

## Synthèse de l'épibromhydrine avec une technique électromembranaire

Azzedine Manaf, Rémy Audinos\*

Groupe techniques à membranes, INPT-ENSCT, 118, route de Narbonne, 31400 Toulouse, France

(Reçu le 23 septembre 1996; accepté le 25 novembre 1996)

**Summary** — Production of epibromohydrin by an electromembrane process. Epoxidations of pure or mixed dibromopropanol isomers into epibromohydrin are performed with a previously described ion-exchange membrane reactor. The theoretical relations established for the kinetic rates show the influence of the constant applied voltage. The calculated values for the epibromohydrin produced, the intermediate compound and the remaining dibromopropanol agree very well with the experimental values in the range of 0–90 V. At room temperature, the formation yield of epibromohydrin and the electric yield reach respectively 96 and 88% for the 1,3-isomer, 69 and 52% for the 2,3-isomer and 92 and 77% for the mixture. The amount of intermediate compound always reaches a maximum for 30 V. By adjustment of the operating conditions, the formation yield of epibromohydrin is 98% with an electric yield of 97% within 90 min.

dehydrohalogenation / dibromopropanol / epibromohydrin / membrane reactor / electro-membrane process / ion-exchange membrane / kinetic rate

**Résumé** — L'époxydation des deux isomères du dibromopropanol, isolés ou en mélange, a été effectuée avec un réacteur électromembranaire à membranes échangeuses d'ions. Les relations théoriques établies pour la cinétique de la réaction montrent quelle est l'influence de la différence de potentiel appliquée. Dans la gamme 0–90 V, les valeurs calculées pour les quantités produites d'épibromhydrine et d'ion alcoolate intermédiaire, ainsi que celles pour le dibromopropanol restant, correspondent bien à celles mesurées. À la température ambiante, le taux de formation de l'épibromhydrine et le rendement électrique valent respectivement 96 et 88 % pour l'isomère 1,3, 69 et 52 % pour l'isomère 2,3, et 92 et 77 % pour le mélange des deux isomères. La quantité de composé intermédiaire est toujours maximale pour 30 V. En ajustant les conditions opératoires, au bout de 90 min, le taux de transformation de l'épibromhydrine est de 98 % et le rendement électrique de 97 %.

déshydrohalogénéation / dibromopropanol / épibromhydrine / réacteur à membranes / procédé électromembranaire / membrane échangeuse d'ions / cinétique

### Introduction

Les principales techniques à membranes en phase liquide sont surtout utilisées à l'échelle industrielle en milieu aqueux, notamment pour effectuer des opérations de séparation, de concentration, de purification ou encore des réactions d'oxydation, de réduction aux électrodes, de métathèse ou de substitution ionique [1, 2].

L'utilisation des membranes artificielles, et spécialement les membranes semi-perméables chargées, permet de réaliser des synthèses organiques avec injection dans le compartiment réactionnel des seules entités nécessaires à la formation du produit final souhaité, ce qui permet d'avoir en fin de réaction un milieu pur ne contenant ni co-produits ni sous-produits : figure 1 [3, 4].

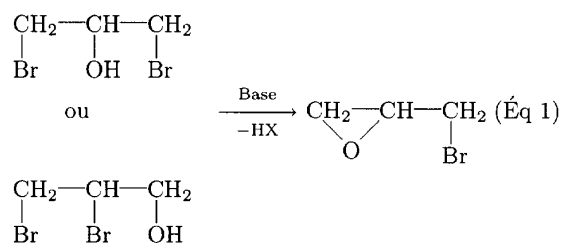
### Résultats et discussion

#### La réaction de cyclodéshydrobromation (époxydation)

##### • Le mécanisme réactionnel

La cyclodéshydrobromation des dibromopropanols de glycérol en milieu alcalin, illustrée par l'équation 1,

a fait l'objet de nombreux travaux dans le but de synthétiser l'épibromhydrine :



Les agents basiques les plus utilisés lors de cette réaction sont la soude, la potasse, la chaux, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde d'éthyl-triméthyl-ammonium, etc [5–9].

L'utilisation de ces agents conduit à la formation conjointe de l'épibromhydrine et d'un sel d'halogénure plus ou moins soluble dans le milieu et dont l'élimination ultérieure pose des problèmes.

Pour remédier à ce problème, on a déjà présenté une nouvelle voie [3, 10], jamais encore utilisée, pour

\* Correspondance et tirés à part

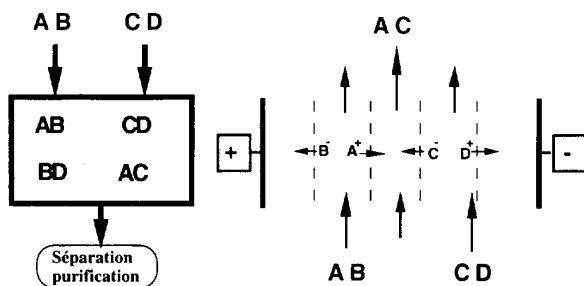


Fig 1. Schéma d'un réacteur classique, à gauche, et d'un réacteur électromembranaire, à droite, pour la synthèse du produit AC à partir des réactifs AB et CD.

réaliser la cyclodéshydrohalogénéation des halohydrines en milieu alcoolique, basée sur l'utilisation de deux réacteurs électromembranaires originaux, l'un faisant appel à l'injection ionique associée à l'électrodiarèse, l'autre basé sur l'injection ionique.

Ces réacteurs électromembranaires présentent l'avantage de ne plus créer de rejets salins ou de produits secondaires, d'une part, et de permettre la récupération d'1 équiv d'acide bromhydrique, d'autre part. Toutefois, les taux de transformation en épibromohydrine n'ont pas dépassé 75 % par suite du passage des réactifs et des produits au travers des membranes, dans les compartiments adjacents au compartiment réactionnel.

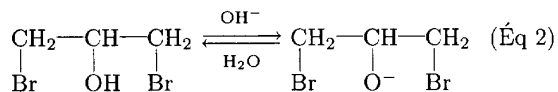
Pour pallier ce problème, une étude des caractéristiques de plusieurs membranes échangeuses d'anions en milieu alcoolique était alors nécessaire.

La mesure des caractéristiques, telles que le coefficient de performance, le coefficient de diffusion, le taux de gonflement ou de contraction, et la résistance surfacique, ont permis de choisir les membranes échangeuses d'anions les plus appropriées pour la cyclodéshydrobromation [11, 12].

#### • La cinétique formelle de la cyclodéshydrobromation

La formation d'un époxyde par cyclodéshydrohalogénéation du dibromopropanol résulte de l'existence de deux réactions successives [13-15] :

- une étape lente (équ 2) où se produit l'attaque de l'ion hydroxyle sur la fonction alcool de l'halohydrine pour former l'ion alcoolate :



- une étape rapide (équ 3) de substitution nucléophile intramoléculaire ( $\text{S}_\text{N}_\text{i}$ ) :



En désignant par  $k'_1$  et  $k_2$ , les constantes de vitesse de ces deux réactions élémentaires, la vitesse  $r_1$  de la formation de l'ion alcoolate s'écrit :

$$r_1 = k'_1 \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{dibromopropanol}] \quad (\text{Éq 4})$$

Cette réaction d'ordre 2 se ramène à une réaction du 1<sup>er</sup> ordre si la concentration en ions hydroxyles demeure constante. Dans les réacteurs électromembranaires, tels que celui proposé par la suite (fig 2), elle est maintenue constante par injection permanente d'ions hydroxyles. Après une période initiale, dont la durée est fonction des conditions opératoires, cette concentration constante est égale à la quantité d'ions injectés dans le volume réactionnel, divisée par le flux volumique associé de solution au travers des membranes le délimitant [16].

$$[\text{OH}^-] = \frac{J_g \cdot S \cdot t}{J_{gv} \cdot S \cdot t} = \frac{J_g}{J_{gv}} \quad (\text{Éq 5})$$

où

$J_g$  est le flux des ions hydroxyles injectés,  
 $J_{gv}$  le flux volumique au travers des membranes,  
 $S$  la surface de transfert,  
 $t$  le temps.

Le flux des ions hydroxyles injectés au travers de la membrane est fonction de la densité  $j$  du courant électrique :

$$J_g = \frac{j}{z \cdot F} \quad (\text{Éq 6})$$

avec  $F$ , constante de Faraday (96 485 C·mol<sup>-1</sup>) et  $z$ , valeur absolue du nombre de charge de l'ion hydroxyle ( $z = 1$ ).

La densité de courant dépend de la différence de potentiel  $\Delta U_{\text{empilement}}$  effectivement appliquée à l'empilement :

$$j = \frac{\Delta U_{\text{empilement}}}{S \cdot R_{\text{empilement}}} \quad (\text{Éq 7})$$

où  $R_{\text{empilement}}$  est la résistance électrique de l'empilement.

Si  $\Delta U$  désigne la différence de potentiel appliquée aux bornes de l'appareil et  $\Delta U^*$  le terme correctif dû aux diverses forces contre-électromotrices, alors :

$$\Delta U_{\text{empilement}} = \Delta U - \Delta U^* \quad (\text{Éq 8})$$

et la combinaison des équations 6-8 donne l'expression du flux ionique suivante :

$$J_g = \frac{\Delta U - \Delta U^*}{S \cdot z \cdot F \cdot R_{\text{empilement}}} \quad (\text{Éq 9})$$

tandis que le flux volumique  $J_{gv}$  est constant, puisque, pour les faibles densités de courant, il ne dépend que de la différence de concentration [17] :

$$J_{gv} = \text{cte} \quad (\text{Éq 10})$$

La vitesse  $r_1$  prend donc la forme :

$$r_1 = k'_1 \cdot \frac{\Delta U - \Delta U^*}{z \cdot S \cdot F \cdot R_{\text{empilement}} \cdot J_{gv}} \cdot [\text{dibromopropanol}] \quad (\text{Éq 11})$$

ou encore :

$$r_1 = q \cdot (\Delta U - \Delta U^*) \cdot [\text{dibromopropanol}] \quad (\text{Éq 12})$$

$$r_1 = k_1 \cdot [\text{dibromopropanol}] \quad (\text{Éq 13})$$

où  $k_1$  est la constante apparente de vitesse telle que :

$$k_1 = q(\Delta U - \Delta U^*) \quad (\text{Éq 14})$$

En désignant respectivement par  $a$ ,  $b$ , et  $f$  les fractions de dibromopropanol, d'alcoolate et d'épibromhydrine par rapport au nombre initial  $n^\circ$  de moles de dibromopropanol :

$$a = \frac{n[\text{dibromopropanol}]}{n^\circ[\text{dibromopropanol}]} \quad (\text{Éq 15})$$

$$b = \frac{n[\text{alcoolate}]}{n^\circ[\text{dibromopropanol}]} \quad (\text{Éq 16})$$

$$f = \frac{n[\text{épibromhydrine}]}{n^\circ[\text{dibromopropanol}]} \quad (\text{Éq 17})$$

et en supposant l'absence d'alcoolate et d'épibromhydrine à l'instant initial, pour lequel  $t = 0$ , les valeurs de  $a$ ,  $b$ , et  $f$  sont données par les relations classiques suivantes [18] :

$$a = \exp(-k_1 \cdot t) \quad (\text{Éq 18})$$

$$b = \frac{k_1}{k_1 - k_2} [\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)] \quad (\text{Éq 19})$$

$$f = 1 + \frac{k_2 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - k_1 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)}{k_1 - k_2} \quad (\text{Éq 20})$$

En appelant  $\alpha$  la fraction de dibromopropanol convertie :

$$\alpha = 1 - a \quad (\text{Éq 21})$$

et  $s$  le rapport des constantes de vitesse :

$$s = \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{Éq 22})$$

les équations 19 et 20 peuvent s'écrire :

$$b = \frac{1}{1-s} [(1-\alpha)^s - (1-\alpha)] \quad (\text{Éq 23})$$

$$f = 1 + \frac{1}{1-s} [s(1-\alpha) - (1-\alpha)^s] \quad (\text{Éq 24})$$

Dès lors, à partir des résultats expérimentaux, pour chaque essai, la valeur de  $k_1$  peut être obtenue à partir de la teneur en dibromopropanol restant dosée dans le compartiment réactionnel grâce à l'équation 18.

Puis, la valeur de  $s$  est ajustée de telle façon que les valeurs de  $f$  calculées par l'équation 24 coïncident avec les valeurs tirées du dosage de la teneur en épibromhydrine dosée dans le compartiment réactionnel.

Ensuite, connaissant  $\alpha$  et  $s$ , il est possible de calculer la teneur relative en composé intermédiaire par l'équation 23. Enfin, l'équation 22 fournit la valeur de  $k_2$ , puisque  $k_1$  et  $s$  sont connus.

Les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  dépendent des conditions opératoires, pH, température, etc. Dans le cas présent, où il est fait usage du champ électrique comme force motrice de transfert, la constante de vitesse  $k_1$  est aussi fonction de la différence de potentiel appliquée à l'empilement (éq 14).

#### Le procédé électromembranaire

##### • Montage du réacteur électromembranaire

Le montage est le même que celui décrit dans un précédent article [3]. Comme le montre la figure 2, l'empilement électromembranaire servant de réacteur, 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, définissant une surface de transfert de  $42 \text{ cm}^2$ .

L'ensemble des cinq cadres séparateurs, des quatre membranes et des deux électrodes est placé entre deux flasques avant d'être installé entre les machoires d'une petite presse à vis. Le tout est ensuite soigneusement serré de façon à obtenir une étanchéité parfaite pour le réacteur.

Les quatre solutions, qui circulent grâce à la pompe péristaltique, sont prélevées et renvoyées dans quatre éprouvettes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_b$  et  $R_g$ , de  $250 \text{ cm}^3$ , où l'homogénéité des mélanges est assurée par des agitateurs magnétiques. La circulation se fait à co-courant afin d'égaliser la différence de pression de part et d'autre de la membrane tout au long du trajet, et donc, d'avoir une répartition homogène des flux dans les différents compartiments.

##### • Le fonctionnement du réacteur électromembranaire

Au début de chaque essai, les quatre éprouvettes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_b$  et  $R_g$  contiennent respectivement, en solution alcoolique,  $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  d'acide bromhydrique,  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  d'acide sulfurique,  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de dibromopropanol et  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de potasse.

Lorsqu'une différence de potentiel continue est appliquée entre les deux électrodes, la fraction d'eau contenue dans le méthanol qui est égale à 5 %, subit une réaction d'oxydation à l'anode produisant des ions  $\text{H}^+$  et une réaction de réduction à la cathode, ce qui fournit largement les ions  $\text{OH}^-$  indispensables pour la réaction d'époxydation (fig 2).

Avec ce montage, les ions  $\text{OH}^-$  provenant du compartiment ( $b_1$ ) traversent la membrane  $mea_2$  et réagissent avec le dibromopropanol dans le compartiment ( $g$ ) pour former l'épibromhydrine, tandis que dans le compartiment ( $b_2$ ), les ions  $\text{OH}^-$  libérés par la réduction de l'eau rencontrent les ions  $\text{K}^+$  provenant du compartiment ( $b_1$ ) qui ont franchi la membrane  $mec_2$ , ce qui permet de maintenir la teneur en  $\text{OH}^-$  constante dans le circuit  $R_b$ .

Les ions bromures  $\text{Br}^-$ , libérés par la réaction de cyclodéshydrobromation, migrent sous l'effet du champ électrique appliqué et traversent la membrane  $mea_1$ . Ils sont ensuite bloqués dans le compartiment ( $h_2$ ) par la membrane  $mec_1$  imperméable aux anions. Simul-

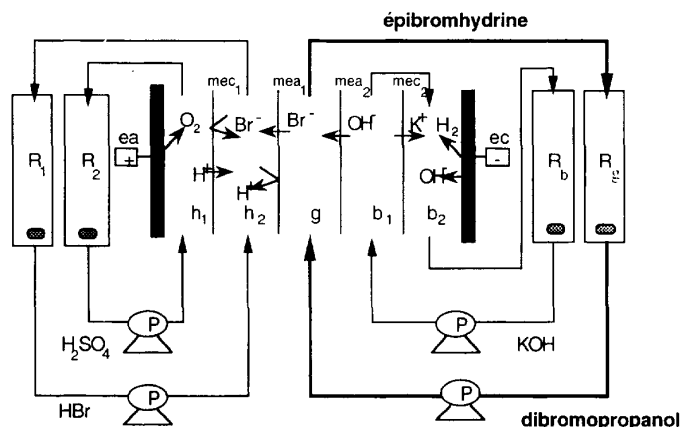


Figure 2. Schéma du montage électromembranaire.

tanément, les protons  $H^+$ , libérés par l'oxydation de l'eau dans le compartiment ( $h_1$ ), traversent la membrane  $mec_1$  et sont arrêtés par la membrane  $mea_1$  dans le compartiment ( $h_2$ ). La présence des ions  $Br^-$  et  $H^+$  dans le compartiment ( $h_2$ ), se traduit par la formation d'acide bromhydrique réutilisable.

Cependant, ce fonctionnement idéal est tempéré par le fait que les membranes  $mea$  et  $mec$  ne sont pas totalement imperméables aux ions qu'elles doivent arrêter (co-ions).

• *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 ( $h_2$ ) est déterminée par la méthode de précipitation de Volhard [19].

La présence éventuelle de potassium qui aurait pu diffuser a été systématiquement recherchée dans le compartiment réactionnel (g) par photométrie d'émission.

*Cyclodéshydrobromation des dibromopropanols dans le réacteur électromembranaire*

Les différents essais de cyclodéshydrobromation des dibromopropanols décrits ont été réalisés par injection ionique dans le réacteur électromembranaire, équipé de membranes échangeuses d'anions Ionics 103 QZL, et de membranes échangeuses de cations Rhône-Poulenc CRP, à température ambiante, sous pression

atmosphérique et avec du méthanol (5 % aqueux) comme solvant, dont les caractéristiques sont décrites par ailleurs [20].

• *Cyclodéshydrobromation du 1,3-dibromopropan-2-ol par injection ionique*

La cyclodéshydrobromation du 1,3-dibromopropan-2-ol a été effectuée dans le réacteur électromembranaire, avec différentes différences de potentiel appliquées entre les deux électrodes. Les résultats sont regroupés dans le tableau I où les taux de disparition du dibromopropanol et celui de formation de l'épibromhydrine sont exprimés en %molaire par rapport au nombre de moles initial du dibromopropanol.

On constate que le taux de formation de l'épibromhydrine augmente normalement avec l'accroissement de la différence de potentiel appliquée.

Pour des différences de potentiel de 80 ou 90 V, la cyclodéshydrobromation du 1,3-dibromopropan-2-ol est totale et le taux de formation de l'épibromhydrine est de l'ordre de 95 %.

Dans ces essais, dès que la quantité théorique d'électricité est atteinte, c'est-à-dire, à peu près 2 300 C, l'expérience est arrêtée : ceci explique les différences de durée des essais.

La rétention des produits organiques bromés, épibromhydrine et 1,3-dibromopropan-2-ol, est très bonne, puisque seulement 4 à 10 % de la matière initiale arrive à passer au travers la membrane  $mea_1$  vers le compartiment ( $h_2$ ). L'utilisation de membranes Ionics améliore notablement les taux de formation de l'épibromhydrine, surtout pour les fortes différences de potentiel.

Tableau I. Influence de la différence de potentiel sur la cyclodéshydrobromation du 1,3-dibromopropan-2-ol.

$\Delta U$ (V)	Temps (min)	Taux de formation de l'épibromhydrine (%)	Dibromopropanol restant (%)	Taux d'acide bromhydrique (%)	Densité de courant (mA·cm <sup>-2</sup> )	Rendement électrique (%)
30	480	58	33	47	1,25	66
50	480	69	22	68	1,71	79
70	480	82	8	82	2,43	73
80	310	96	0	82	3,50	88
90	330	94	0	—	3,38	80

**Tableau II.** Influence de la différence de potentiel appliquée sur la cyclodéshydrobromation du 2,3-dibromopropanol dans le réacteur électromembranaire.

$\Delta U$ (V)	Temps (min)	Taux de formation de l'épibromhydrine (%)	Taux d'acide bromhydrique (%)	Densité de courant (mA·cm <sup>-2</sup> )	Rendement électrique (%)
30	480	35	24	1,07	65
50	480	44	46	1,50	69
70	480	59	54	2,81	58
80	480	69	64	3,48	52

De plus, les rendements électriques, rapportés à l'épibromhydrine formée, s'échelonnent entre 66 et 88 %, ce qui signifie que la plus grande partie de l'électricité a effectivement servi pour la réaction de cyclodéshydrobromation.

À la fin de chaque essai, l'absence de potassium qui aurait pu diffuser dans le compartiment réactionnel (g), même à l'état de traces, a été confirmée par l'analyse spectrophotométrique.

• *Cyclodéshydrobromation du 2,3-dibromopropan-1-ol par injection ionique. Comparaisons*

À titre de comparaison, la cyclodéshydrobromation du 2,3-dibromopropan-1-ol a été réalisée dans le même réacteur électromembranaire, équipé des mêmes membranes échangeuses d'ions, et dans les mêmes conditions opératoires. Le tableau II rassemble l'ensemble de ces résultats.

Les taux de formation de l'épibromhydrine à partir du 2,3-dibromopropan-1-ol croissent bien avec l'augmentation de la différence de potentiel, comme dans le cas du 1,3-dibromopropan-2-ol.

La comparaison des tableaux I et II montre que, pour une même différence de potentiel, le 1,3-dibromopropan-2-ol conduit à des taux de formation d'épibromhydrine plus élevés que le 2,3-dibromopropan-1-ol.

Les rendements électriques en coulombs sont plus grands dans le cas de la cyclodéshydrobromation du 1,3-dibromopropan-2-ol que dans le cas du 2,3-dibromopropan-1-ol.

Dans les deux cas, lorsque la différence de potentiel augmente, le taux de formation d'ions bromures dosés dans le compartiment (h<sub>2</sub>) croît, ce qui corrobore l'augmentation du taux de formation de l'épibromhydrine dans le compartiment (g).

Toutefois, pour une même différence de potentiel, la quantité d'épibromhydrine formée est légèrement plus élevée que celle des ions bromures. Ceci est dû au passage d'une partie des ions bromures dans le compartiment anodique (h<sub>1</sub>), par franchissement de la membrane échangeuse de cations mec<sub>1</sub>.

À partir des résultats expérimentaux, en supposant que l'équation 18 s'applique, le tracé du logarithme du pourcentage de 1,3-dibromopropan-2-ol et du 2,3-dibromopropan-1-ol restant, en fonction du temps, permet de déterminer la constante de vitesse  $k_1$  pour chacun des essais.

Puis l'équation 14 donne la relation entre  $k_1$  et la différence de potentiel appliquée. Ainsi, pour les essais d'une durée de 480 min, les valeurs de  $q$ ,  $\Delta U^*$  et  $s$ ,

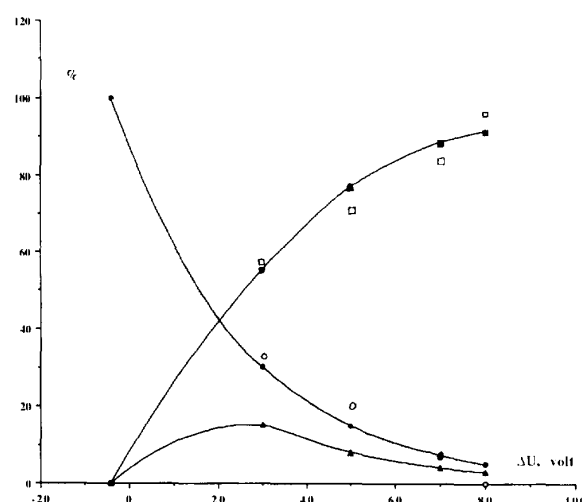
**Tableau III.** Valeurs de  $q$ ,  $\Delta U^*$  et  $s$  intervenant dans l'expression de  $k_1$ .

Dibromopropanol	$10^6 q$ (V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$\Delta U^*$ (V)	$s$ (sans dimension)
Isomère 1,3	1,225	-4,0	2,772
Isomère 2,3	0,777	2,5	2,290

permettant de calculer  $k_1$  et  $k_2$ , sont données dans le tableau III.

Les figures 3 et 4 montrent l'influence de la différence de potentiel sur les teneurs calculées (signes pleins) et expérimentales (signes creux) en dibromopropanol, en épibromhydrine et sur celle calculée en alcoolate, pour les deux isomères dibromopropanols et pour une même durée d'expérimentation.

À ce stade, il convient de noter que ce réacteur électromembranaire, parce qu'il évite le mélange du produit désiré, l'épibromhydrine, avec le co-produit, et puisqu'il opère à la température ambiante, élimine les possibilités de réactions secondaires ou parallèles. Il permet donc de modéliser la réaction d'époxydation en n'utilisant que des relations cinétiques simples, et



**Fig 3.** Variation des teneurs calculées et mesurées en épibromhydrine et en 1,3-dibromopropan-2-ol, et calculée en alcoolate en fonction de la différence de potentiel appliquée pendant 480 min. ○ Dib; □ Epi; ● 100.a; ▲ 100.b; ■ 100.f.

**Tableau IV.** Influence de la différence de potentiel sur la cyclodéshydrobromation du mélange de dibromopropanols dans le réacteur électromembranaire.

$\Delta U$ (V)	Temps (min)	Taux de formation de l'épibromhydrine (%)	Dibromopropanol restant (%)	Taux d'acide bromhydrique (%)	Densité de courant (mA·cm <sup>-2</sup> )	Rendement électrique (%)
30	480	51	43	43	1,09	78
40	480	66	24	55	1,43	77
50	480	75	15	68	1,64	83
70	480	80	7	75	3,00	70
80	370	92	0	82	3,33	77

il fournit le moyen de calculer la teneur du composé intermédiaire.

D'après les figures 3 et 4, on constate que les valeurs théoriques correspondent bien aux valeurs mesurées. Donc le modèle cinétique développé pour la cyclodéshydrobromation est bien vérifié pour les deux isomère dibromopropanols.

Dans les deux cas, la teneur en épibromhydrine croît bien avec l'augmentation de la différence de potentiel appliquée. Toutefois, pour une même différence de potentiel, la quantité d'épibromhydrine obtenue lors de la cyclodéshydrobromation du 1,3-dibromopropan-2-ol est plus élevée que celle obtenue lors de la cyclodéshydrobromation du 2,3-dibromopropan-1-ol.

En ce qui concerne le dibromopropanol lui-même, la constante de vitesse de disparition du 1,3-dibromopropan-2-ol est presque deux fois plus élevée que celle du 2,3-dibromopropan-1-ol (tableau III). De même, la constante d'apparition de l'épibromhydrine est plus grande pour le 1,3-dibromopropan-2-ol que pour le 2,3-dibromopropan-1-ol.

À partir de ces valeurs, l'équation 23 permet de connaître la teneur en alcoolate, le composé intermédiaire.

Les figures 3 et 4 montrent que ce composé intermédiaire se forme bien, et que sa teneur maximale,

au bout de 480 min, est de 15 % à 30 V pour le 1,3-dibromopropan-2-ol, et de 23 % à 30 V pour le 2,3-dibromopropan-1-ol.

• *Cyclodéshydrobromation du dibromopropanol brut par injection ionique*

■ *Influence de la différence de potentiel appliquée*

Afin de compléter cette étude, la cyclodéshydrobromation a été réalisée avec une solution composée d'un mélange d'isomères du dibromopropanol, avec un rapport isomère 1,3/isomère 2,3 de 90:10, composition qui correspond à celle des dibromhydrines synthétisées par voie lipochimique à partir du glycérol [6].

En conservant les mêmes conditions opératoires que pour les essais précédemment décrits, on a suivi l'évolution de la réaction en fonction de la différence de potentiel appliquée. Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau IV.

En appliquant l'équation 18 comme précédemment, le tracé du logarithme du pourcentage de dibromopropanol brut restant en fonction du temps permet de déterminer la constante de vitesse  $k_1$  pour chacun des essais.

Puis, l'équation 14 donne la relation entre  $k_1$  et la différence de potentiel appliquée. Ainsi, pour les essais d'une durée de 480 min,  $k_1$  étant exprimé en s<sup>-1</sup>, et  $\Delta U$  en V, on a :

$$k_1 = 1,2187 \cdot 10^{-6} (\Delta U - 3,62) \quad (\text{Éq 25})$$

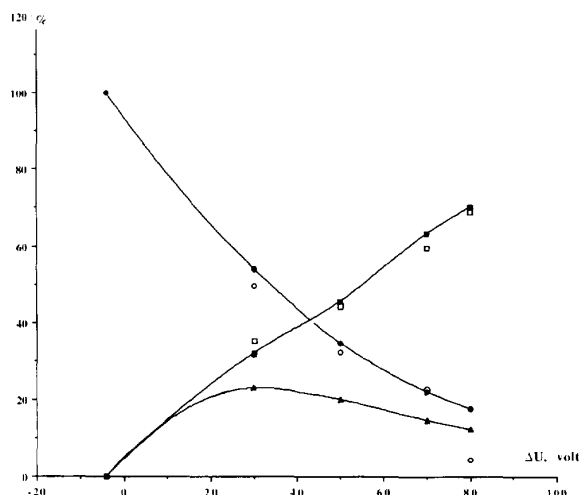
Ensuite, le coefficient  $s$  est ajusté de telle façon à minimiser l'ensemble des écarts entre les valeurs calculées pour  $f$  et les valeurs mesurées correspondantes pour la teneur en épibromhydrine, soit :

$$s = 2,8293 \quad (\text{Éq 26})$$

À partir de ces valeurs, l'équation 23 permet de connaître la teneur en composé intermédiaire, l'alcoolate.

La figure 5 regroupe l'ensemble de ces résultats : teneur en dibromopropanol, en épibromhydrine et en alcoolate, en fonction de la différence de potentiel appliquée.

La teneur en épibromhydrine formée croît bien avec l'augmentation de la différence de potentiel appliquée, comme dans le cas des isomères 1,3 ou 2,3 (fig 3 et 4). Les valeurs théoriques coïncident bien avec les valeurs expérimentales et pour une différence de potentiel de 80 V, la teneur en épibromhydrine est maximale.



**Fig 4.** Variation des teneurs calculées et mesurées en épibromhydrine et en 2,3-dibromopropan-1-ol, et calculée en alcoolate en fonction de la différence de potentiel appliquée pendant 480 min. ○ Dib; □ Epi; ● 100.a; ▲ 100.b; ■ 100.f.

**Tableau V.** Cyclodéshydrobromation réalisée dans le réacteur électromembranaire pour une différence de potentiel de 50 V, pour différentes concentrations en potasse dans les compartiments ( $b_1$ ) et ( $b_2$ ).

Concentration en potasse ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Temps (min)	Taux de formation de l'épibromhydrine (%)	Dibromopropanol restant (%)	Rendement électrique (%)
10	480	75	15	83
20	180	91	5	84
50	105	98	0	97

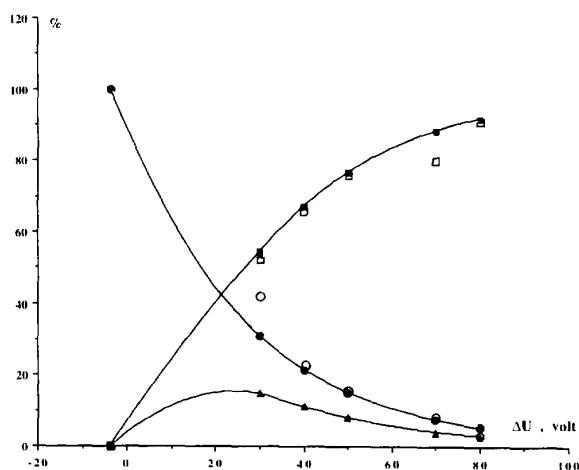
En ce qui concerne ce mélange de dibromopropanols, la constante de vitesse de disparition et celle de formation de l'épibromhydrine sont presque les mêmes que celles de l'isomère 1,3.

Quant au composé intermédiaire, l'alcoolate, la figure 5 montre que ce composé se forme bien, et que sa teneur maximale est de 15 % au bout de 480 min, pour une différence de potentiel de 30 V, comme pour les isomères 1,3 et 2,3.

Comme dans le cas des isomères 1,3 et 2,3, la teneur en ions bromures formés lors de la cyclodéshydrobromation du mélange des deux isomères dibromopropanol dans le compartiment ( $b_2$ ), augmente avec la différence de potentiel appliquée et atteint une valeur de 82 % à 80 V.

On note aussi que, pour une même différence de potentiel, la quantité d'ions bromures formés est supérieure à celle obtenue avec le réacteur électromembranaire contenant de la résine en milieu éthanolique [3]. Toutefois, le taux de formation de l'acide bromhydrique est légèrement plus faible que celui de formation de l'épibromhydrine.

Enfin, les rendements électriques rapportés à l'épibromhydrine formée s'échelonnent entre 70 et 83 %, ce qui signifie que la plus grande partie de l'électricité a effectivement servi pour la réaction de cyclodéshydrobromation.



**Fig 5.** Variation des teneurs calculées et mesurées en épibromhydrine et en dibromopropanol brut, et calculée en alcoolate en fonction de la différence de potentiel appliquée pendant 480 min. ○ Dib; □ Epi; ● 100.a; ▲ 100.b; ■ 100.f.

#### ■ Influence de la teneur en potasse dans les compartiments ( $b_1$ ) et ( $b_2$ )

Pour améliorer davantage la vitesse et le rendement de la cyclodéshydrobromation du dibromopropanol brut, en se basant sur l'équation 4, la teneur en hydroxyde de potassium de la solution qui circule dans les compartiments ( $b_1$ ) et ( $b_2$ ) a été augmentée, ce qui a permis d'accroître le nombre d'ions  $\text{OH}^-$  qui peuvent pénétrer dans le milieu réactionnel.

Comme le montre le tableau V, le taux de formation de l'épibromhydrine peut atteindre 98 % pour une concentration en potasse de  $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  au bout de 105 min à 50 V.

Durant tous les essais décrits précédemment, les membranes échangeuses d'anions ont très bien tenu, même à des concentrations en hydroxydes de potassium de  $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Elles ont été conservées pour toutes les expériences, seule a été changée, une seule fois, la membrane échangeuse de cations  $\text{mec}_2$ .

De plus, ces membranes échangeuses d'anions sont parfaitement imperméables aux cations  $\text{K}^+$ , puisqu'aucune trace de potassium qui aurait pu diffuser n'a été détectée dans le compartiment réactionnel (g).

#### Conclusion

La cyclodéshydrobromation des dibromopropanols peut être réalisée aisément avec un réacteur électromembranaire à injection ionique, à température ambiante et sous pression atmosphérique.

Par l'introduction sélective dans le milieu réactionnel des seuls ions hydroxydes sans leurs contre-ions, il est possible d'obtenir en fin d'époxydation un milieu organique non souillé par les sels de brome qui se forment lors de l'utilisation de bases alcalines. En plus, les ions bromures libérés lors de la cyclodéshydrobromation se trouvent dans un compartiment différent du compartiment réactionnel sous forme d'acide bromhydrique, réutilisable, avec des rendements qui peuvent atteindre 85 %.

Le choix d'une membrane échangeuse d'anions appropriée pour délimiter le compartiment réactionnel permet d'avoir des taux de formation de l'épibromhydrine de l'ordre de 95 % et des rendements électriques de l'ordre de 82 %, au bout de 8 h.

La teneur en hydroxyde de potassium qui circule dans les compartiments ( $b_1$ ) et ( $b_2$ ) a une grande influence sur le taux de formation de l'épibromhydrine. Plus cette teneur est élevée, plus le taux de formation de l'épibromhydrine est grand, et plus le temps de la réaction est court.

Le modèle cinétique développé pour la cyclo-déshydrobromation a été vérifié pour les deux isomères dibromopropanols, ainsi que pour le mélange brut. L'isomère 1,3-dibromopropan-2-ol est plus réactif que l'isomère 2,3-dibromopropan-1-ol.

Les résultats obtenus dans les meilleures conditions opératoires conduisent, en 90 min environ, à la transformation totale du dibromopropanol, avec un taux de formation de l'épibromhydrine de 98 % et un rendement électrique par rapport à l'épibromhydrine formée de 97 %.

De façon plus générale, ce réacteur électromembranaire peut être utilisé pour toutes les transformations chimiques où est mis en jeu un couple d'ions. Il suffit, selon la nature des besoins, de l'équiper avec les membranes les plus appropriée à la transformation désirée.

## Références

- 1 Barnier H, Maurel A, *Clefs (CEA)* (1994) 29, 14-25
- 2 Meindersma G, Kuczynski M, *J Memb Sci* (1996) 113, 285-292
- 3 Manaf A, Audinos R, *Bull Soc Chim Fr* (1995) 132, 1009-1014
- 4 Audinos R, *United Nations, ECE, Seminar on the Ecological Applications of Innovative Membrane Technology in the Chemical Industry*, Cetraro (Italy), mai 1-4, 1996
- 5 Clarke HT, Hartman WW, *Epichlorhydrins. Organic Synthesis*, J Wiley & Son, New York, 1951
- 6 Dargelos M, Borredon M, Gaset A, *Aust J Chim* (1992) 45, 1327-1330
- 7 Fauconnier A, Sanson J, *Bull Soc Chim* (1888) 50, 212-214
- 8 Braun G, *J Am Chem Soc* (1930) 52, 3167-3174
- 9 Brown D, *Brevet Fr 1 328 311*, 03.04.1963
- 10 Manaf A, Audinos R, *Ind J Chem* (1996) 3, 168-172
- 11 Manaf A, *Thèse de doctorat de l'INP*, Toulouse, 1995
- 12 Manaf A, Audinos R, *J Polym Eng* (à paraître)
- 13 McCabe CL, Warner JC, *J Am Chem Soc* (1948) 70, 4031-4034
- 14 Weissberger A, *Heterocyclic Compounds Three- and Four-membered Rings*, IJ Wiley & Son, New York, 1964
- 15 Frost AA, Pearson RG, *Kinetics and Mechanisms, A Study of Homogeneous Chemical Reactions*, 2nd ed, Wiley, New York, 1952
- 16 Audinos R, Nasr-Allah A, Alvarez JR, Andres JL, Alvarez R, *J Memb Sci* (1993) 76, 147-156
- 17 Audinos R, Paci S, Beringuier H, *J Chim Phys* (1990) 87, 127-174
- 18 Pannetier G, Souchay P, *Chimie générale, Cinétique chimique*, Masson, Paris, 1964
- 19 Charlot G, *Les méthodes de la chimie analytique*, Masson, Paris, 1966
- 20 Audinos R, Blanc N, *Catalogue membranes*, t 1, EDF DER DSE Les Renardières, Moret-sur-Loing, 1994