

Époxydation du dibromopropanol par un procédé électro-membranaire

Azzédine Manaf, Rémy Audinos*

INPT-ENSCT, Laboratoire de chimie agro-industrielle
118, route de Narbonne, 31400 Toulouse, France

(reçu le 9 janvier 1995, accepté le 19 juillet 1995)

Summary – Dibromopropanol epoxidation with an electromembrane process. The cyclodehydrohalogenation of dibromopropanols into epibromhydrin can be performed at room temperature using an electromembrane process. Epoxidation occurs in a stack fitted with ion exchange membranes when a constant direct current is applied to the end electrodes. Hydroxyl ions are continuously fed into the reacting cell as bromine ions are extracted, and so it is not necessary to use a down-stream purification of the epibromhydrin produced in such a membrane reactor. The mass yield in the reacting cell is $70 \pm 5\%$, due to some diffusion of reactants and/or products through the membranes used. This method is suitable for any chemical reaction involving a pair of ions.

dehydrohalogenation / dibromopropanol / epibromhydrin / membrane reactor / electromembrane process / ion exchange membrane

Introduction

En chimie industrielle il est habituel de mélanger les réactifs dans un réacteur puis de séparer les produits de la réaction par des opérations unitaires traditionnelles.

A contrario, par une utilisation judicieuse de membranes semi-perméables il est possible de n'introduire dans le milieu réactionnel que les seules entités qui forment le produit final souhaité : on s'affranchit ainsi de la formation des co-produits fatals [1, 2].

La réaction de cyclodéshydrohalogénéation

Par une réaction de cyclodéshydrohalogénéation, couramment appelée déshydrohalogénéation, il est possible de créer, par l'action d'une base de Brønsted, une fonction époxyde à partir d'un alcool halogéné [3, 4].

C'est par exemple le cas de la réaction d'époxydation du dibromopropanol (1,3-dibromopropan-2-ol, ou 2,3-dibromopropanol) en épibromhydrine (1-bromo-2,3-époxypropane), étudiée par la suite :

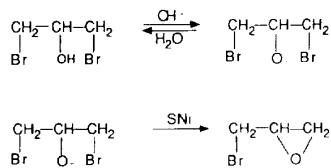


Fig. 1. Mécanisme réactionnel de formation de l'épibromhydrine à partir d'un dibromopropanol.

Le processus réactionnel a lieu en deux étapes [5, 6, 7] :

- une étape lente où se produit l'attaque de l'ion hydroxyle sur la fonction alcool de l'halogénohydrine;
- une étape rapide de substitution nucléophile intramoléculaire (S_{Ni}) (fig 1).

A l'heure actuelle, l'ion hydroxyle est généralement introduit sous forme d'un hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux [8-11].

Dans ces conditions il se forme obligatoirement un sel dont l'élimination ultérieure pose des problèmes. De plus, la concentration de l'époxyde est ensuite rendue difficile à cause de l'insolubilité de certains halogénures alcalins ou alcalino-terreux [12].

Par ailleurs il se produit facilement une saponification en glycidol, voire en glycérol, d'une partie de l'époxyde formé, ce qui abaisse de façon notable le taux de formation de l'épibromhydrine [9].

Pour remédier à ces inconvénients l'époxyde peut être éliminé du milieu réactionnel immédiatement après sa formation par voie thermique, par exemple par une distillation flash [13]. Mais l'élévation de température pendant la réaction de cyclodéshydrohalogénéation conduit, en général, à la formation de nombreux sous-produits dus à des réactions secondaires, ce qui impose des purifications supplémentaires.

De plus, la solution résiduelle de la distillation doit aussi être purifiée pour pouvoir être réutilisée. Dans ce cas, diverses méthodes ont été proposées, certaines faisant appel aux techniques à membranes, comme par exemple, l'électrodialyse et l'osmose inverse associées [13] ou la dialyse [14].

* Correspondance et tirés à part

En vue d'éviter la présence d'un cation compensateur de l'ion hydroxyle soluble dans le milieu réactionnel certains auteurs ont préconisé l'usage d'une résine échangeuse d'anions base forte [9, 15]. Mais la régénération de la résine, pour mettre sous forme hydroxyde le groupement échangeur d'ions, conduit à la production d'importants volumes d'effluents salins polluants.

Le procédé électro-membranaire

Le principe

Dans le cadre d'une chimie propre, plutôt que d'utiliser des techniques à membranes pour traiter des effluents, il est préférable de mettre à profit les propriétés des membranes semi-perméables pour éviter la formation de sous-produits gênants [16]. Par exemple, lors de l'époxydation électrochimique des oléfines les produits secondaires peuvent être écartés *in situ* par l'interposition d'une membrane échangeuse d'anions entre les compartiments anodique et cathodique [17].

La voie proposée ici consiste à utiliser l'action d'un champ électrique en présence d'un couple de membranes échangeuses d'ions, d'une part pour injecter les ions hydroxyle dans le milieu réactionnel et d'autre part pour en extraire les ions halogénure libérés lors de la substitution intramoléculaire (fig 1). La présence de membranes échangeuses d'anions pour délimiter la zone réactionnelle évite qu'y soient introduits des cations pour compenser les ions halogénure.

Dans ces conditions, l'injection des ions hydroxyle concomitante à l'extraction des ions halogénure permet de maintenir l'électroneutralité du milieu réactionnel, comme l'indique, par exemple la figure 2 pour l'époxydation du dibromopropanol.



Fig 2. Principe de la réaction dans le réacteur électro-membranaire. // : membrane échangeuse d'anions.

Avec un empilement électro-membranaire à 5 compartiments tel que celui décrit par la suite, le milieu réactionnel ne contient plus en fin de réaction que l'époxyde formé.

Ainsi, il n'est pas souillé par le sel qui se forme fatallement lorsqu'on utilise une base dans un réacteur traditionnel.

Le montage expérimental

Comme le montre la figure 3, l'empilement électro-membranaire utilisé est composé de cinq compartiments h_1 , h_2 , g , b_1 , b_2 , définis par des cadres séparateurs en PVC, séparés par deux membranes échangeuses d'anions, mea_1 , mea_2 , et par deux membranes échangeuses de cations, mec_1 , mec_2 , placées entre une anode ea en titane platiné et une cathode ec en carbone.

Les quatre solutions, qui circulent grâce à une pompe péristaltique, sont prélevées et renvoyées dans quatre éprouvettes R de 250 cm^3 . Le volume des solutions est

de 100 cm^3 pour le milieu réactionnel, de 80 cm^3 pour la solution d'acide bromhydrique et de 150 cm^3 pour chaque électrodat.

L'ensemble des cinq cadres séparateurs, des quatre membranes et des deux électrodes est placé entre deux flasques avant d'être installé entre les mâchoires d'une petite presse à vis.

Le tout est ensuite soigneusement serré de façon à obtenir une étanchéité parfaite pour le réacteur.

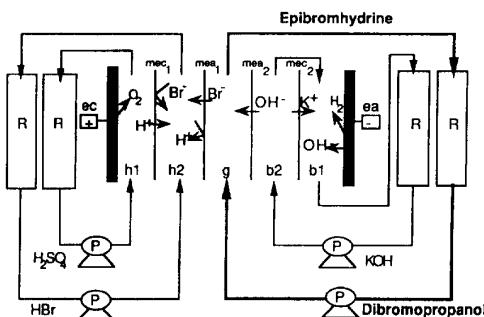


Fig 3. Schéma du réacteur électro-membranaire.

La solution alcoolique qui circule dans le compartiment anodique h_1 contient de l'acide sulfurique Rectapur Prolabo à 98% et celle qui circule dans les compartiments b_1 et b_2 contient de la potasse Rectapur Prolabo à 84% minimum.

La solution alcoolique qui circule dans le compartiment h_2 contient au départ 1 cm^3 d'acide bromhydrique à 47% pour assurer la conductivité électrique initiale.

Le solvant utilisé lors de la première série d'essais est de l'alcool éthylique technique à 95% Rectapur Prolabo.

Le dibromopropanol utilisé, à raison de 5 g par essai, est soit du 1,3-dibromopropan-2-ol, soit du 2,3-dibromopropan-1-ol Aldrich, soit un mélange synthétisé au laboratoire.

Le fonctionnement du réacteur électro-membranaire

Lorsqu'une différence de potentiel continue est appliquée entre les deux électrodes, la fraction d'eau contenue dans le solvant alcoolique, et égale à 5%, subit une réaction d'oxydation à l'anode, ce qui produit des ions H_3O^+ et une réaction de réduction à la cathode, ce qui fournit largement les ions OH^- indispensables pour la réaction d'époxydation.

Avec ce montage, les ions OH^- provenant du compartiment b_2 traversent la membrane mea_2 et réagissent avec le dibromopropanol dans le compartiment g pour former l'épibromhydrine. L'électroneutralité de la solution du compartiment b_2 est maintenue par le départ concomitant des cations K^+ au travers de la membrane mec_2 vers la cathode ec où leur charge est compensée par celle des ions OH^- formés.

Ainsi, la membrane mec_2 assure la protection de la solution du compartiment b_2 et de la membrane mea_2 contre d'éventuelles espèces réactives qui pourraient se former sur la cathode.

Les ions bromures Br^- libérés migrent sous l'effet du champ électrique appliqué et traversent la membrane

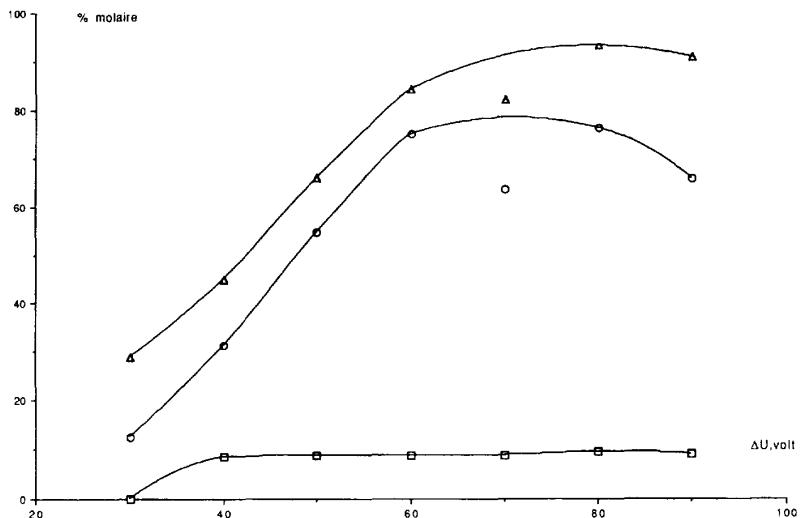


Fig 4. Variations du taux de formation de l'épibromhydrine (\circ) et du glycidol (\square) ainsi que du taux de disparition du dibromopropanol brut (\triangle) en fonction de la différence de potentiel appliquée.

mea₁. Ils sont ensuite bloqués dans le compartiment h₂ par la membrane mec₁ imperméable aux anions. Simultanément, les protons H⁺, libérés par l'oxydation de l'eau dans le compartiment h₁ traversent la membrane mec₁ et sont arrêtés par la membrane mea₁ du compartiment h₂. La présence des ions Br⁻ et H⁺ dans le compartiment h₂, se traduit par la formation d'acide bromhydrique réutilisable.

Dans un premier montage, pour faciliter la migration des ions et augmenter la conductivité du milieu, et éventuellement la vitesse de la réaction, une résine échangeuse d'anions basique forte Amberlyst 26 Rhom et Haas a été placée dans le compartiment central g, comme en électrodiarèse [18]. Au préalable cette résine avait été permutee sous forme bromure pour être certain que la réaction de cyclodéshydrohalogénéation était bien due aux seuls ions hydroxyle injectés.

Les méthodes d'analyse

L'analyse quantitative des composés organiques bromés est effectuée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec un chromatographe Intersmat IGC 121 DFL équipé d'une colonne BP20 polaire et d'un détecteur à ionisation de flamme.

La quantité de bromures dans le compartiment h₂ est déterminée par la méthode de précipitation de Volhard [19].

La présence éventuelle de potassium est recherchée dans le compartiment réactionnel g par photométrie d'émission.

Epoxydation du dibromopropanol en milieu éthanolique avec le réacteur électro-membranaire contenant une résine échangeuse d'ions

Influence de la différence de potentiel

La cyclodéshydrobromation du dibromopropanol brut a été effectuée dans le réacteur électro-membranaire avec

différentes différences de potentiel appliquées entre les deux électrodes durant 8 heures et à la température ambiante. Le dibromopropanol brut, provenant d'une synthèse précédente, contenait 85 à 90% de dibromopropanol, 1 à 5% de monobromopropanol et moins de 1% de tribromopropanol.

Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure 4 où les taux de disparition du dibromopropanol et celui de formation de l'épibromhydrine et du glycidol sont exprimés en % molaire par rapport au nombre de moles initial de dibromopropanol brut.

Cette figure montre que pour les différences de potentiel inférieures à 60 volts le taux de formation de l'épibromhydrine croît de 12 à 70%. Par contre pour les différences de potentiel comprises entre 60 et 90 volts ce taux reste à peu près constant et égal à 70 ± 5%.

Toutefois la quantité de glycidol formée est supérieure à celle qu'est susceptible de donner tout le monobromopropanol présent dans la solution initiale de dibromopropanol brut.

Au delà de 60 volts le taux de formation de l'épibromhydrine ne varie presque plus alors que 90% du dibromopropanol initial a disparu du compartiment réactionnel.

L'analyse par CPG de la solution qui circule dans le compartiment h₂, où se forme l'acide bromhydrique, met en évidence la présence de 20 ± 5% de la quantité initiale de dibromopropanol. Par suite le taux de conversion des dibromopropanols en épibromhydrine doit bien être limité à 70 ± 5%.

Cette limitation peut être attribuée au passage du compartiment central g vers le compartiment h₂ soit de molécules de dibromopropanol par diffusion, soit d'ions alcoolate, formés dans la première étape de la réaction, par migration (fig 1).

A la fin de chaque essai, la quantité d'ions bromure qui se trouve dans le compartiment h₂, où se forme l'acide bromhydrique, a été dosée par la méthode de Volhard [19]. Ces ions bromure, formés par la réaction

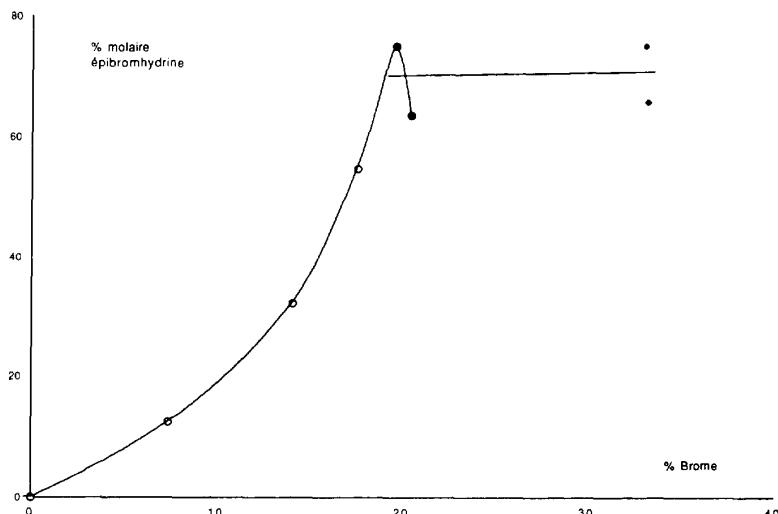


Fig 5. Corrélation, en milieu éthanol, du taux d'épibromhydrine dans le compartiment g avec le taux d'ions bromure dans le compartiment h₂.

d'époxydation, proviennent du compartiment g par migration au travers de la membrane mea₁ sous l'action du champ électrique.

Les résultats, pour les diverses différences de potentiel étudiées, sont regroupés dans le tableau I :

Tableau I. Quantité d'ions bromure dosés dans le compartiment h₂ et taux de formation de l'épibromhydrine dans le compartiment g en fonction des conditions opératoires.

ΔU volt	temps minutes	Br- dosé mmol	épibromhydrine, %
30	480	3,27	12,5
40	540	6,02	32,2
50	480	7,32	54,8
60	480	8,18	75,0
70	480	8,35	63,6
80	480	13,75	76,3
90	310	13,27	65,7

Lorsque la différence de potentiel ΔU augmente la quantité d'ions bromure dosés dans le compartiment h₂ croît, ce qui corrobore l'augmentation de la teneur en épibromhydrine formée dans le compartiment g. Sur la figure 5 sont représentées les valeurs des % d'épibromhydrine en fonction de % d'ions bromure formés.

Cependant, pour des différences de potentiel inférieures à 60 volts, le % d'épibromhydrine formée dosée dans le compartiment g n'est pas proportionnel au % d'ions bromure dosés dans le compartiment h₂. Ceci doit être attribué au passage d'une partie des ions bromure dans le compartiment anodique h₁ par franchissement de la membrane échangeuse de cations me_{c1}. Ils subissent ensuite une oxydation sur l'anode ea, et les produits d'oxydation confèrent à l'anolyte une couleur jaune, caractéristique du brome en solution alcoolique.

Au delà de 60 volts, la teneur en épibromhydrine ne varie pratiquement pas.

A la fin de chaque essai l'absence de potassium dans le compartiment réactionnel g, même à l'état de trace, a été confirmée par l'analyse spectrophotométrique.

Cependant, durant ces essais, par suite de la surprise résultant de la présence de la résine échangeuse d'ions dans le compartiment central g, la solution qui y circulait avait tendance à passer dans les compartiments adjacents h₂ et b₁.

Par la suite, notamment pour pallier ce problème, la résine échangeuse d'ions a été enlevée.

Rôle de la résine échangeuse d'ions

La figure 6 représente l'évolution de la réaction de cyclodéshydrohalogénéation du dibromopropanol brut en fonction du temps pour une différence de potentiel de 80 volts, à la température ambiante, en présence et en l'absence de la résine dans le compartiment central g.

Les deux courbes ont la même allure : le taux de formation de l'épibromhydrine en fin de réaction ne dépasse pas 75% molaire.

Compte tenu de la légère amélioration constatée en l'absence de résine et de la moindre difficulté de mise en œuvre, les essais suivants ont été réalisés en l'absence de résine dans le compartiment central g.

Epoxydation du dibromopropanol en milieu méthanolique avec le réacteur électro-membranaire

Pour juger des performances du réacteur électro-membranaire la déshydrohalogénéation du dibromopropanol a été étudiée en changeant la nature du solvant et en augmentant la concentration en ions hydroxyle de la solution qui circule dans les compartiments b₁ et b₂.

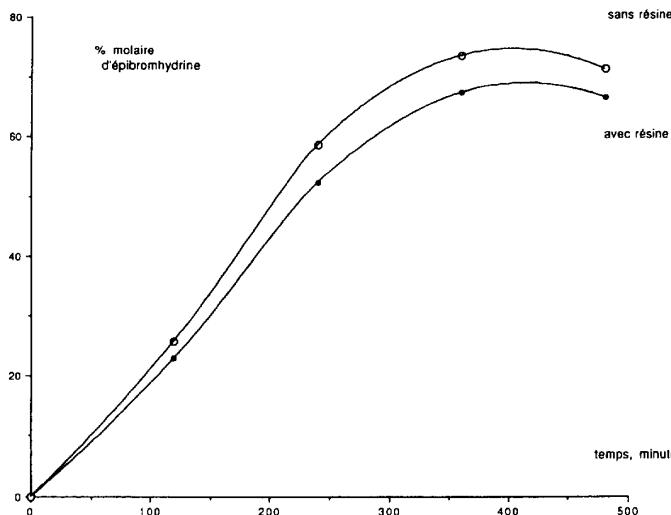


Fig 6. Evolution du taux de formation de l'épibromhydrine en fonction du temps pour une différence de potentiel de 80 volts, avec et sans résine échangeuse d'ions dans le compartiment réactionnel.

Influence de la nature du solvant

La cyclodéhydrohalogénéation du 1,3-dibromopropan-2-ol, celle du 2,3-dibromopropan-1-ol et celle du dibromopropanol brut ont été réalisées successivement dans le réacteur électro-membranaire avec une différence de potentiel de 50 volts, à la température ambiante et avec le méthanol comme solvant, pour mettre à profit son pouvoir dissociant plus élevé, puisque sa constante diélectrique, égale à 32,6, est supérieure à celle de l'éthanol, égale à 24,3 [20].

Le tableau II regroupe les différents résultats obtenus.

Il apparaît que dans le cas où la réaction a lieu en milieu méthanolique, il n'y a plus formation de glycidol dans le compartiment réactionnel g. Ceci peut provenir d'une plus forte déstructuration de l'eau dans l'éthanol que dans le méthanol, ce qui favorise l'hydrolyse de l'épibromhydrine en glycidol [20].

Tableau II. Cyclodéhydrohalogénéation réalisée dans le réacteur électro-membranaire ne contenant pas de résine pour une différence de potentiel de 50 volts.

Réactif	Concen- tration de KOH g/L	Temps min	Epibrom- hydrine %molaires	Dibromo- propanol %molaires	Glycidol %molaires
Dibr brut	10	480	60	28	0
Dibr 2,3	10	480	50	26	0
Dibr 1,3	10	480	51	21	0

Influence de la teneur en potasse

L'augmentation de la teneur en hydroxyde de potassium de la solution qui circule dans les compartiments cathodiques b_1 et b_2 permet d'accroître le nombre d'ions OH^- qui peuvent pénétrer dans le milieu réactionnel.

Par suite, comme le montre le tableau III, le taux de formation de l'épibromhydrine est de l'ordre de 63 à 68% pour une durée de réaction d'environ deux heures.

Tableau III. Cyclodéhydrohalogénéation réalisée dans le réacteur électro-membranaire ne contenant pas de résine pour une différence de potentiel de 50 volts et pour différentes concentrations de potasse dans les compartiments b_1 et b_2 .

Réactif	Concentration de KOH g/l	Temps min	Epibrom- hydrine %molaires	Dibromo- propanol %molaires
Dibr 1,3	10	480	51	21
Dibr 1,3	20	120	68	30
Dibr 1,3	50	150	63	27

Cependant les membranes anioniques mea_1 et mea_2 n'ont pas résisté à ce milieu, car il très agressif. La différence de tenue dans le temps peut s'expliquer par l'existence d'hétérogénéités dans une même feuille de membrane échangeuse d'ions [21]. Par conséquent, de ce point de vue, il est préférable d'opérer avec la teneur en potasse la moins élevée possible, égale ici de 10 g/L.

Conclusion

La déshydrobromation des dibromhydrines a pu être réalisée dans un réacteur électro-membranaire à la température ambiante. Par l'introduction sélective dans le milieu réactionnel des seuls ions hydroxyle, sans leurs contre-ions, il est possible d'obtenir en fin d'époxydation un milieu organique non souillé par le sel du bromure correspondant aux cations compensateurs.

Ce procédé électro-membranaire présente l'avantage de ne pas créer de rejets salins. De plus, les ions bromure libérés par la réaction d'époxydation se retrouvent dans un compartiment différent de celui du mélange réactionnel sous forme d'acide bromhydrique et peuvent servir

dans la synthèse initiale des dibromhydrines à partir du glycérol.

Toutefois, le taux de transformation en épibromhydrine, qui atteint facilement 70% à la température ambiante, peut être augmenté en maîtrisant le passage des réactifs ou des produits dans les compartiments adjacents au compartiment réactionnel.

Par ailleurs, la méthode proposée peut être transposée à toute réaction chimique mettant en jeu un couple d'ions.

Références

- 1 Paci S, Audinos R, *Ind J Chem* (1992) 31 A, 355
- 2 Hsieh H, *Inorganic Membrane Reactors, A I Ch E Symposium Series* (1989) 85-(268), 53
- 3 Hanriot M, *Ann Chim Phys* (1879) 17-(116), 63
- 4 Bigot MA, *Ann Chim Phys* (1891) 22-(481), 433
- 5 McCabe CL, Warner JC, *J Am Chem Soc* (1948) 70, 4031
- 6 Weissberger A, *Heterocyclic Compounds three-and four-Membered Rings, Part I*, Wiley-Interscience, New York, 1964
- 7 Frost AA, Pearson RG, "Kinetics and Mechanisms", *A Study of Homogeneous Chemical Reactions*, 2nd ed, Wiley, New York, 1952
- 8 Marple KE, Evan WE, *Brevet US 2 248 635*, 8 juillet 1941
- 9 Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft, *Brevet F-R 1 142 886*, 23 août 1965
- 10 White GT, Aschville NC, *Brevet US 3 247 227*, 16 avril 1966
- 11 Nagato N, Mori H, Maki K, Ishioka R, *Brevet FR 2 565 229*, décembre 1985
- 12 Solvay et Cie, *Brevet belge 55 4639*, juillet 1957
- 13 Blytas GC, *Brevet US 4 704 463*, novembre 1987
- 14 Grierson J, Roerde P, *Brevet US 5 198 117*, mars 1993
- 15 Dargelos M-A, Borredon E, Gaset A, *Aust J Chem* (1992) 45-(8), 1327
- 16 Chemseddine B, Audinos R, *J Chim Phys* (1994) 31, 223
- 17 Kandzia C, Steckhman E, *Tetrahedron Lett* (1994) 35, 3695
- 18 Kollsman P, *Brevet US 2 872 407*, 3 février 1959
- 19 Charlot G, *Les méthodes de la chimie analytique*, Masson, Paris, 1966
- 20 Tremillion B, *Chimie en solvant non aqueux*, Presses Universitaires de France, Paris, 1971
- 21 Idier L, Moutet M, Hafsi M, Buvet D, Banque de données comparatives sur les membranes ionisables et leurs utilisations en milieux organiques, *Congrès FILTRA 88*, Paris, 18-20 octobre 1988