équation (II-58) peut se développer de la façon suivante :

$$R_{ov} = \frac{1}{c' \cdot A} \cdot \frac{1}{v_r^n} + C \quad (\text{II-59})$$

D'autre part, la résistance thermique globale peut être considérée comme une fonction du coefficient de transfert thermique global à la surface de contact.

$$R_{ov} = \frac{1}{U \cdot A} \quad (\text{II-60})$$

Par la combinaison de (II-59) et (II-60) on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{1}{U \cdot A} &= \frac{1}{c' \cdot A} \cdot \frac{1}{v_r^n} + C \\ \Rightarrow \frac{1}{U} &= \frac{1}{c'} \cdot v_r^{-n} + \frac{1}{\phi_R} \end{aligned} \quad (\text{II-61})$$

Dans un réacteur agité équipé d'une turbine, la vitesse réduite est proportionnelle à la vitesse d'agitation N , et l'exposant a pour le nombre de Reynolds est égal à $2/3$. L'équation (II-61) peut être simplifiée comme suit :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{c'} \cdot N^{-2/3} + \frac{1}{\phi_R} \quad (\text{II-62})$$

En traçant $1/U$ en fonction de $N^{-2/3}$, une droite doit être obtenue si la mesure est valide. Deux expériences sont réalisées pour vérifier notre mesure du coefficient de transfert de chaleur, l'une avec un mélange d'huile de coton, eau et H_2O_2 , et l'autre avec un mélange d'huile de coton époxydée, eau et H_2O_2 . Sur la figure II-28, une droite est observée pour les 2 cas, et la différence de $\frac{1}{\phi_R}$ reste petite. Il faut noter que lorsque les huiles végétales sont des fluides newtoniens, leurs époxydes sont thixotropes, ce qui est à l'origine de la déviation au niveau de la courbe de la deuxième expérience (ECSO).

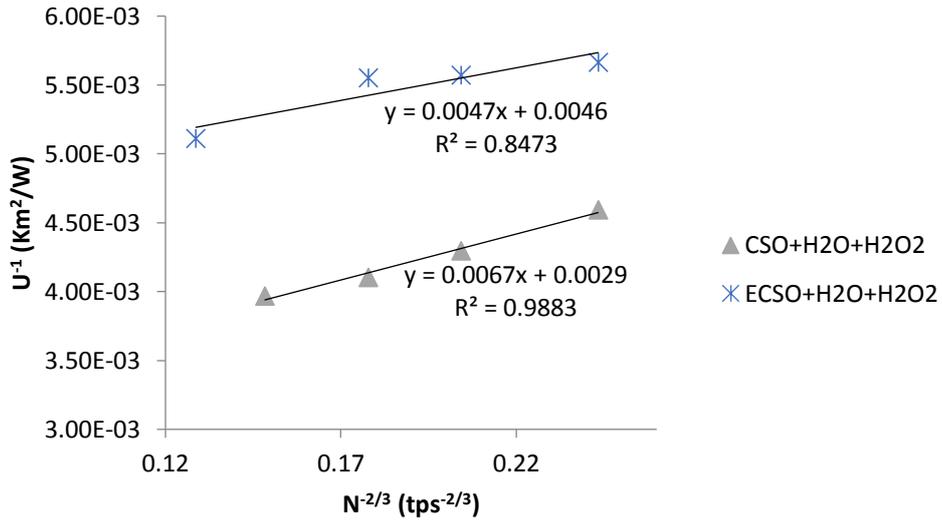


Figure II-28. Vérification du coefficient de transfert de chaleur par la méthode de Wilson

Le coefficient de transfert de chaleur U lui-même, est considéré varier linéairement avec la conversion de doubles liaisons, donc avec l'indice d'iode.

$$U(t) = U(t_0) + \vartheta \cdot (IV) \tag{II-63}$$

Où $U(t_0)$ est la valeur de U mesurée avant la réaction, IV l'indice d'iode à l'instant t , et ϑ un facteur déterminé par corrélation entre U initial et U final.

La surface de contact A varie avec le volume du mélange réactionnel qui est déterminé par une corrélation spécifique au réacteur utilisé. La Figure II-29 montre un exemple de la variation de UA au cours de la réaction.

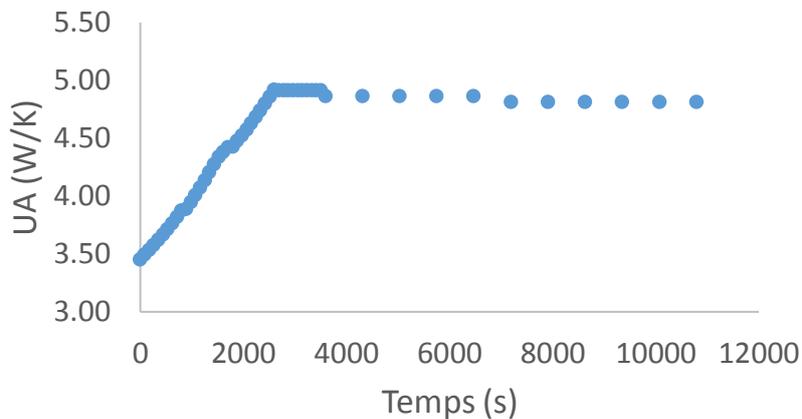


Figure II-29. L'évolution de la valeur d'UA au cours de la réaction

II.3.3.5.4/ Equation du bilan énergétique

Pour simplifier le système, les enthalpies d'époxydation des différents acides gras sont considérées comme égales, même pour l'ouverture du cycle. Finalement, le bilan énergétique peut s'écrire :

$$m_R \hat{C}_p \frac{dT_R}{dt} = -(r_{perh} \cdot \Delta H_{R,perh} + r_{dcomp,1} \cdot \Delta H_{R,dcomp,1} + r_{dcomp,2} \cdot \Delta H_{R,dcomp,2}) \cdot V_{aq} - [(r_{epoxydation,1} + r_{epoxydation,2} + r_{epoxydation,3}) \cdot \Delta H_{R,epoxydation} + (r_{RO,H2O} + r_{RO,FA}) \cdot \Delta H_{R,RO}] \cdot V_{org} + U \cdot A \cdot (T_J - T_R) + [FA]_{feed} \cdot Q_{FA} \cdot \hat{C}_{p,FA} (T_{add} - T_R) - \dot{q}_{evap} + \dot{q}_{mélange} \quad (II-64)$$

II.3.3.6/ Modélisation de la réaction

Avec les paramètres cinétiques et thermiques obtenus ci-dessus, les équations (II-45) – (II-54), (II-64) sont traitées sous ModEst. Les observables comprennent la température, les concentrations de FA, PFA, H₂O₂ dans la phase aqueuse, les concentrations de C18-1, C18-2, INT, époxyde dans la phase organique.

Les résultats de la modélisation sont affichés sur figure II-30 et le tableau II-9, avec une température de référence de 340 K.

Tableau II-9. Les paramètres cinétiques et l'enthalpie de réaction d'époxydation de l'huile de coton

| Paramètre | Valeur estimée | Erreur standard | Erreur standard % |
|------------------------------------|----------------|-----------------|-------------------|
| $k_{epoxydation,1}$ [L/mol/s] | 0,00576 | 0,000976 | 16,9 |
| $Ea_{epoxydation,1}$ [J/mol] | 61600 | 7060 | 11,5 |
| $k_{epoxydation,2}$ [L/mol/s] | 0,00437 | 0,000354 | 8,1 |
| $Ea_{epoxydation,2}$ [J/mol] | 15000 | 3720 | 24,8 |
| $k_{epoxydation,3}$ [L/mol/s] | 0,004 | 0,000672 | 16,8 |
| $Ea_{epoxydation,3}$ [J/mol] | 15000 | 5630 | 37,5 |
| $k_{RO,PFA}$ [L/mol/s] | 0,0592 | 0,063 | 106,3 |
| $Ea_{RO,PFA}$ [J/mol] | 70000 | 46900 | 67 |
| $\Delta H_{R,epoxydation}$ [J/mol] | -230000 | 3800 | 1,7 |

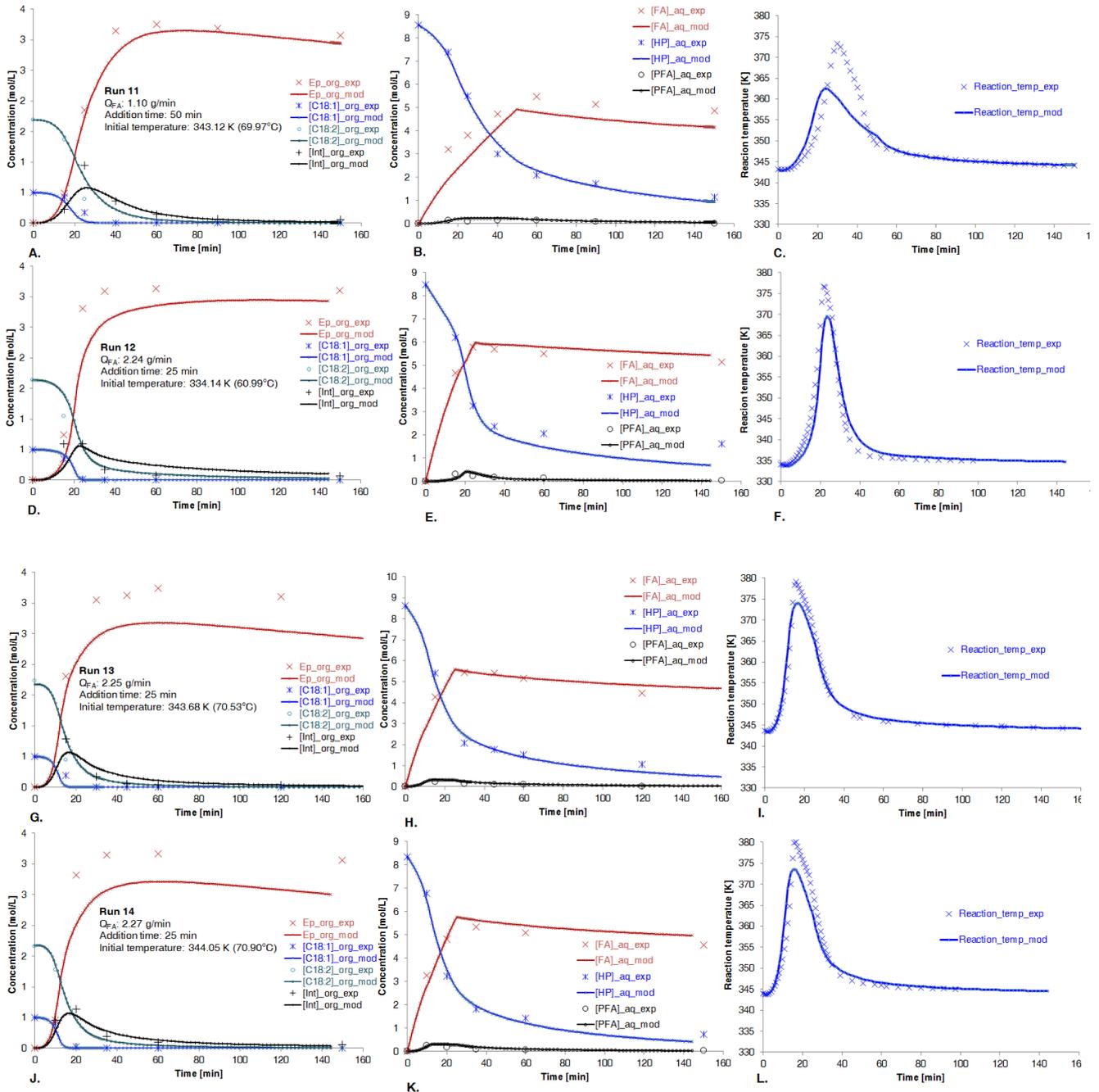


Figure II-30. Modélisation de l'époxydation de l'huile de coton

Comme le montre la figure II-30, les concentrations des différents acides gras et des espèces dans la phase aqueuse sont bien estimées alors que les concentrations des époxydes et de l'intermédiaire sont relativement sous-estimées. Ce problème est dû à la difficulté de contrôler l'ouverture du cycle par PFA sachant que la quantification de tous les produits d'ouverture du cycle est impossible. Les enthalpies d'époxydation et d'ouverture du cycle pour les différents acides gras sont considérées comme identiques,

ceci peut contribuer à l'erreur sur la courbe de température. Toutefois, le coefficient de détermination du modèle dépasse 99,9%, et l'erreur sur les paramètres est acceptable.

Il convient de noter par ailleurs que l'énergie d'activation de l'acide oléique est beaucoup plus élevée que celle de l'acide linoléique. Ceci provient du fait que C18-2 est plus réactif que C18-1. Comme mentionné au chapitre 1, le rapport des taux d'absorption d'oxygène de ces 2 acides gras est de 100 :1[12]. La cinétique d'ouverture du cycle par l'acide performique est beaucoup plus rapide que par l'eau ou l'acide formique, ce qui s'explique par le fait que le PFA est un oxydant très fort.

La matrice du Tableau II-10 montre que la corrélation est relativement élevée entre k et E_a pour les réactions d'époxydation, ce qui est dû au fait que les formes époxydées des acides gras ne sont pas analysées. Le reste des corrélations sont suffisamment faibles.

Tableau II-10. La matrice de corrélation pour l'époxydation de l'huile de coton

| | $k_{\text{epoxydation},1}$ | $E_{a,\text{epoxydation},1}$ | $k_{\text{epoxydation},2}$ | $E_{a,\text{epoxydation},2}$ | $k_{\text{epoxydation},3}$ | $E_{a,\text{epoxydation},3}$ | $k_{\text{RO,PFA}}$ | $E_{a,\text{RO,PFA}}$ | $\Delta H_{\text{R,epoxydation}}$ |
|-----------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| $k_{\text{epoxydation},1}$ | 1 | | | | | | | | |
| $E_{a,\text{epoxydation},1}$ | -0,506 | 1 | | | | | | | |
| $k_{\text{epoxydation},2}$ | 0,13 | -0,05 | 1 | | | | | | |
| $E_{a,\text{epoxydation},2}$ | 0 | 0,177 | -0,692 | 1 | | | | | |
| $k_{\text{epoxydation},3}$ | -0,522 | -0,073 | -0,172 | 0,32 | 1 | | | | |
| $E_{a,\text{epoxydation},3}$ | 0,441 | -0,096 | 0,141 | -0,541 | -0,806 | 1 | | | |
| $k_{\text{RO,PFA}}$ | 0,016 | -0,082 | 0,066 | -0,008 | 0,166 | 0,019 | 1 | | |
| $E_{a,\text{RO,PFA}}$ | 0,006 | 0,083 | 0,004 | -0,029 | -0,174 | -0,04 | -0,947 | 1 | |
| $\Delta H_{\text{R,epoxydation}}$ | -0,114 | 0,039 | -0,375 | -0,028 | -0,312 | 0,099 | -0,307 | 0,274 | 1 |

II.4/ Conclusions

L'époxydation des huiles végétales est un système complexe où de nombreuses réactions sont mises en jeu simultanément. La modélisation cinétique du système est également complexe, surtout avec le couplage des bilans de matière et d'énergie. Dans le cas de la modélisation de l'époxydation de l'huile de coton, le nombre des paramètres à estimer atteint 22. Malgré ces difficultés, nous avons pu proposer une stratégie de modélisation permettant de réduire le nombre de paramètres à estimer et ceci en étudiant certaines réactions de manière séparée. Puis en utilisant les paramètres ainsi prédéterminés dans le modèle général.

Cette méthode est appliquée à l'époxydation de l'acide oléique et à l'époxydation de l'huile de coton. Le système est segmenté en 3 parties : la perhydrolyse, l'ouverture du cycle et l'époxydation. Au cours de l'étude sur l'acide oléique, les paramètres cinétiques de la perhydrolyse sont pris depuis des travaux précédents, mais déterminés à nouveau pour le système d'huile de coton du fait du changement des conditions opératoires, surtout la température. La cinétique d'ouverture du cycle est étudiée dans des conditions isothermes pour les 2 cas. Les enthalpies de réaction sont mesurées par un calorimètre type Tian-Calvet. Le transfert de matière est considéré négligeable par rapport à la vitesse de réaction.

La différence entre ces 2 systèmes existe également au niveau du bilan énergétique. Pour le système d'acide oléique la capacité thermique est évaluée par calibration électrique, et pour l'huile de coton le calcul est fait à partir du Cp de chaque espèce. Dans le cas de l'huile de coton, l'enthalpie de mélange de l'acide formique avec l'eau est considérée, et le coefficient de transfert de chaleur est vérifié avec la méthode de Wilson.

La différence de structure entre l'acide gras et l'huile est à l'origine d'une différence importante au niveau de la stabilité du cycle oxirane. En effet, le taux d'ouverture du cycle dans le cas de l'huile de coton est largement inférieur à celui observé pour l'acide oléique.

Les expériences sont réalisées à la température initiale de 40 – 70°C, avec une température maximale de 108°C au cours de la réaction. Les résultats de modélisation sont satisfaisants, avec des coefficients de détermination supérieurs à 99,9%.

Cette étude permet d'avancer dans l'évaluation du risque lié avec cette réaction et de déterminer plusieurs paramètres qui sont d'une grande utilité pour une intégration énergétique du procédé de fabrication.

Chapitre III

Carbonatation des huiles végétales époxydées

III.1/ Introduction bibliographique

Etant un gaz très abondant et bon marché, le CO_2 est valorisable comme bloc de construction C1 pour être incorporé dans de nombreux produits industriels. Dans le contexte actuel où la limitation des émissions des gaz à effet de serre devient une priorité, la valorisation de CO_2 suscite ces dernières années de plus en plus d'intérêt [80]. Etant donné la grande stabilité de cette molécule, des co-réactifs adéquats (tels que l'hydrogène) et/ou des catalyseurs très actifs sont nécessaires pour que sa transformation devienne faisable.

La synthèse des carbonates organiques est un moyen intéressant pour valoriser le CO_2 comme réactif (Fig. III-1). Le procédé de production de carbonates organiques à courtes chaînes est bien connu, ce qui n'est le cas pour les molécules à longues chaînes telles que les huiles végétales qui sont peu étudiées. Pour mieux comprendre cette réaction, il est intéressant d'avoir une vision générale sur la synthèse des carbonates organiques des molécules à courtes chaînes, qui a eu des applications industrielles (carbonate d'éthylène et de propylène) depuis les années 50 [81].

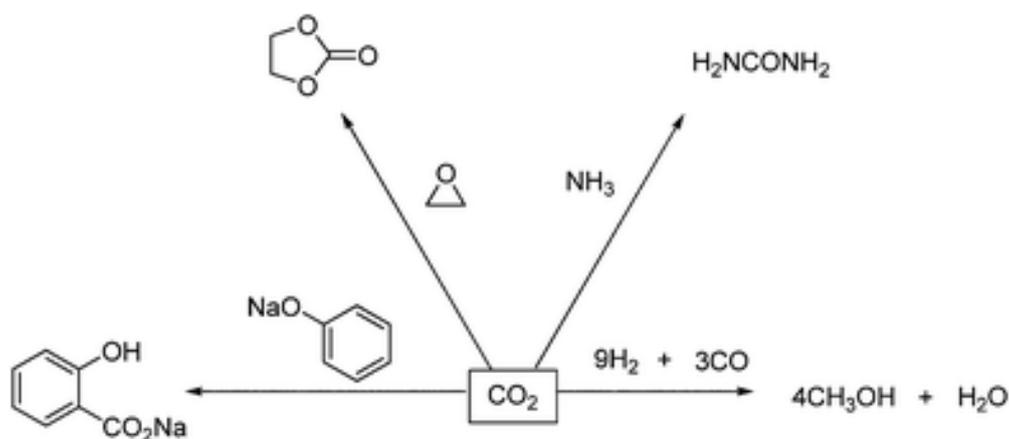


Figure III-1. L'utilisation du CO_2 comme réactif dans l'industrie [82]

Les propriétés exceptionnelles de résistance aux chocs et de transparence des polycarbonates permettent leur utilisation dans la fabrication des CDs et DVDs, des lunettes, des fenêtres d'avion et de bien d'autres équipements de qualité. Les carbonates organiques sont des matières premières importantes pour la synthèse des polyuréthanes, des dérivés d'urée, et peuvent être utilisés en remplacement de phosgène toxique dans la réaction de méthylation. En outre, les carbonates organiques peuvent aussi être utilisés en tant que solvants, additifs verts pour l'essence, épaississants pour cosmétiques et électrolytes pour les batteries au lithium. Le carbonate de diéthyle sert également comme intermédiaire dans la synthèse du phénobarbital [83].

III.1.1/ Synthèse des carbonates organiques à courtes chaînes

Les moyens techniques de la synthèse des huiles végétales époxydées sont développés à partir de ceux employés pour la synthèse des carbonates à courtes chaînes, il est donc nécessaire d'avoir une vue générale dans ce domaine. Aujourd'hui, de nombreuses méthodes de synthèse sont développées et la recherche est focalisée principalement sur l'aspect catalytique de cette réaction :

III.1.1.1/ Aspect catalytique de la synthèse des carbonates

III.1.1.1.1/ Catalyseurs à base d'oxydes de métaux

Les propriétés acides et basiques d'un bon nombre d'oxydes métalliques leur permettent d'interagir avec les espèces polarisables comme le CO_2 . L'adsorption du CO_2 sur ces oxydes métalliques est un processus bien connu [84]. Les oxydes métalliques tels que MgO , CaO , TiO_2 , ZnO et BeO sont utilisés dans la synthèse à partir de molécules à époxyde terminal.

La facilité de récupération du catalyseur solide et la séparation des produits ont suscité beaucoup de travaux sur le développement de catalyseurs à base d'oxydes métalliques malgré des conditions difficiles de pression (jusqu'à 100 atm) et une durée de réaction relativement longue (>15h).

III.1.1.1.2/ Catalyseurs à base des sels d'onium et sels de métaux

Cette famille de catalyseur comprend :

- les sels d'ammonium et de phosphonium quaternaire,
- les sels de pyridinium,
- les sels de zinc,
- les sels d'aluminium,
- les sels de cobalt,
- les sels de titane et d'étain.

Le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) est employé par Calo et al.[85] dans la synthèse de carbonate de styrène, donnant une conversion de 83% à 120°C avec un TOF (*Turnover frequency*) de 1,3 h^{-1} . D'autres catalyseurs comme le chlorure de tétrahexylammonium, Ph_4SbBr , Ph_3SbBr_2 , Ph_3PBUBr [86] etc. sont développés pour différents produits et donnent des résultats assez satisfaisants.

Zhang et al. ont rapporté l'utilisation des sels d'hexaalkylguanidinium comme cocatalyseurs avec ZnBr_2 pour la réaction de CO_2 avec l'époxyde de propylène. La réaction est quasi-complète au bout d'une heure, sous 40 atm et à 100°C [87].

Il faut cependant noter que cette famille de catalyseurs est utilisée en phase homogène, et dans ce cas, l'étape de séparation du catalyseur est à intégrer dans l'étude du procédé.

III.1.1.1.3/ Catalyseurs à base de liquides ioniques

L'utilisation des liquides ioniques est un sujet d'actualité pour leur efficacité et la facilité avec laquelle il est possible de les isoler et de purifier le produit à la fin de la réaction [88],[89].

Xie et al. ont employé un système catalytique comprenant $ZnBr_2$ et $[BMIm]Br$, donnant 98% de rendement et un TOF de 5580 h^{-1} pour l'oxyde de propylène. Ils proposent le mécanisme de la figure III-2 qui explique l'action du catalyseur à base de liquide ionique [90].

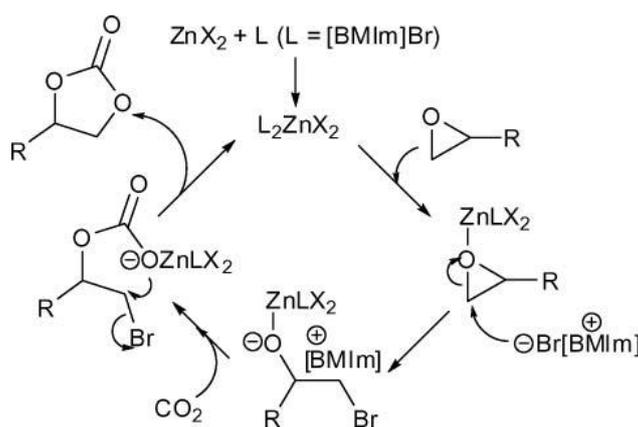


Figure III-2. Cycle catalytique de carbonatation en présence du catalyseur ZnX_2 + liquide ionique

Le liquide ionique peut être aussi utilisé sur support de silice. A 110°C et sous 15 atm, ces mêmes auteurs ont obtenu 96% de rendement et 2741 h^{-1} de TOF [91]. La séparation du catalyseur qui est à l'état solide devient très facile dans ce cas.

III.1.1.1.4/ Organocatalyse

Il a été montré par Jones et al. que le diméthylaminopyridine (DMAP) peut catalyser la synthèse du carbonate de propylène. Un rendement de 92% a été obtenu au bout de 4h à 120°C et sous une pression de 34 atm. Le DMAP peut être fixé sur un lit fixe de silice ce qui permet d'éviter une étape de séparation du catalyseur à la fin de la réaction [92].

III.1.1.1.5/ Catalyseurs à base d'halogénures métalliques

Sous pression de 50 atm et à 120°C , les sels métalliques tels que K_2CO_3 , KCl, KI, LiBr et NaOH catalysent la carbonatation de l'oxyde de propylène avec un rendement quantitatif, particulièrement lorsqu'ils sont utilisés en conjonction avec les éthers couronnes [93].

Les travaux de Gonzalez et al. ont montré une forte activité catalytique de RuCl_3 supporté sur silice à 80°C et dans des conditions supercritiques ($\text{TOF } 293 \text{ h}^{-1}$) [94].

III.1.1.1.6/ Catalyseurs à base de complexes métalliques

Les complexes de plusieurs métaux sont étudiés à savoir, les complexes d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de palladium, de rhénium, de ruthénium, et aussi des complexes de métaux au ligand de salen.

Ces complexes ont généralement une bonne activité chimique. Compte tenu de leur coût élevé, ces catalyseurs sont utilisés en particulier dans le cas où des carbonates cycliques chiraux sont demandés, ou quand il est nécessaire d'avoir une haute chimiosélectivité pour le carbonate cyclique.

III.1.1.2/ Chemins alternatifs de synthèse des carbonates cycliques

La synthèse de carbonates cycliques n'est pas limitée à l'addition de CO_2 aux époxydes. Il existe plusieurs chemins alternatifs pour les obtenir.

- L'addition de CO_2 aux oléfines :

En présence d'un oxydant, il est possible de synthétiser le carbonate cyclique directement à partir d'oléfines (Figure III-3).

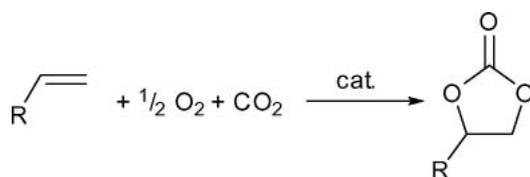


Figure III-3. Carbonatation d'oléfines par addition de CO_2 en présence d'oxygène.

Cette voie de synthèse nécessite normalement une forte pression, et le rendement final n'est pas satisfaisant. En utilisant le tert-butyl-hydroperoxyde comme oxydant et TBAB comme catalyseur, Arai et al. ont synthétisé l'oxyde de styrène avec 38% de rendement (80°C , 10 atm). Le benzaldéhyde est formé comme principal sous-produit [95].

- Cyclisation carboxylative d'alcool propargylique avec CO_2 :

En 2008 Jiang et al. ont mis au point une méthode de synthèse à partir d'alcools propargyliques. Un catalyseur à base de cuivre est employé (CuI - (diméthylamino) méthylpolystyrène; DMAM-PS). Sous CO_2 supercritique, un rendement de 99% a été obtenu avec un TOF de $1,4 \text{ h}^{-1}$ [96].

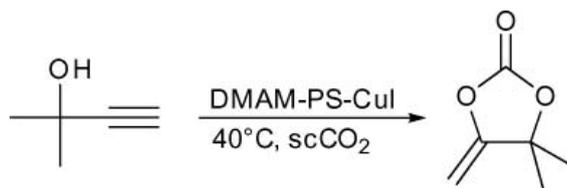


Figure III-4. Cyclisation de l'alcool propargylique

- Synthèse à partir de CO_2 et de 1,2-diols :

Il est montré par plusieurs équipes que la synthèse de carbonates cycliques à partir des diols est faisable mais son efficacité n'est pas satisfaisante. En 2007, Wei et al. ont synthétisé le carbonate de propylène à partir de 1,2-propylène glycol [97] :

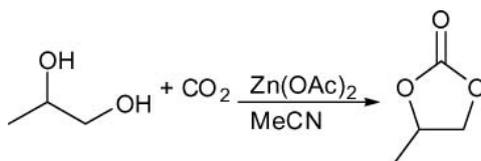


Figure III-5. Carbonatation des diols

La réaction est réalisée à 170°C et sous 100 atm, avec l'acétonitrile comme solvant et déshydratant, le TOF est à peine de $0,8 \text{ h}^{-1}$.

- Synthèse électrochimique

A partir de l'époxyde et de CO_2 , Yuan et al. utilisent une solution 0,05 M de TBAB dans le DMF comme électrolyte, dans une cellule à la température ambiante et sous une pression de 40 atm. Les meilleurs résultats ont été obtenus lors de l'utilisation d'une anode en aluminium et d'une cathode en platine (98% de rendement), ou alors avec une anode en zinc et une cathode en platine (95% de rendement).

III.1.2/ Carbonatation des huiles végétales époxydées

La carbonatation des huiles végétales (Fig. III-6) est plus complexe par rapport à la carbonatation des époxydes à courtes chaînes, principalement, en raison de la taille importante de la molécule de triglycéride. Des problèmes liés à l'efficacité du catalyseur et à la viscosité du produit final de la réaction sont par conséquent posés. Les recherches sur cette voie de synthèse n'ont commencé que depuis quelques années. Les études sont généralement axées autour de deux aspects, la catalyse et le procédé.

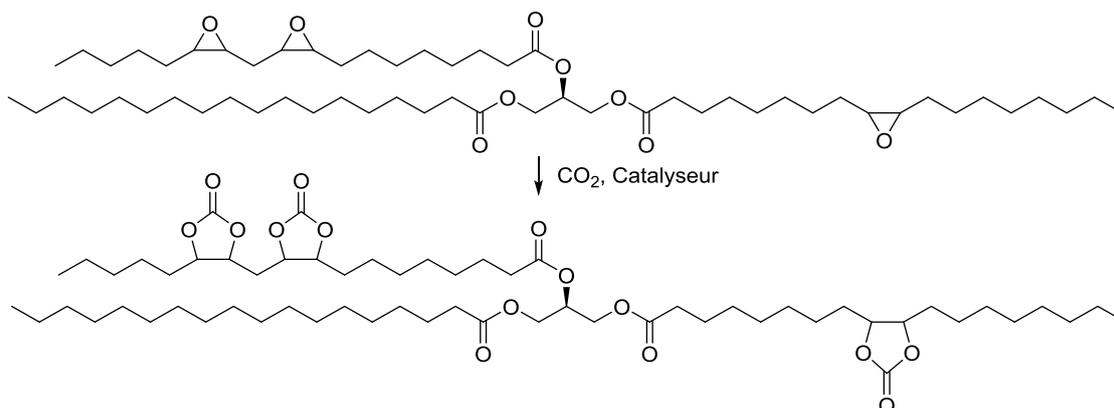


Figure III-6. Carbonatation des huiles végétales époxydées

III.1.2.1/ Aspect catalytique

La réaction de carbonatation des huiles végétales peut être catalysée par des catalyseurs homogènes ou hétérogènes. En 2003, le groupe de B. Tamami et al. était le premier à publier la méthode de synthèse, dans laquelle le TBAB 5 mol % est utilisé comme catalyseur pour préparer l'huile de soja carbonatée (CSBO) à partir de l'huile de soja époxydée (ESBO). Le mécanisme réactionnel présenté par Tamami est affiché sur la figure III-7. La durée de la réaction est assez longue mais le taux de conversion est satisfaisant (110°C, 1 atm, 70h, 94% de conversion) [6]. Ultérieurement, la méthode analytique pour quantifier la conversion de l'époxyde s'est révélée inexacte. Des expériences similaires ont été réalisées par Javni et al. [98] en 2008, et une conversion de 78 % a été obtenue en 89 h. Le TBAB est utilisé sans modification dans plusieurs autres travaux [99],[100],[101],[102],[103],[104],[105].

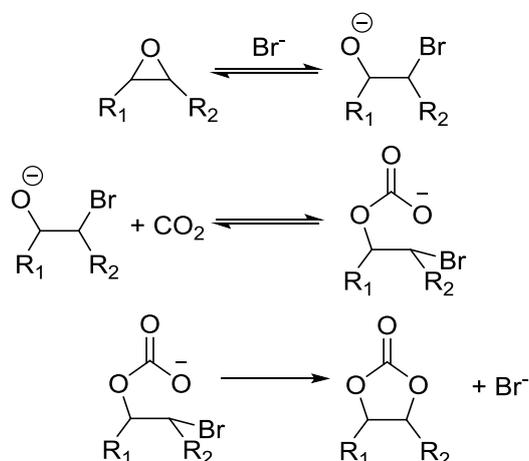


Figure III-7. Mécanisme de la réaction de carbonatation avec le TBAB comme catalyseur

Cette méthode de synthèse a bénéficié de différentes améliorations par plusieurs équipes, principalement par l'introduction de co-catalyseurs. En 2007, Z. Li et al.[106] ont utilisé une combinaison de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + TBAB (1:3), 3% mol dans la synthèse de CSBO. Cette réaction est réalisée sous une pression de CO_2 de 10 bars et à 120 °C. Une conversion de 71,3% est obtenue en utilisant le TBAB seul, et 89,2% avec addition de co-catalyseur.

En 2008, Jalilian et al. ont publié deux articles en utilisant TBAB + CaCl_2 comme catalyseur (5% TBAB + CaCl_2 , 140°C). Une conversion totale est observée au bout de 48 h de réaction sous une pression de 40 atm, et au bout de 56 h sous 1 atm [107],[108]. La Figure III-8 montre l'effet de l'addition du co-catalyseur (CaCl_2).

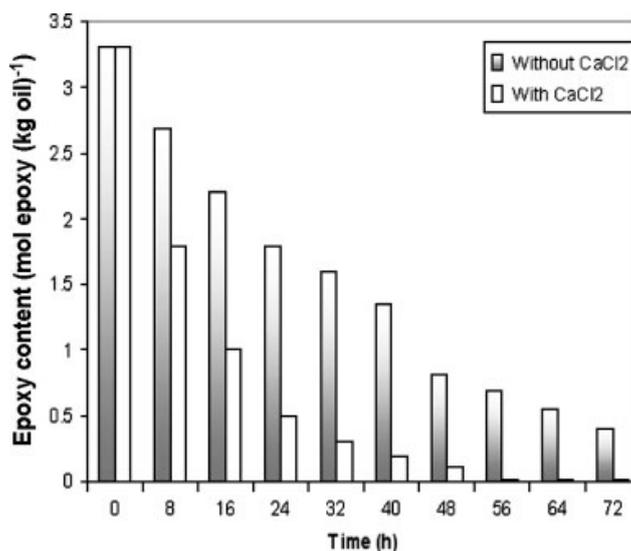


Figure III-8. Amélioration de la conversion d'ESBO époxydée par l'addition du CaCl_2 comme co-catalyseur [107]

Outre le TBAB, un catalyseur à base de KI et 18-crown-6 est employé par Parzuchowski et al. [109] pour l'ESBO en 2006. Pour des raisons inconnues, ils ont signalé que l'efficacité du TBAB était très faible, où une conversion de moins de 10% est obtenue après 5 jours. En utilisant ce nouveau catalyseur, une conversion quasi-totale est obtenue dans le même temps à 130°C et sous 60 bars. La conversion est de 20,5% à 12h, 68,7% à 48h et 98,3% à 120h. D'autres catalyseurs comme LiBr et NaI sont testés et comparés avec TBAB par A. Meissner et al. en 2007 pour différents époxydes, mais ils se révèlent moins efficaces [110].

Récemment en 2015, Alves et al. [111] ont effectué un screening sur une grande famille d'organocatalyseurs (Figure III-9) pour la carbonatation de l'huile de lin époxydée. Ils ont montré que les sels de guanidinium sont les plus efficaces en termes d'activité, et de donneur de liaison hydrogène

(*Hydrogen bond donor*, HBD) ce qui augmente de manière significative les performances de TBAB. Sous une pression de 50 bars et à 120°C, une conversion quasi-quantitative est atteinte en 10h.

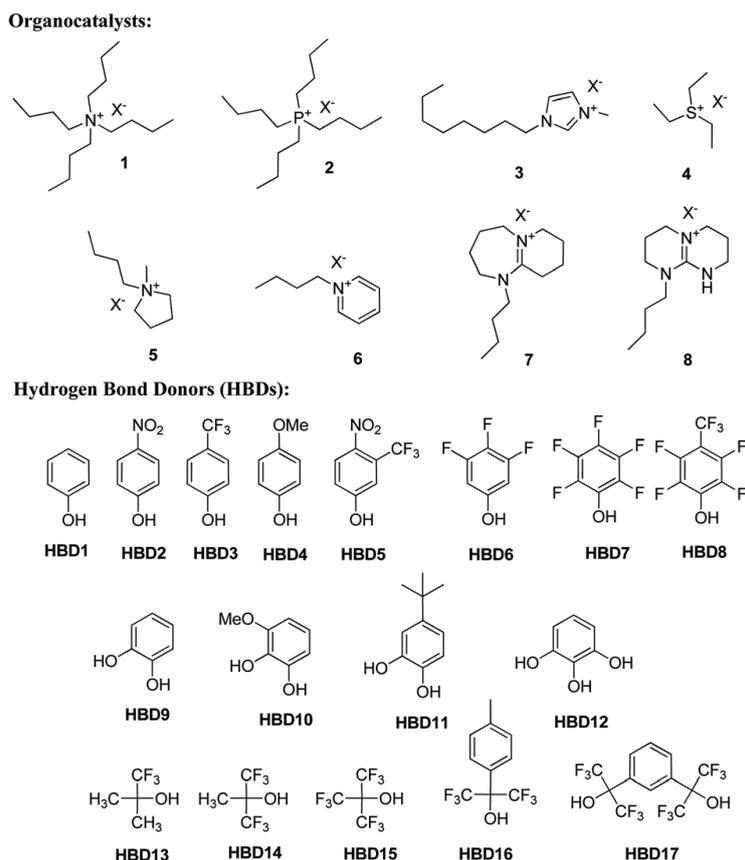


Figure III-9. Les organocatalyseurs qui permettent de catalyser la carbonatation des huiles végétales [111]

Bien que les catalyseurs en phase homogènes restent prédominants, on s'intéresse toujours aux catalyseurs en phase hétérogène pour l'avantage qu'ils présentent au niveau de la séparation et la réutilisation.

En 2010, J. Wang et al. ont développé un catalyseur à base de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2 + \text{Pt}$, qui possède une bonne activité et une bonne stabilité (5% ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2 + 0.3\% \text{ Pt}$), 150°C, 1 atm, 30 h, 93% de conversion) [112]. Ce catalyseur est réutilisable après régénération, mais la conversion d'oxirane est moins rapide.

Bähr et al. ont testé l'iodure de 4-pyrrolidinopyridinium supporté sur silice ($\text{SiO}_2\text{-(I)}$) et ont comparé son efficacité avec celle de TBAB. Sous 10 bars de pression, le temps nécessaire pour avoir plus de 95% de conversion est d'environ 50 h pour $\text{SiO}_2\text{-(I)}$ et 15 h pour TBAB. L'activité de ce catalyseur n'est pas optimale, probablement pour une surface active insuffisante [113].

III.1.2.2/ Aspect procédé

La réaction de carbonatation des huiles époxydées se fait actuellement dans un domaine de température de 100 à 150 °C, et sous une pression de 1 à 100 bars. L'influence de la température et de la pression a été étudiée par R. A. Holser en 2007. Il montre qu'à pression ambiante, l'augmentation de la température peut abaisser le taux de conversion époxyde en diminuant la solubilité de CO₂ dans le milieu réactionnel. Ce phénomène a peu d'influence quand la réaction est réalisée sous forte pression [101].

En 2005, Doll et al. ont utilisé le CO₂ supercritique dans la synthèse de CSBO pour bénéficier de l'amélioration de la solubilité et de la fluidité. En comparant les résultats avec ceux obtenus par Javni et al.[98], le temps de réaction est diminué considérablement (ESBO, 5% TBAB, 100°C, 10,3 MPa, conversion : 82% en 10h, 94% en 20h). L'oléate de méthyle (70% pureté) est aussi utilisé comme produit de départ dans des conditions similaires, une conversion satisfaisante est obtenue pour une durée de réaction relativement courte (5% TBAB, 100°C, 1500 psi, 15h, 93% de conversion) [99],[100].

Cette méthode est ensuite utilisée par Mann et al. en 2008 avec l'huile de vernonia comme produit de départ (5% TBAB, 100 °C, P<13,8 MPa, 46h, 95,3% de conversion). Cette huile est choisie pour sa faible viscosité (0,99 Pa s) après la carbonatation par comparaison avec l'huile de soja (7,01 Pa s) [102]. De la même manière I. Javni et al. (2012) ont utilisé le CO₂ supercritique lors de la synthèse d'un polymère (5% TBAB, 140°C, 5,65 MPa, 22 h, 98% de conversion) [114].

Par ailleurs, Paula C. Mazo et al. ont utilisé les micro-ondes comme un moyen de chauffage alternatif. En utilisant 5% de TBAB sous pression atmosphérique, une conversion de 80% est obtenue en 70 h en utilisant le chauffage conventionnel alors que cette conversion est de 95 % en 40 h avec le chauffage par micro-ondes [104]. La vitesse de réaction est donc largement accélérée. Ils ont également observé que l'ajout de trace d'eau dans le milieu réactionnel conduit à une légère augmentation de la conversion qui est de 3 % pour le chauffage par micro-ondes, et de 10% pour le chauffage conventionnel.

III.1.3/ Conclusions

Les principaux résultats sur la carbonatation des huiles végétales sont présentés dans le tableau III-1. Les catalyseurs employés dans la carbonatation des huiles végétales sont développés à partir de ceux utilisés pour les époxydes terminaux. En raison de leurs propriétés chimiques complexes (chaîne longue, encombrement stérique), les huiles se sont révélées plus difficiles à carbonater d'où la nécessité de développer des catalyseurs plus efficaces.

Tableau III-1. Les résultats majeurs sur la carbonatation dans la littérature.

| Référence | Huile | Système du réacteur | Catalyseur |
|---------------------------|------------|-------------------------------------|--|
| Tamami et al. [6] | ESBO | Circulation du CO ₂ | TBAB, homogène |
| Doll et Erhan [100] | ESBO | Autoclave/scCO ₂ | TBAB, homogène |
| Parzuchowski et al. [109] | ESBO | Réacteur pressurisé | KI/18-crown-6, homogène |
| Li et al. [106] | ESBO + DMF | Autoclave | TBAB/SnCl ₄ , homogène |
| Javni et al. [98] | ESBO | Réacteur pressurisé | TBAB, homogène |
| Wang et al. [112] | ESBO + DMF | Autoclave | H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂ , hétérogène |
| Bähr et Mülhaupt [113] | ELO | Réacteur pressurisé | TBAB, homogène |
| Bähr et Mülhaupt [113] | ELO | Réacteur pressurisé | (SiO ₂ -(I)), hétérogène |
| Mazo et Rios [104] | ESBO | Chauffage micro-onde | TBAB, homogène |
| | | Avec circulation du CO ₂ | |
| Zhang et al. [105] | ECISO | Autoclave | TBAB, homogène |
| Alves et al. [111] | ELO | Réacteur pressurisé avec ATR IR | TBAB/(CF ₃) ₃ COH, homogène |

| Référence | Température [°C] | Pression du CO ₂ [Bar] | Temps de réaction [h] | Conversion [%] |
|---------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------|
| Tamami et al. [6] | 110 | 1.01 | 70 | 94 |
| Doll and Erhan [100] | 100 | 103 | 20 | 94 |
| Parzuchowski et al. [109] | 130 | 6 | 48 | 98.3 |
| Li et al. [106] | 120 | 10 | 20 | 89.2 |
| Javni et al. [98] | 140 | 56.5 | 20 | ~100 |
| Wang et al. [112] | 150 | 10 | 40 | 94.3 |
| Bähr and Mülhaupt [113] | 140 | 30 | 20 | ~100 |
| Bähr and Mülhaupt [113] | 140 | 30 | 45 | ~100 |
| Mazo and Rios [104] | 120 | 1.01 | 40 | 95 |
| Zhang et al. [105] | 140 | 30 | 24 | ~100 |
| Alves et al. [111] | 120 | 50 | 10 | ~100 |

Le TBAB est le catalyseur le plus connu dans ce domaine. Son élimination après la réaction se fait relativement facilement, soit par simple chauffage et décomposition en produits volatils, soit par lavage à l'eau sous ultrasons où le catalyseur peut être récupéré.

Actuellement, il n'y a pas encore d'étude sur le transfert de matière gaz-liquide pour ce type de système, malgré l'importance de ce paramètre dans le processus de mise à l'échelle. La viscosité des huiles carbonatées est très élevée dans la plupart des études, et l'huile végétale époxydée est un fluide non-newtonien.

III.2/ Partie expérimentale

III.2.1/ Dispositif expérimental

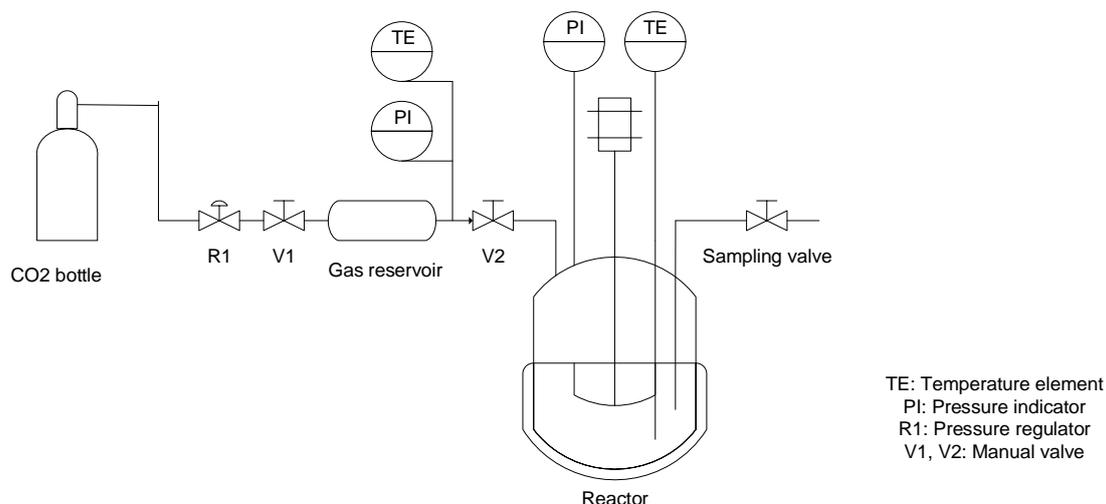


Figure III-10. Banc de réacteur pour la carbonation

La réaction de carbonation ainsi que les mesures de solubilité sont effectuées dans un réacteur Parr de 300 mL en acier inox, qui permet de monter en pression jusqu'à 200 bars. Le réacteur est équipé d'un système de contrôle de température et une sonde de pression. Un agitateur à entrainement de gaz est utilisé pour améliorer le transfert gaz-liquide dans le réacteur. Un système d'alimentation en gaz comprenant une bouteille de CO₂ et un réservoir de 500 mL muni de capteurs de pression et de température est relié au réacteur. La température ambiante est mesurée par un thermomètre.



Figure III-11. L'agitateur à entrainement de gaz

III.2.2/ Etude cinétique de la carbonatation

L'huile végétale époxydée et le catalyseur (TBAB) sont chargés dans le réacteur avant de le fermer puis de le chauffer à la température désirée sous agitation. L'agitation est ensuite stoppée et l'atmosphère à l'intérieur du réacteur est purgée avec du CO₂. La pression de sortie est ajustée à l'aide d'un régulateur de pression R1 relié à la bouteille de CO₂, puis la vanne V2 est ouverte et l'agitation est lancée à la vitesse désirée. Des échantillons sont prélevés par la vanne d'échantillonnage au cours de la réaction, et l'avancement de la réaction est caractérisé par le taux de conversion de l'époxyde.

III.2.3/ Mesure de la solubilité de CO₂

L'huile végétale époxydée (avec ou sans catalyseur) est chargée dans le réacteur et chauffée à la température désirée sous agitation, puis l'agitation est stoppée et le ciel du réacteur est purgé avec du CO₂. La pression dans le réservoir est réglée à l'aide du régulateur R1, puis la vanne V1 est fermée et la vanne V2 est ouverte. Après stabilisation de la pression, l'agitation commence. La chute de pression dans le réservoir de gaz est mesurée afin d'obtenir la quantité de CO₂ dissoute dans l'huile.

III.2.4/ Méthodes analytiques

La concentration en époxyde est déterminée par la méthode de Jay. La structure des produits est caractérisée en utilisant l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (Perkin-Elmer), la RMN ¹H et ¹³C (Bruker Avance 300 MHz). L'étude de la stabilité thermique des produits a été réalisée en utilisant un Calorimètre différentiel à balayage (DSC, TA Instruments Q1000) et un analyseur thermogravimétrique (TGA, TA Instruments Q600). La mesure de viscosité est effectuée à l'aide du viscosimètre Fungilab.S.A et Brookfield CAP2000+.

III.2.4.1/ Suivi et caractérisation des produits par IRFT

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de suivre la disparition du groupement oxirane et la formation du carbonate au cours de la réaction. La figure III-12 montre clairement la formation de groupes carbonyle dans la bande 1800 cm⁻¹ et la consommation de l'époxyde dans la plage de 820 à 840 cm⁻¹.

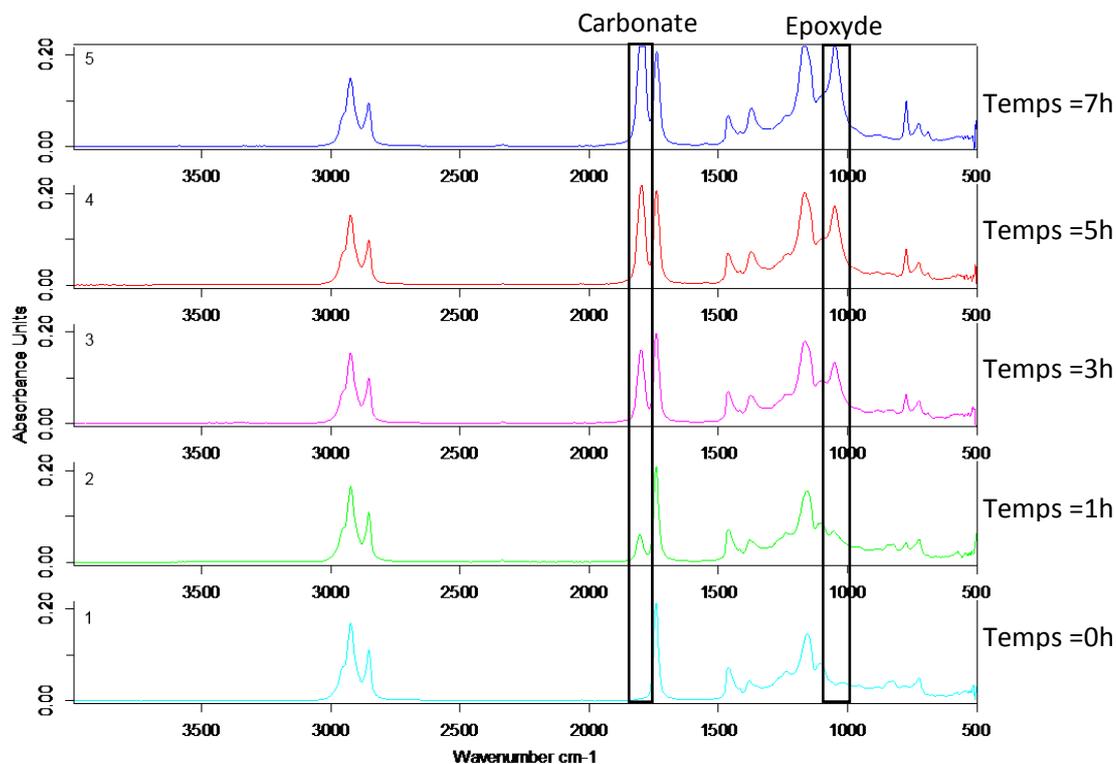


Figure III-12. Suivi par IRFT de la réaction de carbonatation de l'huile de coton dans les conditions :
 $T=130^{\circ}\text{C}$, $P=50$ bars, 3,5 mol% TBAB, 500 tpm

III.2.4.2/ Suivi et caractérisation des produits par RMN

Il est possible de déterminer la conversion et la sélectivité en utilisant la RMN ^1H . La Figure III-13 montre les spectres RMN enregistrés pour les mêmes échantillons que précédemment. Les groupes époxy vers 2,8 à 3,1 ppm diminuent au cours de la réaction et des carbonates à 4.3-4.9 ppm sont formés. En prenant le groupe à 4,09-4,15 ppm comme référence (deux protons de glycérol), l'intégration est normalisée et la sélectivité de la réaction est calculée par :

$$S (\%) = \frac{C - 2}{A - B} \times 100 = \frac{8.11 - 2}{6.55 - 0.21} \times 100 = 96$$

Où A représente l'intégration du pic de 2,8 à 3,1 ppm de l'échantillon 1 (quantité initiale époxyde), B l'intégration du pic de 2,8 à 3,1 ppm de l'échantillon 5 (quantité finale époxyde), et C de l'intégration des pics de 4,2 à 4,9 ppm de l'échantillon 5 (signal du carbonate avec 2 protons de glycérol). La valeur finale obtenue pour ces conditions est de 96%.

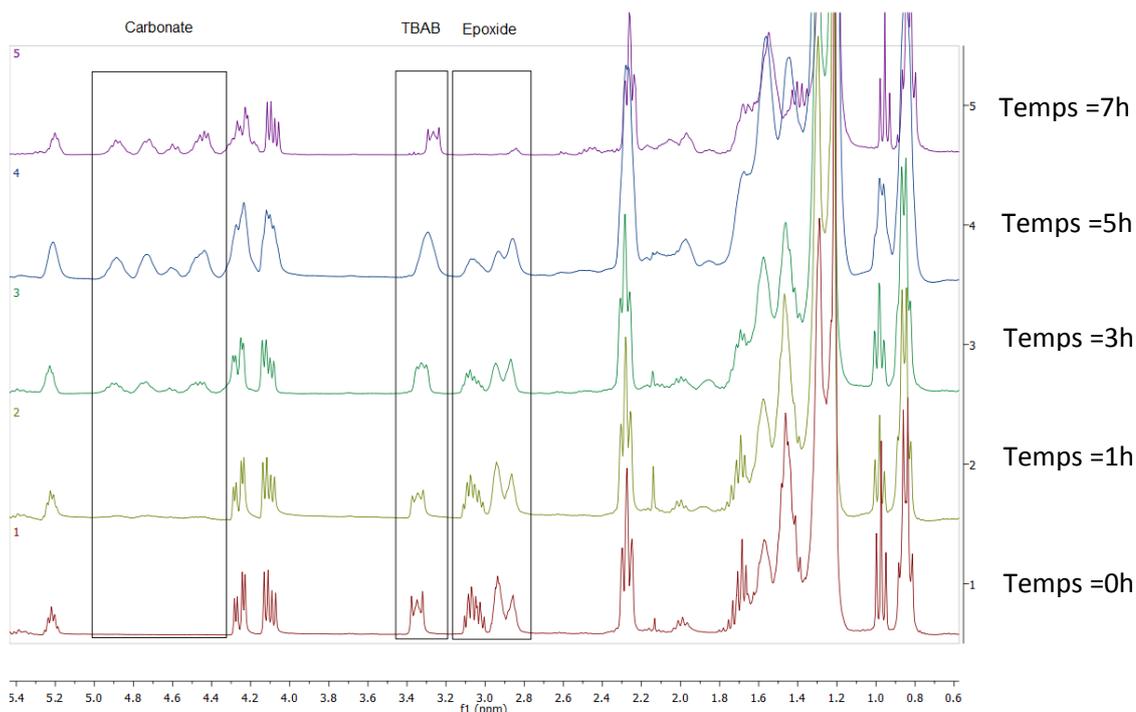


Figure III-13. Suivi de la réaction par RMN ¹H. T=130°C, P=50 bars, 3,5 mol% TBAB, 500 rpm

Sur la figure III-14, le spectre ¹³C est tracé pour les échantillons 1 et 5. Les signaux des groupes oxirane sont situés à 54,4, 56,8, 57,1, 57,3 ppm, et les signaux de carbonates sont situés à 77,8, 79,5, 82,1 et 153,9 ppm.

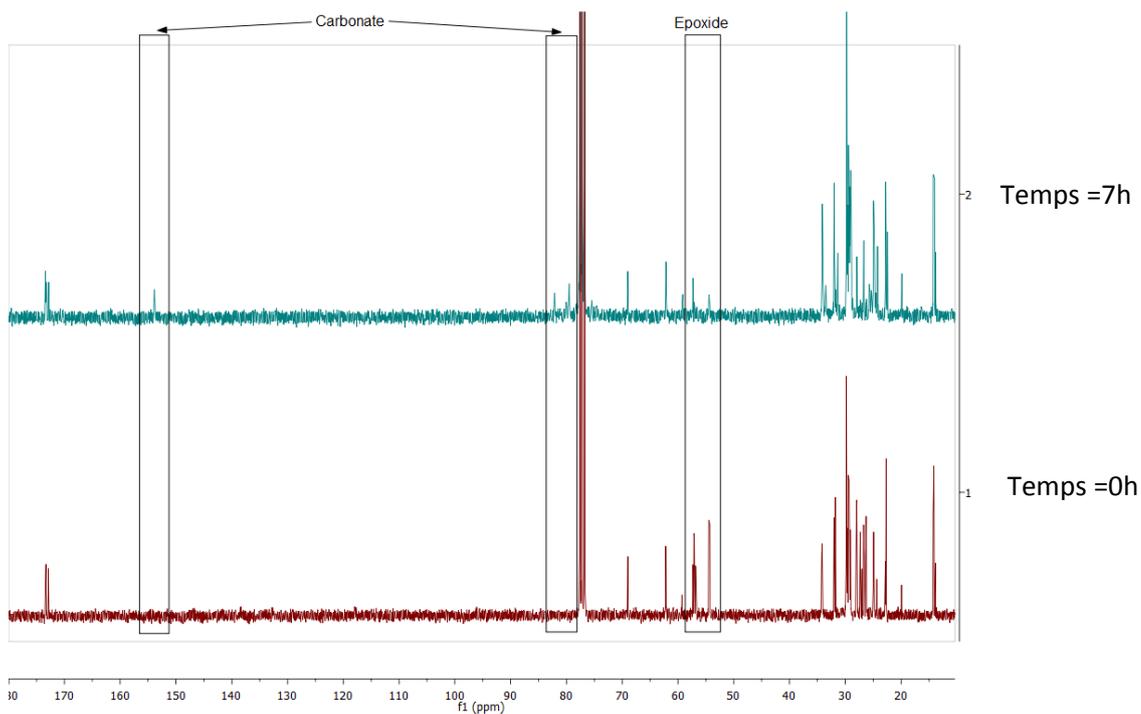


Figure III-14. Le spectre du RMN ¹³C de l'époxyde et du carbonate

III.3/ Etude de la réaction de carbonatation

L'objectif principal de cette partie consiste à étudier l'influence des différents facteurs affectant la réaction de carbonatation, à savoir la température, la pression, la solubilité du CO₂, le transfert de matière et également la quantité de catalyseur TBAB utilisé. Le CO₂ est un gaz non-idéal sous pression, une méthode a été développée pour la mesure de solubilité et de $k_L a$ en utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson (Eq. III-1).

III.3.1/ Etude de la stabilité thermique du catalyseur et des conditions limites de travail

Le TBAB peut se décomposer en produits volatils à température élevée. C'est une des façons pour éliminer le catalyseur à la fin de la réaction, mais cette décomposition peut constituer également un facteur limitant de la réaction. Par exemple un des produits libérés, le HBr, peut réagir avec l'époxyde et abaisser la sélectivité en carbonates. Il est mentionné dans l'article de Javni [98] que la conversion finale pour une réaction réalisée à 140°C est inférieure à celle pour une réaction réalisée à 110°C, probablement à cause de l'évaporation et la décomposition du catalyseur. Depuis la littérature, la carbonatation est réalisée dans un domaine de température assez large (100-150°C), il est par conséquent nécessaire de déterminer par l'expérience la température qui convient le mieux pour la réaction.

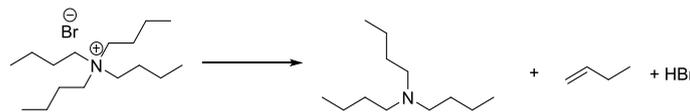


Figure III-15. La décomposition du TBAB [100]

Dans cet objectif, une étude par DSC et ATG est réalisée. La Figure III-16 montre le thermogramme de DSC en mode dynamique, de 50°C à 250°C avec une vitesse de montée en température de 1°C/min.

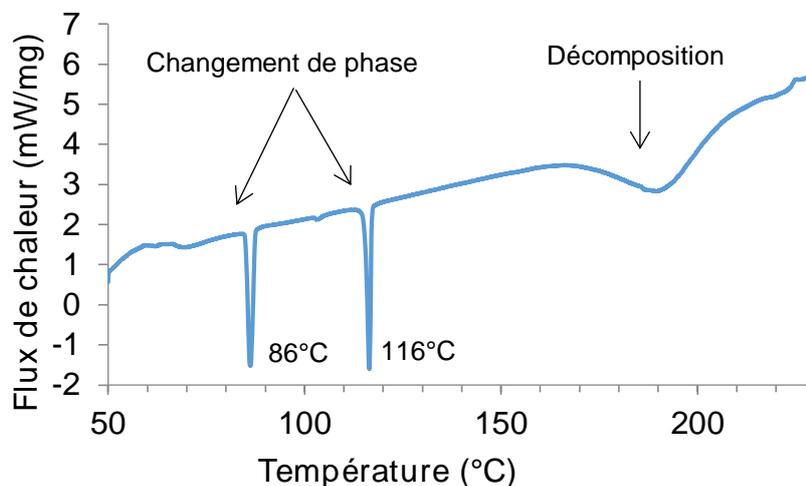


Figure III-16. Analyse DSC du TBAB en mode dynamique

Les 2 pics à 86°C et à 116°C correspondent aux changements de phase [115] alors que le 3^{ème} pic situé à 190°C est attribué à sa décomposition. Dans le but de déterminer la température du début de décomposition avec plus de précision, l'analyse par ATG est réalisée.

Tout d'abord le TBAB est analysé par ATG en mode dynamique, de 50°C à 250°C avec une rampe de température de 2°C/min. Une chute de la masse est observée à partir de 130°C (Figure III-17).

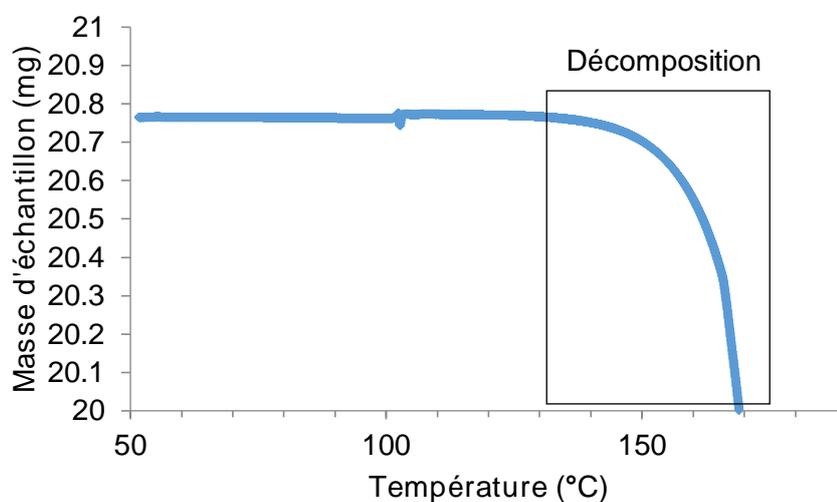


Figure III-17. Analyse TGA du TBAB en mode dynamique

La réaction de carbonatation est réalisée sur une échelle de temps très longue, il est donc nécessaire de vérifier sa stabilité thermique sur la même durée. C'est pourquoi, le TBAB est ensuite analysé par ATG en mode isotherme, à 120, 130, 140 et 150°C pendant 10 heures (Figure III-18).

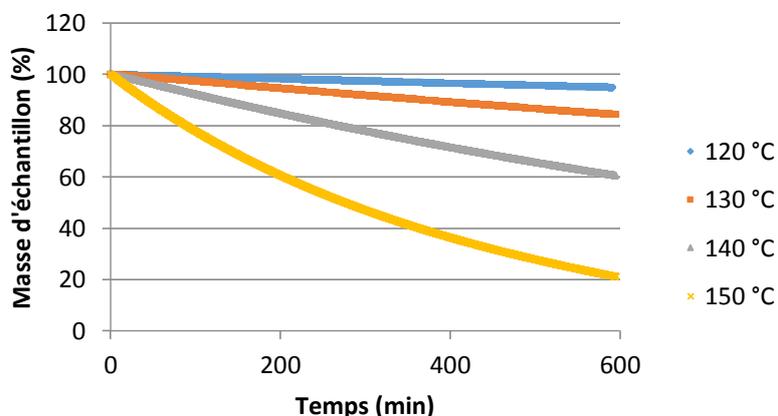


Figure III-18. Analyse TGA du TBAB en mode isotherme

Une perte de masse est observée pour toutes les températures mais elle devient très importante lorsque l'isotherme est à 140 et 150°C. On peut donc conclure qu'afin d'éviter la perte de catalyseur et

certaines réactions secondaires, il est préférable d'effectuer la réaction de carbonatation en présence de TBAB en-dessous de 130°C. Il faut toutefois noter que ces expériences sont réalisées dans des conditions très différentes de celles du réacteur de carbonatation avec la présence d'huile sous pression de CO₂, ce qui peut conduire à un résultat légèrement différent.

III.3.2/ Etudes cinétiques

III.3.2.1/ Influence de la vitesse d'agitation

Des réactions sont effectuées à différentes vitesses d'agitation pour examiner l'influence de ce paramètre sur la cinétique. L'évolution de la conversion en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation (figure III-19) permet de distinguer deux types de comportement : celui des vitesses supérieures à 500 tours par minute et celui des vitesses inférieures à 500 tours par minute. La conversion de l'époxyde dans le cas des vitesses 500-900 tpm indique une cinétique similaire alors que cette conversion présente une légère diminution pour l'expérience à 300 tpm. Ce phénomène peut être lié à une limitation au niveau du transfert de masse gaz-liquide à faible vitesse d'agitation. Se basant sur ce résultat, toutes les expériences sont réalisées par la suite à 500 tpm de manière à avoir une conversion optimale.

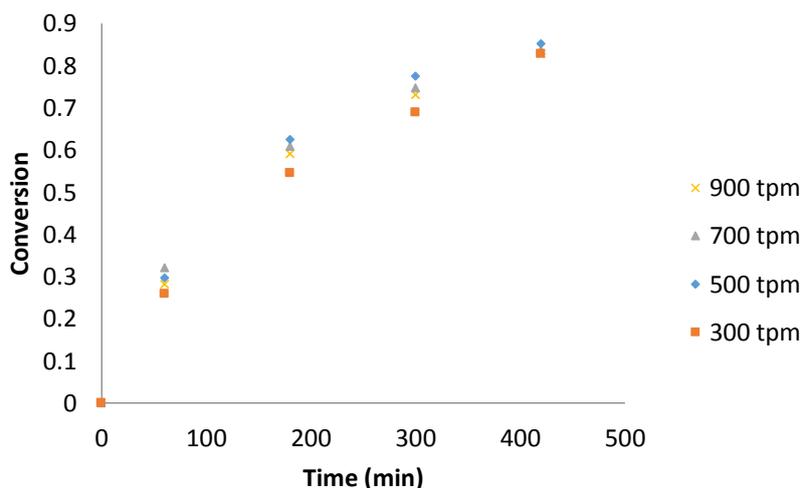


Figure III-19. Influence de la vitesse d'agitation. Conditions de la réaction de carbonatation : T=130°C, P_{CO2}=50bar, 3,5 mol% TBAB

III.3.2.2/ Influence de la quantité de catalyseur

Pour déterminer la quantité optimale de catalyseur à utiliser, la carbonatation est effectuée en faisant varier la concentration de TBAB entre 1,4 et 10 mol % par rapport à la quantité du groupement oxirane. Comme le montre la figure III-20, le taux de conversion ne semble pas augmenter de manière significative au-delà d'une concentration de 3,5 % en TBAB. Nous avons par conséquent choisi de travailler par la suite avec une quantité de TBAB de 3,5 % pour l'ensemble de l'étude.

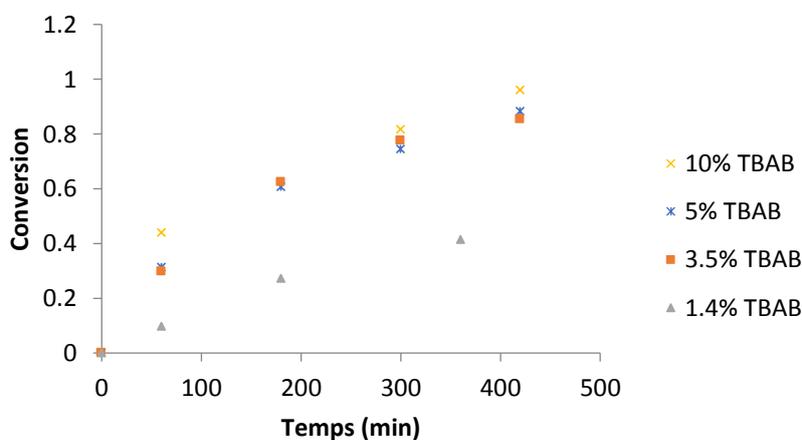


Figure III-20. Influence de la quantité de catalyseur, $T=130^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2}=50\text{bar}$, 500 tpm.

III.3.2.3/ Influence de la température

L'effet de la température a été examiné entre 110 et 130°C. La figure III-21 montre la forte augmentation de la conversion quand la température passe de 110 à 130°C. Cet effet attendu de la température sur la vitesse de réaction s'explique certes par la loi d'Arrhenius, mais également par une certaine influence sur la cinétique de transfert de masse gaz-liquide.

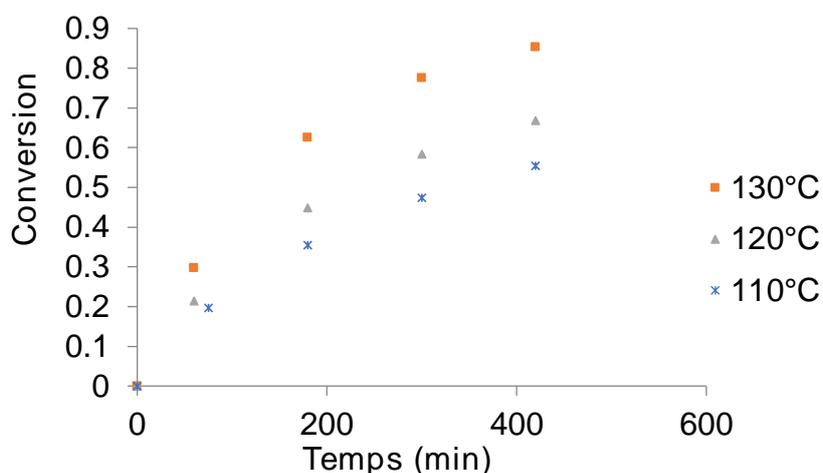


Figure III-21. Influence de la température. $P_{\text{CO}_2}=50\text{ bar}$, 3,5 mol% TBAB, 500 tpm.

III.3.2.4/ Influence de la pression

Bien que l'augmentation de la pression puisse améliorer la solubilité et la vitesse de transfert du CO_2 dans la phase liquide, son effet sur la conversion n'est pas évident. Sur figure III-22, la conversion augmente de 6% lorsque la pression passe de 30 bars à 50 bars. Ce phénomène est également observé dans le travail de Bahr [113] et Javni [98], où il est également signalé que lorsque la température augmente, la pression joue un rôle moins important. Dans l'article de Alves et al. [111], l'étude de l'effet de la pression a été réalisée à 80°C et l'augmentation de la pression de 20 bars à 50 bars permet de gagner environ 20% en conversion.

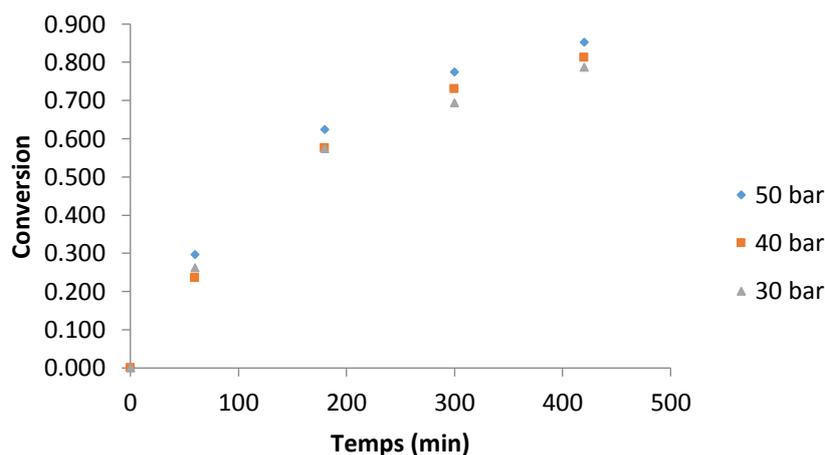


Figure III-22. Influence de la pression. $T=130^\circ\text{C}$, 3,5 mol% TBAB, 500 rpm.

III.3.3/ Mesure de la solubilité du CO_2 et du coefficient de transfert de matière

La solubilité de CO_2 dans la phase liquide est un facteur important pouvant affecter la cinétique du fait que la vitesse de réaction évolue souvent proportionnellement à la concentration de chaque espèce réactive. En suivant la démarche de Laugier [116], Frikha [117] et Hichri [118], nous avons déterminé la solubilité et le coefficient de transfert de matière en même temps par la mesure de la baisse de pression dans le réacteur. En revanche, sous pression, le CO_2 se comporte comme un gaz réel, c'est pourquoi l'équation d'état de Peng-Robinson est employée pour cette étude. Dans ce paragraphe, l'évolution de la solubilité de CO_2 est déterminée en fonction de la conversion en époxyde. L'effet de la présence du catalyseur TBAB est également évalué.

III.3.3.1/ Utilisation de l'équation d'état de Peng-Robinson

La loi des gaz parfaits permet de décrire le comportement des gaz réels à basse pression. A pression élevée, l'équation permettant la description du comportement de ces gaz est la suivante :

$$\frac{PV}{nRT} = Z$$

Où Z est le facteur de compressibilité, caractérisé par les propriétés physiques du gaz concerné.

L'équation d'état cubique de Peng-Robinson permet de prédire les états des gaz avec précision, elle est définie de la façon suivant :

$$P = \frac{RT}{\frac{V}{n_{CO_2}} - b} - \frac{a(\omega, T_r)}{\frac{V}{n_{CO_2}} \left(\frac{V}{n_{CO_2}} + b \right) + b \left(\frac{V}{n_{CO_2}} - b \right)} \quad (\text{III-1})$$

Avec :

$$a(\omega, T_r) = a_c \alpha(\omega, T_r)$$

$$a_c = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c}$$

$$\alpha(\omega, T_r) = \left(1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}) \right)^2$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

$$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c}$$

Où ω est le facteur acentrique du gaz, dans le cas du CO_2 , $\omega = 0,228$. T_r est la température réduite qui est égale à T/T_c . T_c et P_c sont respectivement la température et la pression critiques du gaz, avec $T_{c,CO_2}=304,2$ K et $P_{c,CO_2}=73,82$ bar.

L'équation (III-1) peut être mise sous forme polynomiale :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{III-2})$$

Avec :

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2T^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

L'équation cubique (III-2) est résolue par la méthode de Newton-Raphson pour obtenir Z. Connaissant la pression et la température du CO₂, sa quantité de matière peut être déterminée. Les valeurs du Z sont présentées dans le Tableau III-2. On peut trouver que sous 40 bars de pression, la valeur de Z est d'environ 0,9 dans le réacteur et 0,7 dans le réservoir de gaz. Ces valeurs sont nettement inférieures à 1 ce qui justifie le fait que le CO₂ n'est pas considéré ici comme un gaz parfait.

III.3.3.2/ Mesure de la solubilité de CO₂

Pendant la mesure de la solubilité, la pression dans le réacteur et dans le réservoir du gaz est la même alors que la température est différente. Pour simplifier, les deux compartiments (réacteur et réservoir) sont considérés comme deux systèmes isolés et la quantité de CO₂ au début et à l'équilibre est calculée en utilisant les équations suivantes :

$$n_{g,i} = n_{r,i} + n_{res,i} = \frac{P_i(V_r - V_L)}{Z_r RT_r} + \frac{P_i V_{res}}{Z_{res} RT_{res}} \quad (III-3)$$

$$n_{g,eq} = n_{r,eq} + n_{res,eq} = \frac{P_{eq}(V_r - V_L)}{Z_r RT_r} + \frac{P_{eq} V_{res}}{Z_{res} RT_{res}} \quad (III-4)$$

Avec V_r le volume total du réacteur, V_L le volume du mélange réactionnel, V_{res} le volume du réservoir du gaz (0,5L). T_r , T_{res} , Z_r , Z_{res} sont respectivement la température et le facteur de compressibilité dans le réacteur et le réservoir.

La concentration de CO₂ et sa constante d'Henry à T_r et P_{eq} sont calculées par :

$$C_{CO_2} = \frac{n_i - n_{eq}}{V_{huile}} \quad (III-5)$$

$$k_{H,CO_2} = \frac{P_{eq}}{C_{CO_2}} \quad (III-6)$$

La Figure III-23 illustre un exemple de l'absorption de CO₂ par le réactif en fonction du temps, sans et en présence de TBAB et à différents taux de conversion époxyde, avec P_t la pression à l'instant t et P_i la pression initiale.

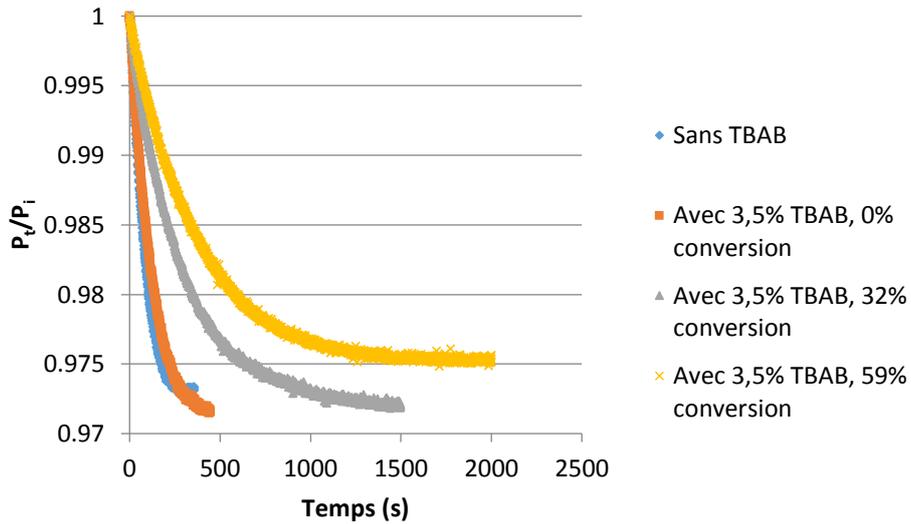


Figure III-23. La chute de pression de CO₂ normalisée à 100 °C et à 40 bars, avec ou sans TBAB et à différentes conversions époxyde.

La Figure III-24 montre la chute de pression dans le système après le début d'agitation sans présence de TBAB, ainsi que la quantité de CO₂ calculée. Les pressions P_i et P_{eq} sont utilisées pour le calcul de la solubilité.

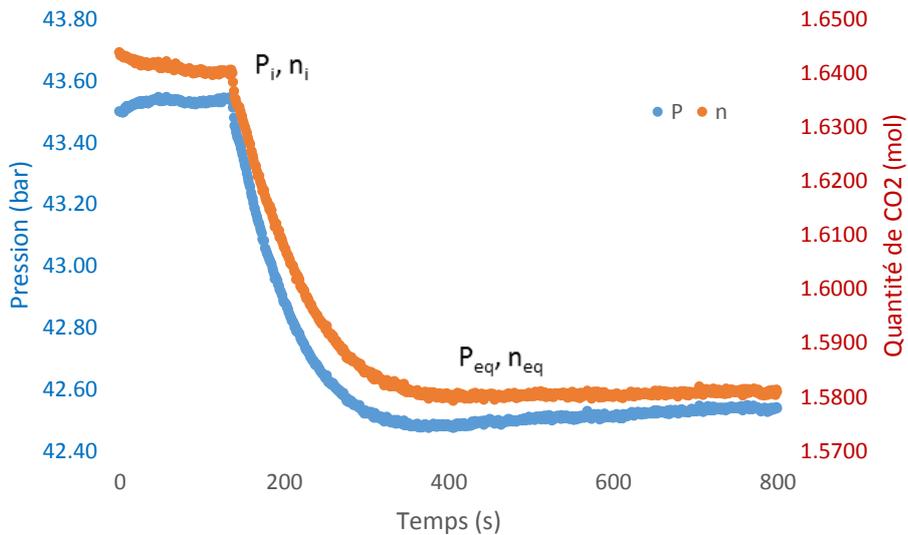


Figure III-24. Chute de pression et de n_{CO_2} dans le système à 120°C, sans ajout de TBAB. L'agitation commence vers 140s.

Après l'addition du TBAB dans le système, la mesure devient plus complexe en raison de la consommation de CO₂ dans la réaction. Une méthode d'interpolation est utilisée, en faisant l'hypothèse que la vitesse de réaction est constante pendant le période de stabilisation.

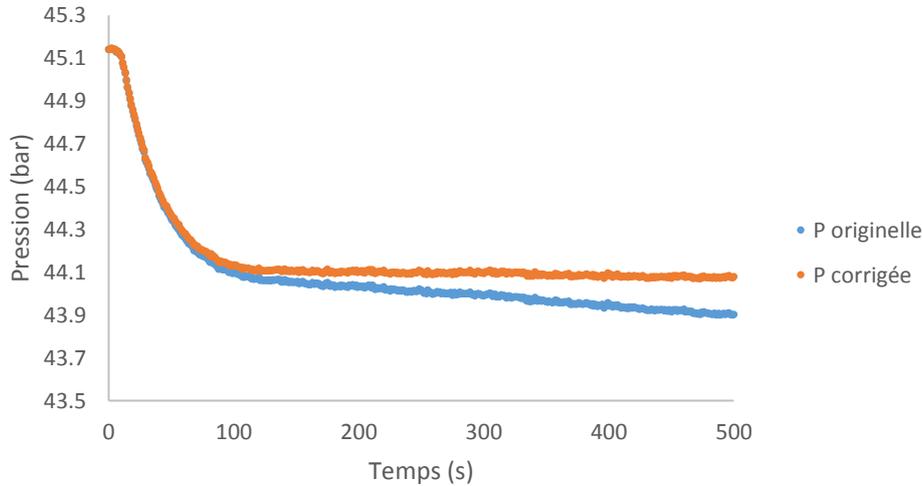


Figure III-25. Correction de la pression par interpolation en présence d'une réaction chimique

Les mesures sont effectuées dans le domaine de température de 100 à 130°C, sous 10 à 40 bars de pression, et à différents taux de conversion époxyde. Les résultats des mesures sont récapitulés dans le tableau III-2. On peut constater que la solubilité de CO₂ dans l'huile époxydée, l'huile époxydée avec TBAB, et l'huile carbonatée est la même lorsque les conditions sont les mêmes. Elle diminue avec l'augmentation de la température, et également avec la diminution de la pression.

III.3.3.3/ Calcul du coefficient de transfert de matière

Le coefficient de transfert de matière global ($k_L a$) est défini par l'équation suivante :

$$-\frac{dn_g}{dt} = V_L k_L a (C_L^* - C_L) \quad (7)$$

Avec C_L^* la concentration d'une espèce dans la phase liquide à l'équilibre, et C_L sa concentration à l'instant t. En assumant que le volume de la phase liquide reste constant, cette équation devient :

$$\begin{aligned} -\frac{dn_g}{dt} &= V_L k_L a \left(\frac{n_{CO_2,L,eq}}{V_L} - \frac{n_{CO_2,L}}{V_L} \right) \\ &= k_L a [(n_{g,i} - n_{g,eq}) - (n_{g,i} - n_{g,t})] \end{aligned} \quad (8)$$

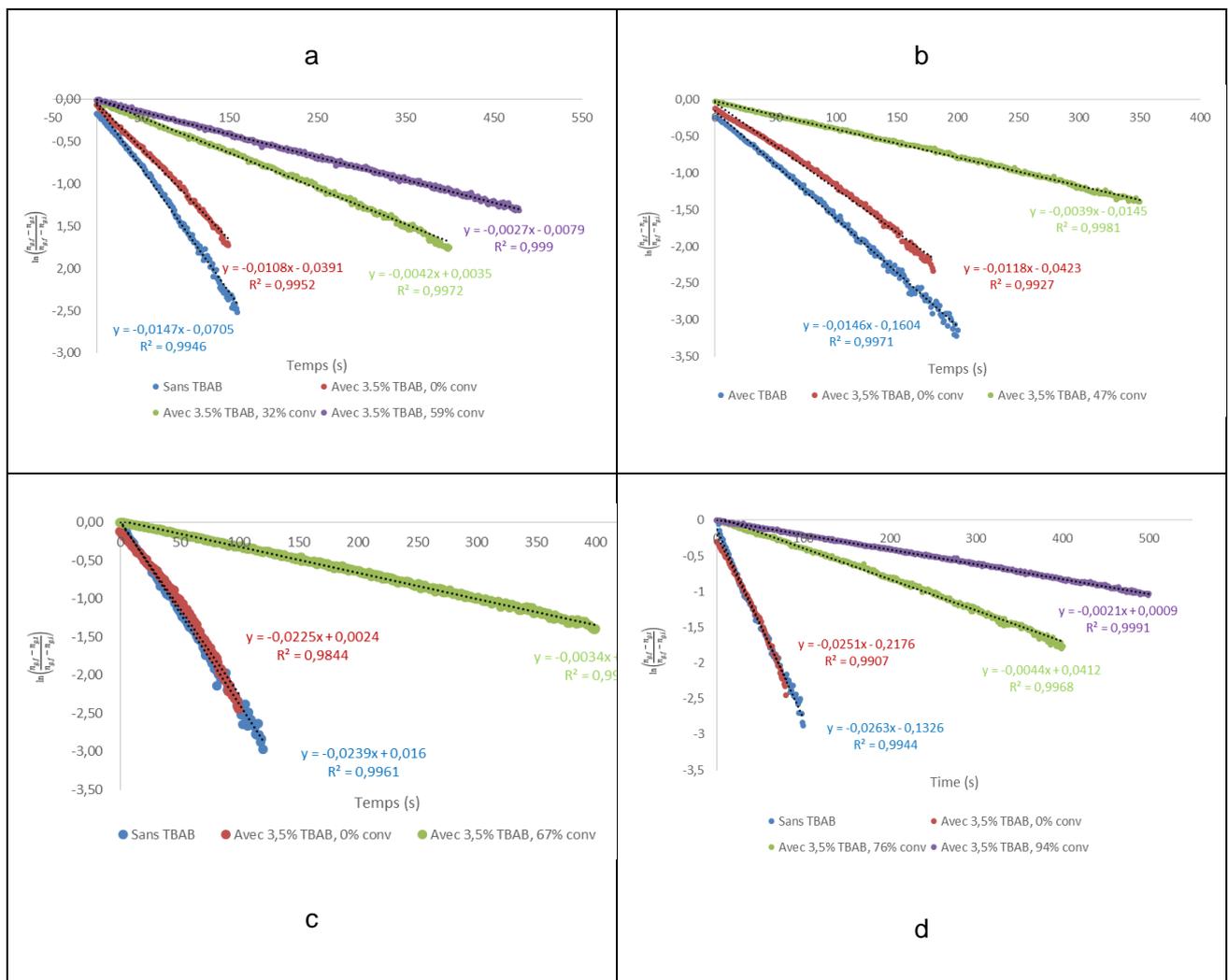
Avec $n_{g,i}$ la quantité de CO₂ dans la phase gazeuse à l'état initial, $n_{g,t}$ à l'instant t, et $n_{g,eq}$ à l'équilibre. Par intégration de l'équation (8) on a :

$$\int_{n_{g,i}}^{n_{g,t}} \frac{dn_{g,t}}{n_{g,eq} - n_{g,t}} = k_L a \cdot \int_{t_0}^t dt$$

L'équation (9) est obtenue :

$$\ln\left(\frac{n_{g,eq}-n_{g,t}}{n_{g,eq}-n_{g,i}}\right) = k_L a \cdot (t - t_0) \tag{9}$$

En traçant $\ln\left(\frac{n_{g,eq}-n_{g,t}}{n_{g,eq}-n_{g,i}}\right)$ en fonction du temps, une droite devrait être obtenue avec $k_L a$ comme pente. En utilisant les données obtenues lors de la mesure de solubilité, les valeurs de $k_L a$ sont calculées. Les résultats sont présentés dans la Figure III-26.



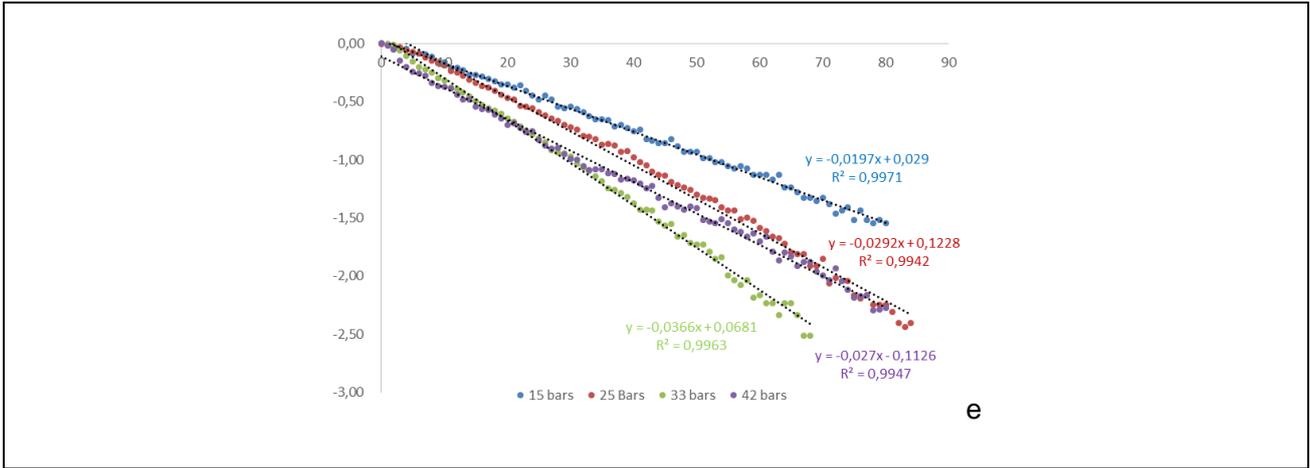


Figure III-26: tracés des droites permettant de déterminer le coefficient de transfert de matière : a) 100°C, 40 bars ; b) 110°C, 40 bars ; c) 120°C, 40 bars ; d) 130°C, 40 bars ; e) 130°C, 15 - 42 bars ;

Une diminution de la valeur $k_L a$ est observée lorsque le taux de conversion augmente alors que cette valeur est plus importante à température élevée. Cette évolution est expliquée selon la corrélation développée par Kawase et Moo-Young : le coefficient de transfert de matière est relié à la viscosité du liquide par la relation :

$$k_{Liq} \cdot a = \frac{2}{\sqrt{\rho}} \sqrt{D_{CO_2/Liq}} \frac{X \cdot r^{Liq} \cdot \theta^{1/4}}{C \cdot m^{Liq} \cdot \theta} \cdot a \quad (III-10)$$

La viscosité de l'huile carbonatée est plus élevée que celle de l'époxyde ce qui montre la cohérence de nos résultats avec les prévisions.

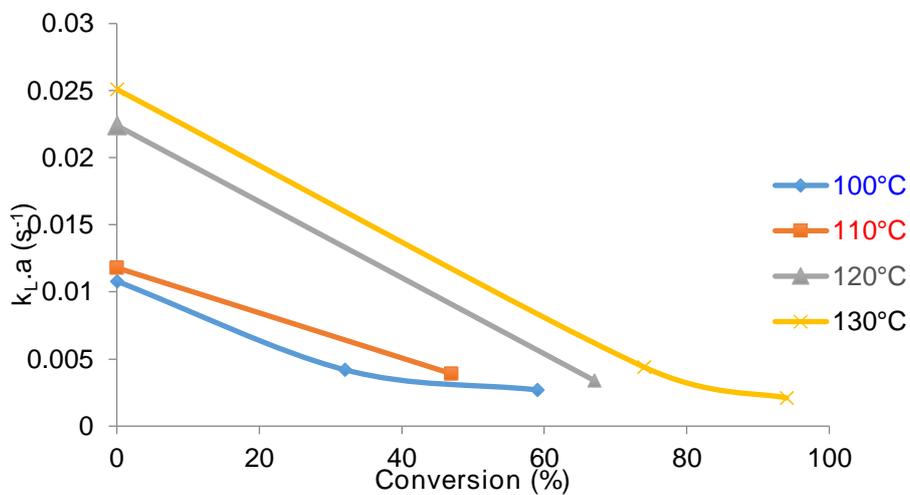


Figure III-27. Le coefficient de transfert de masse en fonction de la conversion en époxyde, 40 bars, 3,5% TBAB.

A la lumière des résultats obtenus, un phénomène intéressant est observé : L'addition du TBAB provoque la diminution de l'efficacité du transfert de matière à 100 et 110°C, ce qui n'est pas tout à fait le cas à 120 et 130°C. Ceci peut être dû au changement de phase du TBAB à 116°C, observé sur le thermogramme de DSC (figure III-16).

Les résultats des mesures de solubilité et de coefficient de transfert de matière sont reportés dans le tableau III-2.

Tableau III-2. Solubilité et coefficient de transfert de matière de CO₂ déterminés dans ce travail dans différentes conditions

| T _r (°C) | Pression (bar) | [TBAB] (mol%) | Conversion époxyde (%) | Z _{res} | Z _r | Solubilité du CO ₂ (mol·L ⁻¹) | k _{La} (s ⁻¹) | k _{H,CO2} (L·bar·mol ⁻¹) |
|------------------------|-------------------|------------------|---------------------------|------------------|----------------|---|---------------------------------------|--|
| 100 | 39,89 | - | 0 | 0,70 | 0,89 | 0,66 | 0,0147 | 60,44 |
| 100 | 40,05 | 3,5 | 0 | 0,70 | 0,89 | 0,65 | 0,0108 | 61,62 |
| 100 | 41,62 | 3,5 | 32 | 0,69 | 0,89 | 0,66 | 0,0043 | 63,06 |
| 100 | 40,04 | 3,5 | 59 | 0,69 | 0,89 | 0,67 | 0,0027 | 59,76 |
| 110 | 40,10 | - | 0 | 0,70 | 0,90 | 0,59 | 0,0145 | 67,97 |
| 110 | 40,08 | 3,5 | 0 | 0,70 | 0,90 | 0,61 | 0,0117 | 65,70 |
| 110 | 41,65 | 3,5 | 47 | 0,69 | 0,90 | 0,64 | 0,0040 | 65,08 |
| 120 | 39,65 | - | 0 | 0,70 | 0,91 | 0,53 | 0,0238 | 74,81 |
| 120 | 39,95 | 3,5 | 0 | 0,70 | 0,91 | 0,60 | 0,0224 | 66,58 |
| 120 | 42,35 | 3,5 | 67 | 0,68 | 0,91 | 0,51 | 0,0036 | 83,04 |
| 130 | 41,88 | - | 0 | 0,68 | 0,92 | 0,57 | 0,0262 | 73,47 |
| 130 | 41,00 | 3,5 | 0 | 0,68 | 0,92 | 0,55 | 0,0249 | 74,55 |
| 130 | 42,05 | 3,5 | 74 | 0,68 | 0,92 | 0,57 | 0,0046 | 73,77 |
| 130 | 44,30 | 3,5 | 94 | 0,67 | 0,91 | 0,59 | 0,0021 | 75,08 |
| 130 | 33,74 | - | 0 | 0,77 | 0,93 | 0,40 | 0,0366 | 83,74 |
| 130 | 24,32 | - | 0 | 0,84 | 0,95 | 0,35 | 0,0292 | 69,78 |
| 130 | 14,46 | - | 0 | 0,91 | 0,97 | 0,16 | 0,0197 | 89,96 |

III.3.4/ Mesure de la viscosité

La viscosité de l'huile de coton, et de ses deux formes époxydée et carbonatée est mesurée. On peut noter que la viscosité de l'huile carbonatée est largement supérieure à celle de l'époxyde à basse température, mais l'écart diminue de manière significative avec l'augmentation de la température.

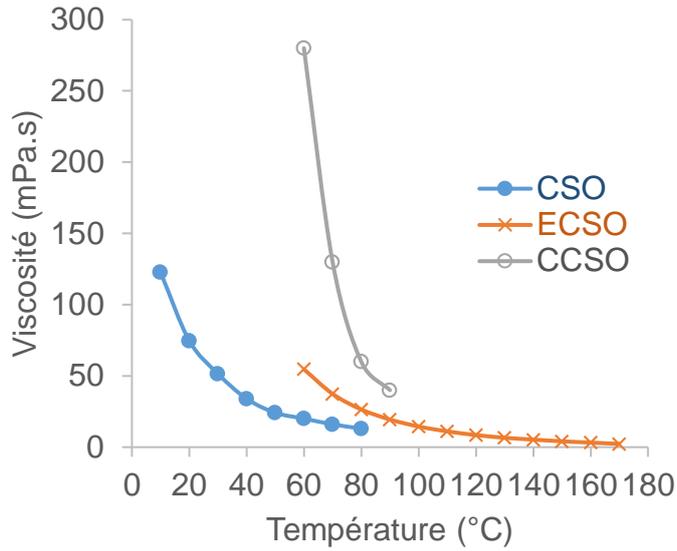


Figure III-28. Viscosité dynamique de l'huile de coton et de ses formes époxydée et carbonatée

La viscosité cinématique du carbonate en fonction de la conversion est mesurée par Zhang et al. [105]. Pour comparer leur résultat avec le nôtre, le volume massique de CSO, ECSE et de CCSO est pris égal à 1000 kg.m^{-3} afin de transformer la viscosité cinématique en viscosité dynamique. Les courbes présentées sur la figure III-29 indique clairement l'augmentation de la viscosité avec le taux de conversion.

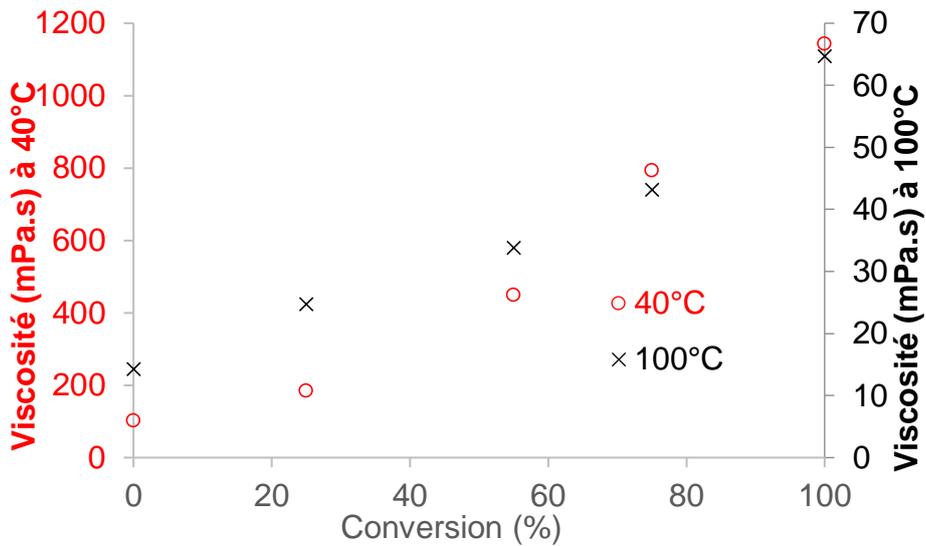


Figure III-29. Evolution de la viscosité du CCSO en fonction de la conversion à 40 et 100 °C

III.3.5/ Etude de l'association du TBAB avec l'époxyde

Dans le but de construire un modèle cinétique pour la carbonatation, il est nécessaire d'avoir plus de connaissance sur le mécanisme réactionnel et la cinétique associée. Selon Tamami et al.[6], la première étape concerne l'ouverture du cycle oxirane par l'ion bromure, suivie par l'addition du CO₂ et la clôture du cycle à 5 atomes.

Afin de déterminer la cinétique de ces 2 étapes séparément, des expériences sont réalisées en mettant en contact l'huile époxydée avec 3,5% ou 10% de TBAB, sous une atmosphère d'azote. La Figure III-30 montre la conversion en oxirane en fonction du temps.

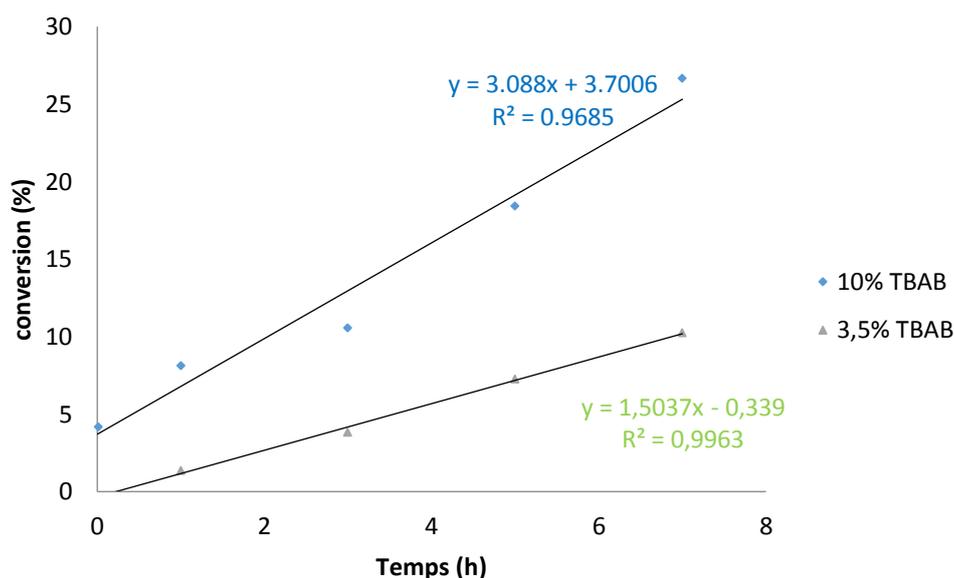


Figure III-30. Conversion de l'époxyde sans la présence de CO₂ à 130°C

L'allure de la courbe suggère que la réaction est du 1^{er} ordre, cependant la conversion finale après 7 heures de réaction dépasse la limite théorique. En effet, dans le cas de l'utilisation de 3,5 mol % de TBAB, une conversion maximale de 3,5 % devrait être observée. Une analyse RMN est réalisée pour ce produit. Sur le spectre, une disparition du signal entre 3,3 à 3,4 ppm correspondant au TBAB est observée. L'intensité des pics relatifs aux époxydes entre 2,85 à 3,15 ppm diminue, et plusieurs autres pics apparaissent entre 2,35 à 2,85 ppm. En regardant le spectre du produit final de carbonatation, les pics du TBAB restent bien observables.

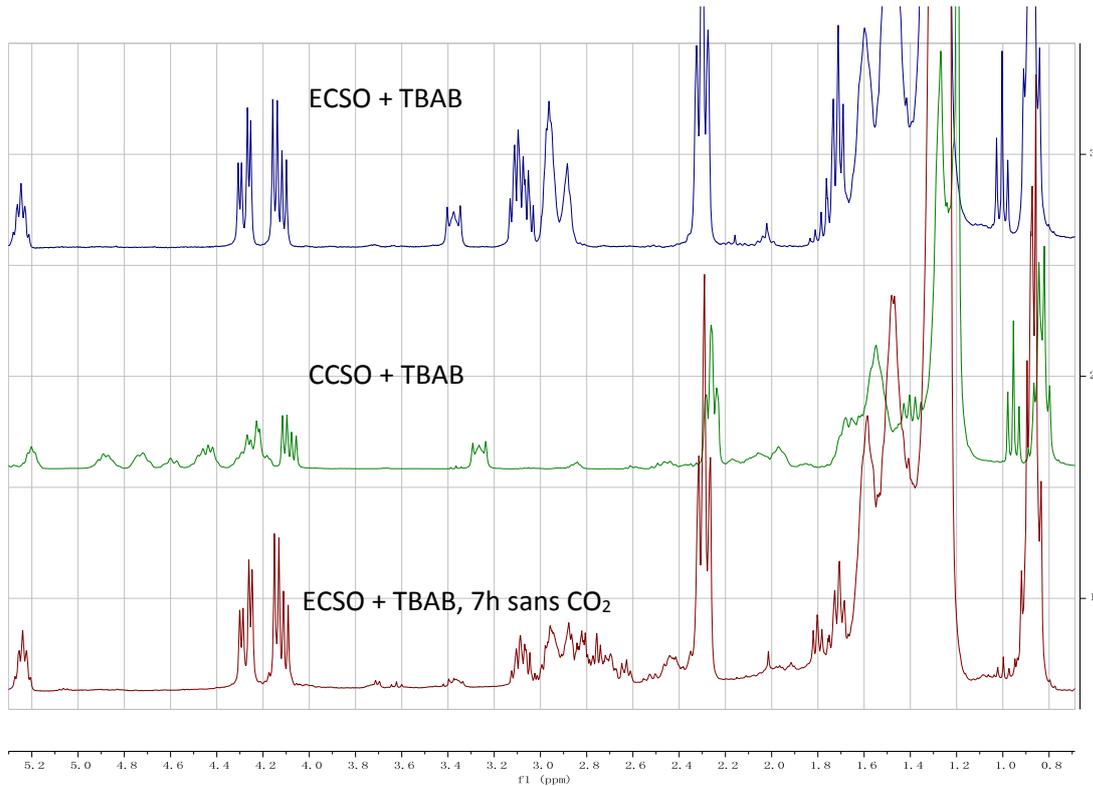
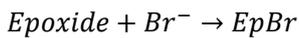


Figure III-31. Comparaison des spectres RMN, réaction sans CO₂.

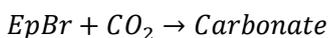
La surconsommation en époxyde observée peut être attribuée à la formation d'oligomères. La sélectivité en carbonate est de 96 % et l'oligomérisation est observée dans la littérature [119].

En même temps, cette étude peut fournir une explication au fait que l'influence de la pression de CO₂ sur la cinétique de carbonatation n'est pas aussi importante que prévu. Ceci est dû au fait que la réaction est limitée par la formation d'intermédiaires lorsque la concentration de CO₂ est élevée.

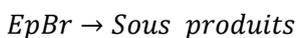
Les équations cinétiques suivantes sont proposées :



$$r_1 = k_1[\text{Ep}][\text{TBAB}] \quad (\text{III-11})$$



$$r_2 = k_2[\text{EpBr}][\text{CO}_2] \quad (\text{III-12})$$



$$r_3 = k_3[\text{EpBr}] \quad (\text{III-14})$$

Pour valider ces équations, une étude complémentaire est nécessaire. Elle comprendra principalement, une analyse approfondie de la structure chimique des produits, l'utilisation de la chromatographie par perméation de gel pour mesurer la masse molaire moyenne et bien sûr une modélisation cinétique.

III.4/ Conclusions

La réaction de carbonatation de l'huile de coton époxydée est étudiée dans le domaine de température de 110 à 130°C et dans la plage de pression de 30 à 50 bars. La stabilité du catalyseur TBAB est étudiée par DSC et TGA, et une perte de sa masse importante est observée au-delà de 130°C. La meilleure cinétique réactionnelle est observée dans les conditions 130°C et 50 bars. 85% de conversion et 96% de sélectivité sont obtenus après 7h de réaction.

La solubilité et le coefficient de transfert de matière de CO₂ sont mesurés. Le coefficient $k_L a$ diminue lorsque la conversion de l'époxyde croit en raison d'une augmentation de la viscosité. Par exemple, à 130°C, le coefficient de transfert de masse est de 0,0249 s⁻¹ à 0 % de conversion et de 0,0021 s⁻¹ à 96 % de conversion.

La solubilité de CO₂ est indépendante de la conversion de l'époxyde, et elle diminue avec l'augmentation de la température. Par exemple, à 100 °C, la solubilité calculée est de 0,65 mol.L⁻¹ et à 130 °C, la solubilité est de 0,55 mol.L⁻¹.

Une étude préliminaire sur la cinétique de cette réaction est effectuée et des équations cinétiques sont proposées, mais plus de travaux sont encore nécessaires pour valider ces équations.

Chapitre IV

Synthèse de polyuréthane:

Les travaux préliminaires

IV.1/ INTRODUCTION

Les polyuréthanes (PUs) sont une gamme de polymères extrêmement intéressants aux propriétés ajustables (liées aux monomères constitutifs) et trouvant ainsi des applications dans de nombreux domaines (construction, loisirs, industrie, transport,).

Les PUs conventionnels qu'ils soient bicomposant (isocyanate et alcool séparés) ou monocomposant (isocyanates bloqués) impliquent l'utilisation d'isocyanates dans leur fabrication. Outre le fait que le phosgène intervient dans leur fabrication, les isocyanates sont aussi considérés comme toxiques pouvant provoquer des irritations respiratoires (asthme) et cutanées (dermatite) voire une sensibilisation immunitaire. Or de nombreuses formulations contiennent des isocyanates résiduels exposant ainsi industriels et consommateurs à des risques sanitaires de moins en moins acceptés au XXI^e siècle.

Cette prise de conscience amène un durcissement du contexte réglementaire vis-à-vis de ces substances (REACH, ...) et stimule la R&D concernant la synthèse de polyuréthanes sans isocyanates (NIPUs *Non-Isocyanate Poly-Urethanes*). Plusieurs revues récentes sont ainsi parues [120], [121], [122], [123].

Parmi les voies connues évitant l'utilisation directe d'isocyanate citons celles faisant intervenir des réarrangements chimiques tels que Curtius, Hoffman, ou Lossen :

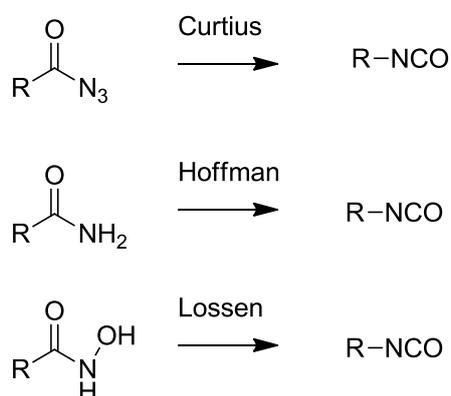


Figure IV-1. Les réarrangements de Curtius, Hoffman, et Lossen

Plus récemment celles faisant intervenir des carbamates dites par transuréthanisation

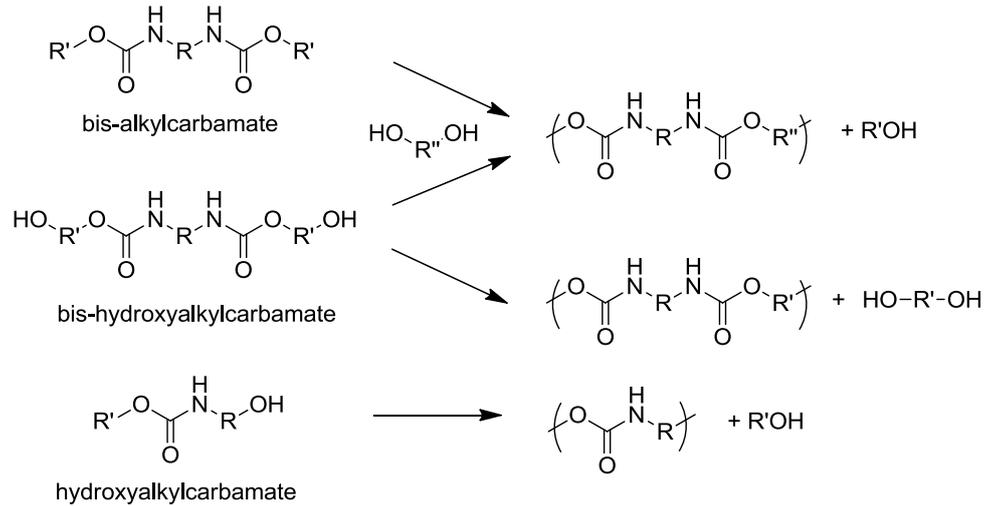


Figure IV-2. NIPUs par voies de transuréthanisation

Mais, parmi les alternatives décrites dans la littérature la réaction de carbonates cycliques avec des diamines primaires reste la voie la plus étudiée et conduit à des polyhydroxyuréthanes (PHUs) contenant plusieurs types de motifs :

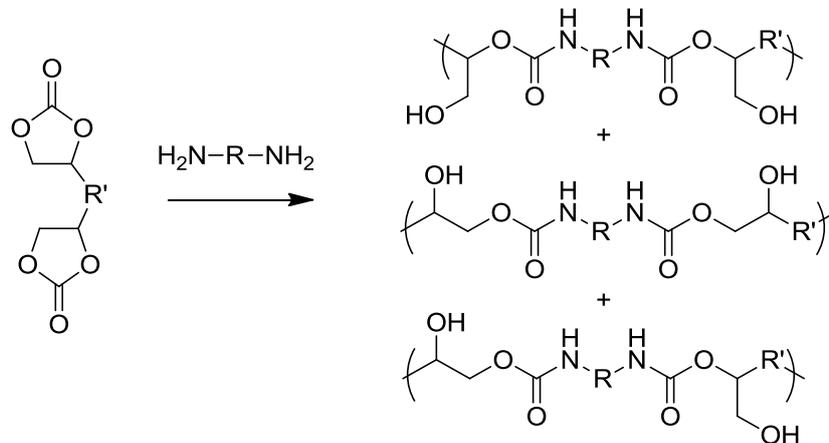


Figure IV-3. NIPUs par l'ouverture du cycle avec des diamines

IV.1.1/ Aminolyse des carbonates cycliques

Il existe des carbonates cycliques à cinq chaînons et plus. Les carbonates à six ou sept chaînons sont décrits dans la littérature. Plus réactifs, leur synthèse est néanmoins plus difficile et leur stabilité moindre [122], [124].

La réaction d'ouverture d'un cyclocarbonate à cinq chaînons par une amine primaire est une réaction d'addition qui génère une fonction uréthane et une fonction hydroxyle en alpha de celle-ci. Un mélange de deux produits est obtenu selon l'ouverture du cycle

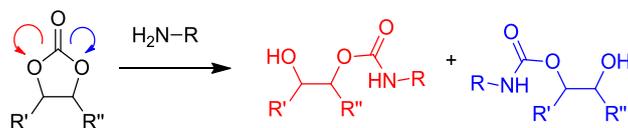


Figure IV-4. L'ouverture du cycle par les amines

La réactivité des carbonates cycliques dans les réactions d'aminolyse peut dépendre aussi de leur structure. Si les premières études montraient que la nature des substituants avait peu d'influence sur la cinétique de réaction [125] [126], on s'accorde aujourd'hui sur le fait que la présence de groupement électro-attracteur en alpha ou beta du cyclocarbonate augmente la vitesse de réaction [127] [128]. Ces groupements accepteurs d'électrons améliorent l'électrophile du carbonyle et accélèrent la cinétique de réaction. Inversement les groupements neutres conduisent à des réactions moins rapides et enfin les groupements électro-donneurs diminuent la vitesse de réaction. On a alors trois catégories de cyclocarbonates : activé, non-activé et désactivé.

IV.1.2/ Les huiles végétales comme précurseurs de polyhydroxyuréthanes (PHUs)

Les huiles végétales peuvent être utilisées comme précurseurs de PHUs, soit à partir de leurs acides gras, soit directement à partir de l'huile.

Le groupe de Cramail H. [129] [130] a ainsi montré qu'il était possible d'obtenir des PHUs linéaires à partir d'oléate de méthyle et d'undécénoate de méthyle. Les esters d'acide gras sont transestérifiés avec un diol afin d'obtenir des monomères di-insaturés. Les insaturations sont ensuite époxydées puis carbonatées. Les bis-carbonates obtenus sont non-activés et conduisent à des PHUs par ajout de diamine en milieu fondu.

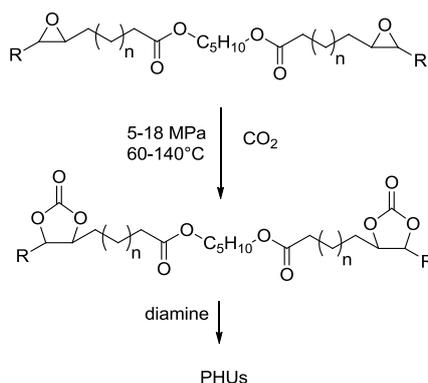


Figure IV-5.

Ajoutons que, les cyclocarbonates en extrémité de chaîne se sont avérés plus réactifs que ceux dans la chaîne.

D'autres ont directement produit des huiles carbonatées par époxydation, puis carbonatation des insaturations présentes dans l'huile végétale. Les triglycérides carbonatés obtenus sont multifonctionnels et ont été utilisés pour préparer des PHUs thermodurcissables par ajout de diamine [114] [131].

Un thermodurcissable est un polymère réticulé par liaison covalente possédant de bonnes propriétés mécaniques mais étant infusible, insoluble et difficilement recyclable. Il est alors nécessaire de synthétiser l'objet dans sa forme ultime. A l'inverse les thermoplastiques sont solubles et fusibles à volonté. Ainsi, afin d'obtenir les hautes performances thermiques et mécaniques des thermodurcissables et la transformabilité des thermoplastiques, une solution consiste à utiliser un réseau réversible. On voit ainsi l'essor des polymères thermoplastiques capables d'établir des liens physiques. Un outil permettant l'insertion aisée de ces liens physiques réversibles est la chimie supramoléculaire. Elle s'appuie sur des interactions spécifiques, non-covalentes, induisant l'auto-assemblage de petites molécules en un édifice organisé. Jean Marie Lehn, prix Nobel, a étendu ce concept aux polymères en synthétisant des molécules capables de s'organiser sous forme de chaînes grâce aux liaisons hydrogène [132].

Les liaisons hydrogènes étant particulièrement intéressantes puisqu'elles ont l'avantage d'être d'une part des liaisons assez fortes permettant une bonne association, et d'autre part d'être directionnelle ce qui limite l'agrégation et facilite la structuration du polymère modifié.

Table IV-1. Comparaison des différentes liaisons

| Interaction | Energie (kJ/mol) | directionnelle |
|--------------------------|------------------|----------------|
| Liaison covalente | 200-400 | oui |
| Liaison de coordination | 150-400 | oui |
| Liaison hydrogène | 5-120 | oui |
| Liaison ionique | 100-350 | non |
| Dipole-dipole | 5-50 | non |
| Van der Waals | <5 | non |

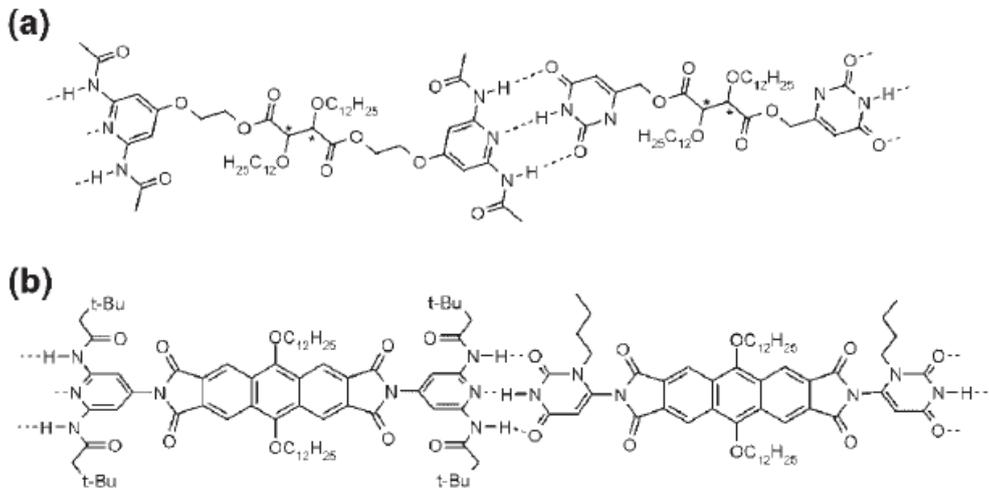
IV.1.3/ Les *stickers* à liaisons hydrogène

Les polymères modifiés par des groupements capables d'établir des liaisons H (*stickers*) voient leurs propriétés améliorées. En effet, s'ils ont les mêmes viscosités à l'état fondu, les polymères greffés avec des *stickers*, ont de meilleures propriétés mécaniques à l'état solide. Deux types de *stickers* existent, ceux à motif auto-complémentaire (a) et ceux à motif complémentaire (b).



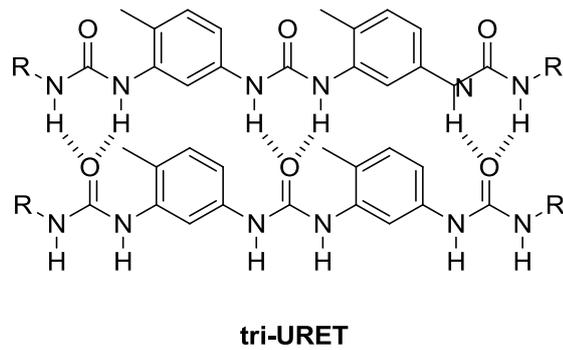
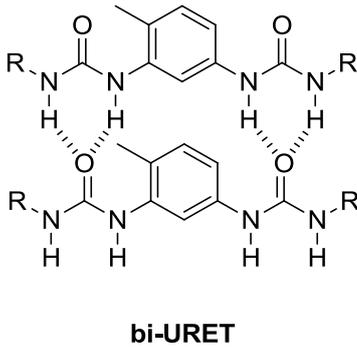
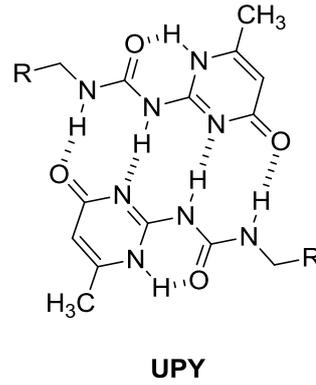
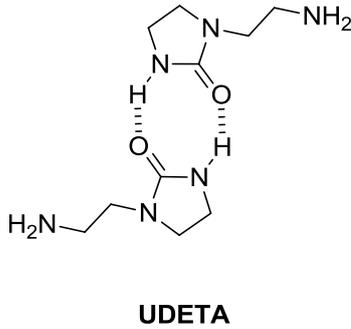
Les premiers, présentent l'intérêt d'engendrer un seul type de modification chimique sur la chaîne contrairement au second d'une part. D'autre part ils évitent la nécessité d'un contrôle exact de la stœchiométrie entre accepteur et donneur d'électron.

Parmi les motifs complémentaires citons par exemple les travaux pionniers du groupe de Lehn [133] [134] [135].

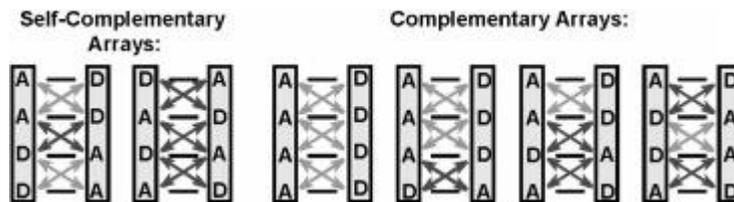


Polymères supramoléculaires selon Lehn, à triple liaison hydrogène complémentaire.

Parmi les stickers auto-complémentaires citons la 1-(2-aminoethyl)-2-imidazolidinone (UDETA) développée par le groupe de L. Leibler [136] et exploitée par Arkema [137]. L'uréidopyrimidinone (UPY) développé par le groupe de Meijer [138] [139] [140] [141] [142] [143] [144] [145] [146] [147] [148] [149] [150] [151] [152] [153], ou encore les motifs phenyl di- et tri-urée (URET) développés par le groupe de L. Bouteiller [154] [155].



Le nombre de liaison hydrogène mises en jeu intervient sur la force des liens. Plus le nombre est important meilleure est la tenue de l'assemblage. Mais la position des groupements donneurs et accepteurs a aussi son importance comme l'a souligné Sibejma [156].



Interactions between donor (D) and acceptor (A) sites in dimers of quadruple hydrogen bonding units. Primary interactions (dark horizontal lines) are attractive and secondary interactions are either attractive (gray diagonal arrows) or repulsive (dark diagonal arrows).

Dès lors, si des groupements accepteurs et donneurs établissent la liaison hydrogène, l'effet des groupements voisins vient renforcer ou non cette liaison ; les interactions secondaires attractives ou répulsives participeront à la tenue finale du système.

IV.2/ Les travaux réalisés

Dans le but d'obtenir des réseaux polyuréthanes réversibles nous avons envisagé l'insertion simple des stickers par amination des huiles carbonatées. Notre choix s'est ainsi porté sur l'UDETA qui possède un groupe imidazolidone et une fonction amine primaire et est commerciale. Par ailleurs, une fois réagie la fonction uréthane pourrait aussi participer aux interactions hydrogène.

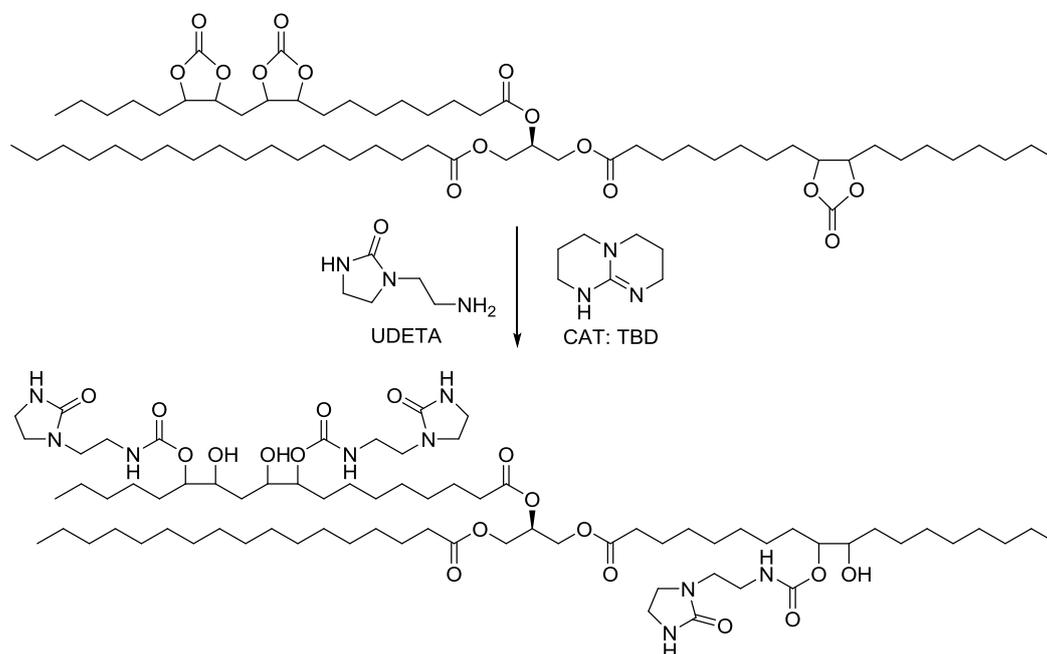


Figure IV-7. Amination du groupement carbonate par UDETA

Les spectres IRFT et RMN ^1H d'UDETA sont présentés en Figure IV-8 et 9. L'analyse des spectres IRFT de l'huile carbonatée met en évidence les bandes caractéristiques à 1795 cm^{-1} du cyclocarbonate, et à 1737 cm^{-1} des esters alors que pour l'UDETA la bande caractéristique de l'imidazolidone est la vibration de valence $\delta_{\text{C=O}}$ qui est détectée vers 1680 cm^{-1} .

En RMN ^1H , les pics caractéristiques pour l'UDETA sont : $\delta(\text{ppm}) = 1.52$ (s, 2H, NH_2), 2.73 (t, 2H, CH_2NH_2), 3.13 (t, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 3.35 (m, 4H, CH_2CH_2 imidazolidone), 5.67 (s, 1H, NH imidazolidone).

Pour l'huile carbonatée nous nous intéresserons aux pics à $\delta(\text{ppm}) = 4.15$ (2H du cyclocarbonate), 2.3 (6H, CH_2 en alpha des esters), et 0.87 (9H, CH_3 en bout de chaîne alkyle).

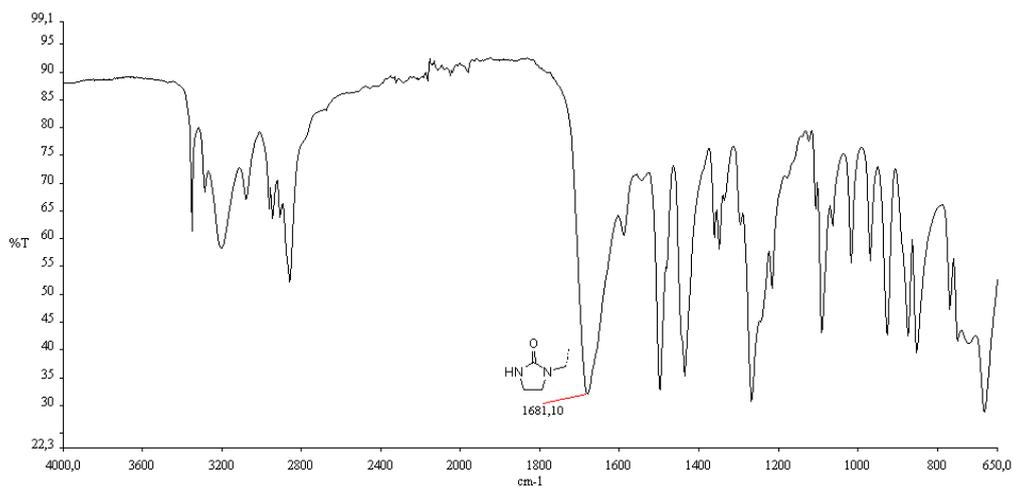


Figure IV-8. Spectre IRFT d'UDETA

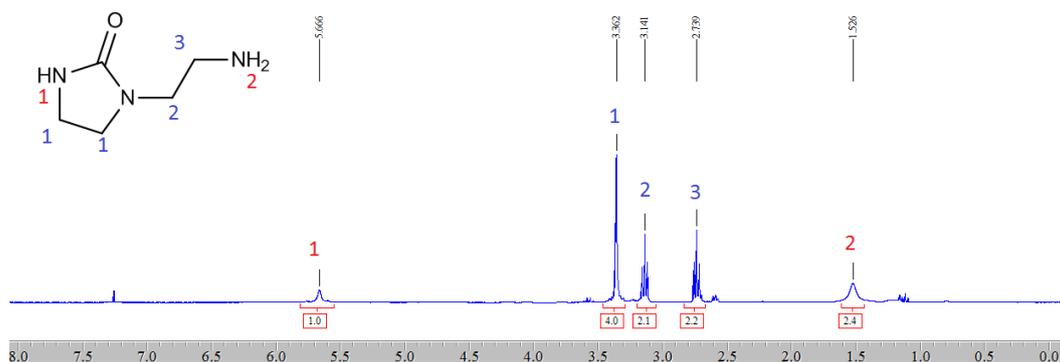


Figure IV-9. Spectre RMN d'UDETA

Lors des essais nous avons effectué l'ensemble des réactions sous N_2 , en présence de catalyseur (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene, TBD) avec différentes quantités d'UDETA (ou d'hexylamine). Dans un premier temps nous avons effectué les essais en solution au reflux du solvant (DMF, $120^\circ C$) mais les rendements ne dépassant pas 50%, et le DMF perturbant nos analyses les résultats présentés ici ne concernent que les essais effectués en masse, à $150^\circ C$ pendant 6h.

Tableau IV-2. Les expériences réalisées

| m HC (g) | n huile (mmol) | m UDETA (g) | n UDETA (mmol) | nUDETA/huile |
|----------|----------------|-------------|----------------|--------------|
| 2.88 | 2.62 | - | - | 0 |
| 4.73 | 4.30 | 0.55 | 4.26 | 1 |
| 2.33 | 2.12 | 0.57 | 4.42 | 2.1 |
| 5.01 | 4.55 | 1.97 | 15.27 | 3.4 |
| 3.26 | 2.96 | 2.7 | 20.93 | 7.1 |
| 2.12 | 1.93 | 3.1 | 24.03 | 12.5 |

Le choix du catalyseur s'est porté sur le TBD, qui est une base organique forte ($pK_a = 25.98$ dans CH_3CN et $pK_a = 21.00$ dans THF). Celle-ci est particulièrement efficace en transurétanisation [157] et a été utilisée dans des réactions cyclocarbonate/amine [158]. Le taux en UDETA par triglycéride a été étudié sur une gamme allant de 0 à 12.5 sachant que le nombre de cyclocarbonate par chaîne a été estimé à 1,2.

L'analyse IRFT des huiles modifiées montre clairement que la vibration de valence $\delta_{C=O}$ du cyclocarbonate, à 1795 cm^{-1} a très fortement diminuée quel que soit le taux en UDETA. Un simple rapport des aires (rapporter aux bandes vers 2900 cm^{-1}) permet d'estimer une conversion proche de 90% pour les cyclocarbonates.

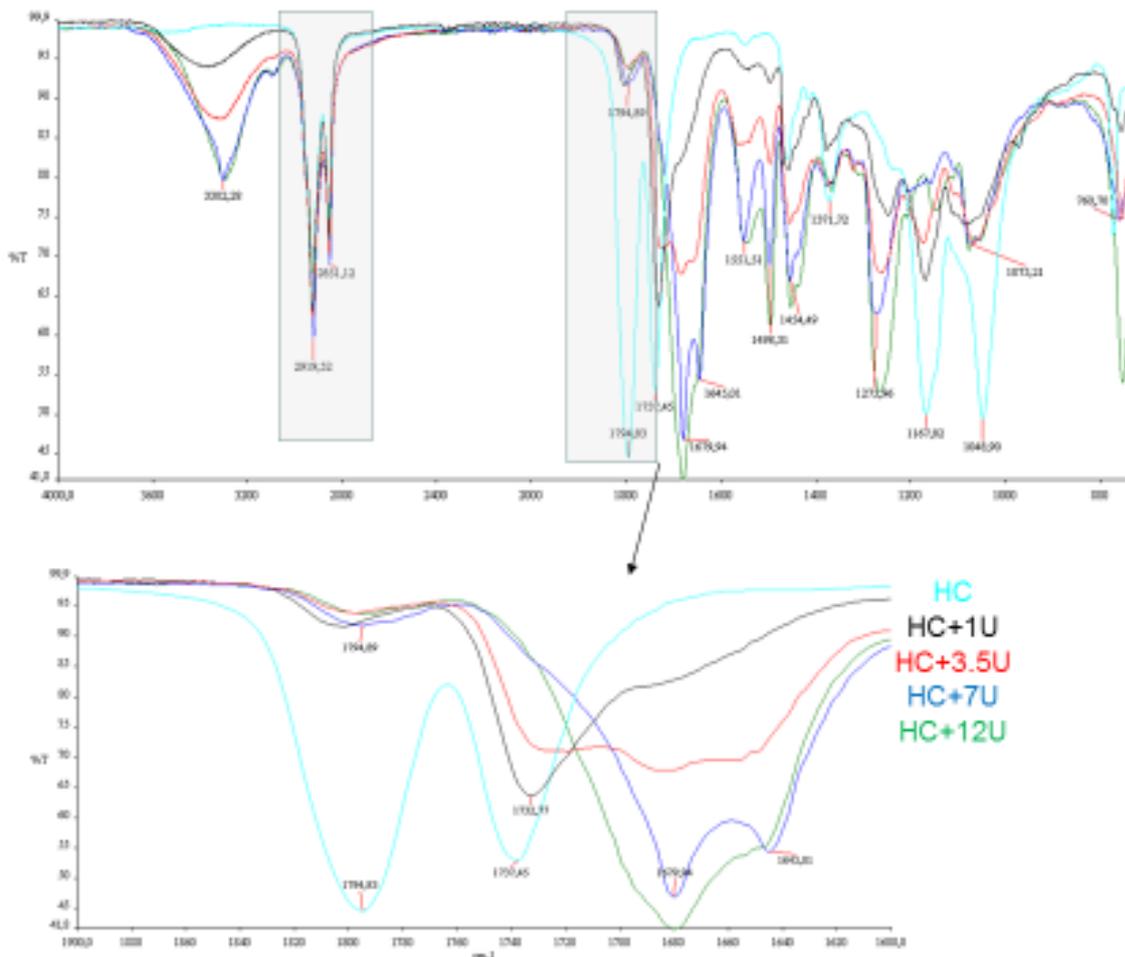


Figure IV-10. Analyses IRFT de l'huile carbonatée, et des huiles modifiées

Cependant il faut aussi noter (zoom) que la bande ester à 1795 cm^{-1} est aussi touchée, et ce dès 1 UDETA / triglycéride et disparaît quasiment au-delà de 3.5 UDETA. Ceci indique une coupure des esters et une probable amidation de l'extrémité. En effet, dans des conditions analogues (Δ , en masse) il a été montré que le TBD permettait l'amidation de nombreux esters [159]. L'analyse en chromatographie

d'exclusion stérique confirme cette hypothèse. Quel que soit le taux en UDETA, nous observons un déplacement du chromatogramme vers les plus faibles masses.

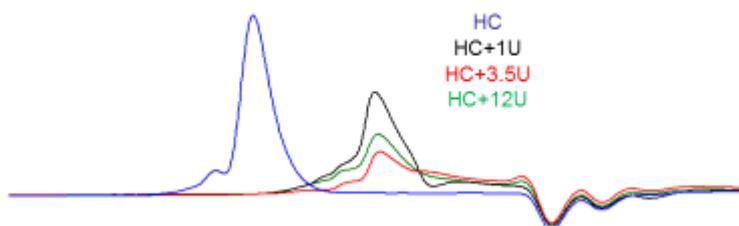


Figure IV-11. Analyse GPC de l'huile carbonatée, et des huiles modifiées

Ainsi, les structures probablement préparées seraient plutôt un mélange d'acides gras modifiés et ayant subi une amidation.

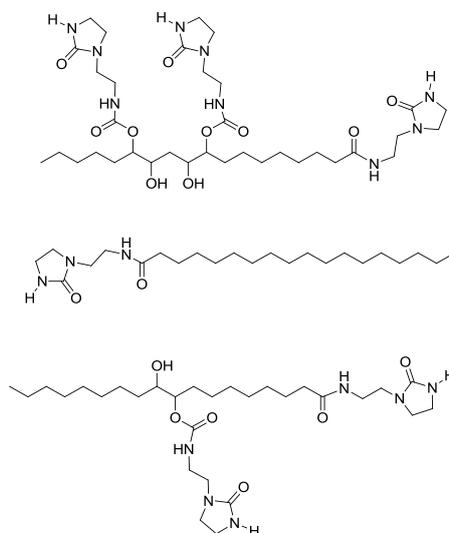


Figure IV-12. Structures des produits obtenus estimées

Analyses rhéologiques

Les molécules obtenues après modification à l'UDETA sont toutes beaucoup plus visqueuses que l'huile carbonatée de départ, voire pâteuse pour un rapport de 12. Par ailleurs, pour un même taux en hexylamine de telles variations ne sont pas remarquées, ce qui atteste bien de l'effet *sticker* de l'UDETA.

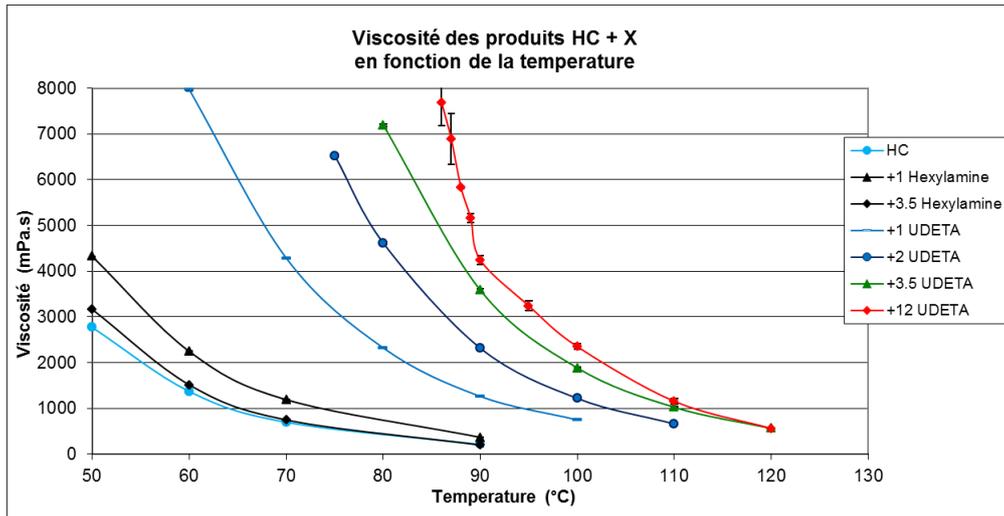


Figure IV-13. La viscosité des produits en fonction de la température

IV.3/ Conclusion

Dans ce travail préliminaire nous avons pu constater que l'ouverture de cyclocarbonate non-activé avait lieu au-delà de 100°C, même avec une base forte. A ces températures et en masse une amidation des esters est aussi observée. Malgré ces réactions secondaires les propriétés des matériaux finaux sont largement améliorées dès les faibles taux en UDETA. Cependant, les propriétés mécaniques du réseau physique obtenu sont insuffisantes pour jouer le rôle d'élastomère.

Il serait donc d'intérêt d'explorer de nouvelles pistes comme l'utilisation d'autre catalyseur (LiCl), ou l'activation des cyclocarbonates pour éviter l'amidation du squelette glycérol.

Conclusion générale

A travers cette thèse, nous avons étudié différents aspects d'un procédé de synthèse d'huiles végétales carbonatées en passant par une étape d'époxydation. Ce procédé permet de valoriser à la fois les huiles végétales et le CO₂. Une étude préliminaire sur la possibilité d'utiliser l'huile carbonatée obtenue dans la fabrication de polymères a également été menée. L'époxydation a été faite par la méthode Prileschajew pour un acide gras, l'acide oléique et une huile végétale, l'huile de coton.

Un modèle cinétique pour la réaction d'époxydation passant par la formation *in situ* de l'acide performique est construit. Dans un premier temps, le modèle est appliqué au système d'époxydation de l'acide oléique puis adapté à l'époxydation de l'huile de coton. Face à la complexité du système (nombre important de réactions mises en jeu, nombre élevé de paramètres à estimer), nous avons procédé selon une stratégie élaborée spécifiquement pour le système étudié : les paramètres de chaque réaction sont déterminés de manière séparée, puis intégrés dans le modèle final.

Pour l'application du modèle à l'époxydation de l'huile de coton, nous avons réussi à déterminer les paramètres cinétiques associés aux acides gras de constitution, à savoir, l'acide oléique, l'acide linoléique, et l'acide linoléique demi-époxydé. Ce modèle est potentiellement transposable aux autres huiles ayant le C18-1 et le C18-2 comme principaux acides gras réactifs, notamment l'huile de palme, l'huile d'olive, l'huile de tournesol et l'huile d'arachide.

Nous avons aussi constaté que la réactivité dans le cas d'une huile (triglycéride) n'est pas la même que dans le cas d'un acide gras libre. Dans des conditions similaires, le taux d'ouverture du cycle oxirane de l'huile de coton époxydée est beaucoup plus faible que dans le cas de l'époxydation de l'acide oléique époxydé. Ce phénomène est probablement dû à l'encombrement stérique lié à la taille importante de la molécule de triglycéride.

Au niveau de l'optimisation des conditions de la réaction, nous avons réussi à préparer l'huile de coton époxydée avec 97% de conversion et 81% de sélectivité. La réaction est assez rapide (1h) et son traitement est relativement simple (lavage à l'eau). Pour améliorer encore la sélectivité en époxyde, l'utilisation d'un catalyseur avec l'acide acétique ou l'acide formique peut être envisagée. Le catalyseur peut être du type résine échangeuse d'ions acide, tels que Amberlite IR-120 ou Amberlyst 16. Des expériences préliminaires ont montré que, les huiles végétales contenant C18-3 (huile de soja, huile de lin) sont plus sensibles à l'ouverture du cycle, l'utilisation du catalyseur dans ce cas est préférée. Il serait intéressant d'apporter cet étude cinétique sur ces huiles avec C18-3, mais il est nécessaire d'établir une méthode analytique qui permet d'identifier et de quantifier les différentes espèces formées au cours de la réaction, préférentiellement par GC-MS.

Dans la construction du modèle, nous avons utilisé plusieurs hypothèses pour le simplifier, tels qu'un transfert de matière rapide, et l'effet d'évaporation est décrit par une simple corrélation. Il est néanmoins

intéressant d'étudier ces deux aspect-là de façon plus approfondie pour déterminer le coefficient de transfert de matière, et d'établir un modèle thermodynamique pour calculer la chaleur d'évaporation.

La carbonatation de l'huile de coton a été étudiée et l'influence de plusieurs paramètres a été examinée. Les points suivants peuvent être rappelés.

- Nous avons pu développer une méthode de mesure de la solubilité de CO_2 dans le milieu réactionnel et de son coefficient de transfert de matière gaz-liquide. Le comportement de gaz non-idéal de CO_2 a été traité en utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson. Cette partie constitue une étape fondamentale pour une future modélisation cinétique.
- La carbonatation des huiles végétales époxydées est en général une réaction lente et coûteuse en termes d'énergie. Dans le cas de l'huile de coton, plus de 10h sont nécessaires pour atteindre une conversion totale à 130°C et sous 50 bars de CO_2 .
- La cinétique de réaction dépend très fortement de la température, mais la température maximale de synthèse est limitée par la décomposition du catalyseur. Une température supérieure à 130°C est donc à éviter.
- La pression a peu d'effet sur la cinétique dans l'intervalle 30-50 bars, et son influence est plus importante à basse pression. L'un des problèmes majeurs du procédé de carbonatation des huiles est la viscosité du milieu réactionnel. Une augmentation énorme de la viscosité est observée lors de la conversion de l'époxyde en carbonate. Ceci limite à la fois la vitesse de transfert de matière gaz-liquide, et la cinétique de réaction. Des expériences préliminaires ont montré que, par la transformation de l'huile végétale en éthers méthyliques d'acide gras, la viscosité peut être réduite de façon significative, et la réaction peut aussi être accélérée.

Dans la perspective, un modèle cinétique pourrait être mis en place décrivant le phénomène du transfert de matière gaz liquide dans le système. Au niveau catalytique, le TBAB est viable en raison de sa lipophilicité, qui lui permet « d'entrée » dans les grandes chaînes aliphatiques des huiles végétales, qui est un défi majeur pour les catalyseurs hétérogènes testés dans la littérature.

Concernant la synthèse de polymère, nos résultats préliminaires mettent en évidence la formation effective de polyuréthane non isocyanate. Par contre le procédé en masse à haute température utilisé entraîne des réactions d'amidation sur les fonctions esters. Une étude plus approfondie sera nécessaire pour obtenir une amidation sélective du groupement carbonate.

Nomenclature

Notion des produit chimiques

| | |
|-------|--------------------------------------|
| C18-1 | Acide oléique |
| C18-2 | Acide linoléique |
| CCSO | Huile de coton carbonatée |
| CSO | Huile de coton |
| DEG | Produit d'ouverture du cycle oxyrane |
| DL | Double liaisons |
| ECSSO | Huile de coton époxydée |
| ELO | Huile de lin époxydée |
| EOA | Acide oléique époxydée |
| EP | Epoxyde |
| ESBO | Huile de soja époxydée |
| FA | Acide formique |
| HP | Peroxyde d'hydrogène |
| INT | Acide linoléique demi-époxydée |
| NIPU | Polyuréthanes sans isocyanates |
| OA | Acide oléique |
| PFA | Acide performique |
| TBAB | Bromure de tétrabutylammonium |
| UDETA | 1-(2-aminoethyl)-2-imidazolidinone |
| W | Eau |

Partie époxydation

| | |
|-------------|---|
| $C_{i,aq}$ | Concentration de l'espèce i dans la phase aqueuse |
| $C_{i,org}$ | Concentration de l'espèce i dans la phase organique |
| $r_{aq,j}$ | Vitesse de la réaction j dans la phase aqueuse |
| $r_{org,j}$ | Vitesse de la réaction j dans la phase organique |

| | |
|--------------------------|---|
| k_j | Coefficient de vitesse de la réaction j |
| Ea_j | Energie d'activation de la réaction j |
| ΔH_j | Enthalpie de réaction j |
| V_{aq} | Volume de la phase aqueuse |
| V_{org} | Volume de la phase organique |
| V_T | Volume totale des 2 phases |
| $C_{feed,i}$ | Concentration de l'espèce i introduit par le pompe |
| \dot{V}_{aq} | Débit de la pompe |
| K_i | Constant d'équilibre de l'espèce I entre la phase organique et la phase aqueuse |
| τ, a, α, β | Paramètres introduits pour simplifier les équations |
| \hat{C}_{pR} | Capacité calorifique moyenne du mélange réactionnel |
| m_R | Masse du mélange réactionnel |
| U | Coefficient de transfert de chaleur |
| A | Surface d'échange de chaleur entre le mélange réactionnel et le réacteur |
| T_j | Température du fluide circulant dans l'enveloppe du réacteur |
| T_R | Température du mélange réactionnel |
| Q_{FA} | Débit massique d'acide formique introduit par la pompe doseur |
| $\hat{C}_{p,i}$ | Capacité calorifique de l'espèce i |
| T_{add} | Température d'acide formique ajoutée |
| \dot{q}_{evap} | Chaleur perdue par évaporation et condensation |
| ω | Fonction objective du modèle |
| $y_{i,t}$ | Observable expérimental |
| $\hat{y}_{i,t}$ | Observable simulé par le modèle |
| $w_{i,t}$ | Facteur du poids du paramètre |

Partie carbonatation

| | |
|-----------|---|
| Z | Facteur de compressibilité du gaz |
| $n_{g,i}$ | Quantité totale du gaz à l'état initial |

| | |
|--------------|--|
| $n_{r,i}$ | Quantité du gaz dans le réacteur à l'état initial |
| $n_{res,i}$ | Quantité du gaz dans le réservoir à l'état initial |
| $n_{g,eq}$ | Quantité totale du gaz à l'équilibre |
| $n_{r,eq}$ | Quantité du gaz dans le réacteur à l'équilibre |
| $n_{res,eq}$ | Quantité du gaz dans le réservoir à l'équilibre |
| k_H | Coefficient d'Henry |
| $k_L a$ | Coefficient de transfert de matière |

Bibliographies

- [1] A. Demirbaş, Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Convers. Manag.* 44 (2003) 2093–2109. doi:10.1016/S0196-8904(02)00234-0.
- [2] United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service's Production, Supply and Distribution (PSD) online database, (n.d.). <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/>.
- [3] R. Halim, M.K. Danquah, P.A. Webley, Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review, *Biotechnol. Adv.* 30 (2012) 709–732. doi:10.1016/j.biotechadv.2012.01.001.
- [4] B.K. Sharma, A. Adhvaryu, Z. Liu, S.Z. Erhan, Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (2006) 129–136. doi:10.1007/s11746-006-1185-z.
- [5] R. Turco, Industrial catalytic processes intensification through the use of microreactors, (2011). <http://core.ac.uk/download/pdf/11918955.pdf> (accessed January 4, 2016).
- [6] B. Tamami, S. Sohn, G.L. Wilkes, Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 883–891.
- [7] Fatty Acid Composition Of Some Major Oils, (n.d.). <http://www.chempro.in/fattyacid.htm> (accessed March 29, 2016).
- [8] J. Velasco, M.L. Andersen, L.H. Skibsted, Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry, *Food Chem.* 85 (2004) 623–632. doi:10.1016/j.foodchem.2003.07.020.
- [9] Y.M. Shashidhara, S.R. Jayaram, Vegetable oils as a potential cutting fluid—An evolution, *Tribol. Int.* 43 (2010) 1073–1081. doi:10.1016/j.triboint.2009.12.065.
- [10] H. Wagner, R. Luther, T. Mang, Lubricant base fluids based on renewable raw materials: their catalytic manufacture and modification, *Appl. Catal. Gen.* 221 (2001) 429–442.
- [11] N.J. Fox, G.W. Stachowiak, Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation, *Tribol. Int.* 40 (2007) 1035–1046. doi:10.1016/j.triboint.2006.10.001.
- [12] E. Ucciani, Valorization of Fats and Oils by Hydrogenation and Related Reactions, in: J.B. M. Guisnet C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier and G. Pérot (Ed.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1988: pp. 33–44. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299109607989> (accessed January 8, 2016).
- [13] N. Ravasio, F. Zaccheria, M. Gargano, S. Recchia, A. Fusi, N. Poli, R. Psaro, Environmental friendly lubricants through selective hydrogenation of rapeseed oil over supported copper catalysts, *Appl. Catal. Gen.* 233 (2002) 1–6.
- [14] Epoxidized Soybean Oil Market Worth 0.3 Billion USD by 2020, (n.d.). <http://www.prnewswire.com/news-releases/epoxidized-soybean-oil-market-worth-03-billion-usd-by-2020-521388481.html>.
- [15] A. Adhvaryu, S.Z. Erhan, Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants, *Ind. Crops Prod.* 15 (2002) 247–254.
- [16] J. Salimon, N. Salih, E. Yousif, Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* (2010) NA-NA. doi:10.1002/ejlt.200900205.
- [17] J.A. Zerkowski, Estolides: From structure and function to structured and functionalized, *Lipid Technol.* 20 (2008) 253–256. doi:10.1002/lite.200800066.
- [18] S.C. Cermak, T.A. Isbell, Synthesis and physical properties of mono-estolides with varying chain lengths, *Ind. Crops Prod.* 29 (2009) 205–213. doi:10.1016/j.indcrop.2008.05.001.
- [19] A. Srivastava, P. Sahai, Vegetable oils as lube basestocks: A review, *Afr. J. Biotechnol.* 12 (2013) 880–891.
- [20] B.J. Bremmer, L. Plonsker, Bio-Based Lubricants, Mark. Oppor. Study Update Prep. United Soybean Board Omni Tech Int. Ltd. (2008) 1–31.
- [21] F. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel production: a review, *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 1–15. doi:10.1016/S0960-8524(99)00025-5.

- [22] N. Arpornpong, C. Attaphong, A. Charoensaeng, D.A. Sabatini, S. Khaodhiar, Ethanol-in-palm oil/diesel microemulsion-based biofuel: Phase behavior, viscosity, and droplet size, *Fuel*. 132 (2014) 101–106. doi:10.1016/j.fuel.2014.04.068.
- [23] F. Billaud, V. Dominguez, P. Broutin, C. Busson, Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl esters from rapeseed oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 1149–1154.
- [24] A.W. Schwab, G.J. Dykstra, E. Selke, S.C. Sorenson, E.H. Pryde, Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65 (1988) 1781–1786. doi:10.1007/BF02542382.
- [25] U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M. Vargas, Transesterification of vegetable oils: a review, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 199–210. doi:10.1590/S0103-50531998000300002.
- [26] L. Meher, D. Vidyasagar, S. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 10 (2006) 248–268. doi:10.1016/j.rser.2004.09.002.
- [27] S. Jalilian, H. Yeganeh, Preparation and properties of biodegradable polyurethane networks from carbonated soybean oil, *Polym. Bull.* 72 (2015) 1379–1392. doi:10.1007/s00289-015-1342-3.
- [28] B. Çakmaklı, B. Hazer, İ.Ö. Tekin, F.B. Cömert, Synthesis and Characterization of Polymeric Soybean Oil-g-Methyl Methacrylate (and n-Butyl Methacrylate) Graft Copolymers: Biocompatibility and Bacterial Adhesion, *Biomacromolecules*. 6 (2005) 1750–1758. doi:10.1021/bm050063f.
- [29] K.A. Tallman, B. Roschek, N.A. Porter, Factors Influencing the Autoxidation of Fatty Acids: Effect of Olefin Geometry of the Nonconjugated Diene, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9240–9247. doi:10.1021/ja049104q.
- [30] M.L. Robertson, K. Chang, W.M. Gramlich, M.A. Hillmyer, Toughening of Polylactide with Polymerized Soybean Oil, *Macromolecules*. 43 (2010) 1807–1814. doi:10.1021/ma9022795.
- [31] F. Li, R.C. Larock, Synthesis, Structure and Properties of New Tung Oil–Styrene–Divinylbenzene Copolymers Prepared by Thermal Polymerization, *Biomacromolecules*. 4 (2003) 1018–1025. doi:10.1021/bm034049j.
- [32] Z. Petrovic, Polyurethanes from Vegetable Oils, *Polym. Rev.* 48 (2008) 109–155. doi:10.1080/15583720701834224.
- [33] S. Miao, P. Wang, Z. Su, S. Zhang, Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials, *Acta Biomater.* 10 (2014) 1692–1704. doi:10.1016/j.actbio.2013.08.040.
- [34] Q. Xu, Z. Liu, M. Nakajima, S. Ichikawa, N. Nakamura, P. Roy, H. Okadome, T. Shiina, Characterization of a soybean oil-based biosurfactant and evaluation of its ability to form microbubbles, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3711–3717. doi:10.1016/j.biortech.2009.12.093.
- [35] A. Goepfert, M. Czaun, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO₂ capture from the atmosphere, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7833–7853. doi:10.1039/C2EE21586A.
- [36] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, The changing paradigm in CO₂ utilization, *J. CO₂ Util.* 3–4 (2013) 65–73. doi:10.1016/j.jcou.2013.08.001.
- [37] F.D. Meylan, V. Moreau, S. Erkman, CO₂ utilization in the perspective of industrial ecology, an overview, *J. CO₂ Util.* (2015). doi:10.1016/j.jcou.2015.05.003.
- [38] P.D. Tran, L.H. Wong, J. Barber, J.S.C. Loo, Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5902. doi:10.1039/c2ee02849b.
- [39] Ceresana Market intelligence, consulting, Market Study: Urea, (2012). <http://www.ceresana.com/en/market-studies/agriculture/urea/>.
- [40] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO₂, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1709–1742. doi:10.1021/cr4002758.
- [41] T. Sakakura, K. Kohno, The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide, *Chem. Commun.* (2009) 1312. doi:10.1039/b819997c.
- [42] K. Skjånes, P. Lindblad, J. Muller, BioCO₂ – A multidisciplinary, biological approach using solar energy to capture CO₂ while producing H₂ and high value products, *Biomol. Eng.* 24 (2007) 405–413. doi:10.1016/j.bioeng.2007.06.002.

- [43] N. Usui, M. Ikenouchi, The biological CO₂ fixation and utilization project by RITE(1) — Highly-effective photobioreactor system —, *Energy Convers. Manag.* 38, Supplement (1997) S487–S492. doi:10.1016/S0196-8904(96)00315-9.
- [44] Y. Li, M. Horsman, N. Wu, C.Q. Lan, N. Dubois-Calero, *Biofuels from Microalgae*, *Biotechnol. Prog.* 24 (2008) 815–820. doi:10.1021/bp070371k.
- [45] A. Kumar, S. Ergas, X. Yuan, A. Sahu, Q. Zhang, J. Dewulf, F.X. Malcata, H. van Langenhove, Enhanced CO₂ fixation and biofuel production via microalgae: recent developments and future directions, *Trends Biotechnol.* 28 (2010) 371–380. doi:10.1016/j.tibtech.2010.04.004.
- [46] I. Dimitriou, P. García-Gutiérrez, R.H. Elder, R.M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, R.W.K. Allen, Carbon dioxide utilisation for production of transport fuels: process and economic analysis, *Energy Env. Sci.* 8 (2015) 1775–1789. doi:10.1039/C4EE04117H.
- [47] N. Prileschajew, Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* 42 (1909) 4811–4815. doi:10.1002/cber.190904204100.
- [48] T. Saurabh, M. Patnaik, S.L. Bhagt, V.C. Renge, EPOXIDATION OF VEGETABLE OILS: A REVIEW, (n.d.). <http://www.technicaljournalsonline.com/ijeat/VOL%20II/IJAET%20VOL%20II%20ISSUE%20IV%20OCTOBER%20DECEMBER%202011/ARTICLE%2086%20IJAET%20VOLII%20ISSUE%20IV%20OCT%20DEC%202011.pdf> (accessed May 21, 2013).
- [49] B. Rangarajan, A. Havey, E.A. Grulke, P.D. Culnan, Kinetic parameters of a two-phase model for in-situ epoxidation of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 1161–1169. doi:10.1007/BF02540983.
- [50] B. Osuna, Á. Aurora, B. Mendivelso, L. Alejandro, Two-phase kinetic model for epoxidation of soybean oil, *Ing. E Investig.* 30 (2010) 188–196.
- [51] E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, R. Turco, V. Russo, D. Verde, A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H₂O₂ in a fed-batch reactor, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 198–209. doi:10.1016/j.cej.2011.05.018.
- [52] S. Sinadinović-Fišer, M. Janković, Z.S. Petrović, Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78 (2001) 725–731. doi:10.1007/s11746-001-0333-9.
- [53] M. Jankovic, S. Sinadinovic-Fiser, Kinetic models of reaction systems for the in situ epoxidation of unsaturated fatty acid esters and triglycerides, *Hem. Ind.* 58 (2004) 569–576. doi:10.2298/HEMIND0412569J.
- [54] V.V. Goud, A.V. Patwardhan, S. Dinda, N.C. Pradhan, Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 4065–4076. doi:10.1016/j.ces.2007.04.038.
- [55] A. Campanella, C. Fontanini, M.A. Baltanás, High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ, *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 466–475. doi:10.1016/j.cej.2008.07.016.
- [56] S. Sinadinović-Fišer, M. Janković, O. Borota, Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 62 (2012) 106–113. doi:10.1016/j.cep.2012.08.005.
- [57] M.E. Abraham, R.F. Benenati, Kinetics and mechanism of the epoxidation of unsaturated fatty acids, *AIChE J.* 18 (1972) 807–811. doi:10.1002/aic.690180424.
- [58] J. Wisniak, E. Navarrete, Epoxidation of Fish Oil, Kinetic and Optimization Model, *Prod. RD.* 9 (1970) 33–41. doi:10.1021/i360033a006.
- [59] J. Wisniak, A. Cancino, J.C. Vega, Epoxidation of Anchovy Oils. A Study of Variables, *IEC Prod. Res. Dev.* 3 (1964) 306–311. doi:10.1021/i360012a012.
- [60] Z.S. Petrović, A. Zlatanić, C.C. Lava, S. Sinadinović-Fišer, Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids — kinetics and side reactions, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104 (2002) 293–299. doi:10.1002/1438-9312(200205)104:5<293::AID-EJLT293>3.0.CO;2-W.
- [61] F.E. Okieimen, O.I. Bakare, C.O. Okieimen, Studies on the epoxidation of rubber seed oil, *Ind. Crops Prod.* 15 (2002) 139–144.
- [62] V.V. Goud, A.V. Patwardhan, N.C. Pradhan, Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1365–1371. doi:10.1016/j.biortech.2005.07.004.

- [63] V.V. Goud, N.C. Pradhan, A.V. Patwardhan, Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil by H₂O₂, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (2006) 635–640. doi:10.1007/s11746-006-1250-7.
- [64] S. Dinda, A.V. Patwardhan, V.V. Goud, N.C. Pradhan, Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3737–3744. doi:10.1016/j.biortech.2007.07.015.
- [65] R. Mungroo, V.V. Goud, N.C. Pradhan, A.K. Dalai, Modification of epoxidised canola oil, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 6 (2011) 14–22. doi:10.1002/apj.448.
- [66] F.A. Zaher, M.H. El-Mallah, M.M. El-Hefnawy, Kinetics of oxirane cleavage in epoxidized soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66 (1989) 698–700. doi:10.1007/BF02669955.
- [67] A. Campanella, M.A. Baltanás, Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with solvated acetic acid using cation-exchange resins, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106 (2004) 524–530. doi:10.1002/ejlt.200400965.
- [68] A. Campanella, M.A. Baltanás, Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin, *Catal. Today.* 107–108 (2005) 208–214. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.092.
- [69] A. Campanella, M.A. Baltanás, Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 141–152. doi:10.1016/j.cej.2006.01.010.
- [70] A. Campanella, M.A. Baltanás, Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid–liquid–solid heterogeneous reaction system, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 46 (2007) 210–221. doi:10.1016/j.cep.2006.06.001.
- [71] Liquid specific heat capacity estimation for fatty acids, triacylglycerols, and vegetable oils based on their fatty acid composition, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2000) 1001–1005. doi:10.1007/s11746-000-0158-6.
- [72] C W Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999. <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781847550132> (accessed January 26, 2016).
- [73] SPARC calculator, (n.d.). <http://archemcalc.com/sparc-web/calc>.
- [74] S. Leveneur, M. Thönes, J.-P. Hébert, B. Taouk, T. Salmi, From Kinetic Study to Thermal Safety Assessment: Application to Peroxyformic Acid Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 13999–14007. doi:10.1021/ie3017847.
- [75] F.P. Greenspan, D.G. MacKellar, Analysis of Aliphatic Per Acids, *Anal. Chem.* 20 (1948) 1061–1063. doi:10.1021/ac60023a020.
- [76] G. Maerker, Determination of oxirane content of derivatives of fats, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 42 (1965) 329–332. doi:10.1007/BF02540140.
- [77] C. Paquot, *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives* (6th edition), Pergamon Press Ltd., 1979.
- [78] S. Leveneur, *Synthèse catalytique et décomposition des acides peroxy-carboliques*, INSA de Rouen; Université de Abo, 2009. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00560883/> (accessed September 24, 2015).
- [79] J.R. Bourne, M. Buerli, W. Regenass, Heat transfer and power measurements in stirred tanks using heat flow calorimetry, *Chem. Eng. Sci.* 36 (1981) 347–354. doi:10.1016/0009-2509(81)85014-2.
- [80] I. Omae, Aspects of carbon dioxide utilization, *Catal. Today.* 115 (2006) 33–52. doi:10.1016/j.cattod.2006.02.024.
- [81] H. Arakawa, M. Aresta, J.N. Armor, M.A. Barteau, E.J. Beckman, A.T. Bell, J.E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D.A. Dixon, K. Domen, D.L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D.H. Gibson, W.A. Goddard, D.W. Goodman, J. Keller, G.J. Kubas, H.H. Kung, J.E. Lyons, L.E. Manzer, T.J. Marks, K. Morokuma, K.M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielsen, W.M.H. Sachtler, L.D. Schmidt, A. Sen, G.A. Somorjai, P.C. Stair, B.R. Stults, W. Tumas, *Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges, and Opportunities*, *Chem. Rev.* 101 (2001) 953–996. doi:10.1021/cr000018s.
- [82] M. Mikkelsen, M. Jørgensen, F.C. Krebs, The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 43. doi:10.1039/b912904a.
- [83] M. North, R. Pasquale, C. Young, Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂, *Green Chem.* 12 (2010) 1514. doi:10.1039/c0gc00065e.

- [84] W.I. Stuart, T.L. Whateley, Adsorption of water and carbon dioxide on beryllium oxide, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 2763–2771. doi:10.1039/TF9656102763.
- [85] V. Caló, A. Nacci, A. Monopoli, A. Fanizzi, Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts, *Org. Lett.* 4 (2002) 2561–2563. doi:10.1021/ol026189w.
- [86] J. Sun, J. Ren, S. Zhang, W. Cheng, Water as an efficient medium for the synthesis of cyclic carbonate, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 423–426. doi:10.1016/j.tetlet.2008.11.034.
- [87] H. Xie, S. Li, S. Zhang, Highly active, hexabutylguanidinium salt/zinc bromide binary catalyst for the coupling reaction of carbon dioxide and epoxides, *J. Mol. Catal. Chem.* 250 (2006) 30–34. doi:10.1016/j.molcata.2006.01.038.
- [88] S. Zhang, Y. Chen, F. Li, X. Lu, W. Dai, R. Mori, Fixation and conversion of CO₂ using ionic liquids, *Catal. Today.* 115 (2006) 61–69. doi:10.1016/j.cattod.2006.02.021.
- [89] J. Sun, S. Fujita, M. Arai, Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 3490–3497. doi:10.1016/j.jorganchem.2005.02.011.
- [90] F. Li, L. Xiao, C. Xia, B. Hu, Chemical fixation of CO₂ with highly efficient ZnCl₂/[BMIm]Br catalyst system, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 8307–8310. doi:10.1016/j.tetlet.2004.09.074.
- [91] L.-F. Xiao, F.-W. Li, J.-J. Peng, C.-G. Xia, Immobilized ionic liquid/zinc chloride: Heterogeneous catalyst for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides, *J. Mol. Catal. Chem.* 253 (2006) 265–269. doi:10.1016/j.molcata.2006.03.047.
- [92] R.A. Shiels, C.W. Jones, Homogeneous and heterogeneous 4-(N,N-dialkylamino)pyridines as effective single component catalysts in the synthesis of propylene carbonate, *J. Mol. Catal. Chem.* 261 (2007) 160–166. doi:10.1016/j.molcata.2006.08.002.
- [93] G. Rokicki, W. Kuran, B. Pogorzelska-Marciniak, Cyclic carbonates from carbon dioxide and oxiranes, *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* 115 (1984) 205–214. doi:10.1007/BF00798411.
- [94] C.R. Gomes, D.M. Ferreira, C.J. Leopoldo Constantino, E.R. Pérez González, Selectivity of the cyclic carbonate formation by fixation of carbon dioxide into epoxides catalyzed by Lewis bases, *Tetrahedron Lett.* 49 (2008) 6879–6881. doi:10.1016/j.tetlet.2008.09.101.
- [95] J. Sun, S. Fujita, B.M. Bhanage, M. Arai, One-pot synthesis of styrene carbonate from styrene in tetrabutylammonium bromide, *Catal. Today.* 93–95 (2004) 383–388. doi:10.1016/j.cattod.2004.06.105.
- [96] H.-F. Jiang, A.-Z. Wang, H.-L. Liu, C.-R. Qi, Reusable Polymer-Supported Amine-Copper Catalyst for the Formation of α -Alkylidene Cyclic Carbonates in Supercritical Carbon Dioxide, *Eur. J. Org. Chem.* 2008 (2008) 2309–2312. doi:10.1002/ejoc.200701165.
- [97] S. HUANG, S. LIU, J. LI, N. ZHAO, W. WEI, Y. SUN, Synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide and diols over metal acetates, *J. Fuel Chem. Technol.* 35 (2007) 701–705. doi:10.1016/S1872-5813(08)60005-5.
- [98] I. Javni, D.P. Hong, Z.S. Petrović, Soy-based polyurethanes by nonisocyanate route, *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (2008) 3867–3875. doi:10.1002/app.27995.
- [99] K.M. Doll, S.Z. Erhan, Synthesis of Carbonated Fatty Methyl Esters Using Supercritical Carbon Dioxide, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 9608–9614. doi:10.1021/jf0516179.
- [100] K.M. Doll, S.Z. Erhan, The improved synthesis of carbonated soybean oil using supercritical carbon dioxide at a reduced reaction time, *Green Chem.* 7 (2005) 849–854. doi:10.1039/B511014A.
- [101] R.A. Holser, Carbonation of Epoxy Methyl Soyate at Atmospheric Pressure, *J. Oleo Sci.* 56 (2007) 629–632.
- [102] N. Mann, S.K. Mendon, J.W. Rawlins, S.F. Thames, Synthesis of Carbonated Vernonia Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85 (2008) 791–796. doi:10.1007/s11746-008-1249-3.
- [103] A.R. Mahendran, N. Aust, G. Wuzella, U. Müller, A. Kandelbauer, Bio-Based Non-Isocyanate Urethane Derived from Plant Oil, *J. Polym. Environ.* (2012). doi:10.1007/s10924-012-0491-9.
- [104] P.C. Mazo, L.A. Rios, Improved synthesis of carbonated vegetable oils using microwaves, *Chem. Eng. J.* 210 (2012) 333–338. doi:10.1016/j.cej.2012.08.099.
- [105] L. Zhang, Y. Luo, Z. Hou, Z. He, W. Eli, Synthesis of Carbonated Cotton Seed Oil and Its Application as Lubricating Base Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 91 (2014) 143–150. doi:10.1007/s11746-013-2358-1.

- [106] Z. Li, Y. Zhao, S. Yan, X. Wang, M. Kang, J. Wang, H. Xiang, Catalytic Synthesis of Carbonated Soybean Oil, *Catal. Lett.* 123 (2008) 246–251. doi:10.1007/s10562-008-9414-8.
- [107] M. Jalilian, H. Yeganeh, M.N. Haghighi, Synthesis and properties of polyurethane networks derived from new soybean oil-based polyol and a bulky blocked polyisocyanate, *Polym. Int.* 57 (2008) 1385–1394. doi:10.1002/pi.2485.
- [108] M. Jalilian, H. Yeganeh, M.N. Haghighi, Preparation and characterization of polyurethane electrical insulating coatings derived from novel soybean oil-based polyol, *Polym. Adv. Technol.* (2009) n/a-n/a. doi:10.1002/pat.1406.
- [109] P.G. Parzuchowski, M. Jurczyk-Kowalska, J. Ryszkowska, G. Rokicki, Epoxy resin modified with soybean oil containing cyclic carbonate groups, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 2904–2914. doi:10.1002/app.24795.
- [110] A. Meissner, P. Scholz, B. Ondruschka, Incorporation of CO₂ Into Various Terminal and Internal Epoxides, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 73 (2008) 88–96. doi:10.1135/cccc20080088.
- [111] M. Alves, B. Grignard, S. Gennen, C. Detrembleur, C. Jerome, T. Tassaing, Organocatalytic synthesis of bio-based cyclic carbonates from CO₂ and vegetable oils, *RSC Adv.* 5 (2015) 53629–53636. doi:10.1039/C5RA10190E.
- [112] J. Wang, Y. Zhao, Q. Li, N. Yin, Y. Feng, M. Kang, X. Wang, Pt doped H₃PW₁₂O₄₀/ZrO₂ as a heterogeneous and recyclable catalyst for the synthesis of carbonated soybean oil, *J. Appl. Polym. Sci.* 124 (2012) 4298–4306. doi:10.1002/app.35418.
- [113] M. Bähr, R. Mülhaupt, Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion, *Green Chem.* 14 (2012) 483. doi:10.1039/c2gc16230j.
- [114] I. Javni, D.P. Hong, Z.S. Petrović, Polyurethanes from soybean oil, aromatic, and cycloaliphatic diamines by nonisocyanate route, *J. Appl. Polym. Sci.* (2012) n/a-n/a. doi:10.1002/app.38215.
- [115] J.A. Burns, R.E. Verrall, Thermodynamics of tetraalkyl- and bis- tetraalkylammonium bromides: II. Heat capacities of solid state from 273 to 373 K, *Thermochim. Acta.* 9 (1974) 277–288. doi:10.1016/0040-6031(74)80008-0.
- [116] F. Laugier, Les ultrasons en procédés polyphasiques: transfert Gaz-Liquide, réaction Liquide-Liquide, (2007). <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000678/> (accessed September 14, 2015).
- [117] N. Frikha, E. Schaer, J.-L. Houzelot, Methodology of multiphase reaction kinetics and hydrodynamics identification: Application to catalyzed nitrobenzene hydrogenation, *Chem. Eng. J.* 124 (2006) 19–28. doi:10.1016/j.cej.2006.08.012.
- [118] H. Hichri, A. Accary, J.P. Puaux, J. Andrieu, Gas-liquid mass-transfer coefficients in a slurry batch reactor equipped with a self-gas-inducing agitator, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1864–1867.
- [119] D. Miloslavskiy, E. Gotlib, O. Figovsky, D. Pashin, Cyclic carbonates based on vegetable oils, *Int. Lett. Chem. Phys. Astron. Vol.* 8 (2014). <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-b2617f12-f42e-4b9a-81a3-b4ffa8ab3a55> (accessed September 22, 2014).
- [120] L. Maisonneuve, O. Lamarzelle, E. Rix, E. Grau, H. Cramail, Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12407–12439. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00355.
- [121] H. Blattmann, M. Fleischer, M. Bähr, R. Mülhaupt, Isocyanate- and Phosgene-Free Routes to Polyfunctional Cyclic Carbonates and Green Polyurethanes by Fixation of Carbon Dioxide, *Macromol. Rapid Commun.* 35 (2014) 1238–1254. doi:10.1002/marc.201400209.
- [122] M.S. Kathalewar, P.B. Joshi, A.S. Sabnis, V.C. Malshe, Non-isocyanate polyurethanes: from chemistry to applications, *RSC Adv.* 3 (2013) 4110–4129. doi:10.1039/C2RA21938G.
- [123] G. Rokicki, P.G. Parzuchowski, M. Mazurek, Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications, *Polym. Adv. Technol.* 26 (2015) 707–761. doi:10.1002/pat.3522.
- [124] B. Nohra, L. Candy, J.-F. Blanco, Y. Raoul, Z. Mouloungui, Synthesis of five and six-membered cyclic glycerilic carbonates bearing exocyclic urethane functions, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 115 (2013) 111–122. doi:10.1002/ejlt.201200082.

- [125] D.C. Webster, Cyclic carbonate functional polymers and their applications, *Prog. Org. Coat.* 47 (2003) 77–86. doi:10.1016/S0300-9440(03)00074-2.
- [126] D. Couvret, J.-C. Brosse, S. Chevalier, J.-P. Senet, Monomères acryliques à fonction carbonate cyclique, 2 Modification chimique de copolymères à groupements carbonate cyclique latéraux, *Makromol. Chem.* 191 (1990) 1311–1319. doi:10.1002/macp.1990.021910610.
- [127] H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines: Substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 39 (2001) 3678–3685. doi:10.1002/pola.10009.
- [128] Y. He, V. Goel, H. Keul, M. Möller, Synthesis, Characterization, and Selectivity of Bifunctional Couplers, *Macromol. Chem. Phys.* 211 (2010) 2366–2381. doi:10.1002/macp.201000340.
- [129] A. Boyer, E. Cloutet, T. Tassaing, B. Gadenne, C. Alfos, H. Cramail, Solubility in CO₂ and carbonation studies of epoxidized fatty acid diesters: towards novel precursors for polyurethane synthesis, *Green Chem.* 12 (2010) 2205–2213. doi:10.1039/C0GC00371A.
- [130] L. Maisonneuve, A.S. More, S. Foltran, C. Alfos, F. Robert, Y. Landais, T. Tassaing, E. Grau, H. Cramail, Novel green fatty acid-based bis-cyclic carbonates for the synthesis of isocyanate-free poly(hydroxyurethane amide)s, *RSC Adv.* 4 (2014) 25795–25803. doi:10.1039/C4RA03675A.
- [131] O. Birukov, O. Figovsky, A. Leykin, R. Potashnikov, L. Shapovalov, Method of producing hybrid polyhydroxyurethane network on a base of carbonated-epoxidized unsaturated fatty acid triglycerides, US20120208967 A1, 2012. <http://www.google.com/patents/US20120208967> (accessed March 21, 2016).
- [132] J.K. Sanders, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives.* Von J.-M. Lehn. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995. 271 S., geb. 128.00 DM/Broschur 58.00 DM. - ISBN 3-527-29312-4/3-527-29311-6, *Angew. Chem.* 107 (1995) 2617–2617. doi:10.1002/ange.19951072130.
- [133] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular liquid crystalline polymers from complementary chiral components, *Adv. Mater.* 2 (1990) 254–257. doi:10.1002/adma.19900020506.
- [134] M. Kotera, J.-M. Lehn, J.-P. Vigneron, Self-assembled supramolecular rigid rods, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 197–199. doi:10.1039/C39940000197.
- [135] M. Kotera, J.-M. Lehn, J.-P. Vigneron, Design and synthesis of complementary components for the formation of self-assembled supramolecular rigid rods, *Tetrahedron.* 51 (1995) 1953–1972. doi:10.1016/0040-4020(94)01076-C.
- [136] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly, *Nature.* 451 (2008) 977–980. doi:10.1038/nature06669.
- [137] L. Leibler, F. Tournilhac, M. Capelot, R. AGNAOU, Q. Pineau, Matériaux supramoléculaires à base d'oligo-amides, WO2014128426 A1, 2014. <http://google.com/patents/WO2014128426A1> (accessed March 21, 2016).
- [138] F.H. Beijer, R.P. Sijbesma, H. Kooijman, A.L. Spek, E.W. Meijer, Strong Dimerization of Ureidopyrimidones via Quadruple Hydrogen Bonding, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6761–6769. doi:10.1021/ja974112a.
- [139] R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, J.H.K.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, E.W. Meijer, Reversible Polymers Formed from Self-Complementary Monomers Using Quadruple Hydrogen Bonding, *Science.* 278 (1997) 1601–1604. doi:10.1126/science.278.5343.1601.
- [140] R.F.M. Lange, M. Van Gurp, E.W. Meijer, Hydrogen-bonded supramolecular polymer networks, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 37 (1999) 3657–3670. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19991001)37:19<3657::AID-POLA1>3.0.CO;2-6.
- [141] B.J.B. Folmer, R.P. Sijbesma, R.M. Versteegen, J. a. J. van der Rijt, E.W. Meijer, Supramolecular Polymer Materials: Chain Extension of Telechelic Polymers Using a Reactive Hydrogen-Bonding Synthone, *Adv. Mater.* 12 (2000) 874–878. doi:10.1002/1521-4095(200006)12:12<874::AID-ADMA874>3.0.CO;2-C.

- [142] H.M. Keizer, R. van Kessel, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, Scale-up of the synthesis of ureidopyrimidinone functionalized telechelic poly(ethylenebutylene), *Polymer*. 44 (2003) 5505–5511. doi:10.1016/S0032-3861(03)00631-1.
- [143] H. Kautz, D.J.M. van Beek, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, Cooperative End-to-End and Lateral Hydrogen-Bonding Motifs in Supramolecular Thermoplastic Elastomers, *Macromolecules*. 39 (2006) 4265–4267. doi:10.1021/ma060706z.
- [144] P.Y.W. Dankers, Z. Zhang, E. Wisse, D.W. Grijpma, R.P. Sijbesma, J. Feijen, E.W. Meijer, Oligo(trimethylene carbonate)-Based Supramolecular Biomaterials, *Macromolecules*. 39 (2006) 8763–8771. doi:10.1021/ma061078o.
- [145] P.Y.W. Dankers, M.C. Harmsen, L.A. Brouwer, M.J.A. Van Luyn, E.W. Meijer, A modular and supramolecular approach to bioactive scaffolds for tissue engineering, *Nat. Mater.* 4 (2005) 568–574. doi:10.1038/nmat1418.
- [146] D.J.M. van Beek, M.A.J. Gillissen, B.A.C. van As, A.R.A. Palmans, R.P. Sijbesma, Supramolecular Copolyesters with Tunable Properties, *Macromolecules*. 40 (2007) 6340–6348. doi:10.1021/ma0705927.
- [147] K. Yamauchi, A. Kanomata, T. Inoue, T.E. Long, Thermoreversible Polyesters Consisting of Multiple Hydrogen Bonding (MHB), *Macromolecules*. 37 (2004) 3519–3522. doi:10.1021/ma049913u.
- [148] K. Yamauchi, J.R. Lizotte, T.E. Long, Thermoreversible Poly(alkyl acrylates) Consisting of Self-Complementary Multiple Hydrogen Bonding, *Macromolecules*. 36 (2003) 1083–1088. doi:10.1021/ma0212801.
- [149] T. Park, S.C. Zimmerman, Interplay of Fidelity, Binding Strength, and Structure in Supramolecular Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14236–14237. doi:10.1021/ja065469u.
- [150] M.G. McKee, C.L. Elkins, T. Park, T.E. Long, Influence of Random Branching on Multiple Hydrogen Bonding in Poly(alkyl methacrylate)s, *Macromolecules*. 38 (2005) 6015–6023. doi:10.1021/ma050667b.
- [151] C.L. Elkins, T. Park, M.G. McKee, T.E. Long, Synthesis and characterization of poly(2-ethylhexyl methacrylate) copolymers containing pendant, self-complementary multiple-hydrogen-bonding sites, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 43 (2005) 4618–4631. doi:10.1002/pola.20961.
- [152] L.R. Rieth, R.F. Eaton, G.W. Coates, Polymerization of Ureidopyrimidinone-Functionalized Olefins by Using Late-Transition Metal Ziegler–Natta Catalysts: Synthesis of Thermoplastic Elastomeric Polyolefins, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2153–2156. doi:10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2153::AID-ANIE2153>3.0.CO;2-W.
- [153] J.H.K.K. Hirschberg, F.H. Beijer, H.A. van Aert, P.C.M.M. Magusin, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, Supramolecular Polymers from Linear Telechelic Siloxanes with Quadruple-Hydrogen-Bonded Units, *Macromolecules*. 32 (1999) 2696–2705. doi:10.1021/ma981950w.
- [154] S. Catrouillet, C. Fonteneau, L. Bouteiller, N. Delorme, E. Nicol, T. Nicolai, S. Pensec, O. Colombani, Competition Between Steric Hindrance and Hydrogen Bonding in the Formation of Supramolecular Bottle Brush Polymers, *Macromolecules*. 46 (2013) 7911–7919. doi:10.1021/ma401167n.
- [155] S. Catrouillet, L. Bouteiller, E. Nicol, T. Nicolai, S. Pensec, B. Jacquette, M. Le Bohec, O. Colombani, Self-Assembly and Critical Solubility Temperature of Supramolecular Polystyrene Bottle-Brushes in Cyclohexane, *Macromolecules*. 48 (2015) 1364–1370. doi:10.1021/ma5024022.
- [156] A. Tessa ten Cate, R.P. Sijbesma, Coils, Rods and Rings in Hydrogen-Bonded Supramolecular Polymers, *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 1094–1112. doi:10.1002/marc.200290011.
- [157] C. Duval, N. Kébir, A. Charvet, A. Martin, F. Burel, Synthesis and properties of renewable nonisocyanate polyurethanes (NIPUs) from dimethylcarbonate, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 53 (2015) 1351–1359. doi:10.1002/pola.27568.
- [158] C. Duval, N. Kébir, R. Jauseau, F. Burel, Organocatalytic synthesis of novel renewable non-isocyanate polyhydroxyurethanes, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 54 (2016) 758–764. doi:10.1002/pola.27908.
- [159] C. Sabot, K.A. Kumar, S. Meunier, C. Mioskowski, A convenient aminolysis of esters catalyzed by 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) under solvent-free conditions, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 3863–3866. doi:10.1016/j.tetlet.2007.03.146.

Photos :

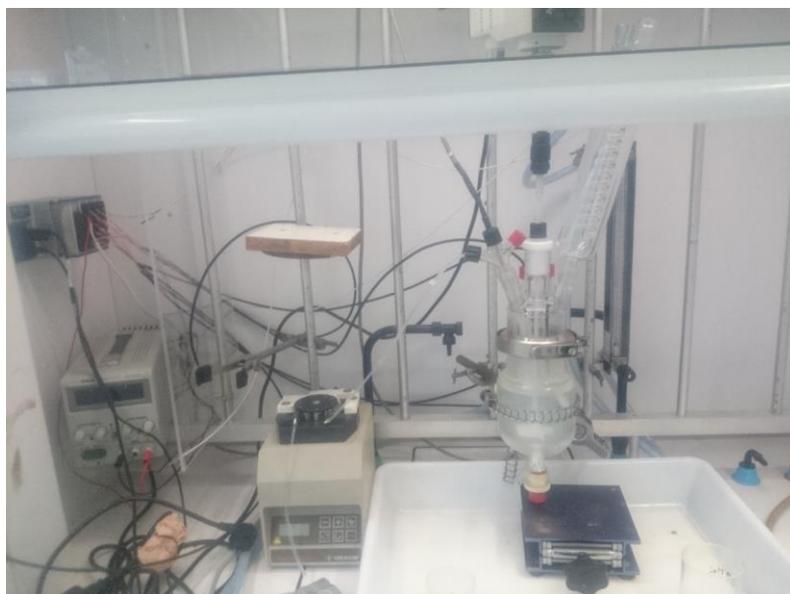
Huile de coton époxydée



Huile de coton carbonatée, extrêmement visqueuse à basse température



Le réacteur à bilan thermique





Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid–liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxydicarboxylic acid



Sébastien Leveneur^{a,b,1,*}, Junliu Zheng^{a,c}, Bechara Taouk^a, Fabrice Burel^c, Johan Wärnå^{b,d}, Tapio Salmi^b

^a LSPC – Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques, INSA Rouen, 685 Avenue de l'Université, FR-76801 Saint-Etienne-du-Rouvray, France

^b Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University, Biskopsgatan 8, FI-20500 Åbo/Turku, Finland

^c Normandie Université, INSA de Rouen, CNRS UMR 6270 PBS & FR 3038, Avenue de l'Université, 76801 Saint-Etienne-du-Rouvray, France

^d Umeå University, Chemical-Biological Center, Technical Chemistry, SE-901 87 Umeå, Sweden

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 October 2013

Received in revised form 14 January 2014

Accepted 19 January 2014

Available online 16 February 2014

Keywords:

Kinetic modeling

Calorimetry

Liquid–liquid reaction system

Epoxidation of vegetable oils

ABSTRACT

A mathematical model was developed to analyze an exothermic liquid–liquid reaction system using epoxidation of oleic acid by peroxyformic acid formed *in situ* as an example. Kinetic and thermal parameters were included, mass transfer parameters were eliminated from the model and evaporation/condensation was taken into account. A calorimetric semi-batch reactor under isoperibolic mode was used in the experimental work. Different initial aqueous-phase concentrations of H₂O₂ [6.5–8.8 mol/l], water [44–45 mol/l], molar flow rate of formic acid [0.02–0.54 mol/min], initial reaction temperature [50–70 °C] and amount of organic phase [34–46 wt.%] were studied. A non-linear regression method was used to estimate kinetic (*e.g.*, rate constant at average temperature and activation energy) and thermal parameters (*e.g.*, reaction enthalpy) of the epoxidation and ring-opening reactions. The standard reaction enthalpy changes were estimated to be –116 kJ/mol for epoxidation reaction and –50 kJ/mol for the ring opening.

© 2014 Taiwan Institute of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The world consumption of lubricants is estimated to be 40 million tons per year, used in very different areas from car engines to office chairs. As in fuel industry, the majority of lubricants are petroleum-derived. Even though depletion of crude oil will increase the price of petroleum raw material, the reason to use bio-lubricants instead of petro-based one is mainly environmental. Indeed, several studies have shown that 30–40% of lubricants escape into the environment through such routes as spills, leaks and evaporation [1]. For these reasons, research has been focused on an inexpensive, non-toxic and renewable source of lubricants, *i.e.*, bio-based lubricants. At present, the cost of bio-based lubricant

is higher than petro-based lubricants, but compared to maintenance and energy costs, it is a minor factor (Fig. 1) [2].

The production of bio-lubricant is based on the use of vegetable or animal oils, and several ways of synthesis exist: esterification or transesterification as biodiesel, selective hydrogenation, or epoxidation of the oils by peroxydicarboxylic acids. The latter route of production follows the philosophy of Green Chemistry, because there is no production of waste such as glycerol or the use of explosive reactants such as hydrogen. Epoxidized vegetable oils can also be used for different purposes, such as intermediates for polymer synthesis, as plasticizers or as scavenger during the synthesis of PVC. Compared to petroleum-derived products, they present several advantages: low toxicity and biodegradability.

There are several ways of synthesis of epoxidized vegetable oils [3–6], but the use of peroxydicarboxylic acids, *e.g.*, peroxyformic or peroxyacetic acids, is the most efficient and greener way [3]. It is a liquid–liquid reaction system, where the peroxydicarboxylic acid is formed *in situ* from the carboxylic acid and hydrogen peroxide.

The literature review concerning the kinetics of vegetable oil epoxidation is quite vast. However, one should differentiate between the studies carried out under isothermal and

Abbreviations: EOA, epoxidized oleic acid; FA, formic acid; OA, oleic acid; PFA, peroxyformic acid.

* Corresponding author at: LSPC – Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques, INSA Rouen, 685 Avenue de l'Université, FR-76801 Saint-Etienne-du-Rouvray, France. Tel.: +33 232 95 66 54; fax: +33 232 95 66 52.

E-mail address: sebastien.leveneur@insa-rouen.fr (S. Leveneur).

¹ Tel.: +33 232 95 66 54; fax: +33 232 95 66 52.

Nomenclature

| | |
|-------------------------|--|
| A | heat transfer area [m^2] |
| C_p | constant-pressure heat capacity [J/K] |
| \tilde{C}_p | constant-pressure heat capacity per mol [J/mol/K] |
| \hat{C}_p | constant-pressure heat capacity per mass [J/kg/K] |
| E_a | activation energy [J/mol] |
| H | enthalpy [J] |
| \bar{H} | molar enthalpy [J/mol] |
| ΔH_r° | standard reaction enthalpy [kJ/mol] |
| ΔH_v | heat of vaporization [J/mol] |
| K^c | equilibrium constant, based on concentrations |
| K^T | thermodynamic equilibrium constant, based on activities |
| K_{WATER} | equilibrium molar ratio of water |
| K_{FA} | equilibrium molar ratio of formic acid |
| K_{PFA} | equilibrium molar ratio of peroxyformic acid |
| k | rate constant [$\text{l}^2/\text{mol/s}$] |
| k_{decomp} | decomposition rate constant [s] |
| m | mass [kg] |
| \dot{n}_i | flow of the amount of substance [mol/s] |
| P | pressure |
| Q_r | volumetric flow rate [l/s] |
| \dot{Q}_c | electrical calibration [W] |
| \dot{Q} | heat transfer rate [W] |
| \dot{Q}_{ex} | heat flux exchanged with the reactor jacket [W] |
| \dot{Q}_{loss} | heat flux lost through the top of the reactor [W] |
| R | gas constant [J/K/mol] |
| R^2 | coefficient of explanation [%] |
| r_i | reaction rate [mol/l/s] |
| T | temperature |
| U | overall heat transfer coefficient [W/m/K] |
| Q_{HCOOH} | volumetric flow rate of formic acid [l/s] |
| V_R | reaction volume [l] |
| X | conversion |

Greek letters

| | |
|------------|---|
| β | proportionality factor [J/s/atm] |
| ν_{ij} | stoichiometric coefficient |
| ρ | mass density [kg/l] |
| ω | objective function |
| τ | residence time |

Subscripts and superscripts

| | |
|--------|--------------------------|
| add | addition |
| ave | average |
| aq | aqueous phase |
| decomp | decomposition |
| eq | equilibrium state |
| f | feed flow |
| FAD | formic acid dissociation |
| het | heterogeneous |
| hom | homogeneous |
| in | input |
| j | component j |
| org | organic phase |
| out | output |
| perh | perhydrolysis |
| ref | reference state |

| | |
|------|-------------------|
| R.O. | ring opening |
| O | initial |
| * | interfacial value |

non-isothermal conditions. To the best of our knowledge, only the group of Santacesaria et al. [7,8] has proposed a complete model coupling the energy and mass balances for this system.

A kinetic model was developed by coupling mass and energy balances, but avoiding the use of mass transfer parameters and taking into account the evaporation/condensation of aqueous phase. A calorimetric reactor was designed and operated in semi-batch under isoperibolic mode. A model molecule representing vegetable oils was used: oleic acid. Indeed, the structure of this free fatty acid is present in several vegetable oils.

2. Experimental

2.1. Apparatus and experimental procedures

The experiments were carried out in the experimental apparatus described in a previous article of our group, Leveueur et al. [9]. The reactor set-up is shown in Fig. 2.

In a first step, water, hydrogen peroxide and oleic acid were added together into the reactor. As the desired temperature was reached, a first calibration step, *i.e.*, by the Joule effect, was carried out to measure the heat capacity of the reaction mixture and the overall heat transfer coefficient through the jacket. Then, a preheated solution of formic acid was added through a dosing pump. A last calibration was made at the end of the reaction.

To prevent any contamination, which initiate the catalytic decomposition of peroxide species, all parts of the reactor system being in contact with the reaction solution were washed with hydrochloric acid, followed by another washing, with a phosphate-free detergent solution.

Table 1 introduces the experimental matrix

Different reaction enthalpies are involved in the system. To take into account all the thermal effects, even the lowest one, a micro-calorimeter was used. An isothermal micro-calorimeter, namely C80 SETARAM, was used. This calorimeter uses the Calvet design detector in which a sample and reference cells are totally surrounded by an array of thermocouple detectors allowing for

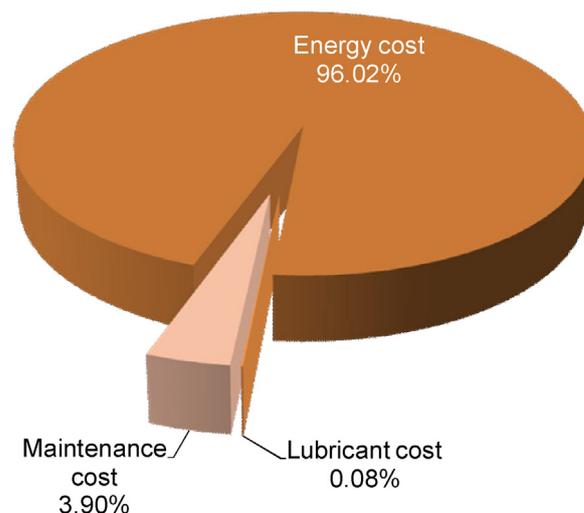


Fig. 1. Relative lubricant, energy and maintenance costs.

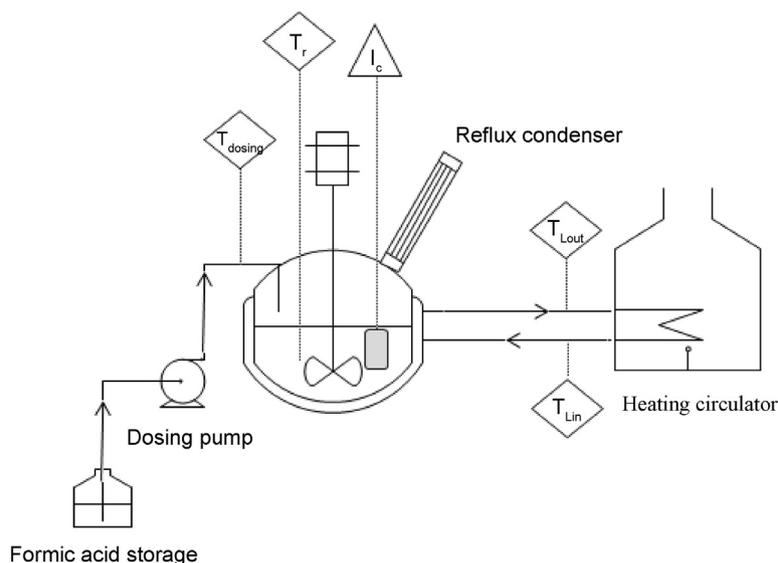


Fig. 2. Schematic representation of the experimental setup.

the measurement of all heat evolved. Membrane Mixing Cells made in Hastelloy were used (Fig. 3). Two different compartments were separated by a PTFE membrane. This measurement was performed to measure the enthalpy of the ring opening reaction, thus the upper compartment was filled with water and formic acid and the lower one with epoxidized oleic acid. In the reference cell, the upper part was filled with water and the lower one with epoxidized oleic acid. When the desired temperature was reached and the heat flow was stable, the membrane was drilled by the stirrer and agitation was started.

2.2. Analytical methods

Samples were withdrawn from the reaction mixture by a plastic syringe (to avoid contamination of the solution by trace of metals), then separation of the organic phase from the aqueous phase was done by centrifugation. The concentration of hydrogen peroxide was determined by titration using a standard solution of ammonium cerium sulphate (0.1 N) [10]. The concentration of oxirane was determined by the method of Jay using a 0.1 M perchloric acid in acetic acid [11].

3. Results and discussion

3.1. Mechanism

Fig. 4 shows a simplified mechanism of the different reactions occurring during the epoxydation of oleic acid by peroxydicarboxylic acids [7,8,12–21]. In a first step, peroxyformic acid is formed *in situ* by formic acid perhydrolysis. Then, peroxyformic acid transfers to the organic phase to epoxydize the oleic acid double bond. Ring opening occurs between epoxydized oleic acid and water from the

aqueous phase at the interface [7]. According to several authors [7,8,12–21], the solubility of hydrogen peroxide in the organic phase is negligible.

Campanella et al. [12–21] have studied different mechanisms of ring opening. It appears that this reaction is complex, because different nucleophilic agents can be involved, *i.e.*, water, hydrogen peroxide, formic or peroxyformic acids. For the sake of simplicity, only the ring opening reaction due to the hydroxonium ions was considered [7]. As illustrated by Fig. 5, the activation of oxirane by protons is the first step of the ring opening reaction.

3.2. Kinetic equations

The peroxyformic acid synthesis was described by a previous article of our group [9]. Two main reactions occur in the aqueous phase, formic acid perhydrolysis and peroxyformic acid decomposition, respectively. The rate equations are shown below:

$$r_{\text{perh}} = k_{\text{perh}} \cdot \left([\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aq}} - \frac{1}{K^C} [\text{HCO}_3\text{H}]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{aq}} \right) \quad (1)$$

$$r_{\text{decomp}} = k_{\text{decomp}} \cdot [\text{HCO}_3\text{H}]_{\text{aq}} \quad (2)$$

where K^C is the equilibrium constant of the perhydrolysis reaction, which has been determined in a previous article of our group [9].

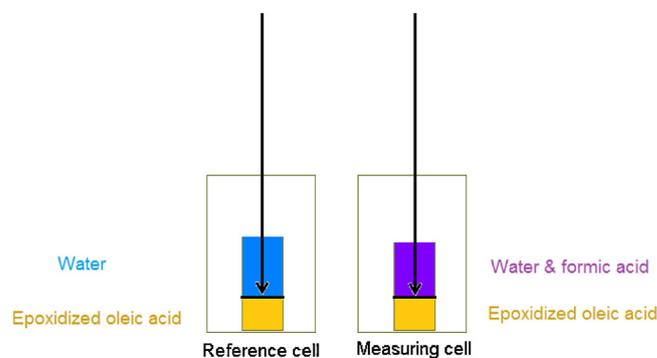


Fig. 3. Schematic view of the C80 cells.

Table 1
Experimental matrix.

| | |
|---|-------------------|
| Reaction temperature | 50–70 °C |
| Rotation speed | 370–650 rpm |
| Initial organic compound [wt.%] | 34–46% |
| \dot{n}_{FA} | 0.02–0.54 mol/min |
| $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{o, aq}}$ | 6.5–8.8 mol/l |
| $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{o, aq}}$ | 44–48 mol/l |
| $[\text{Oleic acid}]_{\text{o, org}}$ | 3.15 mol/l |
| Time of addition | 2–40 min |

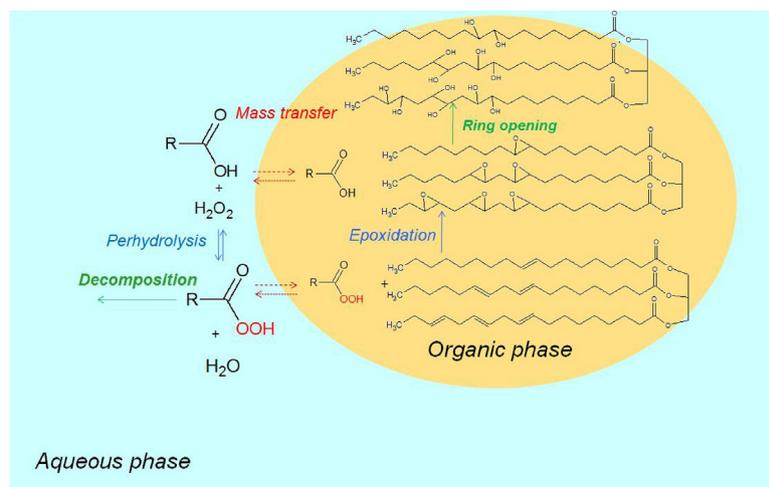


Fig. 4. Simplified mechanism for fatty acid epoxidation.

In the organic phase, epoxidation and ring opening proceed simultaneously. The rate equations for the organic phase are summarized below:

-Epoxidation:

$$r_{Ep} = k_{Ep} \cdot [\text{HCO}_3\text{H}]_{\text{org}} \cdot [\text{oleic acid}]_{\text{org}} \quad (3)$$

-Ring opening:

$$r_{R.O.} = k_{R.O.} \cdot [\text{Epoxide}]_{\text{org}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{org}} \quad (4)$$

By taking into account rapid phase equilibria, the rate expressions for the epoxidation and ring opening can be rearranged to:

$$\begin{aligned} r_{Ep} &= k_{Ep} \cdot [\text{PFA}]_{\text{org}} \cdot [\text{OA}]_{\text{org}} = k_{Ep} \cdot [\text{OA}]_{\text{org}} \cdot \frac{[\text{PFA}]_{\text{aq}}}{K_{\text{PFA}}} \\ &= k'_{Ep} \cdot [\text{OA}]_{\text{org}} \cdot [\text{PFA}]_{\text{aq}} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} r_{R.O.} &= k_{R.O.} \cdot [\text{Epoxide}]_{\text{org}} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}}}{K_{\text{H}_3\text{O}^+}} \\ &= k'_{R.O.} \cdot [\text{Epoxide}]_{\text{org}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}} \end{aligned} \quad (6)$$

where $K_{\text{PFA}} = [\text{PFA}]_{\text{aq}} / [\text{PFA}]_{\text{org}}$ is the distribution coefficient of peroxyformic acid between the aqueous and organic phase, and $K_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}} / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{org}}$ is the distribution coefficient of hydroxonium ions.

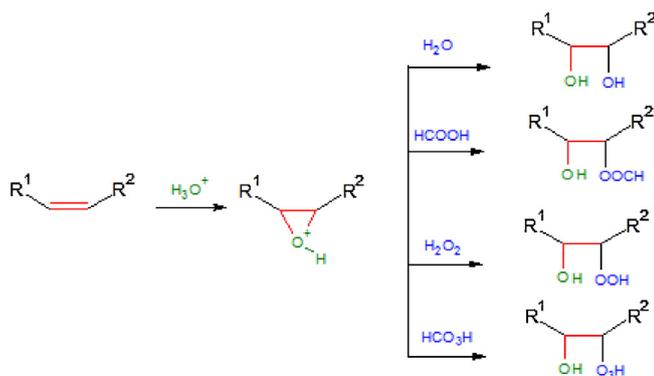


Fig. 5. Ring opening reactions.

3.3. Modeling of semi-batch reactor

3.3.1. Influence of agitation speed

Preliminary experiments indicated that a minimum agitation speed of 370 rpm was necessary to ensure complete backmixing of both phases. To reveal the effects of the agitation speed, similar experiments were carried out at different speeds ranging from 370 to 650 rpm. Fig. 6 depicts the effect of the agitation speed on the hydrogen peroxide conversion.

It can be noticed that the effect of agitation speed is negligible for speeds exceeding 500 rpm, and thus one can neglect any mass transfer limitation due to rotating speed. Thus, kinetic experiments were performed at 650 rpm.

3.3.2. Energy balance

The temperatures of the aqueous and organic phases were equal because of vigorous stirring. Thus, the system can be described with a single energy balance:

$$\begin{aligned} m_R \cdot \hat{C}_{PR} \cdot \frac{dT_R}{dt} &= -(r_{\text{perh}} \cdot \Delta H_{R\text{perh}} + r_{\text{decomp}} \cdot \Delta H_{R\text{decomp}}) \cdot V_{\text{aq}} \\ &\quad - (r_{Ep} \cdot \Delta H_{REp} + r_{R.O.} \cdot \Delta H_{RR.O.}) \cdot V_{\text{org}} + U \cdot A \cdot (T_j \\ &\quad - T_R) - q_{\text{loss due to evaporation}} \\ &\quad + [\text{HCOOH}]_{\text{feed}} \cdot Q_{\text{HCOOH}} \cdot \bar{C}_{P,\text{HCOOH}} \cdot (T_j - T_R) \end{aligned} \quad (8)$$

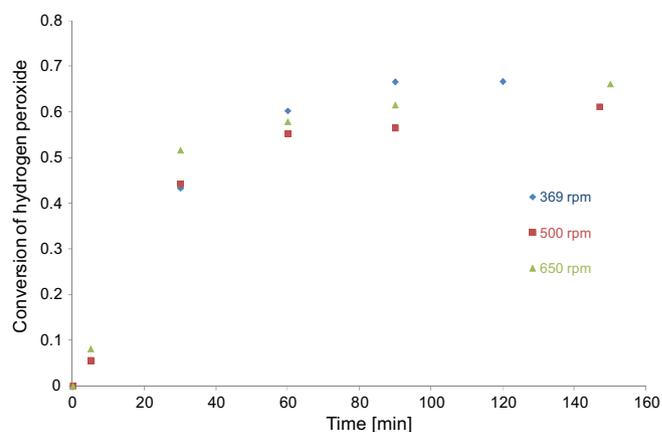


Fig. 6. Effect of rotating speed on hydrogen peroxide conversion at an initial temperature of 60 °C, formic acid feeding rate of 2.50 g/min and a 30 wt.% of organic phase.

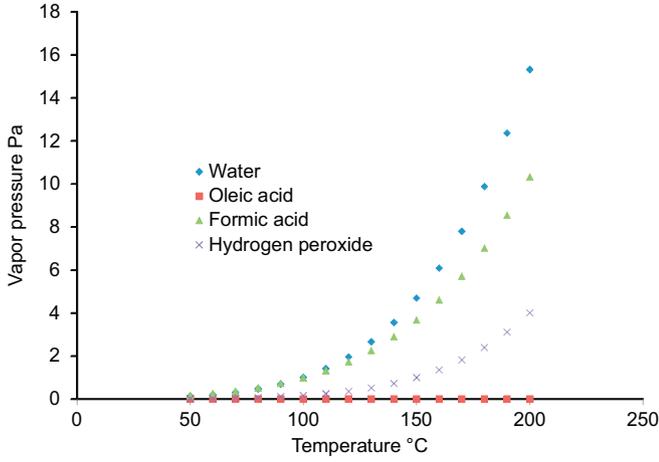


Fig. 7. Vapor pressure of compounds.

where \hat{C}_p is constant-pressure specific mass-based heat capacity, m_R is the mass of the reaction system, ρ_R is the mass density of the reaction system, $[HCOOH]_{\text{feed}}$ is the concentration of formic acid in the feed stream, Q_{HCOOH} is volumetric flow rate of formic acid and $\hat{C}_{p,HCOOH}$ is the formic acid constant-pressure heat capacity per mol equal to 95.4 J/mol/K.

According to Ulbrich et al. [22], the heat loss through the top of the reactor is mainly due to the evaporation of the reaction mixture. Some of the vapor produced may condense at the cold cover and cold droplets flow back to the reactor. This can be considered to be the major contribution to heat losses. The heat losses can be assumed to be proportional to the total vapor pressure of the system:

$$q_{\text{loss due to evaporation}} = \beta \cdot \sum x_j P_j \quad (9)$$

where β is a constant, x_j and P_j are the molar fraction and the vapor pressure of component j , respectively.

The vapor pressure can be estimated from the Clausius–Clapeyron equation:

$$P(T_1) = P(T_2) \exp\left(\frac{\Delta H_v}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \quad (10)$$

where ΔH_v is the heat of vaporization, R the general gas constant, $P(T_1)$ and $P(T_2)$, the vapor pressure at temperature T_1 and T_2 , respectively. Because water and formic acid are the most volatile compounds, thus only their evaporation was considered (Fig. 7).

From a previous work of our group [9], the coefficient β was found to be equal to 3.36 J/s/atm. The evaporation is mainly due to the aqueous part, thus β was kept at 3.36 J/s/atm in the model.

3.3.3. Mass balance for aqueous and organic phases

In the aqueous phase, mass balance of compound (i) is written as:

$$\dot{n}_{i,\text{aq},\text{in}} + \sum v_{ij} V_{\text{aq}} r_{\text{aq},j} = \frac{dn_{i,\text{aq}}}{dt} + N_i \cdot A \quad (11)$$

By introducing the following simplified notations: $\dot{V}_{\text{aq}} = dV_{\text{aq}}/dt$, $a = (A)/V_T$, $\alpha^{-1} = \tau/\tau_{\text{aq}}$, $\tau = V_T/Q_{\text{aq}}$ and $\tau_{\text{aq}} = V_{\text{aq}}/Q_{\text{aq}}$, mass balance for the aqueous phase becomes:

$$\left. \begin{aligned} C_{\text{feed},i} \dot{V}_{\text{aq}} + \sum v_{ij} \cdot V_{\text{aq}} \cdot r_{\text{aq},j} &= V_{\text{aq}} \cdot \frac{dC_{i,\text{aq}}}{dt} + N_i \cdot a \cdot V_T + C_{i,\text{aq}} \cdot \dot{V}_{\text{aq}} \\ \Leftrightarrow C_{\text{feed},i} + \sum v_{ij} \cdot \tau_{\text{aq}} \cdot r_{\text{aq},j} &= \tau_{\text{aq}} \cdot \frac{dC_{i,\text{aq}}}{dt} + N_i \cdot a \cdot \tau + C_{i,\text{aq}} \\ \Leftrightarrow \frac{dC_{i,\text{aq}}}{dt} &= \sum v_{ij} \cdot r_{\text{aq},j} - \frac{N_i \cdot a}{\alpha} + \frac{(C_{\text{feed},i} - C_{i,\text{aq}})}{\tau_{\text{aq}}} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

By introducing $\beta^{-1} = V_T/V_{\text{org}}$, mass balance for the organic phase becomes:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_{i,\text{org}}}{dt} \cdot V_{\text{org}} &= N_i \cdot a \cdot V_T + V_{\text{org}} \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{\text{org},j} \\ \Leftrightarrow \frac{dC_{i,\text{org}}}{dt} &= N_i \cdot \frac{a \cdot V_T}{V_{\text{org}}} + \sum v_{ij} \cdot r_{\text{org},j} \\ &= \frac{N_i \cdot a}{\beta} + \sum v_{ij} \cdot r_{\text{org},j} = \frac{N_i \cdot a}{1 - \alpha} + \sum v_{ij} \cdot r_{\text{org},j} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

One should notice that $\alpha + \beta = 1$.

Eq. (12) can be rewritten to:

$$\alpha \cdot \frac{dC_{i,\text{aq}}}{dt} = \alpha \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{\text{aq},j} - N_i \cdot a + \alpha \cdot \frac{(C_{\text{feed},i} - C_{i,\text{aq}})}{\tau_{\text{aq}}} \quad (14)$$

and Eq. (13) can be written as:

$$(1 - \alpha) \cdot \frac{dC_{i,\text{org}}}{dt} = N_i \cdot a + (1 - \alpha) \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{\text{org},j} \quad (15)$$

Addition of Eqs. (14) and (15) leads to:

$$\alpha \cdot \frac{dC_{i,\text{aq}}}{dt} + (1 - \alpha) \cdot \frac{dC_{i,\text{org}}}{dt} = \alpha \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{\text{aq},j} + (1 - \alpha) \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{\text{org},j} + \alpha \cdot \frac{(C_{\text{feed},i} - C_{i,\text{aq}})}{\tau_{\text{aq}}} \quad (16)$$

By using the same methodology as described in an article of our group [23], mass transfer coefficient of peroxyformic acid in aqueous was estimated by using Calderbank and Moo-Young correlation and diffusion coefficient of peroxyformic acid in organic phase was estimated by using the correlation of Scheibel. The Hatta number was found to be lower than 1 so interfacial mass transfer can be assumed to be rapid. Thus, the concentrations in the aqueous and organic phases can be directly related by $K_i = [i]_{\text{aq}}^*/[i]_{\text{org}}^* \approx ([i]_{\text{aq}}/[i]_{\text{org}})_{\text{at the equilibrium}}$ and Eq. (16) becomes:

$$\frac{dC_{i,\text{org}}}{dt} = (\alpha \cdot K_i + 1 - \alpha)^{-1} \cdot \left(\alpha \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{\text{aq},j} + (1 - \alpha) \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{\text{org},j} + \alpha \cdot \frac{(C_{\text{feed},i} - K_i \cdot C_{i,\text{org}})}{\tau_{\text{aq}}} \right) \quad (17)$$

In the same way, mass balance in the aqueous phase can be written as:

$$\frac{dC_{i,\text{aq}}}{dt} = \left(\alpha + \frac{1 - \alpha}{K_i} \right)^{-1} \cdot \left(\alpha \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{\text{aq},j} + (1 - \alpha) \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{\text{org},j} + \alpha \cdot \frac{(C_{\text{feed},i} - C_{i,\text{aq}})}{\tau_{\text{aq}}} \right) \quad (18)$$

The benefit of the treatment presented above is that the system can be described either using the aqueous or organic phase concentrations and the distribution coefficients, and the use of mass transfer parameters is avoided. The compounds in the aqueous phase are water, hydrogen peroxide, formic and peroxyformic acids. The compounds in the organic phase are oleic acid, epoxidized oleic acid and diol oleic acid.

For the sake of simplicity, one can suppose that $K_{\text{FA}}, K_{\text{PFA}}, K_{\text{W}}$ and $K_{\text{Hp}} \rightarrow \infty$ and $K_{\text{OA}}, K_{\text{EP}}$ and $K_{\text{Hy}} \rightarrow 0$. Thus, application of Eqs. (17) and (18) gives the mass balances for the different compounds as summarized below:

$$\frac{dC_{\text{FA},\text{aq}}}{dt} = \left(-r_{\text{perh}} + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \cdot r_{\text{EP}} + \frac{(C_{\text{feed},i} - C_{\text{FA},\text{aq}})}{\tau_{\text{aq}}} \right) \quad (19)$$

$$\frac{dC_{\text{W},\text{aq}}}{dt} = \left(r_{\text{perh}} + r_{\text{decomp}} - \frac{1 - \alpha}{\alpha} \cdot r_{\text{RO},i} - \frac{C_{\text{W},\text{aq}}}{\tau_{\text{aq}}} \right) \quad (20)$$

$$\frac{dC_{\text{HP, aq}}}{dt} = \left(-r_{\text{perh}} - \frac{C_{\text{HP, aq}}}{\tau_{\text{aq}}} \right) \quad (21)$$

$$\frac{dC_{\text{PFA, aq}}}{dt} = \left(r_{\text{perh}} - r_{\text{decomp}} - \frac{(1-\alpha) \cdot r_{\text{Ep}}}{\alpha} - \frac{C_{\text{PFA, aq}}}{\tau_{\text{aq}}} \right) \quad (22)$$

$$\frac{dC_{\text{OA, org}}}{dt} = -r_{\text{Ep}} \quad (23)$$

$$\frac{dC_{\text{Ep, org}}}{dt} = r_{\text{Ep}} - r_{\text{R.O.}} \quad (24)$$

$$\frac{dC_{\text{Hy, org}}}{dt} = r_{\text{R.O.}} \quad (25)$$

3.4. Experimental determination of UA and C_p

The same procedure was used to determine the overall heat transfer coefficient UA and the heat capacity C_p [9]. By using the electrical calibration, *i.e.*, the Joule heating, it was possible to determine experimentally the parameters UA and \hat{C}_{pj} . Eq. (8) becomes:

$$V_R \cdot \rho_R \cdot \hat{C}_{PR} \cdot \frac{dT_R}{dt} = - \sum_i r_i \cdot \Delta H_{Ri} \cdot V_R + C_{jf} \cdot Q_f \cdot \hat{C}_{pj} \cdot (T_f - T_R) + \dot{Q}_{\text{loss}} + \dot{Q}_{\text{ex}} + \dot{Q}_c \quad (26)$$

where \dot{Q}_c is the electrical calibration performed before and at the end of the experiments. The calibration was performed in the absence of chemical reactions, in the absence of reactant feeding and in a temperature range, where evaporation can be neglected. Thus, the model becomes

$$m_R \cdot \hat{C}_{PR} \cdot \frac{dT_R}{dt} = U.A. (T_j - T_R) + \dot{Q}_c \quad (27)$$

Fig. 8 illustrates temperature evolution from a calibration experiment. Based on the data, it is possible to determine UA and \hat{C}_{PR} . Table 2 shows typical values of \hat{C}_{PR} at different reaction temperatures.

The specific heat capacity was supposed to evolve linearly with the yield of epoxidized oleic acid (Y_{EOA}):

$$\hat{C}_{PR} = \alpha \cdot Y_{\text{EOA}} + (\hat{C}_{PR})_0 \quad (28)$$

where α is a coefficient determined from the experimental data.

Table 2
Thermal parameters of the reactor.

| | Tinitial [K] | 323.15 | 333.15 | 343.15 |
|-----------------|------------------------|--------|--------|--------|
| Before addition | \hat{C}_{PR} [J/g/K] | 3.04 | 2.04 | 2.03 |
| End of reaction | \hat{C}_{PR} [J/g/K] | 2.55 | 1.70 | 1.84 |

The coefficient UA depends on temperature, viscosity and heat surface exchange area (linked to the feed ratio and addition time). For the sake of simplicity, it was supposed to vary linearly with the conversion of hydrogen peroxide (which depends on the concentration of formic acid):

$$UA = \delta \cdot X_{\text{H}_2\text{O}_2} + (UA)_0 \quad (29)$$

where δ is a coefficient determined from the experimental data. This parameter varies from 3 to 6.5 W/K.

3.5. Ring-opening reaction study

In the epoxidation reaction system, thermal effect due to ring-opening reaction is lower than epoxidation one. Thus, some complementary experiments are needed.

3.5.1. Kinetic study

To diminish the number of estimated parameters, a separate kinetic study dedicated to ring-opening reaction was performed. Experiments were carried out in the same reactor set-up, but only epoxidized oleic acid was used in the organic phase.

Table 3 introduces the experimental matrix.

Experimental results showed that the ring-opening reaction was mainly due to the presence of formic acid. It was observed that the reactor temperature was constant, thus one can consider this reaction system under isothermal conditions.

Thus, one can neglect the energy balance and only the following ODEs should be considered:

$$\frac{dC_{\text{FA, aq}}}{dt} = \left(\frac{C_{\text{feed, i}} - C_{\text{FA, aq}}}{\tau_{\text{aq}}} \right) \quad (30)$$

$$\frac{dC_{\text{Ep, org}}}{dt} = -r_{\text{R.O.}} \quad (31)$$

$$\frac{dC_{\text{Hy, org}}}{dt} = r_{\text{R.O.}} \quad (32)$$

The ODEs 30–32 were solved numerically by a special software MODEST [24]. The objective function ω was minimized by using

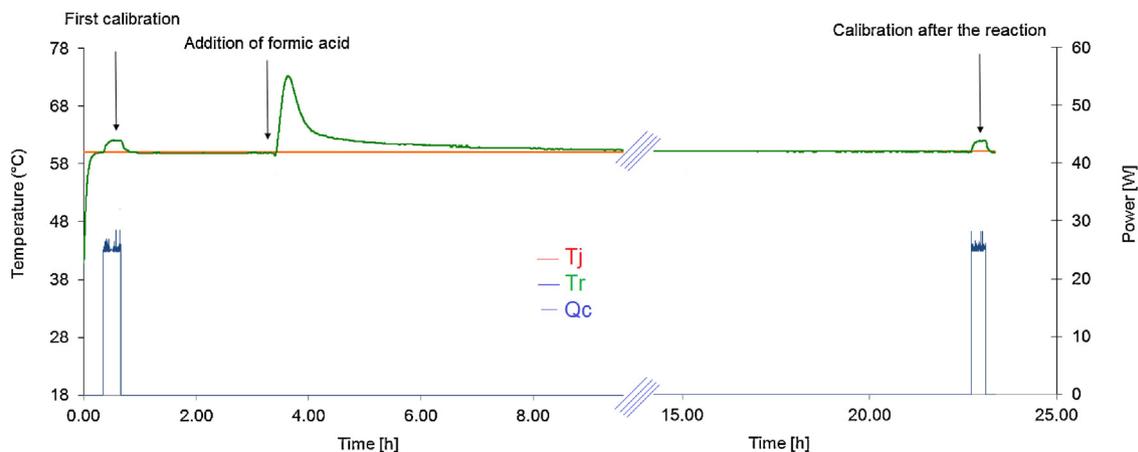


Fig. 8. Temperature evolution during an experiment.

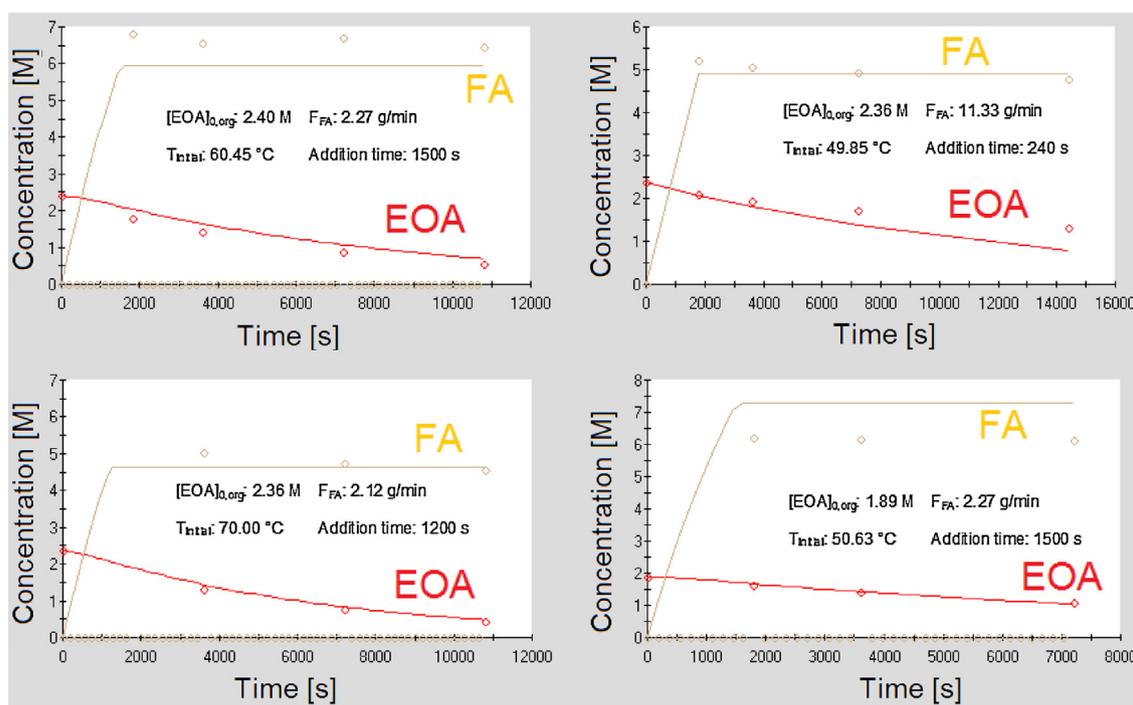


Fig. 9. Fit of the model to the experimental points.

Simplex and Levenberg–Marquardt algorithms. The objective function for the concentrations was defined as $\chi^2 = \sum (C_i - \hat{C}_i)^2$, where C_i is the experimental concentration and \hat{C}_i is the estimated concentration obtained from the model. The concentrations of FA from the aqueous phase and concentration of epoxidized oleic acid EOA from the organic phase were included in the objective function with equal weights.

The temperature dependences of the rate constants were described by a modified Arrhenius equation:

$$k = k_{ave} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ave}}\right)\right) \quad (33)$$

where $k_{ave} = Ae^{-(E_a/RT_{ave})}$, T_{ave} is the average temperature of the set of experiments. The goal of this modification was to minimize the correlation between the frequency factor and the activation energy during the parameter estimation.

The coefficient of determination of the model is defined as follows:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (C_i - \hat{C}_i)^2}{\sum (C_i - \bar{C}_i)^2} \quad (34)$$

where \bar{C}_i is the mean value of the observed concentration. The coefficient of determination of this model exceeded 95%, showing a very good correspondence between the experimental and calculated values (Fig. 9). Table 4 gives the estimated and statistical data for the parameters.

Table 3

Experimental matrix for ring-opening reaction.

| | |
|--|-------------------|
| Reaction temperature | 50–70 °C |
| Rotation speed | 650 rpm |
| Initial organic compound [wt.%] | 40–46% |
| \dot{n}_{FA} | 0.02–0.24 mol/min |
| $[H_2O_2]_{0,aq}$ | 0 |
| $[H_2O]_{0,aq}$ | 5.55 |
| [Epoxidized oleic acid] _{0,org} | 1.9–2.4 |
| Time of addition | 4–25 min |

Due to the slow kinetics of this reaction, the temperature mode became isothermal in our experimental conditions. However, the enthalpy of ring-opening reaction is not negligible, and it was estimated in the following model.

3.5.2. Thermal study

As observed previously, a degradation study carried out under our experimental conditions has shown that the system was isothermal. This does not mean that the reaction is not exothermic neither than one can neglect its enthalpy of reaction. In order to check the magnitude of this parameter, C80 SETARAM calorimeter was used.

Fig. 10 represents the evolution of heat as a function of time in case of the ring opening of epoxidized oleic acid at 50 °C.

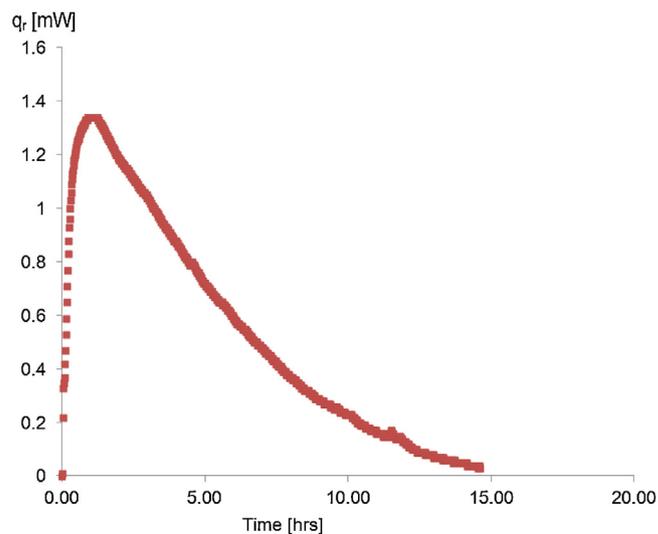


Fig. 10. Heat profiles for the ring opening of epoxidized oleic acid at 50 °C.

Table 4Estimated and statistical data at $T_{ave} = 340\text{ K}$ for the ring-opening reaction.

| | Estimated | Standard error | Standard error % |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| $k_{R,LO}$ [l/mol/s] | 0.90×10^{-5} | 0.69×10^{-6} | 7.6 |
| $E_{a,R,O}$ [J/mol] | 34,000 | 6700 | 19.6 |

By integrating the graph of Fig. 10, one can get the amount of heat released by the reaction, Q_r (J). To get the enthalpy of reaction, one should divide Q_r by the reaction extent, ξ . After 15 h of reaction, all the epoxidized oleic acid was converted. The enthalpy of ring opening for the epoxidized oleic acid was estimated to be -50 kJ/mol . This value can be assumed to be constant over a range of temperature.

3.6. Modeling and statistical results

As described in the previous section, the ODEs 19–25 and 26 were solved numerically by a special software MODEST [24]. The objective function ω was minimized by using Simplex and Levenberg–Marquardt algorithms. The objective function for the concentrations was defined as $\omega = w_i \sum (y_i - \hat{y}_i)$, where y is the experimental observable (concentration or temperature) and \hat{y} is the estimated observable obtained from the model. Temperature signal was measured on-line whereas concentrations were analyzed off-line. Thus, number of data for temperature is higher than for concentrations. For that reason, a weight factor w is introduced. Its value is equal to zero when no sample was analyzed otherwise its value is equal to 1.

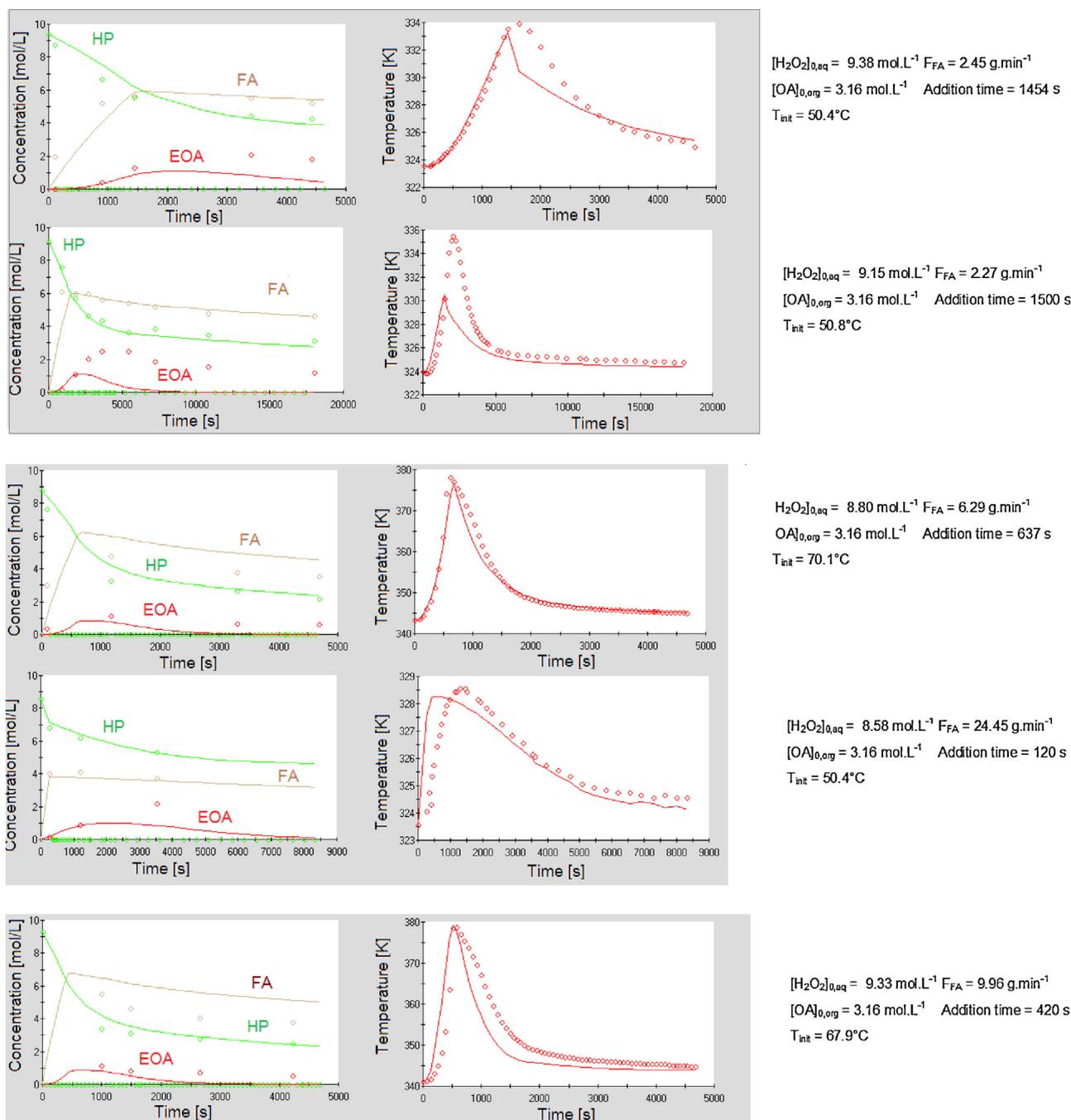
**Fig. 11.** Fit of the model to the experimental observations.

Table 5
Estimated and statistical data at $T_{ave} = 340$ K.

| | Value | Reference | |
|------------------------------|-----------------------|----------------|------------------|
| k_{perh} [l/mol/s] | 1.42×10^{-4} | [1] | |
| $E_{a,perh}$ [J/mol] | 20,000 | [1] | |
| k_{decomp} [s] | 1.28×10^{-3} | [1] | |
| $E_{a,decomp}$ [J/mol] | 95,100 | [1] | |
| ΔH_{Rperh} [J/mol] | -4840 | [1] | |
| $\Delta H_{Rdecomp}$ [J/mol] | -217,000 | [1] | |
| β [J/s/atm] | 3.36 | [1] | |
| $k_{R.O.}$ [l/mol/s] | 0.90×10^{-5} | In this work | |
| $E_{a,R.O.}$ [J/mol] | 34,000 | In this work | |
| $\Delta H_{R.R.O.}$ [J/mol] | -50,000 | In this work | |
| | Estimated | Standard error | Standard error % |
| k_{Ep} [l/mol/s] | 0.014 | 0.002 | 12.7 |
| $E_{a,Ep}$ [J/mol] | 72,700 | 7600 | 10.5 |
| ΔH_{REp} [J/mol] | -116,000 | 931 | 0.8 |

The concentrations of FA, PFA and H_2O_2 from the aqueous phase and concentration of epoxidized oleic acid EOA from the organic phase were included in the objective function with equal weights.

The temperature dependences of the rate constants were described by the modified Arrhenius equation (Eq. (33)).

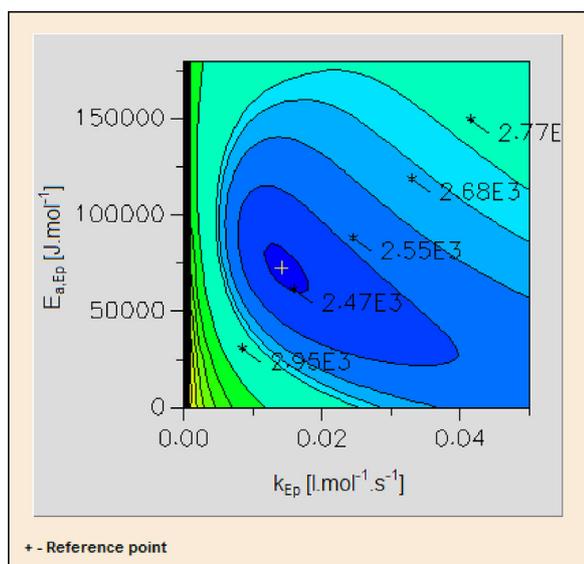
The coefficients of determination of the model were defined as follows:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (35)$$

where \bar{y} is the mean value of the observable. The coefficient of determination of this model exceeds 99.90%, showing a very good correspondence between the experimental and calculated values. Table 5 gives the estimated and statistical data for the parameters. The peroxyformic acid kinetic and thermodynamic parameters for peroxyformic acid were not estimated, because they have already been estimated from a previous article [9]. The ring-opening kinetic parameters were estimated from the previous model (Table 4 and Fig. 9).

The correlation matrix is shown in Table 6.

Table 6 reveals that the correlations between the estimated parameters are very small, which confirms the reliability of the model. Fig. 11 shows that the model fits the experimental data. The contour plot (Fig. 12) shows that there is a clearly visible minimum

**Fig. 12.** Contour plot of kinetic parameters.**Table 6**
Correlation matrix of parameters.

| | k_{Ep} | $E_{a,Ep}$ | ΔH_{REp} |
|------------------|----------|------------|------------------|
| k_{Ep} | 1 | | |
| $E_{a,Ep}$ | -0.205 | 1 | |
| ΔH_{REp} | -0.200 | 0.174 | 1 |

for the activation energy and the rate constant for the epoxidation reaction. Santacesaria et al. [7] found that the heat of reaction of epoxidation was higher than the one for the ring opening. However, it was not the same chemical system and the evaporation was not taken into account.

4. Conclusions

The goal of this work was to develop a kinetic model for an exothermic liquid–liquid reaction system performed in a semi-batch reactor under isoperibolic mode. The epoxydation of oleic acid by peroxyformic acid formed *in situ* was used as an example. The model is valid for 34–46 wt.% of an organic, initial hydrogen peroxide concentration of 6.5–8.8 mol/L, formic acid molar flow rate of 0.02–0.54 mol/s, temperature range of 50–70 °C. It was assumed that the solubility of the organic-phase species (oleic acid, epoxidized oleic acid) in the aqueous-phase and aqueous-phase species (water, hydrogen peroxide, formic acid) in the organic phase were practically negligible. The influence of evaporation and condensation was taken into account in the heat balance. Due to a fast mass transfer and by adding the mass balance equations of organic and aqueous phases, it was possible to avoid the use of mass transfer coefficients in the model. The reaction enthalpy for oleic acid epoxidation was estimated to be -116 kJ/mol and for the epoxidized oleic acid ring-opening to be -50 kJ/mol. The activation energy for the epoxidation was estimated to be 99 kJ/mol and for the ring-opening to 34 kJ/mol.

Acknowledgments

The financial support from Academy of Finland is gratefully acknowledged. The authors express their gratitude to Bruno Daronat, Christine Devouge-Boyer and Dr. Alain Ledoux for their technical assistance, M.Sc. Paulo Graziane and M.Sc. Frederico Safatle for the experimental work.

References

- [1] Scott F. One slick trick. *Environ Health Persp* 2003;111(12):A654–7.
- [2] Lea C. Energy savings through use of advanced biodegradable lubricants. *Ind Lubric Tribol* 2007;59(3):132–6.
- [3] Prileschajew N. Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde. *Ber Dtsch Chem Ges* 1909;42(4):4811–5.
- [4] Warwel S, Rüsche gen, Klaas M. Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated carboxylic acids. *J Mol Catal B: Enzym* 1995;1(1):29–35.
- [5] Arends IWCE, Sheldon RA. Recent developments in selective catalytic epoxidations with H_2O_2 . *Topics Catal* 2002;19(1):133–41.
- [6] Bartok M, Lang KL, Patai S. The chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups and their sulfur analogues: oxiranes. New York: John Wiley & Sons; 1980.
- [7] Santacesaria E, Tesser R, Di Serio M, Turco R, Russo V, Verde D. A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H_2O_2 in a fed-batch reactor. *Chem Eng J* 2011;173(1):198–209.
- [8] Santacesaria E, Renken A, Russo V, Turco R, Tesser R, Di Serio M. Biphasic model describing soybean oil epoxidation with H_2O_2 in continuous reactors. *Ind Eng Chem Res* 2012;51(26):8760–7.
- [9] Leveueur S, Thönes M, Hébert J-P, Taouk B, Salmi T. From kinetic study to thermal safety assessment: application to peroxyformic acid synthesis. *Ind Eng Chem Res* 2012;51(43):13999–4007.
- [10] Greenspan FP, MacKellar DG. Analysis of aliphatic per acids. *Anal Chem* 1948;20(11):1061–2.
- [11] Maerker G. Determination of oxirane content of derivatives of fats. *J Am Oil Chem Soc* 1965;42(4):329–32.
- [12] Campanella A, Baltanás MA. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with solvated acetic acid using cation-exchange resins. *Eur J Lipid Sci Technol* 2004;106(8):524–30.

- [13] Campanella A, Baltanás MA, Capel-Sánchez MC, Campos-Martín JM, Fierro JLG. Soybean oil epoxidation with hydrogen peroxide using an amorphous Ti/SiO₂ catalyst. *Green Chem* 2004;6(7):330–4.
- [14] Campanella A, Baltanás MA. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid systems. I. Hydrolysis and attack by H₂O₂. *Latin Am Appl Res* 2005;35(3):205–10.
- [15] Campanella A, Baltanás MA. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin. *Catal Today* 2005;107:208–14.
- [16] Campanella A, Baltanás MA. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid systems. II. Reactivity with solvated acetic and peracetic acids. *Latin Am Appl Res* 2005;35(3):211–6.
- [17] Campanella A, Baltanás MA. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems. *Chem Eng J* 2006;118(3):141–52.
- [18] Campanella A, Baltanás MA. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid–liquid–solid heterogeneous reaction system. *Chem Eng Process* 2007;46(3):210–21.
- [19] Campanella A, Fontanini C, Baltanás MA. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated *in situ*. *Chem Eng J* 2008;144(3):466–75.
- [20] Campanella A, Mandagarán BA, Campanella EA. Partitioning of carboxylic acid between oil and water phases. Experimental, correlation, and prediction. *J Am Oil Chem Soc* 2009;86(6):513–9.
- [21] Campanella A, Rustoy E, Baldessari A, Baltanás MA. Lubricants from chemically modified vegetable oils. *Bioresour Technol* 2010;101(1):245–54.
- [22] Ubrich O, Srinivasan B, Lerena P, Bonvin D, Stoessel F. The use of calorimetry for on-line optimisation of isothermal semi-batch reactors. *Chem Eng Sci* 2001;56:5147–56.
- [23] Leveueur S, de Araujo Filho CA, Estel L, Salmi T. Modeling of a liquid–liquid–solid heterogeneous reaction system: model system and peroxyvaleric acid. *Ind Eng Chem Res* 2012;51:189–201.
- [24] Haario H. *MODEST-user's guide*. Helsinki: Profmath Oy; 2001.

Kinetic Modeling Strategy for an Exothermic Multiphase Reactor System: Application to Vegetable Oils Epoxidation Using Prileschajew Method

Jun L. Zheng

Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC), EA4704, INSA de Rouen, 685 Avenue de l'université, BP 08, 76801 Saint-Etienne-du-Rouvray, France

Normandie Université, INSA de Rouen, PBS UMR 6270 FR 3038 CNRS, INSA de Rouen, 685 Avenue de l'Université, 76801 Saint Etienne du Rouvray, France

Johan Wärnå and Tapio Salmi

Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Johan Gadolin Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University, Biskopsgatan 8, FI-20500 Åbo/Turku, Finland

Fabrice Burel

Normandie Université, INSA de Rouen, PBS UMR 6270 FR 3038 CNRS, INSA de Rouen, 685 Avenue de l'Université, 76801 Saint Etienne du Rouvray, France

Bechara Taouk

Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC), EA4704, INSA de Rouen, 685 Avenue de l'université, BP 08, 76801 Saint-Etienne-du-Rouvray, France

Sébastien Leveueur

Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC), EA4704, INSA de Rouen, 685 Avenue de l'université, BP 08, 76801 Saint-Etienne-du-Rouvray, France

Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Johan Gadolin Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University, Biskopsgatan 8, FI-20500 Åbo/Turku, Finland

DOI 10.1002/aic.15037

Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com)

Epoxidation of cottonseed oil by peroxyformic acid (PFA) was studied in a semibatch calorimeter. This liquid–liquid reaction system is composed of different exothermic steps. Thus, a kinetic modeling strategy to diminish the number of parameters to estimate was developed by investigating each reaction system: PFA synthesis and decomposition, ring-opening and epoxidation. A thermal study was conducted by determining heat capacity of the different organic species, and by analyzing the evolution of global heat-transfer coefficient with the reaction extent. The epoxidation reaction was performed in a semibatch reactor under isoperibolic mode within an initial temperature range of 50–70°C, an organic phase of 30–34 wt %, a formic acid molar flow rate of 0.02–0.05 mol/min and an addition time of 25–50 min. The interfacial mass transfer was supposed to be faster than the intrinsic reaction kinetics suppressing the use of mass transfer correlation. Nonlinear regression was used to estimate the kinetic and thermal parameters. The kinetic parameters of epoxidation of the three different fatty acids, namely oleic, linoleic, and its intermediate were estimated. The reaction enthalpy of epoxidation was estimated to -230 ± 3.8 kJ/mol, and the reaction enthalpy of ring-opening was measured to be -90 kJ/mol by Tian–Calvet calorimeter. © 2015 American Institute of Chemical Engineers AIChE J, 00: 000–000, 2015

Keywords: kinetic modeling, calorimetry, semibatch reactor, liquid–liquid reactions, epoxidation, green chemistry

Additional Supporting Information may be found in the online version of this article.

Correspondence concerning this article should be addressed to S. Leveueur at sebastien.leveueur@insa-rouen.fr

© 2015 American Institute of Chemical Engineers

Introduction

Biomass valorization will become more and more important in industry due to the depletion of petroleum resources. In this context, valorization of vegetable oils plays an important role for the production of biodiesel and for the production of different intermediates for polymer industry. Chemical

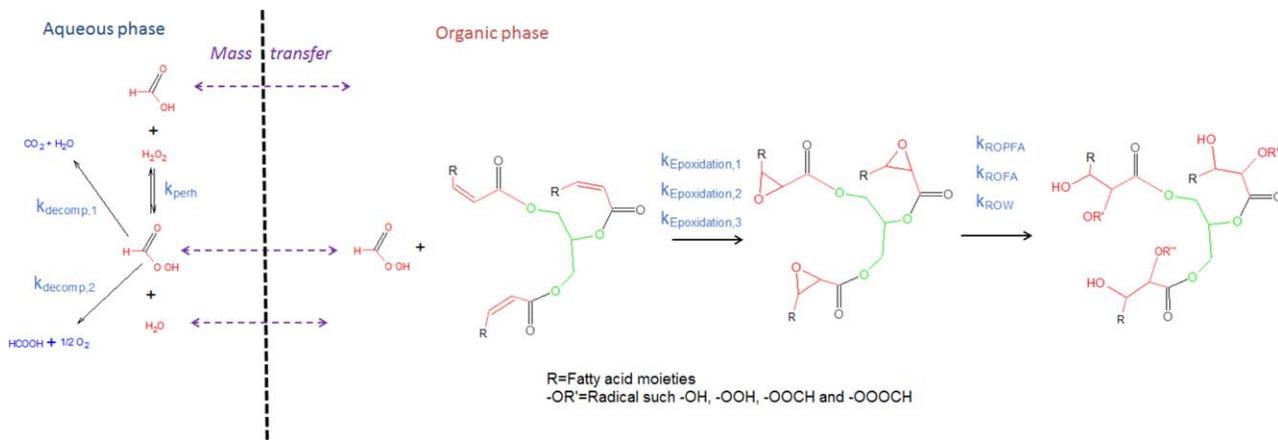


Figure 1. Simplified mechanism of the Prileschajew oxidation of vegetable oils.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

functionalization of vegetable oils is an important issue for their valorization.

In this article, epoxidation of vegetable oils was investigated. Indeed, epoxidized vegetable oils are promising candidates to replace lubricants or monomers derived from petroleum industries. They are used as plasticizers and as stabilizers for polyvinylchloride resins to improve flexibility and elasticity of materials. Epoxidized vegetable oils could substitute phthalates, which were banned by many EU countries. The oils are nontoxic, noncorrosive, and biodegradable. Furthermore, they can react with carbon dioxide to create carbonated vegetable oils, which is a platform monomer for high added value polymers.^{1–4} In terms of production volume, epoxidized soybean oil is the most produced epoxidized vegetable oils with a worldwide production of around 200,000 tons/year and a European production of around 9000 tons/year in 2011.⁵

Epoxidation of unsaturated groups on vegetable oils is kinetically slower than epoxidation of unsaturated groups on shorter alkyl chain.⁶ The review of Köckritz and Martin⁷ presents different ways of epoxidation underlying the fact that the use of peroxy-carboxylic acid is the more common reaction route. The greenest reagents for vegetable oils epoxidation are oxygen or hydrogen peroxide, but in both cases more investigation on an efficient and inexpensive catalyst should be done.^{8–14} Other investigations exist on the use of enzymes to catalyze this reaction^{15–21} or by applying a process intensification concept such as microwave irradiation.²²

Prileschajew reaction²³ is illustrated in Figure 1. It is a liquid–liquid reaction system; the method is based on *in situ* production of a peroxy-carboxylic acid from perhydrolysis reaction. The peroxy-carboxylic acid then diffuses from the aqueous phase to the organic one to epoxidize the unsaturated vegetable oil groups. The original carboxylic acid is regenerated and undergoes perhydrolysis. In this way, the reaction cycle is completed in theory. In industry, the most common carboxylic acids used are acetic or formic acids, and semibatch reactor technology is applied.

To make a process integration for the epoxidation of vegetable oils by peroxy-carboxylic acid and make a thermal risk assessment, it is essential to determine accurately kinetic and thermal parameters of the chemical system. We have studied the epoxidation of cottonseed oil by peroxyformic acid (PFA) produced *in situ*.

The epoxidation reaction system is composed of several exothermic reaction steps, making difficult the parameter estimation stage. To overcome this obstacle, the different steps were studied separately to diminish the number of parameters to estimate. In a first step, synthesis and decomposition of PFA were studied. Then, epoxidized cottonseed oil ring-opening reaction was performed. A thermal study was carried out to determine the overall thermal coefficient by Wilson plot, heat capacity of the different organic species, and the influence of the mixing enthalpies. When all these parameters were estimated or calculated, then kinetic parameter estimation for cottonseed oil epoxidation was performed. Reactivity of the different fatty acids, for example, oleic and linoleic acids, toward epoxidation was taken into account. A literature survey was written to present the different kinetic modeling approach.

Literature Survey

Kinetic modeling of vegetable oils epoxidation by peroxy-carboxylic acids formed *in situ* in batch and semibatch reactor system has been described by several research groups. This system is complex due to the presence of several consecutive steps. Different approaches have been done such as:

- Taking into account mass transfer parameters using different correlations or by estimating them, this model is called two-phase kinetic model. Frequently, only carboxylic and peroxy-carboxylic acids mass-transfer coefficients were taken into account.^{24–26}
- Pseudohomogeneous model by assuming fast mass transfer compared to reaction kinetics, this leads to a simplification of the mass balance equations.^{27–32}
- Establishing the mass balance only on the organic phase and assuming steady-state approach on peroxy-carboxylic acids formation.^{13,33–40} The advantage of that approach is that graphical method can be used to determine epoxidation rate constants, but one neglects ring-opening reaction. This model is called homogeneous model.
- Some authors have focused their study only on the ring-opening reactions system in batch or semibatch reactor. One can distinguish the two following approaches:
- Only considering the organic phase and using a pseudo-first-order approach.^{41–43}

- Considering the system as pseudohomogeneous or two-phase model.^{44,45}

Due to the space limitation of the journal, only the literature review regarding with the two-phase kinetic and the pseudohomogeneous model for the epoxidation reaction system was described.

Two-phase kinetic model was first described by Rangarajan et al.²⁴ for the soybean epoxidation by peroxyacetic acid (PAA) in batch reactor. A kinetic model including mass transfer parameters for acetic and peroxyacetic acid from aqueous to organic phase was derived. Acetic acid perhydrolysis, vegetable oil epoxidation, ring-opening due to the attack of acetic acid, and partition coefficients were considered. Phase equilibria analysis led to the conclusion that water, hydrogen peroxide, and sulfuric acid were insoluble in the organic phase. Mass-transfer coefficients of acetic and peroxyacetic acids were considered large enough to claim that there was no limitation due to interfacial mass transfer.

In 2010, Osuna and Mendivelso,²⁵ have derived the same kinetic model as Rangarajan et al.²⁴ No parameter estimation was done, but they have checked that their model could fit their experimental data. Kinetic and mass transfer parameters from Rangarajan et al.,²⁴ Benavides,⁴⁶ and Sinadinović-Fišer et al.²⁷ were used.

In 2011, Santacesaria et al.²⁶ have developed a kinetic model based on two-phase model for the epoxidation of soybean oil by PFA formed *in situ* in a semibatch reactor under nonisothermal mode.

It is necessary to introduce the difference between the use of PFA or PAA. Peroxyformic acid is less stable than peroxyacetic acid.^{47–51} During formic acid perhydrolysis reaction, PFA decomposition reactions occur consecutively with the synthesis.⁵¹ The use of peroxyformic acid to epoxidize vegetable oils unsaturation has been treated in different articles.^{29,30,32,39,40} Goud et al.²⁹ and Dinda et al.³⁹ have used a reactor immersed in a water bath system, and did not consider the energy balance. They have observed that the epoxidation was faster with PFA than with PAA but the use of PFA was less selective. Campanella et al.³⁰ have performed their experiments under isothermal mode, and Leveneur et al.³² under isoperibolic mode. Epoxidation by PFA is more exothermic than by PAA, thus, energy balance should be considered.

Santacesaria et al.²⁶ were the first to include the energy balance for the vegetable oils epoxidation by PFA. They have carried out their experiments in a noncalorimetry reactor and under isoperibolic mode, that is, temperature of the calorimetric fluid circulating inside the jacket was constant. They have used a correlation from Noor Azian Morad et al.⁵² to calculate the heat capacity of the organic phase. The overall heat-transfer coefficient U ($\text{W}/\text{m}^2 \text{K}$) was determined through the relation $U = U_0 + \alpha X_{\text{DB}}$, where X_{DB} was the double bond conversion, U_0 and α were two parameters estimated through an optimization method. In their model, three reaction enthalpies from literature were considered: epoxidation, ring-opening, and hydrogen peroxide decomposition. Formic acid perhydrolysis in the aqueous phase was considered as a reversible reaction, hydrogen peroxide decomposition as second order with hydrogen peroxide concentration in the aqueous phase, and the epoxidation reaction as a first order with double bond concentration and PFA concentration in the organic phase. For the ring-opening reaction, carbocation step was considered as the rate determining step simplifying the kinetic law as a first

order with the epoxidized compounds concentration in the organic phase and hydroxonium concentration in the aqueous phase. Ring-opening reaction was assumed to occur at the liquid–liquid interface. They have segregated reactivity of monoene, diene, and triene unsaturation for the epoxidation and ring-opening. Sulfuric and phosphoric acids were used to catalyze perhydrolysis reaction. Whitman film theory was used to describe the mass transfer phenomenon. By assuming steady-state conditions for mass transfer rate, it was possible to determine analytically the concentration of species at the interface. The partition coefficient was determined using an on-line calculator SPARC⁵³ at different temperature. The coefficient β_i was defined as product between the mass-transfer coefficient and the interfacial surface area. β_i was assumed to be the same for all compounds, and β_i^{org} can be determined from $\beta_i^{\text{org}} = \beta_i^{\text{aq}} \cdot \frac{V^{\text{aq}}}{V^{\text{org}}}$. To estimate all these parameters, Santacesaria et al.²⁶ have used oxirane and iodine number as observables. The model could simulate temperature profile and hydrogen peroxide consumption.

The pseudohomogeneous model for the epoxidation of vegetable oils is a simplification of the two-phase model by assuming fast mass transfer compared to chemical kinetics.

In 2001, Sinadinović-Fišer et al.²⁷ have studied the epoxidation of soybean oil by peroxyacetic acid in presence of ion exchange resins in semibatch reactor. Transport phenomena was neglected, and observables were oxirane and iodine numbers. In 2004, Janković et al.²⁸ have performed a similar study as previously, and gave a guideline to build an “ideal” model for *in situ* epoxidation. In 2007, Goud et al.²⁹ have studied jatropha oil epoxidation by PFA and PAA with ion exchange resin. They have considered the system as homogeneous, and have determined kinetic parameters for the perhydrolysis, epoxidation, and ring-opening by acetic and water reactions. In 2008, Campanella et al.³⁰ have studied the epoxidation of fatty acid methyl esters from soybean oil by PFA. Their experiments were performed under isothermal mode, and hydrogen peroxide was added dropwise for 1 h. Their model was built by assuming that the volume of each phase remained constant and neglecting phase mass transfer. In 2012, Sinadinović-Fišer et al.³¹ have studied the epoxidation of castor oil by PAA with ion exchange resins in presence of benzene. The chemical system was supposed to be homogeneous. In 2014, Leveneur et al.³² have studied the epoxidation of a free fatty acid molecule by PFA under isoperibolic mode. Energy balance was considered. Mass transfer was found to be fast enough compared to chemical kinetic because Hatta number was lower than 1. Temperature, H_2O_2 , formic acid, and epoxidized oleic acid concentrations were used as observables.

As shown by the literature review, epoxidation of vegetable oils or fatty acids was studied essentially by PAA. Synthesis of PAA from acetic acid and hydrogen peroxide required the use of an added acid catalyst in the reaction mixture. To diminish the ring-opening reactions, a solid acid catalyst where the active sites are internal should be privileged, which is the case for ion exchange resin.^{42,43,45}

Epoxidation by PFA is faster and more exothermic than by PAA, and no acid catalyst implementation is needed. However, formic acid is a stronger acid than acetic acid, and, thus, favors ring-opening reactions. The higher instability of PFA leads to its decomposition,^{48,50,51} and could in case of heat carrier circulation failure leads to a thermal runaway.⁵⁴ The use of PAA or PFA is a compromise between process safety, energy integration, and kinetics. The motivations to use PFA

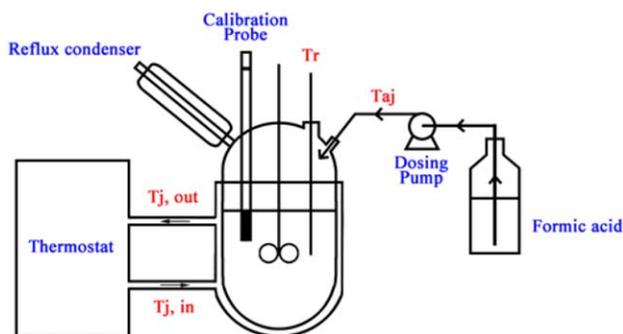


Figure 2. Schematic representation of the experimental setup.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

are higher exothermic reaction system leading to better energy integration, and no need to incorporate acid catalyst.

In this manuscript, epoxidation of cottonseed oil by peroxyformic acid is described. This vegetable oil is among the tenth most worldwide produced.⁵⁵ The epoxidation of cottonseed oil has been studied by Dinda et al.³⁹ During that study, they have compared epoxidation by PFA and PAA using a semibatch reactor immersed in water bath.

Experimental

Apparatus and experimental procedures

The kinetic study was carried out in a 300 mL jacketed glass reactor (internal diameter of 10 cm) equipped with a pitched blade turbine impeller (diameter 3.8 cm and four blades) shown in Figure 2. The experimental setup has been described in previous papers of our group.^{32,51} The inlet temperature of condenser was fixed at 0°C to avoid the evaporation of liquid phase compounds. Different temperature probes were located in the reaction mixture, at the inlet and outlet of the jacket. A calibration probe was installed to apply an electrical calibration to the reaction mixture to determine heat capacity and global heat-transfer coefficient.⁵¹ The electrical calibration was performed in absence of chemical reactions. Due to a fast circulation of the heat carrier, that is, water, inside the reactor jacket, the jacket temperature was maintained constant, thus, the temperature mode was isoperibolic. Formic acid was added in semibatch mode.

Analytical methods

Samples withdrawn were centrifuged for 10 min at 2884 G-force (equivalent to 5000 rpm for our system) to separate the aqueous and organic phases. Then, organic and aqueous samples were put in a fridge at 4°C prior to analysis. The concentrations of hydrogen peroxide (33 wt %, VWR International) in the aqueous phase were determined by the Greenspan and Mackellar method.⁵⁶ The concentrations of formic (99 wt %, VWR International) and peroxyformic acids in the aqueous phase were determined by titration with an automatic titrator using a solution of sodium hydroxide (0.2 mol/L). The concentration of formic acid in the organic phase at the end of the reaction was measured by dissolving it in isopropanol and titrated with 0.2 mol/L sodium hydroxide solutions. The concentration of oxirane was determined by the method of Jay using a 0.1 mol/L perchloric acid in glacial acetic acid (Alfa Aesar GmbH),⁵⁷ and the iodine value of oil was analyzed using the method of Hanus.⁵⁸ All chemicals were used without

purification, and cottonseed oil was purchased from Sigma-Aldrich Co.

The conversion of different fatty acids was monitored using a Varian 3400 GC, equipped with RSL-500 column: 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm film. The sample of 0.5 μL were injected with 1:30 split ratio and the temperature of injector, and FID detector was maintained at 250°C. The temperature in the oven was maintained initially at 180°C for 1 min, then heated to 240°C at a speed of 5°C/min. Then, the temperature was kept constant for 41 min. Helium was used as carrier gas with a flow rate of 0.65 mL/s under 58.6 kPa. Organic samples were derivatized to fatty methyl esters using acetyl chloride before injection.

The initial composition of the cottonseed oil used is shown in Table 1.

Kinetic experiments

Three different kinds of kinetic experiments were performed in this reactor: synthesis of peroxyformic acid, epoxidized cottonseed oil ring-opening as well as cottonseed oil epoxidation.

Kinetic Study of Peroxyformic Acid Synthesis. The same procedure described in the article of Leveneur et al.^{32,51} was used. Table 2 summarizes the experimental matrix.

Kinetic Study of Epoxidized Cottonseed Oil Ring-Opening. To study separately the ring-opening reaction in the presence of water and formic acid, the same experimental setup was used. Experiments were performed in batch condition. The organic phase was of 30–35 wt % and composed of epoxidized cottonseed oil. The aqueous phase was composed of water and formic acid. Table 3 shows the experimental matrix. The experiments were performed under isoperibolic mode, and it was noticed that the reaction temperature was constant due to the low heat-flow rate released by the reactions.

To obtain epoxidized cottonseed oil for the ring-opening study, the same reactor was used for the epoxidation step. When the concentration of epoxide reached the desired value, the organic phase was removed, and first washed two times with 100 mL of a solution of Na₂CO₃ 10 wt %, then three times with 100 mL of distilled water to remove residual formic acid. The epoxidized cottonseed oil was then dried using a rotary evaporator.

Kinetic Study of Cottonseed Oil Epoxidation Reaction. First of all, water, hydrogen peroxide, and cottonseed oil were introduced into the reactor and heated to the desired initial temperature. Then, a first calibration step was performed by Joule effect to measure the specific heat capacity of the reaction mixture and the global heat-transfer coefficient through the jacket. Formic acid was then added to the reactor using a dosing pump. Samples were withdrawn using a plastic syringe. As the reaction was completed, a last calibration was

Table 1. Chemical Composition of Cottonseed Oil

| Fatty Acids | Fatty Acid Composition (% by Weight) |
|-------------|--------------------------------------|
| 14:0 | 0.00 |
| 16:0 | 28.33 |
| 18:0 | 0.89 |
| 20:0 | 0.00 |
| 22:0 | 0.00 |
| 24:0 | 0.00 |
| 18:1 | 13.27 |
| 22:1 | 0.00 |
| 18:2 | 57.51 |
| 18:3 | 0.00 |

Table 2. Experimental Matrix for Peroxyformic Acid Synthesis with Rotation Speed of 650 rpm and [FA]₀ = 0 mol/L

| Run | Initial Reaction Temperature (°C) | Feed Temperature (°C) | Initial Reaction Mass (g) | \dot{n}_{FA} (mol/min) | Time of Addition (min) | [HP] ₀ (mol/L) | [W] ₀ (mol/L) |
|-----|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1 | 68.68 | 19.40 | 269 | 0.03 | 41.67 | 6.93 | 43.87 |
| 2 | 64.79 | 20.44 | 260 | 0.11 | 15.00 | 10.23 | 41.86 |
| 3 | 58.87 | 19.84 | 280 | 0.04 | 41.67 | 7.68 | 44.83 |
| 4 | 50.23 | 20.29 | 267 | 0.18 | 15.00 | 9.02 | 43.25 |

performed. Table 4 presents the experimental matrix for the cottonseed oil epoxidation. There were no epoxide species at the beginning of the reaction. C18:1 is the oleic acid moiety, and C18:2 is the linoleic acid moiety.

Thermal study

Tian–Calvet calorimeter C80 was used for this study. This calorimeter is a twin calorimeter, that is, there is a reference and a measuring cell. These cells are surrounded by an array of thermocouple detector. Using this device, it is possible to follow the evolution of the heat-flow released by the sample under isothermal or temperature-programmed mode. This calorimeter allows to heat separately two phases. And when the desired temperature is reached, it is possible to mix both phases.

This calorimeter was used to:

- Determine reaction enthalpies of ring-opening reactions,
- Determine heat capacities of cottonseed oil and derivatives, and
- Determine mixing enthalpies of formic acid in reaction mixtures.

The same procedure described in a previous article³² was used to determine the ring-opening reaction enthalpies. To determine the reaction enthalpy of the epoxidized vegetable oil ring-opening reaction, membrane mixing cells made of hastelloy were used. Two different compartments were separated by a PTFE membrane. In the measuring cell, the upper compartment was filled with water and formic acid and the lower one with epoxidized cottonseed oil. In the reference cell, the upper part was filled with water and the lower one with epoxidized cottonseed oil. As the desired temperature was reached and heat-flow rate was stable, the stirrer drilled membrane, and agitation was started (Figure 3).

To determine the mixing enthalpy of formic acid in the reaction mixture, that is, water, hydrogen peroxide, and organic phase, a reverse mixing stainless steel cell was used. To measure only the mixing enthalpy, hydrogen peroxide was not present. Figure 4 illustrates the measuring cell and the reference cell. In the measuring cell, formic acid was placed in a container with a lid on the top, and around that container water and cottonseed oil was poured. In the reference cell, there was no liquid in the container with a lid, and around that container water and cottonseed oil was poured. When the desired tem-

perature was reached and heat-flow rate was stable, the calorimeter was switched to reversal mode allowing the contact between formic acid and water cottonseed mixture in the measuring cell.

The constant pressure heat capacities of cottonseed oil, epoxidized cottonseed oil, and products from ring-opening reactions were determined by a successive heating of 5°C increase in the same stainless steel cells.

Results and Discussion

Mechanism based on literature review

Figure 5 summarizes all the possible reactions, equilibrium and mass transfer phenomena during cottonseed oil epoxidation by peroxyformic acid synthesized *in situ*. Because a triglyceride molecule might have different unsaturated groups, epoxidation, and ring-opening reactions can occur simultaneously.

In the aqueous phase, formic acid perhydrolysis produces peroxyformic acid which could decompose along two routes.^{49,59,60} The first decomposition route produces water and carbon dioxide. With a temperature increase, a second decomposition route should not be neglected which is the decomposition into formic acid and oxygen. In parallel to reactions, different mass transfer effects prevail in aqueous and organic phases. Solubility of hydrogen peroxide in the organic phase is negligible,^{26,30,42–45} for this reason a peroxy-carboxylic acid is used as an oxygen carrier from the aqueous to the organic phase to epoxidize the unsaturated groups of triglycerides. Ring-opening reaction by hydrogen peroxide can be considered as negligible.

Due to the presence of a hydroxonium group, oxirane rings are protonated, and, thus, different nucleophile agents can attack this group. For that reason, formic acid was the added reactant in the system to diminish ring-opening reactions at the beginning. Campanella et al. have investigated particularly the ring-opening reactions in case of epoxidized soybean oil.^{30,42–45,61,62} From their articles, one can notice that the nature of the nucleophilic agent attacking the oxirane group is still under debate. One of their last papers on this topic³⁰ was dedicated to the epoxidation of fatty acid methyl esters with peroxyformic acid. They have demonstrated that formic and peroxyformic acids were the stronger nucleophilic agents. To

Table 3. Experimental Matrix for Ring Opening at Rotation Speed of 650 rpm and [HP]_{0,aq} = 0 mol/L

| Run | Reaction Temperature (°C) | Organic Mass (g) | Aqueous Mass (g) | [W] _{0,aq} (mol/L) | [FA] _{0,aq} (mol/L) | [Epoxidized group] _{0,org} (mol/L) |
|-----|---------------------------|------------------|------------------|-----------------------------|------------------------------|---|
| 5 | 70.00 | 120 | 200 | 40.00 | 7.63 | 3.48 |
| 6 | 70.00 | 115 | 169 | 39.40 | 7.92 | 3.02 |
| 7 | 60.00 | 95 | 151 | 37.45 | 8.90 | 3.16 |
| 8 | 70.00 | 98 | 153 | 31.00 | 10.75 | 3.28 |
| 9 | 50.00 | 95 | 151 | 40.00 | 9.74 | 3.33 |
| 10 | 70.00 | 95 | 164 | 40.50 | 7.40 | 3.33 |

Table 4. Experimental Matrix for Cottonseed Oil Epoxidation with Rotation Speed of 650 rpm and [FA]_{0,aq} = 0 mol/L

| Run | Initial Reaction Temperature (°C) | Feed Temperature (°C) | Initial Aqueous Mass (g) | Organic Mass (g) | \dot{n}_{FA} (mol/min) | Time of Addition (min) | [HP] _{0,aq} (mol/L) | [W] _{0,aq} (mol/L) | [C18:1] _{0,org} (mol/L) | [C18:2] _{0,org} (mol/L) |
|-----|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 11 | 69.97 | 22.04 | 141.6 | 112.8 | 0.02 | 50 | 8.57 | 41.09 | 0.5 | 1.69 |
| 12 | 60.99 | 22.02 | 140.0 | 110.0 | 0.04 | 25 | 8.50 | 41.20 | 0.5 | 1.70 |
| 13 | 70.53 | 21.96 | 140.9 | 110.2 | 0.05 | 25 | 8.62 | 41.01 | 0.5 | 1.73 |
| 14 | 70.90 | 24.10 | 139.1 | 112.9 | 0.05 | 25 | 8.35 | 41.47 | 0.5 | 1.66 |
| 15 | 50.83 | 23.55 | 154.0 | 111.1 | 0.05 | 25 | 8.43 | 41.32 | 0.5 | 1.72 |
| 16 | 71.14 | 24.06 | 133.0 | 125.0 | 0.05 | 25 | 10.16 | 38.41 | 0.5 | 1.67 |

confirm or not their observations, ring-opening study was performed in the same experimental condition than for epoxidation study, that is, ca. 30 wt % of organic phase (epoxidized cottonseed oil) and 70 wt % of aqueous phase to develop a complete model. One of the main difficulties comes from the fact that without protonation of the oxirane group, ring-opening kinetic reaction is very slow. From a pragmatic point of view, it is easier to study ring-opening reactions by water and formic acid, and then determine the importance of ring-opening of peroxyformic acid by parameter estimation during the kinetic study of cottonseed oil epoxidation. When water and epoxidized cottonseed oil are mixed in absence of formic acid, no ring-opening reaction takes place for 24 h. The temperature increase was not significant during ring-opening set of experiments, for this reason ring-opening experiments were considered isothermal.

Kinetic equations

Formic acid Perhydrolysis. The formic acid perhydrolysis reaction system has been studied by our group.⁵¹ However, the second decomposition reaction was neglected due to the lower temperature range. Furthermore, the self-catalytic effect due to the dissociation of formic acid was not taken into account as described in a previous paper.⁶³ For this reason, complementary kinetic experiments were performed at higher initial reaction temperature.

The rate equation for the perhydrolysis reaction can be written as

$$r_{\text{perh}} = k_{\text{perh}} \cdot \sqrt{K_{\text{FAD}}^C \frac{[\text{FA}]_{\text{aq}}}{[\text{W}]_{\text{aq}}}} \left([\text{FA}]_{\text{aq}} \cdot [\text{HP}]_{\text{aq}} - \frac{1}{K^C} [\text{PFA}]_{\text{aq}} \cdot [\text{W}]_{\text{aq}} \right) \quad (1)$$

where K_{FAD} is the dissociation constant of formic acid.⁶⁴ K^C is the equilibrium constant of the perhydrolysis reaction, which has been determined to be equal to 0.96 at 30°C, and expressed by a law of van't Hoff.

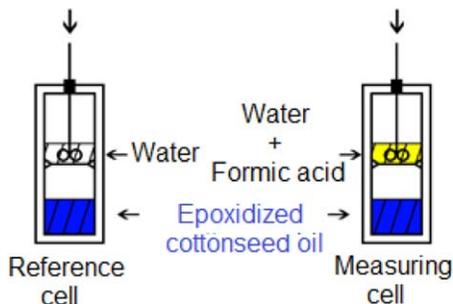


Figure 3. Calorimetric cells for enthalpy measurement.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

Decomposition of peroxy-carboxylic acid follows a first-order kinetics^{59,60} and can be expressed in both cases as

$$r_{\text{decomp},1} = k_{\text{decomp},1} \cdot [\text{PFA}]_{\text{aq}} \quad (2)$$

$$r_{\text{decomp},2} = k_{\text{decomp},2} \cdot [\text{PFA}]_{\text{aq}} \quad (3)$$

Kinetic parameters such as k_{perh} , $k_{\text{decomp},1}$, and $k_{\text{decomp},2}$; and thermodynamic constant such as $\Delta H_{\text{R,perh}}$ were estimated through the optimization procedure during the modeling.

Epoxidation Reaction. In the organic phase, epoxidation and ring-opening reactions occur. Three different kinds of unsaturated groups were analyzed by gas chromatography as illustrated in Figure 6. C18:1 is the oleic acid moiety, C18:2 is the linoleic acid moiety, and Int is the possible linoleic acid moiety intermediate detected by gas chromatography.

Epoxidation reaction was assumed to be an elementary reaction step between one molecule of PFA and one unsaturated group. By assuming that mass transfer is rapid compared to intrinsic kinetics, thus, rates of epoxidation can be expressed as

$$r_{\text{Epoxidation},1} = k_{\text{Epoxidation},1} \cdot \frac{[\text{PFA}]_{\text{aq}}}{K_{\text{PFA}}} \cdot [\text{C18:1}]_{\text{org}} \quad (4)$$

$$= k'_{\text{Epoxidation},1} \cdot [\text{PFA}]_{\text{aq}} \cdot [\text{C18:1}]_{\text{org}}$$

$$r_{\text{Epoxidation},2} = k_{\text{Epoxidation},2} \cdot \frac{[\text{PFA}]_{\text{aq}}}{K_{\text{PFA}}} \cdot [\text{C18:2}]_{\text{org}} \quad (5)$$

$$= k'_{\text{Epoxidation},2} \cdot [\text{PFA}]_{\text{aq}} \cdot [\text{C18:2}]_{\text{org}}$$

$$r_{\text{Epoxidation},3} = k_{\text{Epoxidation},3} \cdot \frac{[\text{PFA}]_{\text{aq}}}{K_{\text{PFA}}} \cdot [\text{Int}]_{\text{org}} = k'_{\text{Epoxidation},3} \cdot [\text{PFA}]_{\text{aq}} \cdot [\text{Int}]_{\text{org}} \quad (6)$$

where $K_{\text{PFA}} = \frac{[\text{PFA}]_{\text{aq}}}{[\text{PFA}]_{\text{org}}}$ is the molar equilibrium ratio of formic acid, and $k'_{\text{Epoxidation},j} = \frac{k_{\text{Epoxidation},j}}{K_{\text{PFA}}}$ is the merged rate constant. The kinetic parameters for the epoxidation reactions were estimated through the optimization procedure.

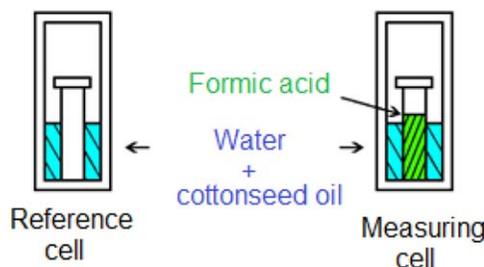


Figure 4. Mixing cell.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

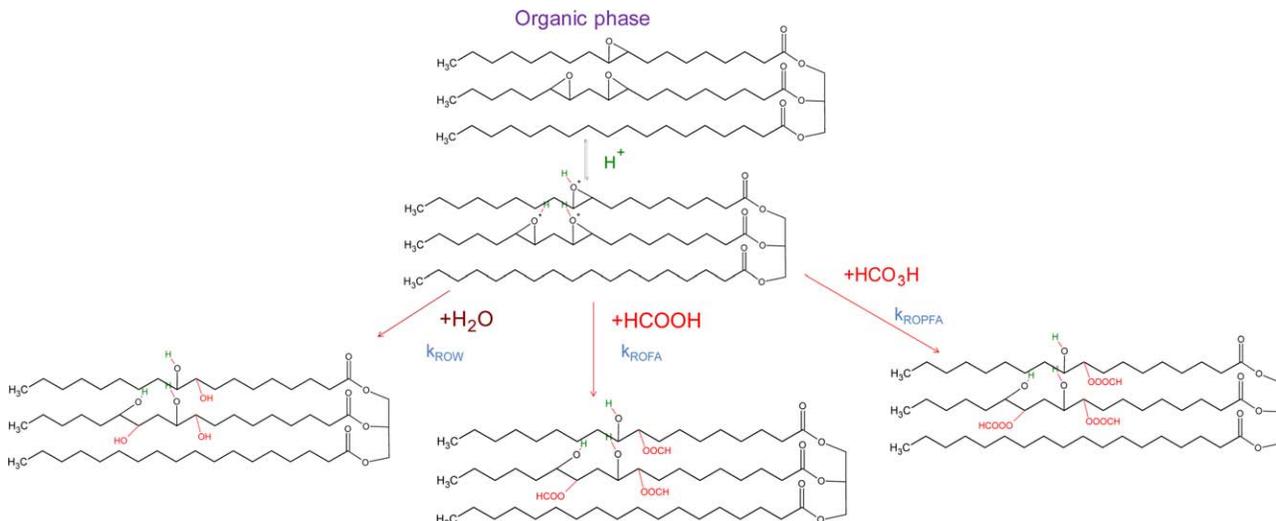


Figure 5. Ring-opening reactions.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

Due to the difficulty to analyze the epoxidized fatty acids, it was not possible to quantify each epoxidized species such as epoxidized C18:1 or epoxidized C18:2 separately. However, by the method of Jay,⁵⁷ it was possible to titrate the total amount of the oxirane groups.

Ring-Opening Reactions. Ring-opening reactions due to formic acid, peroxyformic acid, and water were considered in the model. Figure 7 shows a simplified mechanism of the ring-opening by a nucleophile compounds.

To express kinetic of ring-opening reaction by different nucleophilic agents, the following assumptions were used:

- quasi-equilibrium hypothesis on the rapid reaction step 1 (Figure 7),

- reaction step 2 was the rate determining step, that is, attack by the nucleophilic agent, and

- concentration of hydroxonium ion was mainly determined by the dissociation of formic acid and could be expressed as

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}} = \sqrt{K_{\text{DFA}}^{\text{C}} \cdot [\text{FA}]_{\text{aq}} \cdot [\text{W}]_{\text{aq}}} \quad (6)$$

Thus, the kinetic expressions for ring-opening reactions by water, formic and peroxyformic acids are

$$r_{\text{ROW}} = k'_{\text{ROW}} \cdot [\text{Ep}]_{\text{org}} \cdot \sqrt{K_{\text{DFA}}^{\text{C}} \cdot [\text{FA}]_{\text{aq}} \cdot [\text{W}]_{\text{aq}}} \quad (7)$$

$$r_{\text{ROFA}} = k'_{\text{ROFA}} \cdot \sqrt{\frac{K_{\text{DFA}}^{\text{C}} [\text{FA}]_{\text{aq}}}{[\text{W}]_{\text{aq}}}} \cdot [\text{Ep}]_{\text{org}} \cdot [\text{FA}]_{\text{aq}} \quad (8)$$

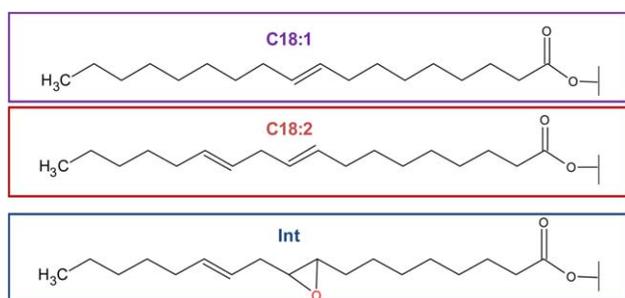


Figure 6. Nature of the unsaturated group.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

$$r_{\text{ROPFA}} = k'_{\text{ROPFA}} \cdot \sqrt{\frac{K_{\text{DFA}}^{\text{C}} [\text{FA}]_{\text{aq}}}{[\text{W}]_{\text{aq}}}} \cdot [\text{Ep}]_{\text{org}} \cdot [\text{PFA}]_{\text{aq}} \quad (9)$$

where k'_{ROW} , k'_{ROFA} , and k'_{ROPFA} are merged constants.

The kinetic parameters for ring-opening reaction were estimated through an optimization procedure. Kinetic parameters of ring-opening reaction by water and formic acid were estimated during the ring-opening reactions study. Then, during the epoxidation kinetic study, kinetic parameters of ring-opening by PFA were estimated.

Mass balance

By studying the epoxidation of oleic acid by peroxyformic acid,³² it was found that Hatta number was lower than 1. This suggests that interfacial mass transfer is faster than chemical kinetics. By analogy with oleic acid epoxidation system and in agreement with different authors,^{27–31} one can assume rapid interfacial mass transfer for cottonseed oil epoxidation by PFA. Using the same methodology as described in a previous paper,³² which implies the addition of the mass balances in the aqueous and organic phases, it is possible to simplify the

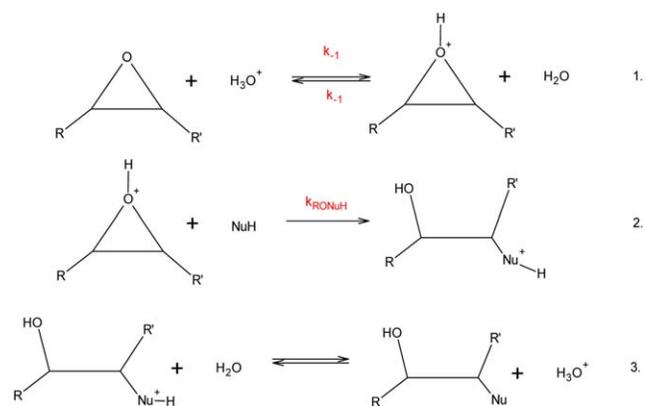


Figure 7. Ring-opening reaction by a nucleophile NuH (water, hydrogen peroxide, formic, or peroxyformic acids).

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

system of ordinary differential equations (ODEs). The model for the organic phase becomes

$$\frac{dC_{i,org}}{dt} = (\alpha K_i + 1 - \alpha)^{-1} \cdot \left(\left(\alpha \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{aq,j} + (1 - \alpha) \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{org,j} \right) + \alpha \cdot \frac{(C_{feed,i} - K_i \cdot C_{i,org})}{\tau_{aq}} \right) \quad (10)$$

In the same way, mass balance in the aqueous phase can be written as

$$\frac{dC_{i,aq}}{dt} = \left(\alpha + \frac{1 - \alpha}{K_i} \right)^{-1} \cdot \left(\left(\alpha \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{aq,j} + (1 - \alpha) \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{org,j} \right) + \alpha \cdot \frac{(C_{feed,i} - C_{i,aq})}{\tau_{aq}} \right) \quad (11)$$

Based on our analysis, it was found that $K_{FA} \rightarrow 9$, $K_{HP} \rightarrow \infty$, and $K_w \rightarrow \infty$ within these experimental conditions. Due to the similar structures of formic and peroxyformic acids, it was approximated that $K_{FA} \approx K_{PFA}$. For the sake of simplicity, it was assumed that all the different organic species were not soluble in the aqueous phase, thus, $K_{C18:1}$, $K_{C18:2}$, K_{Int} , K_{Ep} , and $K_{Degradation}$ by $RO \rightarrow 0$. Derivation of mass balance equations for cottonseed oil epoxidation can be found in Supporting Information (S1).

Energy balance

The energy balance in a chemical reactor can be expressed as

$$\begin{aligned} q_{acc} &= \text{inflow} - \text{outflow} \\ &= (q_{reaction} + q_{dosing} + q_{mixing} + q_{calibration}) \\ &\quad - (q_{exchange \text{ to heat carrier flow}} + q_{loss \text{ to cover}} + q_{evaporation} + q_{condensation}) \end{aligned} \quad (12)$$

Accumulating Heat-Flow q_{acc} . The accumulating heat-flow rate by the reaction mixture can be expressed as

$$q_{acc} = m_R \cdot \hat{C}_{PR} \cdot \frac{dT_R}{dt} \quad (13)$$

The terms m_R and \hat{C}_{PR} evolve during the reaction course and these variations are taken into account in the model. Reaction heat capacity of the reaction mixture \hat{C}_{PR} can be expressed as

$$\hat{C}_{PR} = \sum_{i=1}^N w_i \hat{C}_{Pi} \quad (14)$$

where w_i and \hat{C}_{Pi} are weight percent and specific heat capacity of compound i .

For the sake of simplicity, specific heat capacity of the different compound i was supposed to be temperature-independent within the temperature range studied. Second, the specific heat capacities of formic and peroxyformic acid were assumed to be equal.⁶⁵

Using the Tian–Calvet calorimeter, the specific heat capacities of cottonseed oil, epoxidized cottonseed oil, and degraded cottonseed oil were measured. It was found that heat capacities for cottonseed oil, its epoxidized form and ring-opening prod-

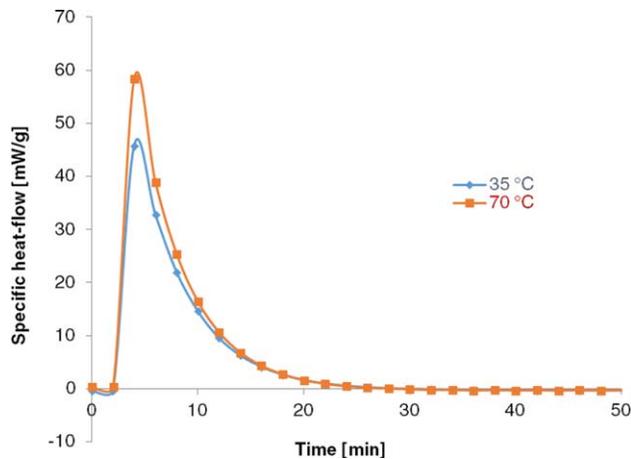


Figure 8. Heat-flow vs. time to calculate the mixing enthalpy.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

ucts were of 2.2, 1.9, and 1.9 J/g K and constant on the temperature range 40–70°C.

As described in the article of Leveneur et al.,⁵¹ the heat capacity of reaction mixture can be calculated from a calibration curve and it was found that the heat capacity of the reaction mixture at the beginning and end of the reaction can be approximated by Eq. 14.

Sensible Heat q_{dosing} . The sensible heat-flow rate is the heat-flow rate exchanged between reaction mixture and feeding formic acid solution, and can be expressed as

$$q_{dosing} = [FA]_{feed} \times Q_{FA} \times \bar{C}_{PFA} \times T_{feed} - T_R \quad (15)$$

where, Q_{FA} is the formic acid feeding rate, $[FA]_{feed}$ denotes the concentration of formic acid in the feed, and \bar{C}_{PFA} is the molar heat capacity of formic acid.

Mixing Heat q_{mixing} . As explained in references,^{66,67} this heat-flow rate is linked to the enthalpy of mixing, that is, the energy needed for formic acid molecules to be solvated. It can be expressed by

$$q_{mixing} = \frac{-\Delta H_{mixing} [J/mol] \cdot Q_{FA} [L/s]}{V_{molar}(FA) [L/mol]} \quad (16)$$

where $V_{molar}(FA)$ is the molar volume of formic acid equal to 0.046 L/mol using LeBas method.⁶⁸

The value of ΔH_{mixing} can be determined by Tian–Calvet microcalorimetry as explained in the experimental section. To measure only this constant, hydrogen peroxide was not introduced into the measuring cell. Figure 8 shows the heat-flow evolution vs. time in the cell.

From Figure 8, one can notice that the addition of formic acid in the reaction mixture, that is, water and cottonseed oil, is an exothermic phenomenon. Furthermore, this amount of energy is relatively temperature dependent within the temperature range of 35–70°C. By integrating the signal on graph from Figure 8, it was found that $\Delta H_{mixing} = -0.85$ kJ/mol of formic acid added.

Even if this heat-flow rate is negligible compared to the reactions heat-flow rate, it was included in the model to obtain a better estimation of the reaction enthalpies.

Stirrer Power $q_{stirrer}$. The power due to the stirring can be assumed to be negligible in this system due to the relatively low viscosity of the reaction mixture.⁶⁷

Calibration Power $q_{\text{calibration}}$. A calibration probe is an essential element for a calorimeter. It provides a known power to the reaction mixture to determine \hat{C}_{PR} and global heat-transfer coefficient.⁵¹

Heat Exchange to the Heat Carrier $q_{\text{exchange to heat carrier}}$ The heat-flow rate exchanged with the heat carrier, which is water in our case, is expressed as

$$q_{\text{exchange to heat carrier}} = UA(T_R - T_J) \quad (17)$$

where U is the overall heat-transfer coefficient, A is the heat-transfer area, and T_j is heat carrier temperature circulating in the reactor jacket.

The heat-transfer surface area changes during an experiment due to the addition of formic acid into the reactor and samples withdrawn. These two phenomena were taken into account to calculate A .

Using the method described in reference,⁵¹ it is possible to determine UA and, thus, the value of the overall heat-transfer coefficient U . In Eq. 12, the heat-flow rate exchanged between reaction mixture and heat carrier is the higher contribution to the outflow power in the reactor system. To get a better estimation of this parameter, Wilson plot method was used.^{69–71} The Wilson plot analysis is based on the resistance in series (Illustrated in Supporting Information S1). There is an overall resistance ($1/U$) between the reaction mass and the heat carrier. These resistances can be represented as the following sum

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\phi_R} + \frac{1}{h_R} \quad (18)$$

where, $\frac{1}{h_R}$ represents the resistance to the heat transfer from the reaction side and the term $\frac{1}{\phi_R}$ depends on the reactor structure and nature of the heat carrier. The internal heat-transfer coefficient h_R can be correlated using the dimensionless numbers of Nusselt, Reynolds, and Prandtl.⁷²

After some simplifications, Eq. 18 becomes

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{C'} \cdot N^{-a} + \frac{1}{\phi_R} \quad (19)$$

The exponent (a) for the Reynolds number is equal to $-2/3$ for a stirred tank reactor equipped with a turbine.⁷³

By plotting $1/U$ vs. $N^{-2/3}$, a straight line should be obtained if the model is valid. The two experiments were the one with a mixture containing cottonseed oil, water, and hydrogen peroxide, and the other one with a mixture containing epoxidized vegetable oil, water, and hydrogen peroxide. The goal of this experiment was to check the validity of the experimental setup.

The term $\frac{1}{\phi_R}$ should be the same in both cases because it reflects reactor and heat-carrier flow properties. From Figure 9, one can assume that the difference of $\frac{1}{\phi_R}$ is small and that they are similar. A straight-line is obtained for the reaction mixture vegetable oil, hydrogen peroxide, and water, whereas in the case of epoxidized mixture, there is a slight deviation. According to Campanella et al.,⁷⁴ vegetable oils are Newtonian fluids whereas their epoxidized and their ring-opening products are thixotropic. This thixotropy can explain that the explanation coefficient for the mixture containing epoxidized vegetable oil is lower than 1.

Coefficient U was supposed to vary linearly with iodine number, that is, the number of double bonds, as described in the article of Santacesaria et al.²⁶

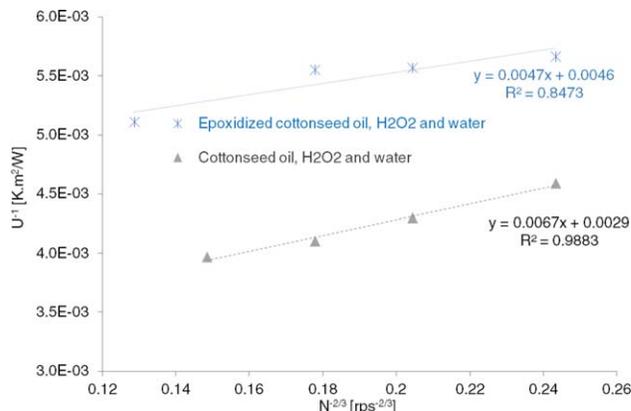


Figure 9. Wilson plot at 70°C.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

$$U(t) = U(t_0) + \vartheta \cdot (\text{IN}) \quad (20)$$

where IN is the iodine number, $U(t_0)$ is the initial value of U , and ϑ is the factor of proportionality.

Heat Losses. For the sake of simplicity, the three last terms of Eq. 12 was merged to q_{loss} . Due to the difficulty to measure such parameters and based on the observation of Ubrich et al.⁶⁶ that the heat losses can be assumed to be essentially due to evaporation. Thus, q_{loss} can be approximated by

$$q_{\text{loss}} = \beta \cdot \sum x_j \cdot P_j \quad (21)$$

As described in our papers,^{32,51} x_j is the molar fraction of compound j and p_j is its partial pressure. The Clausius–Clapeyron relationship was used to estimate the partial pressure, and it was found that only partial pressure of water and formic acid should be taken into account. By setting the factor β equal to 34.54 J/MPa s, the modeling results became better.

Reactions Heat-Flow Rate. The heat-flow rate due to the chemical reactions can be expressed as

$$q_{\text{Reaction}} = - (r_{\text{perh}} \cdot \Delta H_{R_{\text{perh}}} + r_{\text{decomp},1} \cdot \Delta H_{R_{\text{decomp},1}} + r_{\text{decomp},2} \cdot \Delta H_{R_{\text{decomp},2}}) \cdot V_{\text{aq}} - \left((r_{\text{Epoxidation},1} + r_{\text{Epoxidation},2} + r_{\text{Epoxidation},3}) \cdot \Delta H_{R_{\text{Epoxidation}}} + (r_{\text{ROW}} + r_{\text{ROFA}} + r_{\text{ROPFA}}) \cdot \Delta H_{R_{\text{RO}}} \right) \cdot V_{\text{org}} \quad (22)$$

The ring-opening reactions were represented by $\Delta H_{R_{\text{RO}}}$ and the epoxidation reactions by $\Delta H_{R_{\text{Epoxidation}}}$. The reaction enthalpy of epoxidation was estimated through the optimization procedure.

As described in the experimental section, the heat released during the ring-opening reaction by formic acid was measured with the equipment Setaram C80. Reaction enthalpy for ring-opening by formic acid was calculated to -90 kJ/mol (see Supporting Information S3 and Figure S2). For the sake of simplicity, reaction enthalpy for ring-opening by formic acid was assumed to be the same from the one for ring-opening by water or peroxyformic acid.

Kinetic Modeling

Vegetable oils epoxidation is a typical case of consecutive reaction steps. From an energy integration and safety points of view, it is important to couple the energy and mass balances. Thus, a strategy for the modeling is needed (Figure 10) to solve this system in such a way that the number of parameters to be estimated is minimized. The system can be divided into

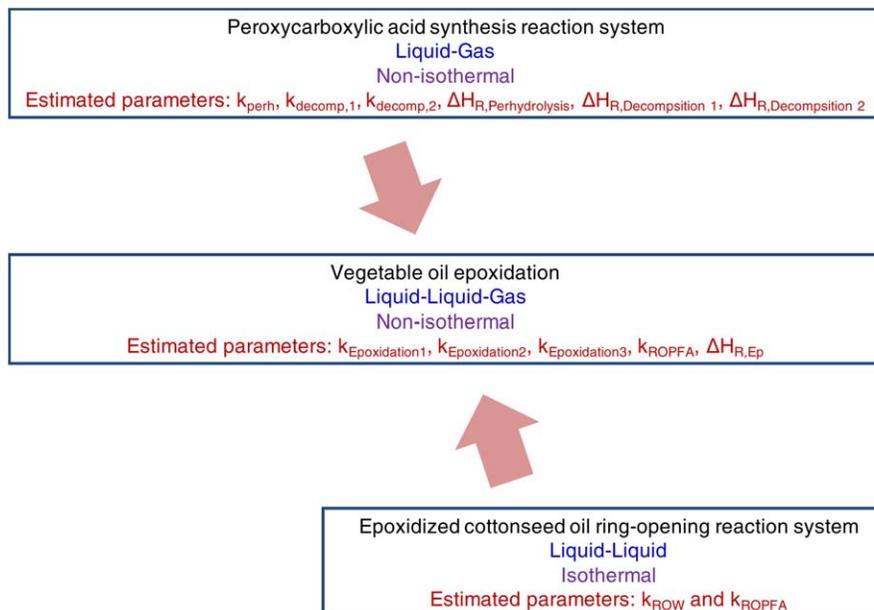


Figure 10. Kinetic modeling strategy.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

three categories of reaction system. The first system is the synthesis of peroxyformic acid by formic and hydrogen peroxide, where perhydrolysis and peroxyformic acid decomposition reactions occur. It is an exothermic liquid phase reaction system, where gaseous decomposition products diffuse to gas phase. By carrying out the experiment in semibatch reactor under isoperibolic mode, it is possible to estimate the different reaction kinetic parameters and their enthalpies of reaction.

The other system is the ring-opening reactions which were carried out in batch reactor and under isothermal mode to estimate the different kinetic parameters. By knowing kinetic parameters and reaction enthalpies for these two systems, it is possible to perform and model epoxidation experiments.

The program package used for the kinetic modeling is ModEst (Model Estimation), which is written in Fortran 90 Compaq Visual FORTAN 6.0.

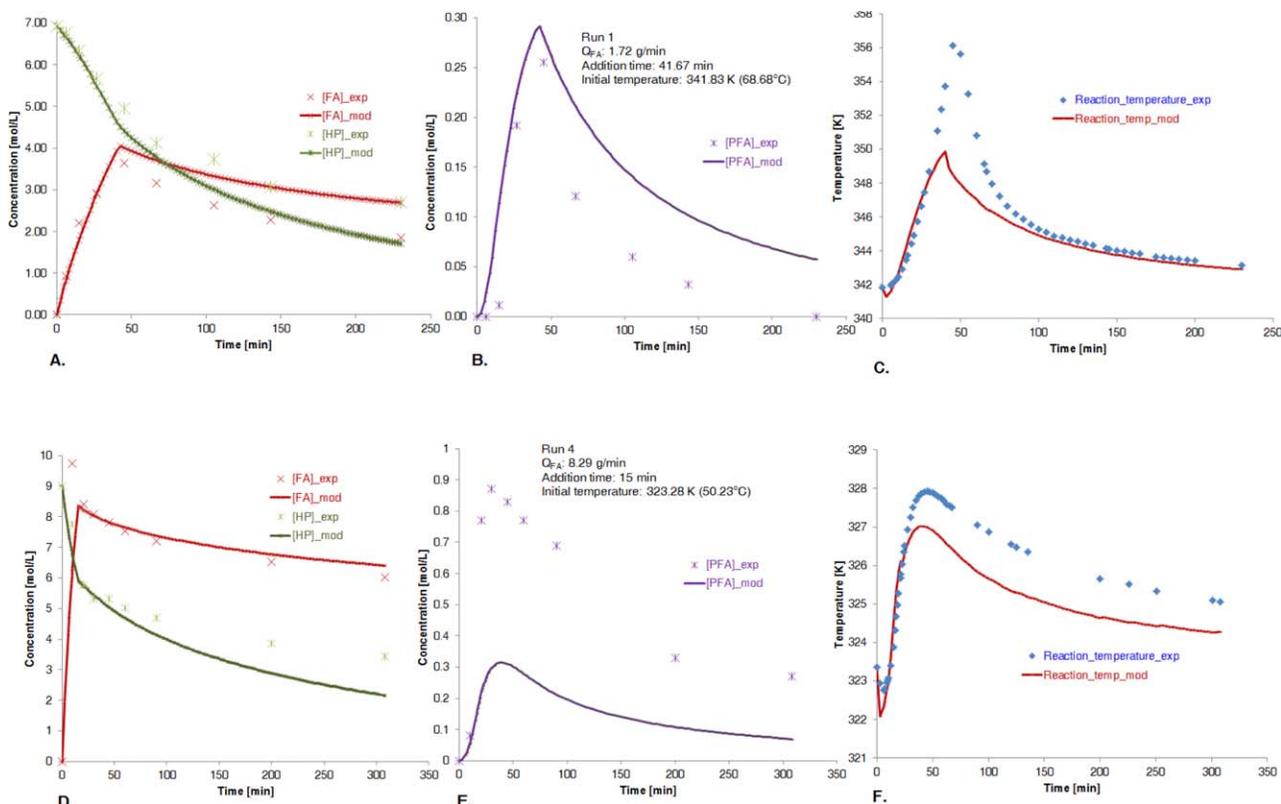


Figure 11. Fit of the model to the experimental observations in perhydrolysis experiments.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

Table 5. Estimated and Statistical Data at T: 66.85°C for Formic Acid Perhydrolysis

| | | Estimated Parameters | Estimated Standard Error | Est. Relative Std Error (%) |
|--------------------------------|--------------------|----------------------|--------------------------|-----------------------------|
| k_{perh} | (L/mol s) | 0.15 | 0.0231 | 15.4 |
| $E_{a,\text{perh}}$ | (J/mol) | 150000 | 6810 | 4.5 |
| $k_{\text{decomp},1}$ | (s ⁻¹) | 0.001 | 0.000165 | 16.4 |
| $E_{a,\text{decomp},1}$ | (J/mol) | 20000 | 8600 | 42.9 |
| $k_{\text{decomp},2}$ | (s ⁻¹) | 0.0009 | 0.000139 | 15.5 |
| $E_{a,\text{decomp},2}$ | (J/mol) | 20200 | 12800 | 63.2 |
| $\Delta H_{R,\text{perh}}$ | (J/mol) | -5580 | 2440 | 43.8 |
| $\Delta H_{R,\text{decomp},1}$ | (J/mol) | -359000 | 138000 | 38.3 |
| $\Delta H_{R,\text{decomp},2}$ | (J/mol) | -163000 | 150000 | 92.3 |

Table 6. Kinetic Parameters for Epoxide Ring Opening at T: 66.85°C

| | Estimated | Standard Error | Standard Error (%) |
|-----------------------------|-----------|----------------|--------------------|
| k_{ROW} [L/mol.s] | 0.000237 | 0.000179 | 75.4 |
| $E_{a,\text{ROW}}$ [J/mol] | 150000 | 224000 | 149 |
| k_{ROFA} [L/mol.s] | 0.00339 | 0 | 12.3 |
| $E_{a,\text{ROFA}}$ [J/mol] | 42100 | 16000 | 38.1 |

The ordinary differential equations derived from this system can be stiff due to the presence of rapid and slow reactions. All the ODEs were solved during the parameter estimation using ODESSA solver which uses the backward difference method and implemented in the software ModEst.⁷⁵

The temperature dependences of the rate constants were described by a modified Arrhenius equation

$$k = k_{\text{ave}} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ave}}}\right)\right) \quad (23)$$

where $k_{\text{ave}} = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT_{\text{ave}}}\right)}$, T_{ave} is the average temperature of the set of experiments. The goal of this modification was to minimize the correlation between the preexponential factor and the activation energy during the parameter estimation.

The coefficient of determination of the model was defined as follows

$$R^2 = 1 - \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{(y_i - \bar{y})^2} \quad (24)$$

where y_i is the experimental observable, \bar{y} is the mean value of the experimental observables, and \hat{y}_i is the observable simulated by the model. The objective function ω for the observables was defined as

$$\omega = \sum_i \sum_t (y_{it} - \hat{y}_{it})^2 w_{it} \quad (25)$$

where i is the index for compound, t indicates the experimental point, and w is the weight matrix for the experimental data points. The weight factor was introduced in the case of nonisothermal experiments to take into account the temperature signal, which was measured on-line.

The objective function was minimized by the Levenberg–Marquardt and simplex algorithms. The optimization started with the simplex algorithm using poor initial guess parameters, after which the method was switched to the Levenberg–Marquardt algorithm.

Peroxyformic Acid Synthesis Reaction System. Peroxyformic acid synthesis from formic acid and hydrogen peroxide was studied in semibatch calorimeter under

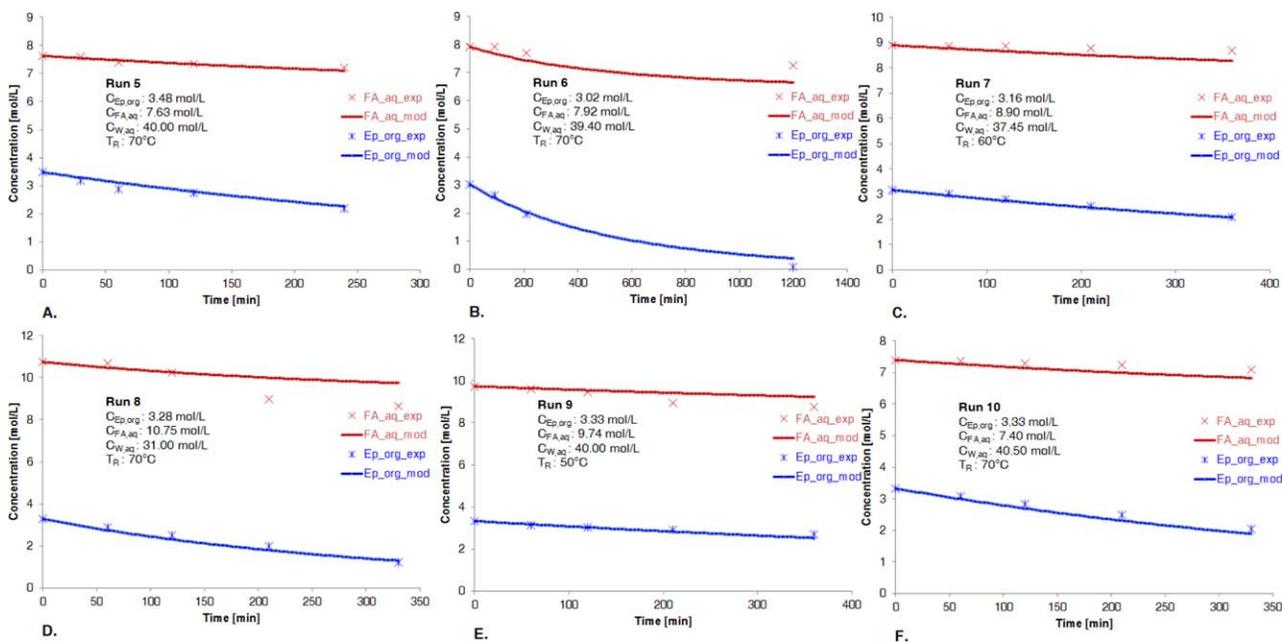


Figure 12. Fit of the model to the experimental observations for ring-opening reaction experiments.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://www.wileyonlinelibrary.com).]

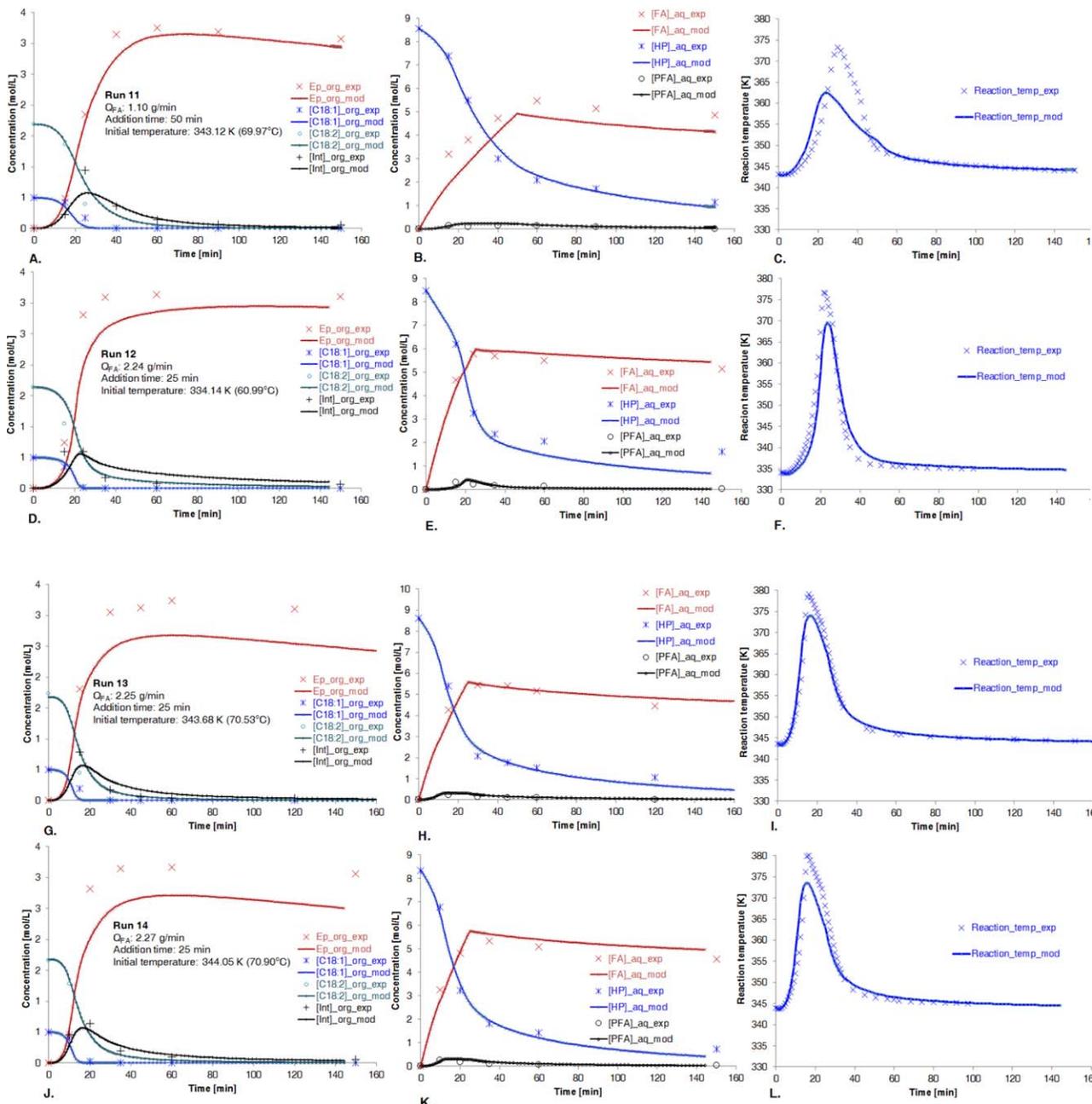


Figure 13. Fit of the model to the experimental observations for the epoxidation reaction experiments.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

isoperibolic mode. This system is exothermic and the energy balance must be taken into account. In the model, the formic acid perhydrolysis, the first and second PFA decomposition enthalpies were estimated.

Using the Tian–Calvet calorimeter, the enthalpy of mixing was found to be equal to -0.66 kJ/mol of formic acid added.

In this system, the observables were the reaction temperature, the formic and peroxyformic acid concentrations as well

Table 7. Kinetic Parameters and Thermodynamic Constants for Epoxidation at T: 66.85°C

| | | Estimated Parameters | Estimated Standard Error | Est. Relative Std Error (%) |
|-----------------------------------|-----------|----------------------|--------------------------|-----------------------------|
| $k_{\text{Epoxidation},1}$ | (L/mol.s) | 0.00576 | 0.000976 | 16.9 |
| $E_{\text{Epoxidation},1}$ | (J/mol) | 61600 | 7060 | 11.5 |
| $k_{\text{Epoxidation},2}$ | (L/mol.s) | 0.00437 | 0.000354 | 8.1 |
| $E_{\text{Epoxidation},2}$ | (J/mol) | 15000 | 3720 | 24.8 |
| $k_{\text{Epoxidation},3}$ | (L/mol.s) | 0.004 | 0.000672 | 16.8 |
| $E_{\text{Epoxidation},3}$ | (J/mol) | 15000 | 5630 | 37.5 |
| k_{ROPFA} | (L/mol.s) | 0.0592 | 0.063 | 106.3 |
| E_{AROPFA} | (J/mol) | 70000 | 46900 | 67 |
| $\Delta H_{r,\text{Epoxidation}}$ | (J/mol) | -230000 | 3800 | 1.7 |

Table 8. Correlation Matrix for Reaction Enthalpies for Cottonseed Oil Epoxidation

| | $k_{\text{Epoxidation},1}$ | $E_{a,\text{Epoxidation},1}$ | $k_{\text{Epoxidation},3}$ | $E_{a,\text{Epoxidation},3}$ | $k_{\text{Epoxidation},2}$ | $E_{a,\text{Epoxidation},2}$ | k_{ROPFA} | $E_{a,\text{ROPFA}}$ | $\Delta H_{r,\text{Epoxidation}}$ |
|-----------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------------|
| $k_{\text{Epoxidation},1}$ | 1 | | | | | | | | |
| $E_{a,\text{Epoxidation},1}$ | -0.506 | 1 | | | | | | | |
| $k_{\text{Epoxidation},3}$ | 0.13 | -0.05 | 1 | | | | | | |
| $E_{a,\text{Epoxidation},3}$ | 0 | 0.177 | -0.692 | 1 | | | | | |
| $k_{\text{Epoxidation},2}$ | -0.522 | -0.073 | -0.172 | 0.32 | 1 | | | | |
| $E_{a,\text{Epoxidation},2}$ | 0.441 | -0.096 | 0.141 | -0.541 | -0.806 | 1 | | | |
| k_{ROPFA} | 0.016 | -0.082 | 0.066 | -0.008 | 0.166 | 0.019 | 1 | | |
| $E_{a,\text{ROPFA}}$ | 0.006 | 0.083 | 0.004 | -0.029 | -0.174 | -0.04 | -0.947 | 1 | |
| $\Delta H_{r,\text{Epoxidation}}$ | -0.114 | 0.039 | -0.375 | -0.028 | -0.312 | 0.099 | -0.307 | 0.274 | 1 |

as the hydrogen peroxide concentration. The coefficient of determination (Eq. 24) exceeded 99.90%.

Figure 11 shows some data fitting results.

Table 5 shows the estimated parameters and statistical data at 66.85°C (340 K).

Under our experimental conditions, when peroxyformic acid synthesis was performed with an initial reaction temperature lower than 50°C, then, the reaction temperature increase is less than 5°C under isoperibolic mode. In this case, one can use the kinetic model described by Leveneur et al.⁵¹ When the initial reaction temperature is higher than 60°C, this model did not fit the experimental data. To overcome this problem, the second route of peroxyformic acid decomposition was inserted into the model.

From the literature, kinetic of peroxycarboxylic acid decomposition is not elucidated, because one should investigate radical mechanism of decomposition and liquid–gas phase transfer. Research group of Professor Tapio Salmi^{49,59,60} has developed some semiempirical models for kinetic equation of peroxyacetic and peroxypropionic acids decomposition based on an on-line analyzing method of the gas phase.

Due to the journal space limitation, modeling results from two experiments (Runs 1 and 4) were presented in Figure 11. From Figures 11A, D, one can notice that the fitting to the reactant concentrations was correct for both experimental conditions. The time discontinuity at the end of the addition period could explain the underestimation of formic acid concentration (Figure 11D).

From Figures 11C, F, the model fitting is better to temperature experimental data carried out at lower initial reaction temperature than at higher initial temperature. From Figures 11B, E, one can notice that the model fitting is better to experimental PFA concentrations at initial higher reaction temperature (Run 1) than lower initial reaction temperature (Run 4). The fitting errors in both cases came from the fact that the model cannot accurately discriminate the two PFA decomposition routes. One should remind that both PFA kinetic decompositions were described with a first-order reaction. The kinetic model was not accurate because gaseous decomposition products were not measured, which would have improved the segregation of the two decomposition routes.

Because vegetable oils epoxidation are performed at reaction temperature higher than 70°C, this model was accepted instead of the previous model.⁵¹ Furthermore, Table 5 indicates that the parameters were rather well-estimated, except for the second peroxyformic acid decomposition. Reaction enthalpies in both models have the same order of magnitude. In Ref. 51 perhydrolysis rate constant was estimated as $k'_{\text{perh}} = k_{\text{perh}} \cdot \sqrt{K_{\text{FAD}}^C}$, that is, without rate constant and formic acid dissociation were merged into k'_{perh} . To derive ring-opening kinetic equation, it was com-

pulsory to take into account that dissociation. By taking into account this dissociation, the perhydrolysis rate constant of reference⁵¹ at 66.85°C can be estimated to $k_{\text{perh}} = 8.64 \cdot 10^{-2}$ L/mol.s, which is similar to the estimation done in this article. However, in this manuscript activation energy for perhydrolysis was higher than reference⁵¹ and activation energy for decomposition energies was lower than in reference.⁵¹ These differences are linked to the higher-temperature increase when the initial temperature is higher than 60°C.

Epoxidized Vegetable Oil Ring-Opening by Water and by Formic Acid. In this system, the observables were the double bond concentration in the organic phase and the formic acid concentration in aqueous phase. The coefficient of determination exceeded 99.90%. Figure 12 shows the results of the data fitting for the ring-opening reactions by formic acid and by water. Figures 12A–F show the model fitting to the experimental concentrations of formic acid and epoxidized compounds. One can notice that the model fits perfectly the experimental data.

It can be noticed that the standard error for the activation energy of ring-opening by water is quite large, that is, 150% (Table 6). This is due to the fact that kinetic of ring-opening reaction by water is very low. Furthermore, water concentration or ring-opening products by water were not observables. Compared to the results of Campanella et al., similar trends were found, that is, ring-opening by formic acid is faster than that by water.

Vegetable Oils Epoxidation. Estimated kinetic parameters and estimated thermodynamic constants from perhydrolysis study and from ring-opening by water and formic acid were included into the model. Ring-opening reaction enthalpy measured by calorimeter was used. Observables were reaction temperature, formic acid, PFA, hydrogen peroxide concentrations in the aqueous phase and oleic acid, linoleic acid, linoleic acid intermediate, and epoxidized compounds concentrations in the organic phase.

Figure 13 shows the fit of the model to the experimental data for the epoxidation experiments. Kinetic modeling results for four experiments were displayed at different initial temperature, addition conditions, and initial concentration (Runs 11–14).

Figures 13A, D, G, J show that the fitting of the organic species concentrations (C18:1, C18:2, Int, and Ep) is correct. However, the model has a tendency to under estimate linoleic acid intermediate and the epoxidized compound concentration in the organic phase. This is linked to a difficulty to estimate correctly ring-opening by PFA rate constant without using ring-opening by PFA concentration as an observable.

The model fits correctly the aqueous species concentrations in the aqueous phase (Figures 13B, E, H, K).

From Figures 13C, F, I, L, one can notice that the model has a tendency to underestimate the observable reaction temperature. The first reason is the difficulty to model simultaneously reaction temperature and concentrations. Furthermore, epoxidation reaction enthalpy was assumed to be the same for the different unsaturated groups bearing by cottonseed oil, ring-opening reaction enthalpy was assumed to be the same for the nucleophile agents. The fitting error was more pronounced on Figure 13C due to an error in the parameter estimation from formic acid perhydrolysis.

Nevertheless, the coefficient of explanation exceeded 99.9% showing a good agreement between experimental and estimated data. Table 7 shows the parameter estimation results.

Standard errors for the estimated parameters are reasonable. One can notice that ring-opening by peroxyformic acid kinetics is the fastest one.³⁰ Rate constants at 66.85°C for the three unsaturated groups are in the same order of magnitude. However, activation energy for oleic acid epoxidation (E_{a1}) is higher than linoleic and linoleic acid intermediates activation energies (E_{a2} and E_{a3}). For the linoleic acid epoxidation, the low activation energy might be due to the highest reactivity of the conjugated system compared to the single unsaturated group of oleic acid. For the linoleic acid intermediate epoxidation, the low activation energy might be due to a more favorable steric configuration.

Table 8 shows the correlation matrix of the parameters. The correlation between the average rate constant and the energy of activation are quite high for the C18:1 and C18:2 epoxidation reactions. This is due to the fact that epoxidized form of C18:1 and C18:2 were not analyzed. Otherwise, one can state that the correlations are acceptably low.

Conclusions

Kinetic modeling of cottonseed oil epoxidation by peroxyformic acid, known as by Pileschajew oxidation, in a semi-batch calorimeter was performed. This liquid–liquid reaction system is composed of different exothermic steps. To diminish the number of parameters to estimate a kinetic modeling strategy was applied by studying separately formic acid perhydrolysis, ring-opening reaction by water and formic acid, and epoxidation reactions. The total number of kinetic parameters and reaction enthalpies to estimate for cottonseed oil epoxidation by peroxyformic acid is 22. The estimation of this intrinsic parameter is essential for a better energy integration and for a better thermal safety assessment.

In a first stage, a thermal investigation was performed by Tian–Calvet calorimeter and reaction calorimeter. Heat capacities of the different organic species were similar, that is, ca. 2 J/g K, and constant on the temperature range 40–70°C. Heat of mixing associated to the addition of formic acid into the liquid–liquid reaction mixture was found to be -0.85 kJ/mol of formic acid added, which can be assumed negligible. Ring-opening by formic acid reaction enthalpy was measured to -90 kJ/mol. Global heat-transfer coefficient was analyzed by Wilson plot, and was assumed to vary linearly with iodine number. Then, a kinetic model for peroxyformic acid synthesis and decomposition was built separately by taking into account the dissociation of formic acid and two routes of decomposition. The two routes of PFA decomposition were assumption based on previous work of our group.

In the last stage, kinetic and thermal parameters for ring-opening and formic acid perhydrolysis were included in the

epoxidation model. Mass transfer was assumed to be negligible compared to reaction kinetics. Three epoxidized forms, that is, oleic acid, linoleic acid, and intermediate for linoleic acid, were taken into account during the modeling. It was found that kinetics of ring-opening reaction decreased in the following order: PFA > FA > W.

Notation

| | |
|---------------------|---|
| A | = heat-transfer area, m^2 |
| \bar{C}_p | = capacity per mol, J/mol K |
| \hat{C}_p | = capacity per mass, J/g K |
| D_c | = internal diameter of the reactor, cm |
| d_s | = stirrer diameter, cm |
| d_w | = thickness of the glass wall, cm |
| E_a | = activation energy, kJ/mol |
| h_j | = conductivity of the stagnant film from jacket side, $W/m^2 K$ |
| h_R | = conductivity of the stagnant film from reaction side, $W/m^2 K$ |
| ΔH_R | = Reaction enthalpy, J/mol |
| ΔH_{mixing} | = enthalpy of mixing, J/mol |
| Int | = possible linoleic acid moiety intermediate detected by GC |
| K^c | = equilibrium constant, based on concentrations |
| K_i | = equilibrium molar ratio of compound i |
| K^T | = thermodynamic equilibrium constant, based on activities |
| K_{WATER} | = equilibrium molar ratio of water |
| K_{FA} | = equilibrium molar ratio of formic acid |
| K_{PFA} | = equilibrium molar ratio of peroxyformic acid |
| k | = rate constant |
| k_{decomp} | = decomposition rate constant, s^{-1} |
| m_R | = mass, kg |
| N | = rotation speed of the stirrer, rps |
| PTFE | = polytetrafluoroethylene |
| Q_{FA} | = volumetric flow rate of formic acid, L/s |
| q_{acc} | = accumulating heat-flow rate, J/s |
| $q_{calibration}$ | = power due to the electrical calibration, J/s |
| q_{dosing} | = sensible heat-flow rate, J/s |
| q_{loss} | = heat losses, J/s |
| q_{mixing} | = mixing heat-flow rate, J/s |
| $q_{reaction}$ | = reactions heat-flow rate, J/s |
| $q_{stirrer}$ | = stirrer power, J/s |
| R | = gas constant, J/K mol |
| R^2 | = coefficient of explanation, % |
| r_i | = reaction rate, mol/L s |
| T_R | = reaction temperature, K |
| T | = temperature, K |
| U | = overall heat-transfer coefficient, $W/m^2 K$ |
| V_T | = total reaction volume, L |
| V_{molar} | = molar volume, L/mol |
| w_i | = weight percent |

Greek letters

| | |
|-------------|--|
| α | = τ_{aq}/τ |
| β | = proportionality factor, J/MPa s |
| λ_w | = heat conductivity of the glass wall, W/m K |
| λ_R | = reaction mixture thermal conductivity, W/m K |
| v_{ij} | = icient |
| ρ | = mass density, kg/L |
| ω | = objective function |
| τ | = residence time, s |
| τ_{aq} | = residence time in aqueous phase, s |
| v_{ij} | = stoichiometric coefficient |

Subscripts and superscripts

| | |
|-----------|---|
| add | = addition |
| ave | = Average |
| aq | = aqueous phase |
| decomp | = decomposition |
| Deg by RO | = organic products obtained by ring-opening reactions |
| Ep | = epoxidized compounds |
| exp | = experimental data |
| feed | = Feed |
| FAD | = formic acid dissociation |
| i | = component i |
| j | = Reaction |

mod = modeling results
 org = organic phase
 perh = Perhydrolysis
 R = reaction mixture
 ref = reference state
 ROFA = ring-opening by formic acid
 ROPFA = ring-opening by peroxyformic acid
 ROW = ring-opening by water
 RONuH = ring-opening by nucleophile compounds
 temp = Temperature
 0 = Initial

Abbreviations

C18:1 = oleic acid
 C18:2 = linoleic acid
 Int = linoleic acid intermediate
 Ep = epoxidized products
 FA = formic acid
 HP = hydrogen peroxide
 IN = iodine number
 NuH = nucleophile agent
 PAA = peroxyacetic acid
 PFA = peroxyformic acid
 W = Water

Acknowledgments

The authors express their gratitude to Bruno Daronat and Christine Devouge-Boyer for their technical assistance. Authors thank Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. Financial support from Academy of Finland is gratefully acknowledged.

Literature Cited

- Mikkelsen M, Jørgensen M, Krebs FC. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy Environ Sci*. 2010;3:43–81.
- Doll KM, Erhan SZ. The improved synthesis of carbonated soybean oil using supercritical carbon dioxide at a reduced reaction time. *Green Chem*. 2005;7:849–854.
- Miao CX, Wang JQ, He LN. Catalytic process for chemical conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates and polycarbonates. *Open Org Chem J*. 2008;2:68–82.
- Bähr M, Mühlaupt R. Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion. *Green Chem*. 2012;14:483–489.
- Turco T. Industrial catalytic processes intensification through the use of microreactors. PhD thesis. Naples: The University of Naples Federico II, 2010.
- Chua SC, Xu X, Guo Z. Emerging sustainable technology for epoxidation directed toward plant oil-based plasticizers. *Process Biochem*. 2012;47:1439–1451.
- Köckritz A, Martin A. Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2008;110:812–824.
- Wentzel BB, Alsters PL, Feiters MC, Nolte RJM. Mechanistic studies on the mukaiyama epoxidation. *J Org Chem*. 2004;69:3453–3464.
- Chou TC, Lee SV. Epoxidation of oleic acid in the presence of benzaldehyde using cobalt(II) tetraphenylporphyrin as catalyst. *Ind Eng Chem Res*. 1997;36:1485–1490.
- Aguirre P, Zolezzi S, Parada J, Bunel E, Moya SA, Sarriego R. Ruthenium carbonyl complexes in catalytic epoxidation of olefins co-catalyzed by isobutyl-aldehyde. *Appl Organometal Chem*. 2006;20:260–263.
- Di Serio M, Turco R, Pernice P, Aronne A, Sannino F, Santacesaria E. Valuation of Nb₂O₅-SiO₂ catalysts in soybean oil epoxidation. *Catal Today*. 2012;192:112–116.
- Arends IWCE, Sheldon RA. Recent developments in selective catalytic epoxidations with H₂O₂. *Top Catal*. 2002;19:133–141.
- Abraham ME, Benenati RF. Kinetics and mechanism of the epoxidation of unsaturated fatty acids. *AICHE J*. 1972;18:807–811.
- Campanella A, Baltanás MA, Capel-Sánchez MC, Campos-Martín JM, Fierro JLG. Soybean oil epoxidation with hydrogen peroxide using an amorphous Ti/SiO₂ catalyst. *Green Chem*. 2004;6:330–334.

- Orellana-Coca C, Adlercreutz D, Andersson MM, Mattiasson B, Hatti-Kaul R. Analysis of fatty acid epoxidation by high performance liquid chromatography coupled with evaporative light scattering detection and mass spectrometry. *Chem Phys Lipids*. 2005;135:189–199.
- Hilker I, Bothe D, Prüss J, Warnecke HJ. Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated plant oils. *Chem Eng Sci*. 2001;56:427–432.
- Hagström AEV, Törnvall U, Nordblad M, Hatti-Kaul R, Woodley JM. Chemo-enzymatic epoxidation-process options for improving biocatalytic productivity. *Biotechnol Prog*. 2011;27:67–76.
- Rüsch gen. Klaas M, Warwel S. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. *Ind Crop Prod*. 1999;9:125–132.
- Lu H, Sun S, Bi Y, Yang G, Ma R, Yang H. Enzymatic epoxidation of soybean oil methyl esters in the presence of free fatty acids. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2010;112:1101–1105.
- Orellana-Coca C, Billakanti JM, Mattiasson B, Hatti-Kaul R. Lipase mediated simultaneous esterification and epoxidation of oleic acid for the production of alkylepoxystearates. *J Mol Catal B Enzym*. 2007;44:133–137.
- Törnvall U, Orellana-Coca C, Hatti-Kaul R, Adlercreutz D. Stability of immobilized candida antarctica lipase B during chemo-enzymatic epoxidation of fatty acids. *Enzyme Microb Tech*. 2007;40:447–451.
- Leveneur S, Ledoux A, Estel L, Taouk B, Salmi T. Epoxidation of vegetable oils under microwave irradiation. *Chem Eng Res Des*. 2014;92:1495–1502.
- Prileshajew N. Oxydation ungesättigter verbindungen mittels organischer superoxyde. *Ber Dtsch Chem Ges*. 1909;42:4811–4815.
- Rangarajan B, Havey A, Grulnac EA, Culnan PD. Kinetic parameters of a two-phase model for in situ epoxidation of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc*. 1995;72:1161–1169.
- Osuna AAB, Mendivelso LAB. Two-phase kinetic model for epoxidation of soybean oil. *Ingeniería e investigación*. 2010;30:188–196.
- Santacesaria E, Tesser R, Di Serio M, Turco R, Russo V, Verde D. A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H₂O₂ in a fed-batch reactor. *Chem Eng J*. 2011;173:198–209.
- Sinadinović-Fišer S, Janković M, Petrović ZS. Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin. *J Am Oil Chem Soc*. 2001;78:725–731.
- Janković M, Sinadinović-Fišer S. Kinetic models of reaction systems for the in situ epoxidation of unsaturated fatty acid esters and triglycerides. *Hemijaska industrija*. 2004;58:569–576.
- Goud VV, Patwardhan AV, Dinda S, Pradhan NC. Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin. *Chem Eng Sci*. 2007;62:4065–4076.
- Campanella A, Fontanini C, Baltanás MA. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ. *Chem Eng J*. 2008;144:466–475.
- Sinadinović-Fišer S, Janković M, Borota O. Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin. *Chem Eng Process*. 2012;62:106–113.
- Leveneur S, Zheng J, Taouk B, Burel F, Wärmä J, Salmi T. Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid-liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxycarboxylic acid. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2014;45: 1449–1458.
- Wisniak J, Navarrete E. Epoxidation of fish oil, kinetic and optimization model. *Product R&D*. 1970;9:33–41.
- Wisniak J, Cancino A, Vega JC. Epoxidation of anchovy oils. A study of variables. *I&EC Prod Res Dev*. 1964;3:306–311.
- Petrović ZS, Zlatanić A, Lava CC, Sinadinović-Fišer S. Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids—Kinetics and side reactions. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2002;104:293–299.
- Okieimen FE, Bakare OI, Okieimen CO. Studies on the epoxidation of rubber seed oil. *Ind Crop Prod*. 2002;15:139–144.
- Goud VV, Patwardhan AV, Pradhan NC. Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresour Technol*. 2006;97:1365–1371.
- Goud VV, Pradhan NC, Patwardhan AV. Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil by H₂O₂. *J Amer Oil Chem Soc*. 2006;83: 635–640.
- Dinda S, Patwardhan AV, Goud VV, Pradhan NC. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Bioresour Technol*. 2008;99:3737–3744.
- Mungroo R, Goud VV, Pradhan NC, Dalai AK. Modification of epoxidised canola oil. *Asia-Pacific J Chem Eng*. 2011;6:14–22.

41. Zaher FA, El-Mallah MH, El-Hefnawy MM. Kinetics of oxirane cleavage in epoxidized soybean oil. *J Am Oil Chem Soc.* 1989;66: 698–700.
42. Campanella A, Baltanás MA. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with solvated acetic acid using cation-exchange resins. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2004;106:524–530.
43. Campanella A, Baltanás MA. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin. *Catal Today.* 2005;107–108:208–214.
44. Campanella A, Baltanás MA. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems. *Chem Eng J.* 2006;118:141–152.
45. Campanella A, Baltanás MA. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid–liquid–solid heterogeneous reaction system. *Chem Eng Process.* 2007;46:210–221.
46. Benavides RE. Evaluación de la producción de polioles poliéster a partir de aceite de palma. Tesis presentada a la Universidad Nacional de Colombia para optar al título de Magíster en Ingeniería Química, Bogotá, Colombia, 2006.
47. D'Ans J, Frey W. Untersuchungen über die Bildung von Persäuren aus organischen Säuren und Hydroperoxyd. *Z Anorg Chem.* 1914;84: 145–164.
48. Filippis PD, Scarsella M, Verdone N. Peroxyformic acid formation: A kinetic study. *Ind Eng Chem Res.* 2008;48:1372–1375.
49. Leveneur S, Wärnå J, Salmi T, Murzin DY. A review: Catalytic synthesis and decomposition of peroxydicarboxylic acids. *Trends Chem Eng.* 2010;13:17–52.
50. Sun X, Zhao X, Du W, Liu D. Kinetics of formic acid-autocatalyzed preparation of performic acid in aqueous phase. *Chinese J Chem Eng.* 2011;19:964–971.
51. Leveneur S, Thönes M, Hébert JP, Taouk B, Salmi T. From kinetic study to thermal safety assessment: application to peroxyformic acid synthesis. *Ind Eng Chem Res.* 2012;51:3999–14007.
52. Morad NA, Kamal AAM, Panau F, Yew TW. Liquid specific heat capacity estimation for fatty acids, triacylglycerols, and vegetable oils based on their fatty acid composition. *J Am Oil Chem Soc.* 2000;77:1001–1005.
53. <http://archemcalc.com/sparc-web/calc>.
54. Leveneur S, Delannoy F, Levesqueau Y, Hébert JP, Estel L, Taouk B, Salmi T. The limit of DSC as a preliminary tool to determine the safety parameters? *Chem Eng Trans.* 2014;36:139–144.
55. Information from: <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oil-seeds.pdf>.
56. Greenspan FP, MacKellar DG. Analysis of aliphatic per acids. *Anal Chem.* 1948;20:1061–1063.
57. Maerker G. Determination of oxirane content of derivatives of fats. *J Am Oil Chem Soc.* 1965;42:329–332.
58. Paquot C. *Standard methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, 6th ed. Pergamon Press Ltd., Thiais, France, 1979.
59. Musakka N, Salmi T, Wärnå J, Ahlqvist J, Piironen M. Modelling of organic liquid-phase decomposition reactions through gas-phase product analysis: Model systems and peracetic acid. *Chem Eng Sci.* 2006;61:6918–6928.
60. Leveneur S, Salmi T, Musakka N, Wärnå J. Kinetic study of decomposition of peroxypropionic acid in liquid phase through direct analysis of decomposition products in gas phase. *Chem Eng Sci.* 2007; 62:5007–5012.
61. Campanella A, Baltanás MA. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid systems: I. Hydrolysis and attack by H₂O₂. *Latin Am Appl Res.* 2005;35:205–210.
62. Campanella A, Baltanás MA. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid systems: II. Reactivity with solvated acetic and peracetic acids. *Latin Am Appl Res.* 2005;35: 211–216.
63. Leveneur S, Salmi T, Murzin DY, Estel L, Wärnå J, Musakka N. Kinetic study and modeling of peroxypropionic acid synthesis from propionic acid and hydrogen peroxide using homogeneous catalysts. *Ind Eng Chem Res.* 2008;47:656–664.
64. Harned HS, Embree ND. The ionization constant of formic acid from 0 to 60°C. *J Am Chem Soc.* 1934;56:1042–1044.
65. Information from: <http://webbook.nist.gov/>.
66. Ubrich O, Srinivasan B, Lerena P, Bonvin D, Stoessel F. The use of calorimetry for on-line optimisation of isothermal semi-batch reactors. *Chem Eng Sci.* 2001;56:5147–5156.
67. Stoessel F. *Thermal Safety of Chemical Processes: Risk Assessment and Process Design*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008.
68. Salmi TO, Mikkola JP, Wärnå JP. *Chemical Reaction Engineering and Reactor Technology*. Boca Raton: CRC Press, 2011.
69. Bourne JR, Buerli M, Regenass W. Heat transfer and power measurements in stirred tanks using heat flow calorimetry. *Chem Eng Sci.* 1981;36:347–354.
70. Lahti M, Avela A, Seppälä J. Polymerization calorimeter. Part 1. Modelling and characterization. *Thermochimica Acta.* 1995;262:13–31.
71. Mantelis CA, Lavanchy F, Meyer T. Is heat transfer governing chemical reactions in supercritical fluids? *J Supercrit Fluids.* 2007; 40:376–380.
72. Lavanchy F. Development of reaction calorimetry applied to supercritical CO₂ and methanol-CO₂ critical mixture: Heat transfer, heat flow and hydrodynamics. PhD thesis. Lausanne: Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2005.
73. Brooks G, Su GJ. Heat transfer in agitated kettles. *Chem Eng Progress.* 1959;55:54–57.
74. Campanella A, Rustoy E, Baldessari A, Baltanás MA. Lubricants from chemically modified vegetable oils. *Bioresour Technol.* 2010; 101:245–254.
75. Haario H. *MODEST-User's Guide*. Helsinki: Profmath Oy, 2001.

Manuscript received May 15, 2015, and revision received Aug. 14, 2015.

Carbonation of Vegetable Oils: Influence of Mass Transfer on Reaction Kinetics

Jun L. Zheng,^{†,‡} Fabrice Burel,[‡] Tapio Salmi,[§] Bechara Taouk,[†] and Sébastien Leveneur^{*,†,§}

[†]Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC), EA4704, INSA de Rouen, 685 Avenue de l'université, BP 08, 76801 Saint-Etienne-du-Rouvray, France

[‡]Normandie Université, INSA de Rouen, PBS UMR 6270 FR 3038 CNRS, INSA de Rouen, 685 Avenue de l'Université, 76801 Saint-Etienne-du-Rouvray, France

[§]Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Johan Gadolin Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University, Biskopsgatan 8, FI-20500 Åbo/Turku, Finland

ABSTRACT: The carbonation of vegetable oils was studied by using tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB) as catalyst. Thermal stability of TBAB was studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis, and it was demonstrated that the maximum reaction temperature should not exceed 130 °C. Reaction conditions were optimum at 130 °C, 50 bar, with 3.5% mol of catalyst. The gas–liquid mass-transfer coefficient and solubility of CO₂ were determined by taking into account the nonideality of the gas phase using Peng–Robinson state equations. At 130 °C, the CO₂ solubility was found to be independent from epoxide conversion and equal to 0.57 mol·L⁻¹, and the gas–liquid mass-transfer coefficient ($k_{L,a}$) decreases with the epoxide conversion, i.e., at 0% of conversion $k_{L,a} = 0.0249 \text{ s}^{-1}$ and at 94% of conversion $k_{L,a} = 0.0021 \text{ s}^{-1}$.

1. INTRODUCTION

The control of greenhouse gases, especially carbon dioxide, is one of the most serious challenges that humanity is facing today.^{1,2} How should the CO₂ molecule be considered: waste or reusable raw materials? Because of the difficulty in diminishing CO₂ emissions, the academic and industrial communities tend to recycle this molecule³ in different ways such as CO₂ storage, the use of CO₂ as solvent,⁴ or the use of CO₂ for enhanced oil recovery.⁵ The benefit of these methods is the nontransformation of CO₂, but can it be a sustainable solution?

From a chemical viewpoint, carbon dioxide is considered a C1 building block, i.e., synthesis of new molecules from a single-carbon molecule. Some industrial processes exist, such as the synthesis of urea or the synthesis of carbonated short-chain molecules. Investigation of direct synthesis of methanol from hydrogen and carbon dioxide is gaining growing interest. The private and public sectors are mobilized to develop a suitable catalyst, an efficient chemical reactor, and the cheapest nonfossil hydrogen in order to produce inexpensive methanol.

As summarized by Yu et al.⁶ and Olajire,⁷ there are other promising routes of CO₂ valorization into fuels such as formic acid, dimethyl carbonate, or methyl formate or into chemicals such as carboxylates, lactones, carbamates, carboxylic acids, or polymers.

These existing and potential industrial CO₂ valorization examples have shown the importance of kinetic, thermodynamic, and mass-transfer data. To be able to propose a sustainable process based on CO₂ valorization, it is important to gather experimental data for the different routes of valorization.

The use of CO₂ as a raw material in an industrial park can ensure its sustainability. The philosophy of an eco-park is to look for some renewable and inexpensive raw materials. The coupling of renewable materials and reusable materials could be of high interest from the viewpoint of economy and energy.

Vegetable oils (VOs) are excellent candidates for the substitution of petroleum-derived products because of their renewability, low toxicity, and biodegradability.^{8,9} The worldwide production of VOs for industrial use and as biodiesel components has increased in the past decades.¹⁰ The research trend is to investigate different ways to modify VOs, and among them epoxidation and carbonation have received increasing attention during recent years.¹¹

Synthesis of carbonated vegetable oils from epoxidized vegetable oils and carbon dioxide is a very green chemical route. Currently, carbonated vegetable oils are mainly used in the synthesis of nonisocyanate polyurethanes (NIPU), which does not require the use of highly toxic isocyanates compared with conventional methods.¹² They are also good candidates for lubricants to be used at high temperature and pressure.¹¹

The atom economy of this reaction is close to 100%.^{1,2} Indeed, carbon dioxide reacts with the epoxide group to produce cyclic carbonates (Figure 1).

From a process point of view, the production of such compounds should include the epoxidation process as illustrated in Figure 1. The epoxidation reaction is performed at atmospheric pressure by the Prileschajew reaction.¹³ The carbonation reaction is performed at higher CO₂ pressure (50–70 bar) and temperature (140–150 °C). Thus, these two steps cannot be performed in a one-pot synthesis.

Tamami et al.¹⁴ were the first to publish the method of synthesis of carbonated soybean oil by using 5% of tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB) as catalyst under atmospheric pressure at 110 °C. They have reported a slow reaction rate, and

Received: June 2, 2015

Revised: September 21, 2015

Accepted: October 7, 2015

Published: October 7, 2015

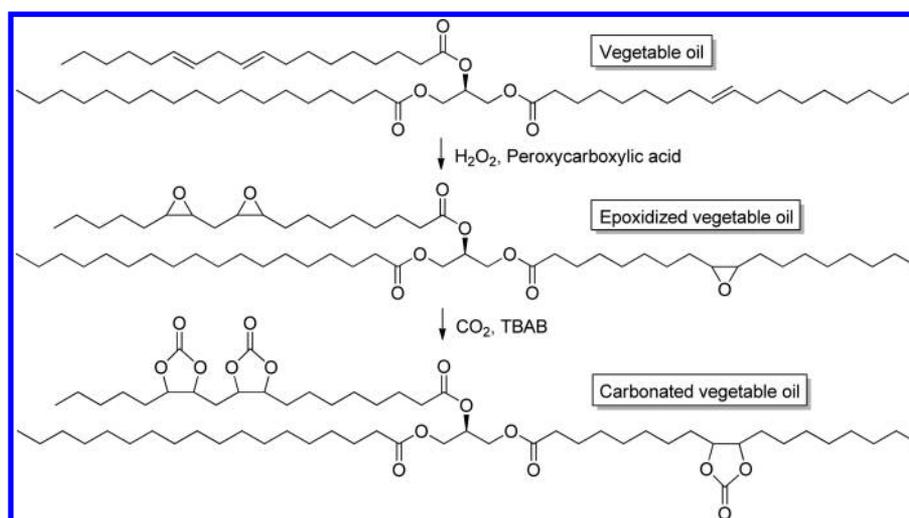


Figure 1. Synthesis of carbonated vegetable oils.

viscosity increased during this reaction. Experiments under the same conditions were performed by Javni et al.¹⁵ in 2008; 78% of conversion was achieved in 89 h of reaction time.

In terms of catalysis, various cocatalysts such as $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶ and CaCl_2 ¹⁷ have been screened and enhanced the performance of TBAB. Other catalysts such as KI with 18-crown-6 ether (Parzuchowski et al.,¹⁸ 2006), silica supported 4-pyrrolidinopyridinium iodide (Bähr et al.,¹⁹ 2012), Pt doped $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ (Wang et al.,²⁰ 2012) have been tested, but they were less efficient.

In terms of process intensification, Doll and Erhan²¹ have conducted the synthesis under supercritical CO_2 , achieving 94% of conversion in 20 h. Mazo and Rios²² have demonstrated that microwave irradiation improves the carbonation kinetics.

Table 1 summarizes the major results obtained for the carbonation of vegetable oils.

TBAB is the most used catalyst for this reaction, but at higher temperature it can undergo decomposition into various products such as hydrogen bromide.²¹

To the best of our knowledge, no mass-transfer studies have been performed on this reaction system. However, knowing the mass-transfer and mixing effects is essential at the scale-up stage. Furthermore, as the double bond is saturated with steric chemical groups, the viscosity is expected to increase.²⁴ As described in the article of Campanella et al.,²⁴ epoxidized vegetable oils are non-Newtonian thixotropic fluids.

The main objective of this work was to study the limitation of different factors on the carbonation of epoxidized vegetable oils and the kinetics of gas–liquid mass transfer by taking into account the nonideality of the gas. Cottonseed oil was used during this study. The thermal stability of TBAB was investigated to determine its onset temperature of decomposition. A mass-transfer study was performed by taking into account the nonideality of the gas phase. Furthermore, a simple method was proposed to determine the solubility and mass-transfer coefficient (k_{1a}) of CO_2 under nonideal conditions, and the influence of temperature, addition of catalyst, and epoxy group conversion was investigated.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials. Cottonseed oil was purchased from Sigma-Aldrich Co., while hydrogen peroxide (33 wt % in water) and formic acid (99 wt %) were purchased from VWR International.

Table 1. General Result Obtained by Various Groups in Carbonation of VOs^a

| reference | oil | nature of the reactor system | catalyst |
|-----------------------------------|------------|--|--|
| Tamami et al. ¹⁴ | ESBO | flow of CO_2 | TBAB, homogeneous |
| Doll and Erhan ²¹ | ESBO | autoclave/sc CO_2 | TBAB, homogeneous |
| Parzuchowski et al. ¹⁸ | ESBO | pressure reactor | KI/18-crown-6, homogeneous |
| Li et al. ¹⁶ | ESBO + DMF | autoclave | TBAB/ SnCl_4 , homogeneous |
| Javni et al. ¹⁵ | ESBO | pressure reactor | TBAB, homogeneous |
| Wang et al. ²⁰ | ESBO + DMF | autoclave | $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$, heterogeneous |
| Bähr and Mülhaupt ¹⁹ | ELO | pressure reactor | TBAB, homogeneous |
| Bähr and Mülhaupt ¹⁹ | ELO | pressure reactor | (SiO_2 –(I)), heterogeneous |
| Mazo and Rios ²² | ESBO | microwave irradiation with flow of CO_2 | TBAB, homogeneous |
| Zhang et al. ²³ | ECSO | autoclave | TBAB, homogeneous |

| reference | temperature [°C] | CO_2 pressure [Bar] | reaction time [hours] | conversion [%] |
|-----------------------------------|------------------|------------------------------|-----------------------|----------------|
| Tamami et al. ¹⁴ | 110 | 1.01 | 70 | 94 |
| Doll and Erhan ²¹ | 100 | 103 | 20 | 94 |
| Parzuchowski et al. ¹⁸ | 130 | 6 | 48 | 98.3 |
| Li et al. ¹⁶ | 120 | 10 | 20 | 89.2 |
| Javni et al. ¹⁵ | 140 | 56.5 | 20 | 100 |
| Wang et al. ²⁰ | 150 | 10 | 40 | 94.3 |
| Bähr and Mülhaupt ¹⁹ | 140 | 30 | 20 | 100 |
| Bähr and Mülhaupt ¹⁹ | 140 | 30 | 45 | 100 |
| Mazo and Rios ²² | 120 | 1.01 | 40 | 95 |
| Zhang et al. ²³ | 140 | 30 | 24 | 100 |

^aESBO, epoxidized soybean oil; ELO, epoxidized linseed oil; ECSO, epoxidized cottonseed oil; SiO_2 –(I), silica-supported 4-pyrrolidinopyridinium iodide.

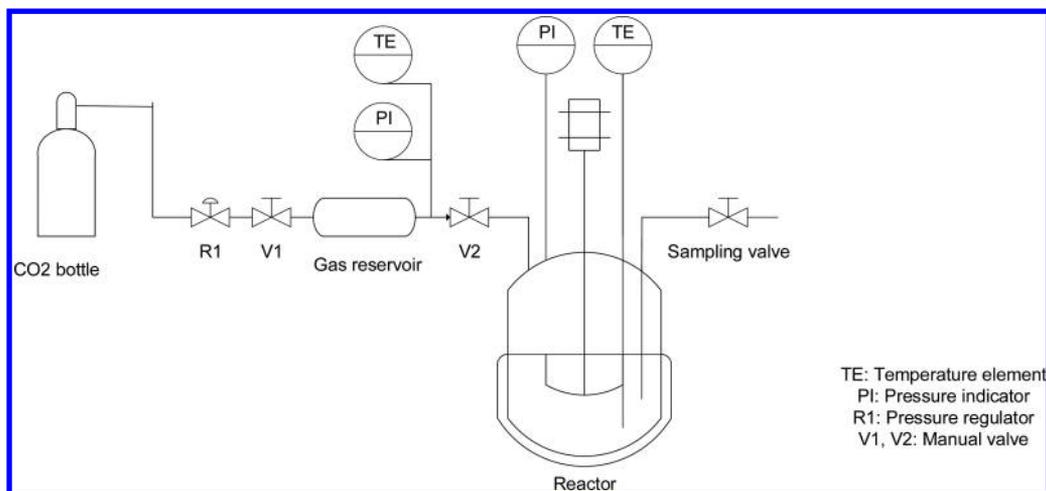


Figure 2. Simplified reactor scheme.

Perchloric acid solution (0.1 M) in glacial acetic acid was purchased from Alfa Aesar GmbH. TBAB (99.8 wt %) was purchased from Alfa Aesar, and carbon dioxide was purchased from Air Liquide.

2.2. Apparatus and Experimental Procedures. Carbonation reaction and solubility measurements were carried out in a 300 mL high-pressure stainless steel autoclave (Parr Instrument Company) shown in Figure 2. The reactor was equipped with a temperature control system. A pressure probe and a gas entrainment impeller (diameter 2.5 cm) with a hollow shaft were used. A gas feed system including a CO₂ bottle and a gas reservoir equipped with a pressure probe was connected to the reactor. The uncertainty for the pressure probe is 0.01 bar, and that for the temperature probe is 0.1 °C.

2.2.1. Preparation of Epoxidized Cottonseed Oil. The epoxidized cottonseed oil (ECSO) was prepared according to the protocol described in our previous article.²⁵ A mixture of 180 g of cottonseed oil, 180 g of hydrogen peroxide (33 wt %), and 50 g of distilled water was loaded into a 500 mL glass-jacketed reactor and stabilized at 60 °C under vigorous agitation; then formic acid was introduced via a dosing pump at a volumetric flow rate of 2.9 mL/min for 25 min. The reaction took 1 h, after which the agitation was stopped for phase separation. The resulting aqueous phase was removed, and the organic phase was washed with 300 mL of a 10 wt % aqueous solution of Na₂CO₃ in water and three times with 200 mL of water to remove residual acid. The product was first dried using a rotary evaporator, and then magnesium sulfate was added to further remove water present in the product. The final product was filtered and stored at 3 °C under argon to prevent oxidation. The epoxide content was measured by the method of Jay,²⁶ and the conversion of double bonds was characterized by titrating the iodine value using the method of Hanus.²⁷ The resulting epoxidized cottonseed oil had a conversion exceeding 97%, and the selectivity exceeded 81%.

2.2.2. Kinetic Study of Carbonation Reaction. The epoxidized cottonseed oil and the catalyst (TBAB) were charged into the reactor and heated to the desired temperature under agitation. Then, the agitation was stopped and the atmosphere inside the reactor was purged with CO₂. The output pressure was adjusted via the pressure regulator R1 connected to the CO₂ bottle; then valve V2 was opened, and the stirring was started at the desired speed. Samples were withdrawn via the sampling valve during the reaction and stored at 3 °C prior to analysis.

2.2.3. Measurement of CO₂ Solubility. Epoxidized cottonseed oil (with or without catalyst) was charged into the reactor and heated to the desired temperature under agitation, then the agitation was stopped and the atmosphere inside the reactor was purged with CO₂. Using the regulator R1, CO₂ was introduced into the gas reservoir at the desired pressure. After the pressure stabilization, the agitation was switched on. The pressure and temperature in the gas reservoir were monitored in order to obtain the amount of CO₂ dissolved in the liquid phase.

2.3. Analytical Methods. The concentration of the oxirane group was determined by the method of Jay, where oil samples were dissolved in a solution of 10 mL of tetra-*n*-ethylammonium bromide (20 w%) and 10 mL of chloroform, then titrated by using a 0.1 N perchloric acid solution in acetic acid.²⁶ The uncertainty of the titration method is 0.01 mol/L. The structure of products was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (PerkinElmer), ¹H NMR and ¹³C NMR (Bruker Avance 300 MHz Spectrometer). Studies on the thermal stability of products were carried out using TA Instruments Q1000 modulated differential scanning calorimetry (DSC) and Q600 thermogravimetric analysis (TGA) instruments. For the DSC, temperature and energy calibration were performed using indium ($T_{\text{fusion}} = 156.6$ °C and $\Delta H_{\text{fusion}} = 28.45$ J·g⁻¹). Samples were heated from -90 to 100 °C under nitrogen (50 mL·min⁻¹) using a heating rate of 10 °C/min. For the TGA, calibration was performed using alumel and nickel, whose Curie points are 163 and 358 °C, respectively.

Dynamic viscosities of cottonseed oil (CSO), epoxidized cottonseed oil (ECSO), and carbonated cottonseed oil (CCSO) were measured with the viscometers Fungilab.S.A and Brookfield CAP2000+.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Thermal Stability of Catalyst. At high temperature, TBAB can readily decompose into volatile and toxic compounds such as hydrogen bromide²¹ (Figure 3), which is highly reactive with epoxy groups. To prevent the decomposition of TBAB and

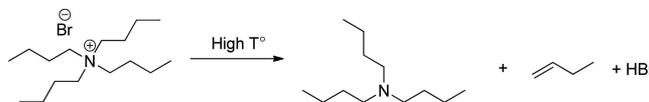


Figure 3. Decomposition of TBAB.

potential side reactions, the carbonation reaction should be carried out at a temperature lower than the TBAB decomposition temperature. For this purpose, a decomposition study by DSC and TGA was performed.

Figure 4 shows the TBAB thermogram under dynamic mode from 50 to 250 °C with a temperature ramp of 1 °C/min. One

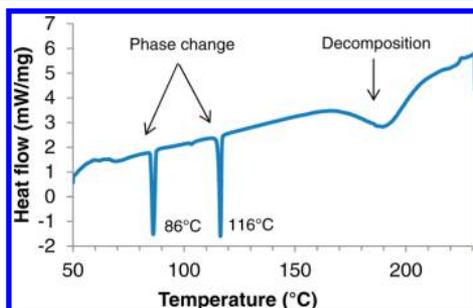


Figure 4. Dynamic thermal analysis of TBAB by DSC under dynamic mode with a heating ramp of 1 °C/min.

can notice two peaks at 86 and 116 °C, which correspond to crystalline structure and phase change, respectively.²⁸ The third peak corresponds to the TBAB decomposition, but because of the difficulty of determining the onset temperature under DSC, studies with TGA were carried out.

Sample was heated under dynamic mode from 50 to 300 °C with a temperature ramp of 2 °C/min. The onset of the mass drop was observed at ca. 130 °C (Figure 5).

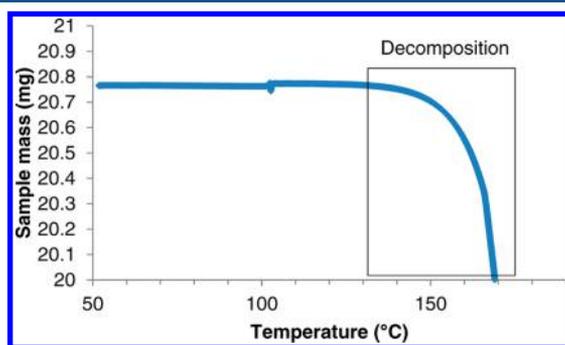


Figure 5. Dynamic thermal analysis of TBAB by TGA under dynamic mode with a heating ramp of 2 °C/min.

To verify the stability of TBAB on a long reaction time, TGA experiments under isothermal mode at 120, 130, 140, and 150 °C were conducted for 10 h (Figure 6).

It can be noticed that at 140 and 150 °C, the mass loss of TBAB is significantly faster and higher than at 120 and 130 °C. Thus, carbonation experiments should be performed at reaction temperature lower than 130 °C to prevent catalyst loss.

One should also keep in mind that experiments carried out in DSC or TGA were not performed in similar condition as the one in the autoclave. Indeed, during the microcalorimetry experiments, there was not epoxidized cottonseed oil and CO₂ atmosphere, which could interfere slightly with the onset temperature.

3.2. Influence of Rotation Speed. To check the influence of the agitation velocity on the reaction kinetics, experiments were carried out at different rotating speeds (300–900 rpm), at 130 °C, 50 bar of CO₂ pressure, and with 3.5 mol % of TBAB with respect to epoxy groups (Figure 7). One can distinguish two

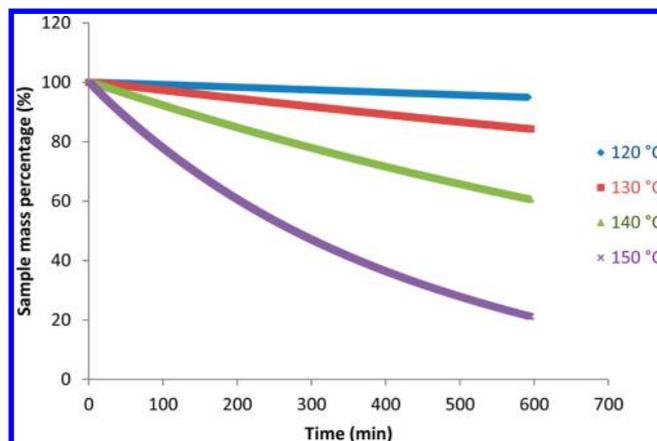


Figure 6. Study of TBAB thermal stability under isothermal mode by TGA.

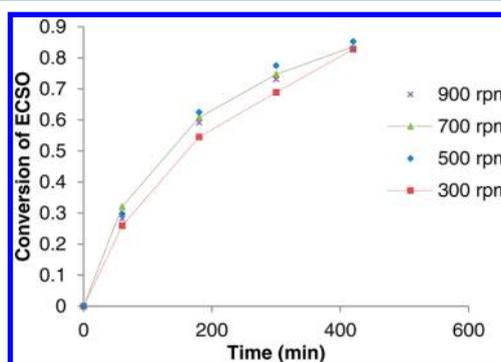


Figure 7. Influence of rotation speed on ECSO conversion at 130 °C.

different behaviors: low rotating speed, i.e., <300 rpm, and high rotating speed, i.e., >500 rpm. The rate of ECSO conversion is lower for experiments carried out at 300 rpm during 400 min of reaction time, which can be linked to a slow gas–liquid mass-transfer rate. Experiments carried out at 500, 700, or 900 rpm show similar kinetics. Thus, to optimize the rate of ECSO conversion, experiments were carried out at 500 rpm.

3.3. Influence of Catalyst Loading. The carbonation reaction was studied with 1.4, 3.5, 5, and 10 mol % of TBAB with respect to the epoxide groups (Figure 8). As there is no significant kinetic increase from 3.5% to 5% of catalyst and 10% was impractical in real situations, 3.5% TBAB have been chosen for the rest of this work.

3.4. Influence of Temperature and CO₂ Pressure. The kinetic study was performed within the temperature range of

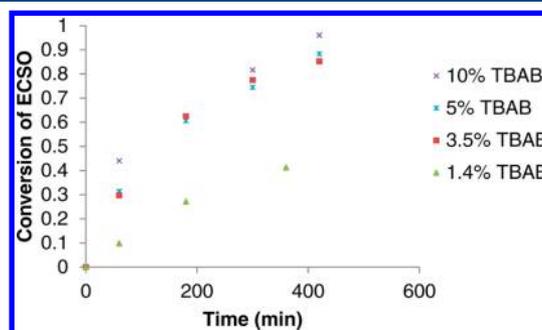


Figure 8. Influence of catalyst amount on reaction kinetics at 130 °C, 50 bar, and 500 rpm.

110–130 °C for the sake of catalyst stability and within the CO₂ pressure range of 30–50 bar (Figures 9 and 10).

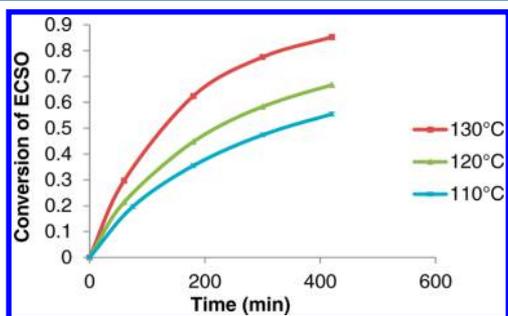


Figure 9. Influence of temperature on reaction kinetics at 50 bar and with 3.5 mol % TBAB at 500 rpm.

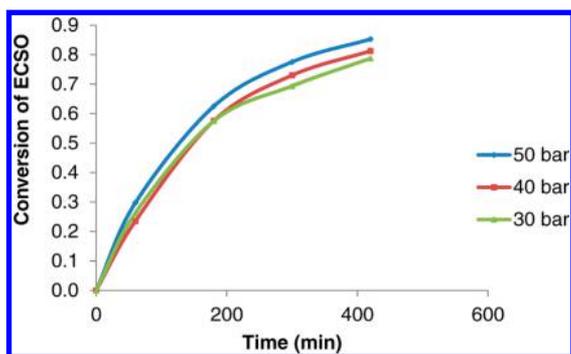


Figure 10. Influence of CO₂ pressure on reaction kinetics at 130 °C, with 3.5 mol % TBAB at 500 rpm.

Figure 9 shows that as the reaction temperature increases, the initial rate of ECSO conversion increases. The increase of reaction temperature leads to the increase of carbonation reaction kinetics with Arrhenius law and the increase of mass-transfer kinetics which is proportional to the temperature.²⁹

From Figure 10, it can be noticed that initial kinetics between 30 and 50 bar of CO₂ was not significantly different. One could have expected that by increasing the CO₂ pressure, carbonation reaction kinetics could have been higher because of a faster mass transfer linked to a higher CO₂ gradient. In this system, there is slight benefit to increasing the CO₂ pressure on reaction temperature within reaction pressure of 30–50 bar. Bähr and Mülhaupt¹⁹ have noticed that the conversion of epoxidized linseed oil at 140 °C has a stronger influence on reaction kinetics between 1 atm and 10 bar than between 10 and 30 bar.

Based on the thermal study of the catalyst, the influence of the catalyst amount, and CO₂ pressure, it can be stated that the optimal experimental conditions are 130 °C, 50 bar of CO₂, and 3.5 mol % of TBAB.

3.5. Product Characterization. Samples withdrawn at different reaction times during the reaction were analyzed by ¹H NMR, ¹³C NMR, and FTIR. Figure 11 clearly reveals the formation of carbonyl groups on the band 1800 cm⁻¹ and the consumption of oxirane groups in the wavenumber range of 820–840 cm⁻¹.

Figure 12 shows the ¹H NMR spectra of the same sample as on FTIR. Epoxy groups toward 2.8–3.1 ppm decreased during the reaction, and carbonates at 4.3–4.9 ppm were formed. By taking the group at 4.09–4.15 ppm as reference (two protons from glycerol), the integration can be normalized and the selectivity of the reaction can be calculated by

$$S(\%) = \frac{C - 2}{A - B} = \frac{8.11 - 2}{6.55 - 0.21} = 0.96$$

where A is the integration of the signal of sample 1 from 2.8 to 3.1 ppm (initial amount of epoxide), B the integration of the signal of sample 5 from 2.8 to 3.1 ppm (final amount of epoxide), and C the integration of the signal of sample 5 from 4.2 to 4.9 ppm (signal of carbonates with 2 protons from glycerol). The final value obtained for these conditions is 96%.

Furthermore, ¹³C NMR spectra were obtained for the initial (1) and final (2) products. The signals of oxirane groups are

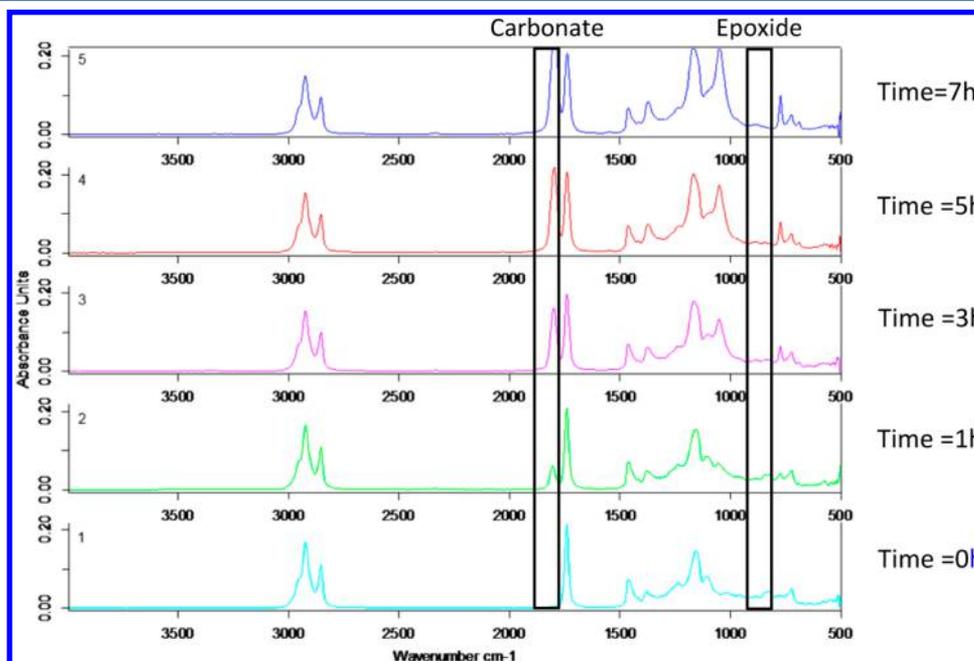


Figure 11. FTIR spectra for samples at different reaction times at 130 °C, 50 bar, and 3.5 mol % of TBAB under 500 rpm.

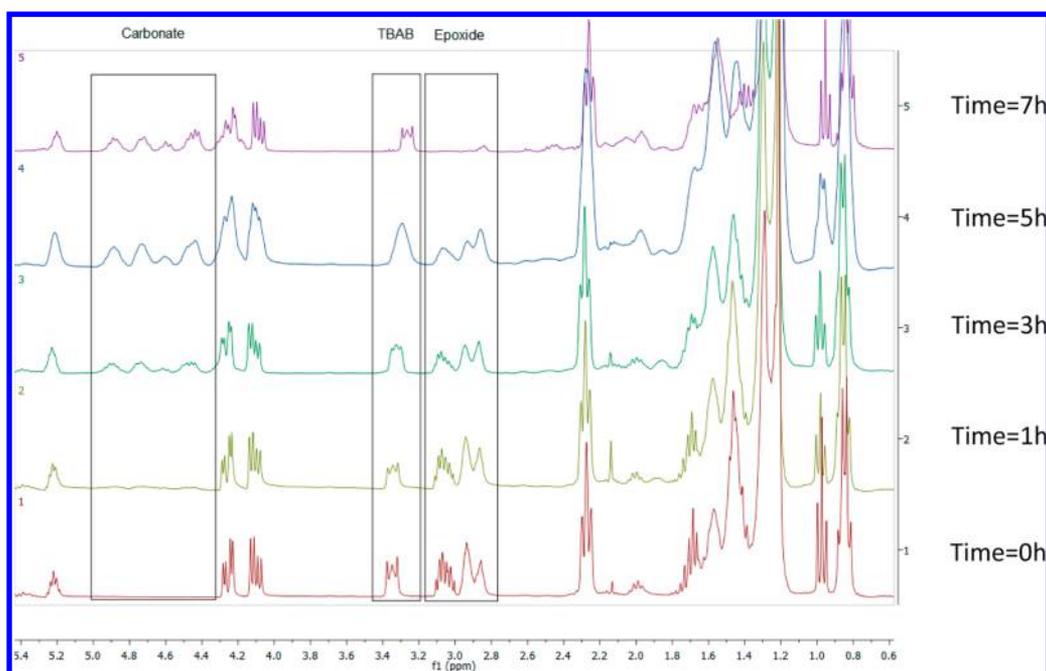


Figure 12. ^1H NMR spectra for samples at different intervals of reaction. $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 50\text{ bar}$, 3.5% TBAB.

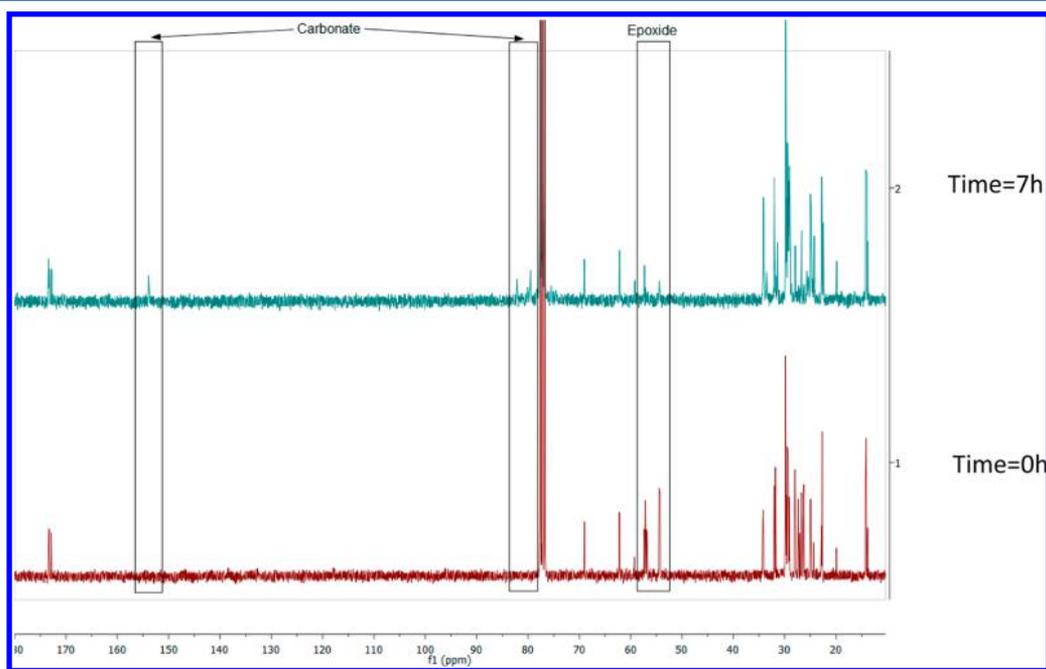


Figure 13. ^{13}C NMR spectra for samples at the beginning (1) and the end (2) of reaction. $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 50\text{ bar}$, 3.5% TBAB.

located at 54.4, 56.8, 57.1, 57.3 ppm, and signals of carbonates are located at 77.8, 79.5, 82.1, and 153.9 ppm (Figure 13).

3.6. Measurement of CO_2 Solubility. The concentration of CO_2 present in the liquid phase is an important factor affecting the reaction kinetics. For this reason, the evolution of this factor with the conversion of ECSO and the influence of the electrolyte TBAB was investigated. Indeed, Henry's coefficient and mass-transfer parameters might change with the reactant conversion because of the increase of the liquid viscosity. Figure 14 illustrates this evolution.

As shown in Figure 15, the pressure drop was monitored. The initial pressure (P_i) and equilibrium pressure (P_{eq}) were used to calculate the amount of CO_2 dissolved in the oil. In the presence

of the catalyst, the carbonation reaction occurs simultaneously with CO_2 absorption and increases the pressure drop in the reactor. To surmount this problem, the pressure was interpolated to determine the corresponding equilibrium pressure.

The reactor and gas reservoir were considered as two individual parts stabilized at the same pressure at different temperatures T_r and T_{res} , respectively. Due to the nonideality of CO_2 at high pressure, the Peng–Robinson state equation was used to calculate the compressibility factor, Z :³⁰

$$P = \frac{RT}{\frac{V}{n_{\text{CO}_2}} - b} - \frac{a(\omega, T_r)}{\frac{V}{n_{\text{CO}_2}} \left(\frac{V}{n_{\text{CO}_2}} + b \right) + b \left(\frac{V}{n_{\text{CO}_2}} - b \right)} \quad (1)$$

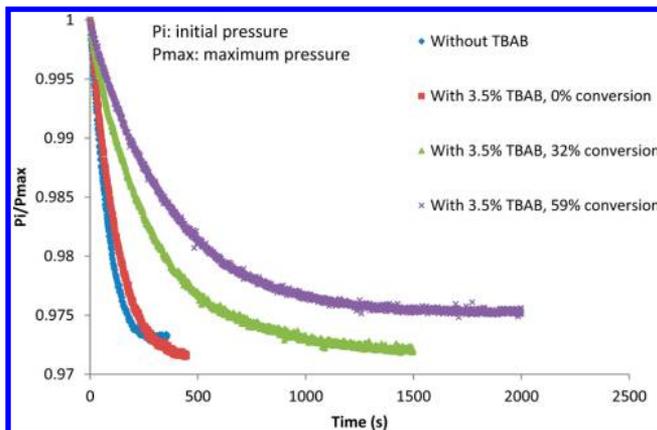


Figure 14. Normalized pressure drop rate at 100 °C, with and without catalyst and at different ECSO conversions.

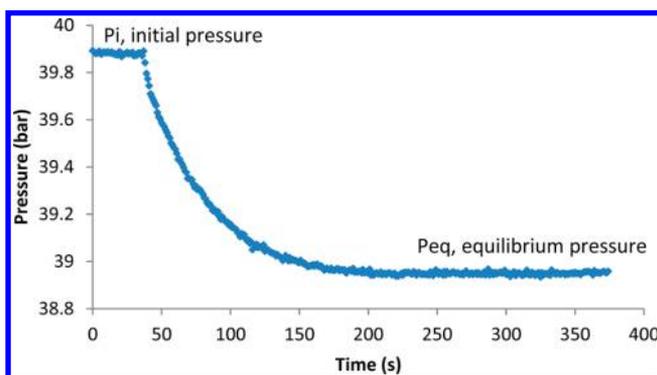


Figure 15. Pressure drop in the gas reservoir at 120 °C in absence of TBAB.

with $a(\omega, T_r) = a_c \alpha(\omega, T_r)$, where ω is the acentric factor and T_r is the reduced temperature defined as T/T_c ; $a_c = ((0.45724R^2 T_c^2)/P_c)$, where T_c and P_c are temperature and pressure at CO₂ critical point, respectively

$$\alpha(\omega, T_r) = (1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}))^2$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c}$$

Equation 1 can be put in polynomial form as

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \tag{2}$$

with

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2 T^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

$$Z = \frac{PV}{n_{CO_2} RT}$$

The cubic eq 2 was solved by the Newton–Raphson method to obtain the compressibility factor, Z.

Thus, the quantity of CO₂ at the beginning and at equilibrium can be calculated by the following equations:

$$n_{g,i} = n_{r,i} + n_{res,i} = \frac{P_i(V_r - V_L)}{Z_r RT_r} + \frac{P_i V_{res}}{Z_{res} RT_{res}} \tag{3}$$

$$n_{g,eq} = n_{r,eq} + n_{res,eq} = \frac{P_{eq}(V_r - V_L)}{Z_r RT_r} + \frac{P_{eq} V_{res}}{Z_{res} RT_{res}} \tag{4}$$

Table 2 presents some values of Z_r and Z_{res}. In the reservoir, the value of the compressibility factor is close to 0.7, and in the reactor, the compressibility factor is ca. 0.9. These values are lower than 1, showing the nonideality of the gas phase.

The concentration of CO₂ in the oil at T_r and P_{eq} can be expressed as

$$C_{CO_2} = \frac{n_i - n_{eq}}{V_{oil}} \tag{5}$$

The Henry’s constant can be calculated from

$$k_{H,CO_2} = \frac{P_{eq}}{C_{CO_2}} \tag{6}$$

Table 2 shows the solubility data within the 100–130 °C temperature range. The solubility of CO₂ in the epoxidized or carbonated cottonseed oil is similar, and there are no significant changes in solubility by the addition of TBAB. The CO₂ solubility decreases when temperature increase, which is a classical behavior.

Table 2. Solubility of CO₂ and Gas–Liquid Mass-Transfer Coefficients under Various Conditions

| T _r (°C) | pressure (bar) | [TBAB] (mol %) | epoxide conversion (%) | Z _{res} | Z _r | CO ₂ solubility (mol·L ⁻¹) | k _{1,a} (s ⁻¹) | k _{H,CO₂} (L·bar·mol ⁻¹) |
|---------------------|----------------|----------------|------------------------|------------------|----------------|---|-------------------------------------|--|
| 100 | 39.89 | — | 0 | 0.70 | 0.89 | 0.66 | 0.0147 | 60.44 |
| 100 | 40.05 | 3.5 | 0 | 0.70 | 0.89 | 0.65 | 0.0108 | 61.62 |
| 100 | 41.62 | 3.5 | 32 | 0.69 | 0.89 | 0.66 | 0.0043 | 63.06 |
| 100 | 40.04 | 3.5 | 59 | 0.69 | 0.89 | 0.67 | 0.0027 | 59.76 |
| 110 | 40.10 | — | 0 | 0.70 | 0.90 | 0.59 | 0.0145 | 67.97 |
| 110 | 40.08 | 3.5 | 0 | 0.70 | 0.90 | 0.61 | 0.0117 | 65.70 |
| 110 | 41.65 | 3.5 | 47 | 0.69 | 0.90 | 0.64 | 0.0040 | 65.08 |
| 120 | 39.65 | — | 0 | 0.70 | 0.91 | 0.53 | 0.0238 | 74.81 |
| 120 | 39.95 | 3.5 | 0 | 0.70 | 0.91 | 0.60 | 0.0224 | 66.58 |
| 120 | 42.35 | 3.5 | 67 | 0.68 | 0.91 | 0.51 | 0.0036 | 83.04 |
| 130 | 41.88 | — | 0 | 0.68 | 0.92 | 0.57 | 0.0262 | 73.47 |
| 130 | 41.00 | 3.5 | 0 | 0.68 | 0.92 | 0.55 | 0.0249 | 74.55 |
| 130 | 42.05 | 3.5 | 74 | 0.68 | 0.92 | 0.57 | 0.0046 | 73.77 |
| 130 | 44.30 | 3.5 | 94 | 0.67 | 0.91 | 0.59 | 0.0021 | 75.08 |

3.7. Measurement of Mass-Transfer Coefficients. To measure the mass-transfer coefficient, we have followed the variation of pressure as in the work of Laugier,³¹ Frikha et al.,³² and Hichri et al.³³ The mass-transfer coefficient ($k_L a$) is defined by the following equation:

$$-\frac{dn_g}{dt} = V_L k_L a (C_L^* - C_L) \quad (7)$$

By assuming that the liquid phase volume is constant, eq 7 becomes

$$\begin{aligned} -\frac{dn_g}{dt} &= V_L k_L a \left(\frac{n_{\text{CO}_2, L, \text{eq}}}{V_L} - \frac{n_{\text{CO}_2, L}}{V_L} \right) \\ &= k_L a [(n_{g,i} - n_{g, \text{eq}}) - (n_{g,i} - n_{g,t})] \end{aligned} \quad (8)$$

Where $n_{g,t}$ represents the amount of CO₂ molecules at time t , $n_{g,i}$ the initial amount of CO₂ molecules, and $n_{g, \text{eq}}$ the amount of molecules at the equilibrium.

Integration of eq 8 gives

$$\int_{n_{g,i}}^{n_{g,t}} \frac{dn_{g,t}}{n_{g, \text{eq}} - n_{g,t}} = k_L a \cdot \int_{t_0}^t dt \quad (9)$$

which is equivalent to

$$\ln \left(\frac{n_{g, \text{eq}} - n_{g,t}}{n_{g, \text{eq}} - n_{g,i}} \right) = k_L a \cdot (t - t_0) \quad (10)$$

By plotting $\ln \left(\frac{n_{g, \text{eq}} - n_{g,t}}{n_{g, \text{eq}} - n_{g,i}} \right)$ along the time t , $k_L a$ can be estimated. Measurements were performed in the temperature range of 100–130 °C, and graphical results are displayed in Figures 16–19.

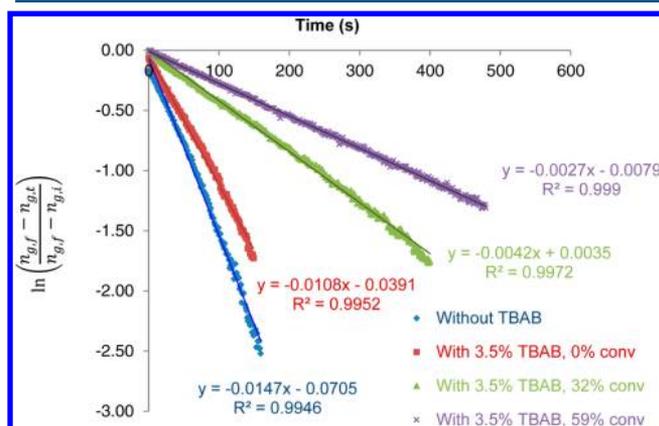


Figure 16. Mass-transfer coefficient plot at 100 °C.

The correlation developed by Kawase and Moo-Young³⁴ relates the mass-transfer coefficient to liquid viscosity:

$$k_{\text{Liq}} \cdot a = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_{\text{CO}_2/\text{Liq}}} \left(\frac{\xi \rho^{\text{Liq}}}{\mu^{\text{Liq}}} \right)^{1/4} a \quad (11)$$

Carbonated cottonseed oil has a viscosity higher than that of the epoxidized cottonseed oil.²⁴ From eq 11, as the conversion of ECSO increases, then the volumetric mass-transfer coefficient decreases. This tendency was observed with the experimental data (Figure 20).

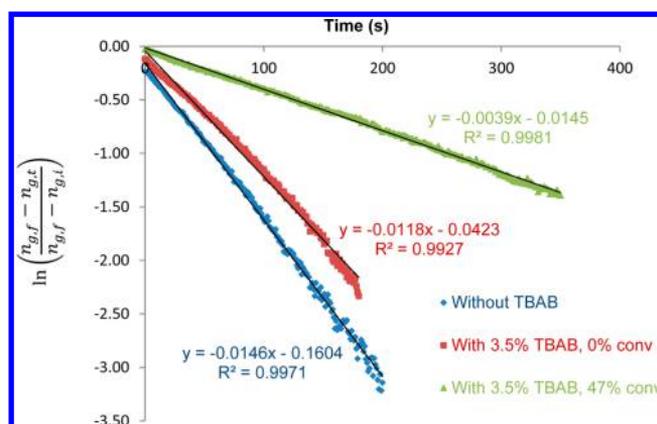


Figure 17. Mass-transfer coefficient plot at 110 °C.

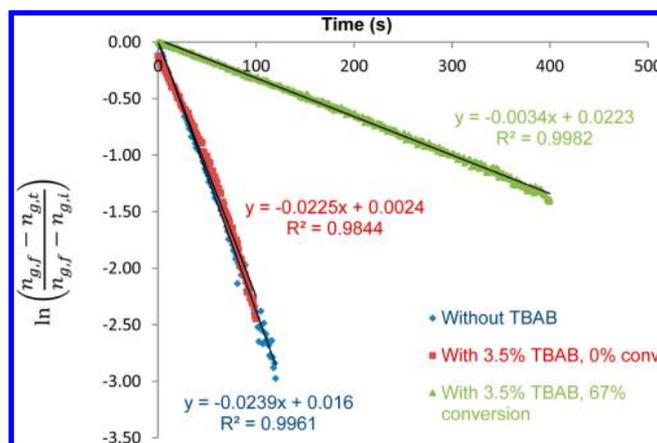


Figure 18. Mass-transfer coefficient plot at 120 °C.

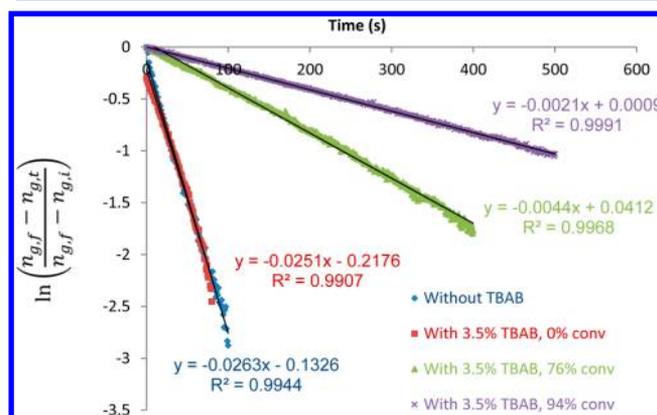


Figure 19. Mass-transfer coefficient plot at 130 °C.

It can be noticed that as the reaction temperature increases, the volumetric mass-transfer coefficient increases (Figure 20).

From Table 2, the addition of TBAB decreased $k_L a$ by about 1/4 at 110 °C and below, but this phenomenon is not as evident at 120 and 130 °C. This is possibly due to the phase change of TBAB at 116 °C, observed on the DSC graph (Figure 4). Table 2 summarizes the CO₂ solubility data and the values of the volumetric mass-transfer coefficient, $k_L a$.

3.8. Measurement of Viscosity. We have measured the viscosity of cottonseed oil, epoxidized cottonseed oil, and carbonated cottonseed oil (Figure 21). One can notice that the viscosity of carbonated cottonseed oil is higher than that of the epoxidized and vegetable oil. However, as the temperature

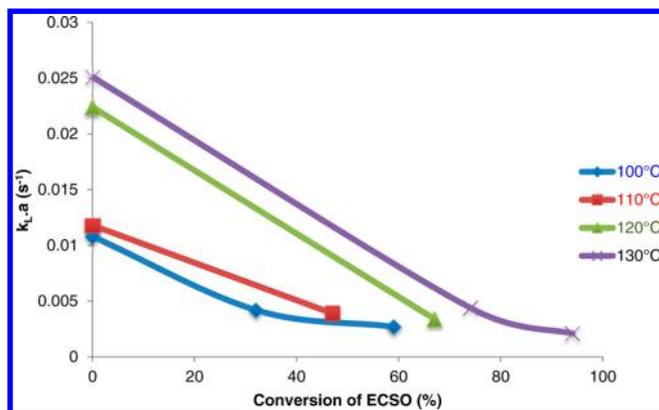


Figure 20. Mass-transfer coefficients with ECSO conversion with 3.5 mol % of TBAB at different reaction temperatures.

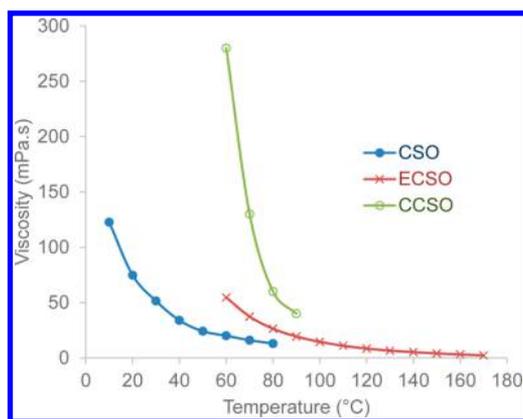


Figure 21. Dynamic viscosity of the different vegetable oils.

increase, the difference of viscosity between these different species is less pronounced.

Zhang et al.^{2,3} have measured the kinetic viscosity at different conversion of ECSO at 40 and 100 °C. To compare their results with our results, we have assumed that densities of CSO, ECSO, and CCSO are similar and equal to 1000 kg·m⁻³. Figure 22 shows the evolution of dynamic viscosity with the conversion of ECSO. One can notice that at 100 °C, the dynamic viscosity of ECSO and CCSO is respectively, 14.3 mPa·s and 64.7 mPa·s. As the

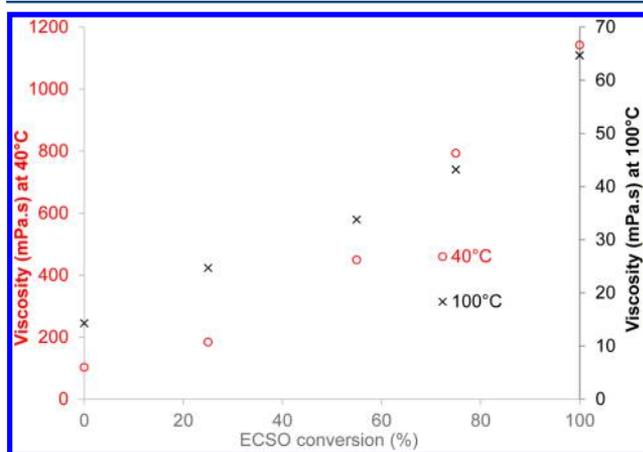


Figure 22. Evolution dynamic viscosity with ECSO conversion at 40 and 100 °C.

viscosity increases during the reaction, the gas–liquid mass-transfer coefficient (eq 11) decreases.

4. CONCLUSIONS

The carbonation of epoxidized cottonseed oil using TBAB as the catalyst has been studied in the temperature range of 110–130 °C, and in the pressure range of 30–50 bar. NMR and FTIR analytic techniques were used to determine the presence of carbonated cottonseed oil.

The catalyst onset temperature was found to be ca. 130 °C. The optimal reaction condition was determined to be 130 °C and 50 bar of CO₂ pressure. The conversion and selectivity were 85% and 96%, respectively, for 7 h of reaction.

Mass-transfer coefficient of CO₂ was found to decrease with the epoxide conversion because of an increase of viscosity. For example, at 130 °C, mass-transfer coefficient was measured to be 0.0249 s⁻¹ at 0% of epoxide conversion and 0.0021 s⁻¹ at 96% of epoxide conversion.

Solubility of CO₂ was independent of epoxide conversion and decreased with increasing reaction temperature. For example, at 100 °C, the solubility was calculated to be 0.65 mol·L⁻¹, and at 130 °C, the solubility was 0.55 mol·L⁻¹.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: +33 2 32 95 66 54. Fax: +33 2 32 95 66 52. E-mail: sebastien.leveneuer@insa-rouen.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their gratitude to Bruno Daronat and Christine Devouge-Boyer for their technical assistance. The authors thank Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. Financial support from Academy of Finland is gratefully acknowledged.

NOMENCLATURE

- T_r (°C) = Reactor temperature
- T_a (°C) = Ambient temperature
- P_i (bar) = Initial pressure
- P_{eq} (bar) = Equilibrium pressure
- V_r (L) = Volume of reactor
- V_{res} (L) = Volume of gas reservoir
- V_L (L) = Volume of liquid phase
- $n_{g,i}$ (mol) = Total initial molar quantity of CO₂ in the gas phase
- $n_{g,eq}$ (mol) = Total molar quantity of CO₂ in the gas phase at equilibrium
- $n_{r,i}$ (mol) = Initial molar quantity of CO₂ in the reactor
- $n_{r,eq}$ (mol) = Molar quantity of CO₂ in the reactor at equilibrium
- $n_{res,i}$ (mol) = Initial molar quantity of CO₂ in the gas reservoir
- $n_{res,eq}$ (mol) = Molar quantity of CO₂ in the gas reservoir at equilibrium
- Z_r = Compressibility factor of CO₂ in the reactor
- Z_{res} = Compressibility factor of CO₂ in the gas reservoir
- $k_{L,a}$ (s⁻¹) = Gas–liquid mass-transfer coefficient
- k_{H,CO_2} (L·bar·mol⁻¹) = Henry's constant
- C_L^* (mol·L⁻¹) = Concentration of CO₂ in the liquid phase at equilibrium

C_L ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) = Concentration of CO_2 in the liquid phase at time t

$D_{\text{CO}_2/\text{Liq}}$ ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) = Diffusion coefficient of CO_2 in the liquid phase

ξ ($\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$) = Energy dissipation rate per unit mass

μ_L ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) = Liquid viscosity

REFERENCES

- (1) Yamasaki, A. An Overview of CO_2 Mitigation Options for Global Warming - Emphasizing CO_2 Sequestration Options. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2003**, *36* (4), 361.
- (2) Stewart, C.; Hessami, M.-A. A Study of Methods of Carbon Dioxide Capture and Sequestration—the Sustainability of a Photosynthetic Bioreactor Approach. *Energy Convers. Manage.* **2005**, *46* (3), 403.
- (3) Omae, I. Aspects of Carbon Dioxide Utilization. *Catal. Today* **2006**, *115* (1–4), 33.
- (4) McHugh, M.; Krukoni, V. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*; Elsevier: Amsterdam, 2013.
- (5) Malik, Q. M.; Islam, M. R. *CO_2 Injection in the Weyburn Field of Canada: Optimization of Enhanced Oil Recovery and Greenhouse Gas Storage With Horizontal Wells*; Society of Petroleum Engineers, 2000, DOI: 10.2118/S9327-MS.
- (6) Yu, K. M. K.; Curcic, I.; Gabriel, J.; Tsang, S. C. E. Recent Advances in CO_2 Capture and Utilization. *ChemSusChem* **2008**, *1* (11), 893.
- (7) Olajire, A. A. Valorization of Greenhouse Carbon Dioxide Emissions into Value-Added Products by Catalytic Processes. *J. CO_2 Util.* **2013**, *3–4*, 74.
- (8) Demirbaş, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and Other Methods: A Survey. *Energy Convers. Manage.* **2003**, *44* (13), 2093.
- (9) Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *J. Polym. Environ.* **2002**, *10* (1–2), 19.
- (10) Rosillo-Calle, F.; Pelkmans, L.; Walter, A. A *Global Overview of Vegetable Oils, with Reference to Biodiesel: A Report for the IEA Bioenergy Task 40*, 2009.
- (11) Sharma, B. K.; Adhvaryu, A.; Liu, Z.; Erhan, S. Z. Chemical Modification of Vegetable Oils for Lubricant Applications. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83* (2), 129.
- (12) Figovsky, O.; Shapovalov, L.; Buslov, F. Ultraviolet and Thermally Stable Non-Isocyanate Polyurethane Coatings. *Surf. Coat. Int., Part B* **2005**, *88* (1), 67.
- (13) Leveneur, S.; Zheng, J.; Taouk, B.; Burel, F.; Wärna, J.; Salmi, T. Interaction of Thermal and Kinetic Parameters for a Liquid–liquid Reaction System: Application to Vegetable Oils Epoxidation by Peroxycarboxylic Acid. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2014**, *45* (4), 1449.
- (14) Tamami, B.; Sohn, S.; Wilkes, G. L. Incorporation of Carbon Dioxide into Soybean Oil and Subsequent Preparation and Studies of Nonisocyanate Polyurethane Networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92* (2), 883.
- (15) Javni, I.; Hong, D. P.; Petrović, Z. S. Soy-Based Polyurethanes by Nonisocyanate Route. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108* (6), 3867.
- (16) Li, Z.; Zhao, Y.; Yan, S.; Wang, X.; Kang, M.; Wang, J.; Xiang, H. Catalytic Synthesis of Carbonated Soybean Oil. *Catal. Lett.* **2008**, *123* (3–4), 246.
- (17) Jalilian, M.; Yeganeh, H.; Haghghi, M. N. Preparation and Characterization of Polyurethane Electrical Insulating Coatings Derived from Novel Soybean Oil-Based. *Polym. Adv. Technol.* **2010**, *21* (2), 118.
- (18) Parzuchowski, P. G.; Jurczyk-Kowalska, M.; Ryszkowska, J.; Rokicki, G. Epoxy Resin Modified with Soybean Oil Containing Cyclic Carbonate Groups. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102* (3), 2904.
- (19) Bähr, M.; Mühlaupt, R. Linseed and Soybean Oil-Based Polyurethanes Prepared via the Non-Isocyanate Route and Catalytic Carbon Dioxide Conversion. *Green Chem.* **2012**, *14* (2), 483.
- (20) Wang, J.; Zhao, Y.; Li, Q.; Yin, N.; Feng, Y.; Kang, M.; Wang, X. Pt Doped $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ as a Heterogeneous and Recyclable Catalyst for the Synthesis of Carbonated Soybean Oil. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124* (5), 4298.
- (21) Doll, K. M.; Erhan, S. Z. The Improved Synthesis of Carbonated Soybean Oil Using Supercritical Carbon Dioxide at a Reduced Reaction Time. *Green Chem.* **2005**, *7* (12), 849.
- (22) Mazo, P. C.; Rios, L. A. Improved Synthesis of Carbonated Vegetable Oils Using Microwaves. *Chem. Eng. J.* **2012**, *210*, 333.
- (23) Zhang, L.; Luo, Y.; Hou, Z.; He, Z.; Eli, W. Synthesis of Carbonated Cotton Seed Oil and Its Application as Lubricating Base Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2014**, *91* (1), 143.
- (24) Campanella, A.; Rustoy, E.; Baldessari, A.; Baltanás, M. A. Lubricants from Chemically Modified Vegetable Oils. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (1), 245.
- (25) Zheng, J. L.; Wärna, J.; Burel, F.; Salmi, T.; Taouk, B.; Leveneur, S. Kinetic Modeling Strategy for an Exothermic Multiphase Reactor System: Application to Vegetable Oils Epoxidation by Using Prileschajew Method. *AIChE J.* **2015**, DOI: 10.1002/aic.15037.
- (26) Maerker, G. Determination of Oxirane Content of Derivatives of Fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1965**, *42* (4), 329.
- (27) Paquot, C. *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, 6th ed.; Pergamon Press Ltd.: New York, 1979.
- (28) Burns, J. A.; Verrall, R. E. Thermodynamics of Tetraalkyl- and Bis-Tetraalkylammonium Bromides: II. Heat Capacities of Solid State from 273 to 373 K. *Thermochim. Acta* **1974**, *9* (3), 277.
- (29) Bergman, T. L.; Incropera, F. P.; Lavine, A. S. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2011.
- (30) Peng, D.-Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, *15* (1), 59.
- (31) Laugier, F. *Les Ultrasons En Procédés Polyphasiques: Transfert Gaz-Liquide, Réaction Liquide-Liquide*. Ph.D. Thesis, INP Toulouse, 2007.
- (32) Frikha, N.; Schaer, E.; Houzelot, J.-L. Methodology of Multiphase Reaction Kinetics and Hydrodynamics Identification: Application to Catalyzed Nitrobenzene Hydrogenation. *Chem. Eng. J.* **2006**, *124* (1–3), 19.
- (33) Hichri, H.; Accary, A.; Puaux, J. P.; Andrieu, J. Gas-Liquid Mass-Transfer Coefficients in a Slurry Batch Reactor Equipped with a Self-Gas-Inducing Agitator. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31* (8), 1864.
- (34) Gemo, N.; Biasi, P.; Canu, P.; Salmi, T. O. Mass Transfer and Kinetics of H_2O_2 Direct Synthesis in a Batch Slurry Reactor. *Chem. Eng. J.* **2012**, *207–208*, 539.