

**KINETIC STUDIES ON THE ESTERIFICATION  
REACTION OF FATTY ACIDS WITH  
EPICHLOROHYDRIN<sup>♦</sup>**

**ETUDES CINETIQUES SUR LA REACTION  
D'ESTERIFICATION DES ACIDES GRAS AVEC  
L'EPICHLOROHYDRINE**

**Emil Ioan Muresan<sup>\*1</sup>, Spiridon Oprea<sup>1</sup>,  
Eugen Horoba<sup>1</sup>, Ana Irina Ecsner<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Université Technique “Gh. Asachi” Iasi, Faculté d'Ingénierie Chimique et  
Protection de l'Environnement, Département d'Ingénierie Organique et  
Biochimique, 71A Bd. D. Mangeron, 700050, Iași, Roumanie*

<sup>2</sup>*Université Technique “Gh. Asachi” Iasi, Faculté d'Ingénierie Chimique et  
Protection de l'Environnement, Département de Chimie  
Macromoléculaire, 71A Bd. D. Mangeron, 700050, Iași, Roumanie*

\*Corresponding author: [eimuresan@yahoo.co.uk](mailto:eimuresan@yahoo.co.uk)

Received: 09/05/2008

Accepted after revision: 30/06/2008

**Abstract:** The esters of the fatty-acids with oxidants present a particular interest like surfactant soluble out of oil with various uses in the field of food industry, cosmetic and pharmaceutical industries. Taking into account the advantages present by heterogeneous catalysts, in this work was

---

<sup>♦</sup> Paper presented at the fifth edition of: “Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – COFrRoCA 2008”, 25 – 29 June 2008, Bacău, Romania.

studied the catalytic activity of some anionic exchange resins in the addition reaction of fatty acids to epichlorohydrin.

**Keywords:** *fatty acid, epichlorohydrin, anion exchange resin, kinetics*

## INTRODUCTION

Les esters des acides gras avec les oxyranes présentent un intérêt particulier comme surfactants solubles en huile avec utilisations diverses dans le domaine de l'industrie alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [1 - 3]. Des études antérieures ont montré que la régiosélectivité d'ouvrir le cycle oxyrane dépend des conditions de réaction et de la nature du catalyseur utilisé. Des conversions élevées ont été obtenues avec les catalyseurs homogènes comme les amines tertiaires et les sels quaternaires d'ammonium mais dans cette situation résulte une grande quantité des produits secondaires. Les meilleurs résultats pour l'addition des acides carboxyliques aux oxyranes par catalyse homogène ont été obtenus avec les sels du chrome [4, 5]. Les difficultés qui surgissent quand ces catalyseurs sont séparés de la mixture de réaction constituent leur principal désavantage. Compte tenu des avantages présentés par les catalyseurs hétérogènes, dans cette étude on a étudié l'activité catalytique de quelques résines échangeurs d'anions en réaction d'addition des acides gras à l'épichlorohydrine.

## MATERIAUX ET MÉTHODES

### *Matériaux*

L'épichlorohydrine a été séché sur sulfate de sodium anhydre et puis distillé sous vide. L'acide palmitique de pureté 99,5% a été acheté de Merck. Les résines échangeur d'ions utilisées comme catalyseurs ont été livrées par Victoria S.A. Purolite. Avant d'être utilisées elles ont été séchées pour 6 heures à 80 °C.

### *Méthodologie de travail*

L'évolution de la réaction a été poursuivie par l'extraction des échantillons aux intervalles du temps prédéterminés (1 mL échantillon extraite qui a été dissous en chloroforme). L'acide un réagit a été déterminé par titrage avec une solution alcoolique standard 0,1 N NaOH en présence de la phénophtaléine.

La déhydrochlorination de l'ester chlorohydroxyalkylique a été réalisée avec une solution du carbonate de potassium anhydre en acétonitrile (le rapport molaire ester: carbonate de potassium = 1:1). La réaction a été réalisée à la température d'ébullition pour cinq heures sous agitation énergique. La mixture de réaction a été refroidie jusqu'à la température de la chambre et puis filtrée. Le solvant a été éliminé par évaporation à vide.

La mixture finale a été analysée par chromatographie HPLC. L'analyse a été réalisée à la température de la chambre sur une colonne chromatographique Zorbax SB-C18 (4,6 x 15 cm) employant une pompe HPLC Varian 9010, un Autosampler Waters 717 et un UV-VIS Spectroflow 757 comme détecteur. Le produit de réaction purifié par distillation à

vide et l'acide palmitique ont été dissous en chloroforme (approximativement 1,2 mg/mL) et filtrés sur une membrane avant de l'injection. Une mixture acétonitrile: méthanol (75 : 25, v/v), avec un débit de  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a été employée comme éluant. Le chromatogramme a été enregistré à 210 nm. La structure du produit final de réaction a été confirmée par analyses  $^1\text{H}$  RMN et FTIR.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

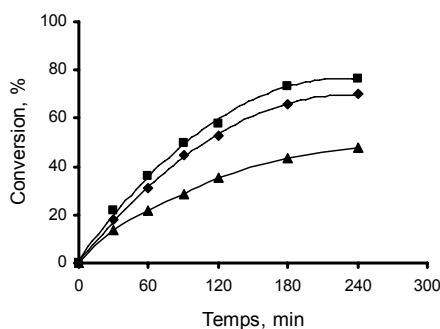
### *L'efficacité des différents catalyseurs*

Les études préliminaires ont essayé d'établir l'efficacité de divers résines échangeur d'ions utilisés comme catalyseurs : Purolite A-520E, Purolite A-500, Purolite A 100DL. Les plus importantes propriétés des résines impliquées dans cette étude sont montrés dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Propriétés physiques des résines Purolite

Propriétés	A 100 DL	A-520E	A-500
Les dimensions de la particule (mesh)	16 - 50	16 - 50	16 - 50
Température maximum de travail ( $^{\circ}\text{C}$ )	100	100	100
Capacité totale d'échange ( $\text{eq}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	1,31	0,9	1,15
Capacité de retenir l'humidité (%)	52,4	50 - 56	53 - 58

Les catalyseurs mentionnés sont des particules sphériques, sous forme  $\text{Cl}^-$ . Les résultats expérimentaux concernant l'efficacité de ces catalyseurs sont montrés dans la figure 1.



**Figure 1.** L'effet de la nature du catalyseur sur la conversion de l'acide palmitique; rapport molaire acide palmitique – épichlorhydrine 1:1; température 368 K; concentration du catalyseur 10 g catalyseur/100 g mixture de réaction; vitesse d'agitation:  $600\text{ rot}\cdot\text{min}^{-1}$ , catalyseur: ▲ A100DL, ◆ A520 E, ■ A500

Les effets des certains paramètres comme: la vitesse d'agitation, la dimension des particules de catalyseur, la concentration du catalyseur, le rapport molaire entre réactants et la température sur la cinétique de la réaction ont été étudiés.

### *L'effet de la vitesse de l'agitation*

Pour évaluer la résistance du transport de masse extérieur la vitesse d'agitation a été variée entre  $400$  et  $800\text{ rot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Conformément aux résultats expérimentaux la vitesse

d'agitation n'a pas exercée aucune influence sur la vitesse globale de réaction, prouvant qu'il n'existe pas des limitations du fait du transport de masse extérieur.

### *L'effet de la dimension de la particule*

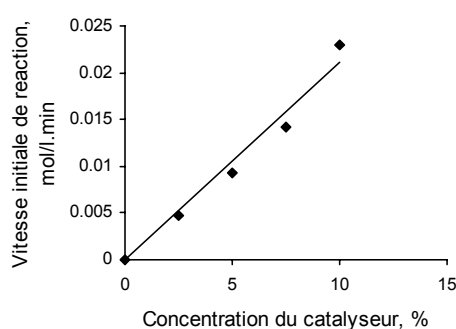
La résistance du transport de masse intérieure a été évaluée par l'accomplissement des expériences dans lesquelles la seule variable modifiée a été la dimension de la particule. Les résultats obtenus prouvent qu'il n'existe pas une influence significative de la dimension de la particule sur la conversion et en conséquence la vitesse globale du processus est contrôlée par la cinétique intrinsèque.

### *L'effet de la concentration du catalyseur*

L'effet de la concentration du catalyseur est présenté dans le tableau 2 et aussi dans la figure 2.

**Tableau 2.** La variation de la concentration de l'acide palmitique en fonction du temps

Temps [min]	Température [K]				
	348	353	358	363	368
0	0	0	0	0	0
10	4,43	5,06	5,72	8,29	8,57
20	8,23	10,44	12	13,67	16,35
30	12,6	15,32	18,3	20,59	21,56
45	18,42	21,52	24,54	27,36	30,25
60	24,24	27,44	31,12	33,59	35,98
90	35,28	39,52	43,95	47,66	49,83
120	44,91	49,13	53,36	55,98	57,93
180	58,3	60,94	63,3	68,6	73,6



**Figure 2.** Vitesse initiale de la réaction en fonction de la concentration du catalyseur; rapport molaire acide palmitique – épichlorhydrine 1:1; température 368 K; vitesse d'agitation: 600 rot.min<sup>-1</sup>; concentration du catalyseur (10 g catalyseur / 100 g mixture de réaction)

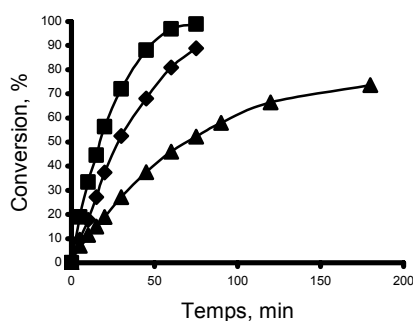
L'augmentation de la conversion avec l'amplification de la concentration du catalyseur peut être expliquée par l'augmentation du nombre des centres actifs. La directe proportionnalité entre la vitesse initiale de réaction et la concentration du catalyseur ( $c_C$ )

suggère que l'ordre partiel de la réaction par rapport au catalyseur est 1, et en conséquence la constante de vitesse ( $k_1$ ) peut être exprimée par:

$$k_1 = k_R \cdot c_C \quad (1)$$

### *L'effet du rapport molaire entre les réactants*

Le rapport molaire entre l'épichlorhydrine et l'acide palmitique a été varié de un jusqu' à deux tandis que les autres paramètres ont été maintenues constants. L'augmentation de la conversion avec la grandeur du rapport molaire initial acide palmitique/épichlorhydrine peut être observée dans la figure 3.



**Figure 3.** L'effet du rapport molaire sur la conversion; température 368 K; vitesse d'agitation: 600 rot.min<sup>-1</sup>; concentration du catalyseur (10 g catalyseur /100 g mixture de réaction); rapport molaire: ♦ 1 : 1; ■ 1 : 2; ▲ 1 : 4

### *L'effet de la température*

L'effet de la température sur la conversion tandis que les autres paramètres de réaction ont été maintenus constants a été étudié à 348, 353, 363 et respectivement à 368 K.

**Tableau 3.** La variation de la concentration de l'acide palmitique en fonction du temps

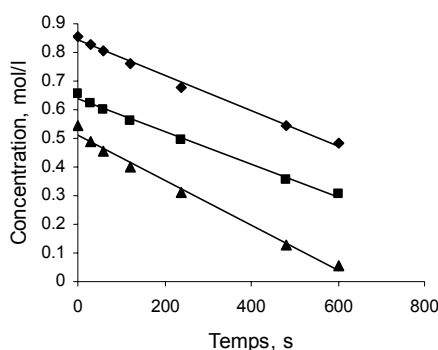
Temps [min]	Température [K]				
	348	353	358	363	368
0	0	0	0	0	0
10	4,43	5,06	5,72	8,29	8,57
20	8,23	10,44	12	13,67	16,35
30	12,6	15,32	18,3	20,59	21,56
45	18,42	21,52	24,54	27,36	30,25
60	24,24	27,44	31,12	33,59	35,98
90	35,28	39,52	43,95	47,66	49,83
120	44,91	49,13	53,36	55,98	57,93
180	58,3	60,94	63,3	68,6	73,6

Une augmentation accentuée de la conversion avec l'augmentation de la température a été observée, suggérant que le transport de masse extérieur n'est pas l'étape lente déterminante de vitesse pour la cinétique de la réaction. Les résultats expérimentaux sont présentés au tableau 3.

### La cinétique de la réaction

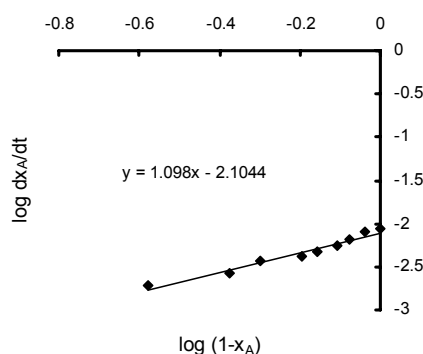
Plusieurs modèles cinétiques basés sur une approche homogène ou hétérogène sont utilisés pour décrire la réaction d'estérification catalysée par les résines échangeurs d'ions. Dans cette étude une approche pseudo-homogène a été choisie pour représenter les dates expérimentales parce que l'adsorption des réactants est très faible. Quand les deux résistances dues au transport externe de masse et aussi au transport de masse à l'intérieur de la particule sont absentes, les paramètres de la cinétique intrinsèque peuvent être déterminés.

L'ordre de réaction par rapport au acide palmitique a été déterminé par l'accomplissant des expériences dans lesquelles a été utilisé un grand excès d'épichlorhydrine par rapport à l'acide palmitique. La représentation graphique de la concentration de l'acide palmitique contre le temps est une ligne droite (figure 4).



**Figure 4.** La variation de la concentration de l'acide palmitique en fonction du temps pour des rapports molaires différents acide palmitique - épichlorhydrine; vitesse d'agitation: 600 rot.min<sup>-1</sup>; concentration du catalyseur (10 g catalyseur/ 100g mixture de réaction); température 368 K, rapport molaire: ♦ 1:10; ■ 1:15 ; ▲ 1:20

L'ordre global de la réaction déterminé par la méthode différentielle est 1 (figure 5).



**Figure 5.** Détermination de l'ordre global de réaction par la méthode différentielle

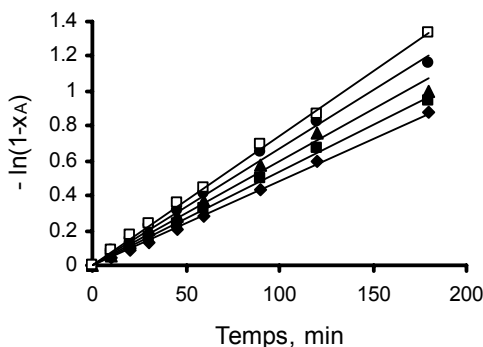
En conséquence, la vitesse de la réaction peut être exprimée par l'expression:

$$r = k_1 \cdot c_A^0 \cdot c_E^1 \quad (2)$$

La forme intégrale de l'équation (2), où la concentration a été exprimé en fonction de la conversion et on a tenu compte de la valeur du rapport molaire entre les réactants deviens:

$$-\ln(1 - x_A) = k_1 \cdot t \quad (3)$$

La représentation graphique du  $-\ln(1 - x_A)$  contre le temps est une ligne droite que passe par l'origine confirmant la validité du modèle (figure 6).



**Figure 6.** La forme intégrale pour l'équation de la vitesse de réaction; rapport molaire acide palmitique: épichlorhydrine 1:1; vitesse d'agitation 600 rot.min<sup>-1</sup>; concentration du catalyseur 10 g catalyseur/ 100 g mixture de réaction; température: ♦ 348 K; □ 353 K; ▲ 358 K; ○ 363 K; ■ 368 K

D'abord, on a déterminée la valeur du  $k_1$  comme tangente de la ligne droite, puis a été calculé  $k_R$  comme rapport entre  $k_1$  et  $c_C$ . La valeur de l'énergie d'activation a été déterminée de la représentation graphique de la loi d'Arrhenius. La valeur modérée pour l'énergie d'activation (25,082 kJ.mol<sup>-1</sup>) suggère que la réaction est tout a fait rapide et peut être contrôlée par le transport de masse aux concentration plus hautes du catalyseur.

Les valeurs expérimentales trouvées pour les index caractéristiques au palmitate de 2,3-epoxypropyl sont: HLB = 3,85, tension superficielle = 15,06, point de fusion = 44,5°C,  $n_D^{60} = 1,4363$  [7].

#### La caractérisation du produit de réaction

L'analyse chromatographique a prouvé la présence de l'épichlorhydrine, de l'acide palmitique et du palmitate de 3-chlore-2-hydroxypropyl dans la mixture de réaction. Les temps de rétention correspondant aux trois pics (que correspondent aux temps de rétention des substances pures utilisées comme standards) ont été: l'acide palmitique 1,72-1,76 min, épichlorhydrine 2,02-2,2 min et l'ester 3,12 min. La formation du palmitate de 3-chlore-2-hydroxypropyl est prouvée par le spectre FTIR que certifie la présence de la liaison ésterique R-COOR caractérisée par une bande typique de vibration à 1735-1750 cm<sup>-1</sup>. La présence du palmitate de 3-chlore-2-hydroxypropyl est prouvée encore par les déplacements des bandes spectrales caractéristiques aux liaisons C=O et C-O, depuis 1700-1725 cm<sup>-1</sup> et respectivement 1211-1320 cm<sup>-1</sup> en l'acide palmitique jusque aux 1750 cm<sup>-1</sup> et 1160-1210 cm<sup>-1</sup> en ester. La group OH alcoolique insérée au chaîne hydrocarbonate présent des bandes typiques distinctes à 3440 cm<sup>-1</sup>,

1260-1350  $\text{cm}^{-1}$ , 1090-1125  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que la liaison C-Cl présent une bande caractéristique située entre 600-830  $\text{cm}^{-1}$ . L'engendrement du palmitate de glycidyl du palmitate de 2,3-époxypropyl est indiqué par la disparition des bandes typiques de vibration pour la liaison C-Cl (600-830  $\text{cm}^{-1}$ ) et par l'apparition de la bande typique de vibration pour le cycle époxydique.

## CONCLUSIONS

Les résultats expérimentaux obtenus pour la réaction d'estérification de l'acide palmitique avec épichlorohydrin catalysée par l'anionite Purolite A520E prouvent que ce type des résines échangeur d'ions peuvent être utilisés avec succès en réaction d'addition des acides carboxyliques aux époxydes.

La température et la concentration du catalyseur ont exercé un effet profond sur la vitesse de réaction.

Un modèle pseudo homogène a été utilisé pour représenter les résultats expérimentaux. Les ordres partiels de réaction ont été: un par rapport à épichlorohydrine, zéro par rapport à l'acide palmitique et un par rapport à catalyseur.

La valeur haute de l'énergie d'activation confirme que l'étape lente déterminante de vitesse est la réaction de surface.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Nurbas, M., Asadov, Z.H., Aga-Zade, A.D., Kabasakal, S., Ahmadova, G., Zenouzi, M.B: *Iran. Polym. J.*, **2005**, 14, 317-322;
2. Janis, R., Klasek, A., Bobalova, J.: *J. Food Lipids*, **2006**, 13, 199-209;
3. Yamada, M.: *J. Oil Palm. Res.*, Special issue, **2006**, 50-57 ;
4. Bukowska, A., Bukowski, W.: *J.Chem. Technol. Biot.*, **1998**, 73, 341-344;
5. Bukowska, A., Bukowski, W., Noworol, J.: *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2003**, 203, 95-99;
6. Muresan, E.I., Oprea, S., Horoba, E.: *Bul. Institutului Politehnic Iași, Sectiunea Chimie și Inginerie Chimică*, **2007**, 52 (3-4), 219-230.