



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale et modélisation d'une réaction de photooxygénation avec sensibilisateur soluble ou supporté dans des photoréacteurs continus milli-structurés éclairés par des LED

Robbie Radjagobalou, Jean-François Blanco, Luca Petrizza, Mickael Le Béhec, Odile Dechy-Cabaret, S. Lacombe, Maud Save, Karine Loubière

## ► To cite this version:

Robbie Radjagobalou, Jean-François Blanco, Luca Petrizza, Mickael Le Béhec, Odile Dechy-Cabaret, et al.. Étude expérimentale et modélisation d'une réaction de photooxygénation avec sensibilisateur soluble ou supporté dans des photoréacteurs continus milli-structurés éclairés par des LED. XVIIIème Congrès Francophone de Génie des Procédés, SFGP, Nov 2022, Toulouse, France. hal-04796165

**HAL Id: hal-04796165**

**<https://hal.science/hal-04796165v1>**

Submitted on 21 Nov 2024

**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.

# Étude expérimentale et modélisation d'une réaction de photooxygénation avec sensibilisateur soluble ou supporté dans des photoréacteurs continus milli-structurés éclairés par des LED

Robbie RADJAGOBALOU<sup>1</sup>, Jean-François BLANCO<sup>1</sup>, Luca PETRIZZA<sup>2</sup>, Mickael LE BECHEC<sup>2</sup>,  
Odile DECHY-CABARET<sup>3</sup>, Sylvie LACOMBE<sup>2</sup>, Maud SAVE<sup>2</sup>, Karine LOUBIERE<sup>1\*</sup>

- 1 : Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 31 432 Toulouse.
- 2 : Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), University Pau & Pays Adour, E2S UPPA, CNRS, 64000 Pau.
- 3 : Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), CNRS, 31 432 Toulouse.

## Introduction et objectifs

La photochimie préparative est une voie de synthèse incontournable dans le contexte de la chimie verte, en donnant accès à des molécules de haut degré de complexité moléculaire, souvent en une étape et sans ajout de réactifs supplémentaires. Le photon peut être également considéré comme un réactif « sans trace » (Hoffmann, 2008). Les réactions de photooxygénation sont particulièrement intéressantes pour synthétiser des dioxétanes-1,2, des hydroperoxydes ou des endoperoxydes (Ghogare and Greer, 2016). L'oxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ) y est généré par photosensibilisation de l'oxygène moléculaire (triplet), le plus souvent dans le domaine du visible et en présence d'une faible quantité d'un sensibilisateur organique (colorant). Au niveau industriel, les exemples emblématiques ont trait à des applications à faible tonnage et à haute valeur ajoutée, dans les industries du parfum, des arômes ou pharmaceutiques (e.g. oxyde de rose, artémisinine). Cette transposition industrielle se heurte néanmoins à des verrous technologiques et scientifiques, liés en partie à l'utilisation de réacteurs batch éclairés par des lampes à mercure (polychromatiques, énergivores), et de solvants chlorés (durée de vie de l'oxygène singulet).

Dans ce contexte, nous présentons ici des travaux dont l'objectif est de montrer que les réacteurs microstructurés éclairés par des LEDs peuvent être des technologies alternatives pour opérer des réactions de photooxygénation. La réaction d'intérêt choisie est la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène en ascaridole, dans un solvant vert (éthanol) et avec un sensibilisateur d'intérêt industriel (rose de Bengale). Des expérimentations ont été réalisées à l'échelle laboratoire (microréacteur spiralé, photoréacteur E-Series UV-150 Vapourtec<sup>®</sup>) et à la méso-échelle (pHORéacteur Advanced-Flow G1 Corning<sup>®</sup>), et des outils de modélisation développés. Enfin, des colloïdes photoactifs, synthétisés par copolymérisation par mini-émulsion, ont été étudiés en tant que photosensibilisateurs supportés, dans une stratégie de réduction des opérations de séparation (recyclage).

## Résultats et Discussion

En premier lieu, après avoir été revisité, le protocole classique de la méthode actinométrique utilisant le sel de Reinecke a été appliqué dans les différents microréacteurs, pour déterminer le flux de photons incident, donnée essentielle pour la modélisation (Radjagobalou et al, 2021).

Quel que soit le photoréacteur, les expériences ont montré que des conditions opératoires pouvaient être définies, conduisant à des conversions complètes et sélectives, tout en minimisant la photo-dégradation du rose de Bengale solubilisé dans l'éthanol. Il a été ensuite proposé un modèle de représentation 1D prenant en compte (i) la loi cinétique établie à partir de considérations mécanistiques (Radjagobalou et al, 2018), (ii) le caractère quasi-Lambertien d'émission des LED, et (iii)

la réflexion de la lumière à la surface optique arrière du photoréacteur. Ce modèle, qui a vocation à être affiné, s'avère être un outil de choix pour formaliser le couplage non-linéaire entre phénomènes impliqués, mais aussi pour analyser et estimer les cinétiques aux différentes échelles de productivité.

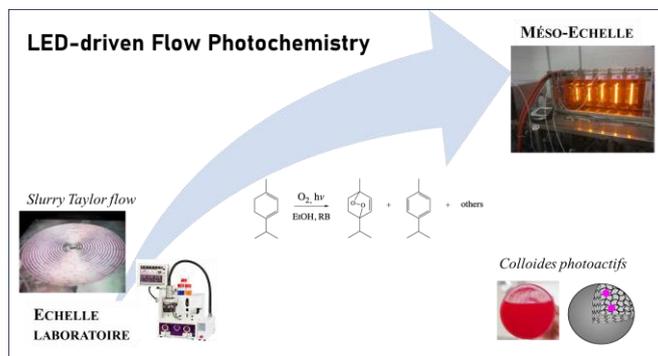


Figure 1 : Illustration de la méthodologie d'étude

Enfin, le comportement des colloïdes photoactifs synthétisés par Petrizza et al (2019) a été étudié en microréacteur. Les résultats obtenus ont mis en évidence leur capacité à convertir efficacement l' $\alpha$ -terpinène, à réduire la photodégradation du rose de Begale et à être réutilisable après plusieurs cycles de photooxygénation (Radjagobalou et al, 2020).

## Conclusion

Cette étude a démontré les potentialités offertes par les technologies microstructurées continues éclairées par des LED pour opérer, dans des conditions éco-compatibles, sûres et énergétiquement efficaces, une réaction de photooxygénation. En combinant expérimentations à différentes échelles et modélisation, une méthodologie raisonnée de changement d'échelle (smart scale-up) a pu être établie. Enfin, l'utilisation de colloïdes photoactifs ouvre des perspectives très prometteuses pour l'avenir.

Ces travaux ont été financés par le projet ANR-15-CE07-0008-01 PICPOSS.

## Références bibliographiques

- Ghogare, A. A.; Greer, A. Using Singlet Oxygen to Synthesize Natural Products and Drugs. *Chem. Rev.* 2016, 116, 9994–10034.
- Hoffmann, N. Photochemical Reactions as Key Steps in Organic. Synthesis. *Chem. Rev.*, 2008, 108, 1052–1103.
- Petrizza, L.; Le Behec, M.; Decompte, E.; El Hadri, H.; Lacombe, S.; Save, M. Tuning Photosensitized Singlet Oxygen Production from Colloids Synthesized by Polymerization in Aqueous Dispersed Media. *Polym. Chem.*, 2019, 10, 3170–3179.
- Radjagobalou, R.; Blanco, J.-F.; Dechy-Cabaret, O.; Oelgemöller, M.; Loubière, K. Photooxygenation in an Advanced Led-Driven Flow Reactor Module: Experimental Investigations and Modelling. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2018, 130, 214–228.
- Radjagobalou, R.; Blanco, J-F; Petrizza, L.; Le Behec, M.; Dechy-Cabaret, O.; Lacombe, S.; Save, M., Loubiere K. Efficient Photooxygenation Process of Biosourced  $\alpha$ -Terpinene by Combining Controlled LED-Driven Flow Photochemistry and Rose Bengal-Anchored Polymer Colloids. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, 8, 18568–18576.
- Radjagobalou, R.; Dias da Silva Freitas, V. ; Blanco, J-F ; Gros, F. ; Dauchet, J. ; Cornet, J-F., Loubière, K. A revised 1D equivalent model for the determination of incident photon flux density in a continuous-flow LED-driven spiral-shaped microreactor using the actinometry method with Reinecke's salt, *J. Flow Chem.*, 2021, 11 (3), 357-367.