

## MECANISME D'EPOXYDATION DU PROPYLENE

M. J. DE PAUW, R. P. NOUWEN\* et S. KABAMBA

Laboratoire de Chimie Physique, Université Nationale du Zaïre, B.P. 132, Kinshasa XI, Zaïre

(Received in France 10 January 1975; Received in the UK for publication 23 December 1975)

**Abstract**—Two mechanisms are generally proposed for the formation of propylene oxide from propylene, direct oxidation and formation in an indirect manner via propional. However, both mechanisms occur simultaneously, and we have been able to deduce their relative importance.

### INTRODUCTION

Le mécanisme d'époxydation du propylène par l'oxygène moléculaire a fait l'objet d'un grand nombre d'articles. Certains de ces articles avancent la thèse d'une formation d'époxypropane par oxydation directe du propylène,<sup>1,2</sup> d'autres prévoient l'intermédiaire de l'aldéhyde.<sup>3,4</sup> Notre travail consistera à prouver que les deux mécanismes réactionnels sont simultanément opérants et il permettra d'estimer approximativement l'importance relative de chacun.

### RESULTATS

L'époxydation du propylène fait apparaître un grand nombre de produits. Peu d'entre eux cependant ont une influence sur la formation ou la destruction de l'époxypropane.<sup>5</sup> Le Tableau 1 reprend les quantités de ces produits en fonction de l'évolution de la réaction. Les acides sont considérés en bloc car le comportement de chacun vis-à-vis de l'époxypropane est qualitativement identique.<sup>6</sup> Les esters ont aussi été déterminés dans l'ensemble.

#### Conversion et $\Delta P_B$

Généralement, l'avancement de la réaction est exprimé en fonction de la conversion en propylène. Les produits formés dans la réaction sont exprimés en équivalents propylène. Ainsi trois moles de CO<sub>2</sub> correspondent à un équivalent propylène. La conversion est alors égale à cent fois la somme des équivalents, divisée par la quantité totale de propylène introduite. Nous avons calculé de cette manière la conversion pour différentes valeurs de  $\Delta P_B$ . Les résultats sont repris dans le Fig. 1. Bien que la précision sur chaque produit soit plus ou moins bonne, il n'en est pas de même pour leur somme.

Tableau 1. Les quantités en acétaldéhyde, époxypropane, acides et esters sont données en millimoles en fonction de  $\Delta P_B$

$\Delta P_B$ (kg/cm <sup>2</sup> )	Epoxyde (10 <sup>-1</sup> M)	Acetaldehyde (10 <sup>-3</sup> M)	(RCOOH) total (10 <sup>-3</sup> )M	Esters (total) (10 <sup>-3</sup> M)
0.5	0.11	0.80	0.98	0.25
1.0	0.42	1.31	2.17	0.50
1.5	0.85	1.49	3.81	0.85
2.0	1.21	1.68	5.50	1.20
3.0	2.98	1.81	8.92	1.95
4.0	5.60	1.75	12.17	2.68
5.0	7.62	1.80	14.30	3.48
6.0	9.14	1.90	16.00	4.15
7.0	10.15	1.85	16.85	4.85
8.0	10.75	1.90	17.70	5.60
9.0	11.30	1.98	18.45	6.48

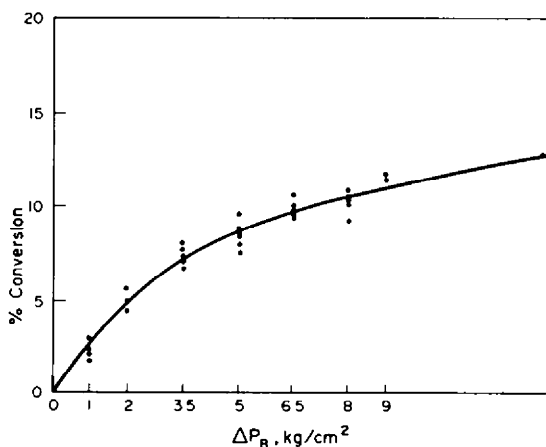


Fig. 1.

Il est alors préférable d'utiliser la grandeur expérimentale  $\Delta P_B$ , qui est connue avec grande précision, afin de comparer nos résultats. Cette grandeur qui n'a pas de signification cinétique est une indication sur l'avancement de la réaction.  $\Delta P_B$  est en outre une mesure de l'oxygène consommé. En effet, pratiquement toutes les réactions susceptibles de modifier la pression, se font avec intervention d'oxygène.

D'autre part, la contribution des produits formés à la pression totale reste petite. Donc, même si  $\Delta P_B$  ne permet pas de calculer exactement la quantité d'oxygène consommé, elle en donne une très bonne approximation.

#### Définition de la sélectivité

L'oxygène et le propylène sont consommés simultanément pendant la réaction. Il serait donc possible de définir une sélectivité soit par rapport à l'oxygène, soit par rapport au propylène. Cependant, comme on se limite à de faibles conversions de propylène, maximum 10%, il sera plus indiqué de définir la sélectivité par rapport à l'oxygène.

$\Delta P_B$  est une mesure de la quantité d'oxygène consommé. Elle est connue avec grande précision. Nous définirons donc la sélectivité de la manière suivante:

$$S = \frac{d[M]_A}{d(\Delta P_B)}$$

où  $M_A$  représente la quantité de produit A lorsqu'on arrête la réaction au  $\Delta P_B$  voulu. Elle représente la tangente pour chaque valeur de  $\Delta P_B$  à la courbe qui donne la quantité en produit en fonction de  $\Delta P_B$ .

### Signification de la sélectivité

Si à un moment donné de la réaction une quantité  $dn_i$  moles d'oxygène entre en réaction, il se forme  $dn_i$  moles de différents produits. Ces quantités  $dn_i$  sont dans le même rapport que la sélectivité des différents produits. La sélectivité mesure en quelque sorte la probabilité avec laquelle chacun des produits se forme à chaque moment de la réaction.

Connaître cette grandeur sera intéressant puisqu'elle donne des informations directes sur le schéma de la réaction.

Le système étudié est dégénéré par rapport au propylène et à l'oxygène, puisqu'on se limite à une conversion de propylène de maximum 10%. La probabilité de collision et de réaction entre ces deux composés reste donc constante durant toute la réaction.

Si les produits ainsi formés n'entrent pas à leur tour en réaction, leur sélectivité gardera une valeur constante. L'expérience montre que c'est bien le cas pour certains produits (Tableau 2). Les réactions qui se déroulent entre le propylène et l'oxygène uniquement, et les produits ainsi formés sont appelés "primaires". notre première conclusion sera que la sélectivité des réactions primaires reste constante durant toute la réaction.

Tableau 2.

$\Delta P_B$ (kg/cm <sup>2</sup> )	Acetone (10 <sup>-3</sup> M)	(S)	Alcool isopropylique (10 <sup>-3</sup> M)	(S)
1	0.13	0.13	0.11	0.11
2	0.25	0.12	0.21	0.11
3	0.38	0.13	0.33	0.12
4	0.51	0.13	0.45	0.12
5	0.63	0.13	0.55	0.10
6	0.75	0.12	0.67	0.12
7	0.88	0.13	0.78	0.11
8	1.00	0.12	0.88	0.10
9	1.12	0.13	1.00	0.12

Si le produit primaire intervient dans des réactions ultérieures appelées "secondaires", deux possibilités vont se présenter: la valeur de la sélectivité diminue s'il agit comme réactif, elle augmente s'il apparaît comme produit. Les deux possibilités peuvent se présenter en même temps comme ce sera le cas pour l'époxypropane et les acides.

Nous pourrions facilement estimer les sélectivités des réactions primaires. En effet, lorsque la réaction démarre, les réactions secondaires sont tout à fait inexistantes. La sélectivité à ce moment, c'est-à-dire lorsque  $\Delta P_B = 0$ , est une "sélectivité limite". Elle s'obtient en extrapolant les courbes de sélectivité vers  $\Delta P_B = 0$ .

Le fait que  $\Delta P_B$  n'est qu'approximativement une mesure de l'oxygène consommé implique que seules les variations importantes de la sélectivité peuvent être interprétées.

Dans la Fig. 2 nous portons la sélectivité en époxypropane, acétaldéhyde, acides et esters en fonction de  $\Delta P_B$ .

### MECANISME DE L'EPOXYDATION

#### Interpretation des sélectivités pour de faibles conversions

Deux mécanismes d'époxydation sont actuellement proposés:

(1) Le mécanisme de *Twigg et Mayo* qui peut être schématisé comme suit:

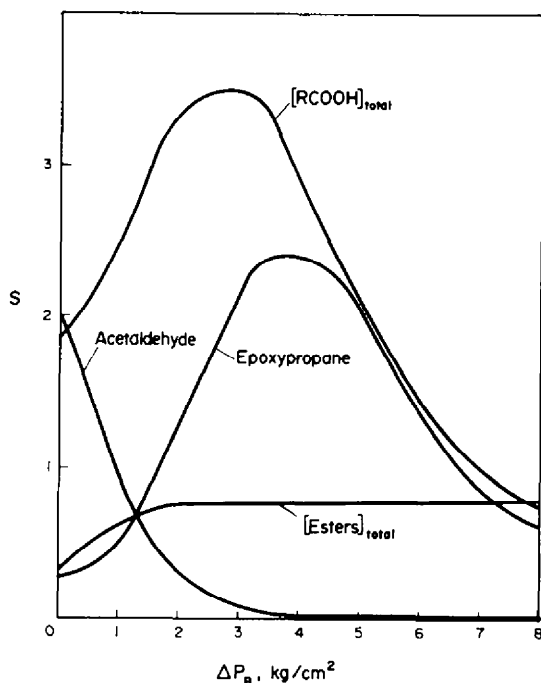
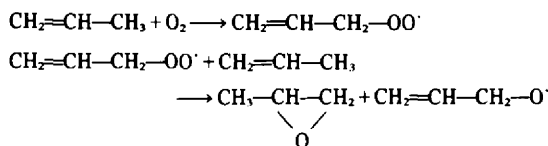
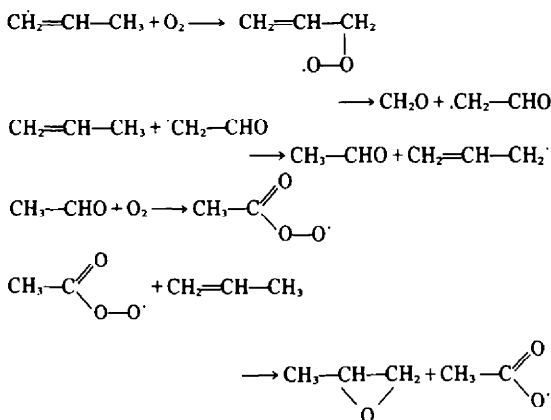


Fig. 2.



La formation d'époxypropane par cette voie est une réaction primaire avec pour conséquence que la sélectivité limite en époxypropane est différente de zéro. Notre expérience montre que c'est bien le cas. Ce fait implique que durant tout le processus de l'époxypropane est formé par cette réaction primaire avec une sélectivité constante qui s'identifie avec la valeur limite.

(2) Le mécanisme de *Blyumberg* qui peut être schématisé comme suit:



Selon ce mécanisme l'époxypropane est le produit d'une réaction secondaire à partir de l'acétaldéhyde. Pour cette réaction la sélectivité prendra à la limite la valeur zéro et ira en croissant proportionnellement à la quantité en aldéhyde. Expérimentalement nous observons une forte

variation de la sélectivité en époxypropane. Ceci constitue la preuve de l'intervention de ce second mécanisme réactionnel.

Notre seconde conclusion sera que l'époxypropane est en partie le produit d'une réaction directe, primaire, et en partie d'une réaction indirecte, secondaire.

L'importance relative des deux mécanismes peut être estimée de la manière suivante: étant donné que la sélectivité  $[d(\text{époxypropane})]/[d(\Delta P_B)]$  de la réaction primaire reste constante la quantité formée par cette voie à chaque moment de la réaction est donnée par la droite qui est la tangente à l'origine de la courbe décrivant la quantité totale en époxypropane en fonction de  $\Delta P_B$ . Nous avons illustré ceci dans le Fig. 3.

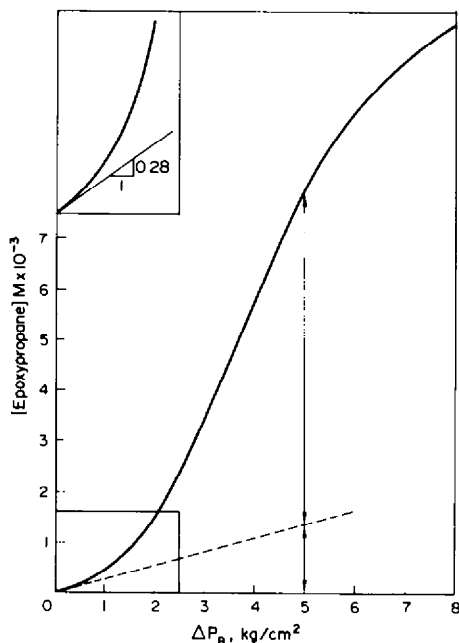
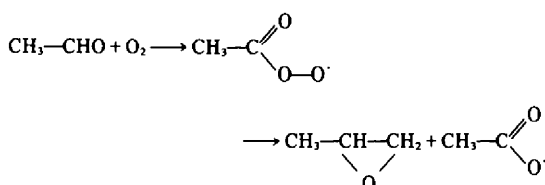


Fig. 3.

#### Evolution des sélectivités pour de plus grandes conversions

La sélectivité en aldéhyde décroît très rapidement jusqu'à une valeur constante approximativement nulle pour un  $\Delta P_B = 3$ . Les sélectivités en acides et en époxypropane sont intimement reliées l'une à l'autre: elles croissent ensemble jusqu'à une valeur correspondant à un  $\Delta P_B$  d'environ 3. A partir de ce moment elles décroissent très rapidement.

L'évolution des trois sélectivités appuie le modèle que Blyumberg avait avancé très hypothétiquement. Elles sont fortement reliées entre elles par la réaction de formation de l'époxypropane:



L'époxypropane et l'acide sont formés à partir de l'aldéhyde. La vitesse de formation de l'aldéhyde est

constante vu qu'il s'agit d'une réaction primaire. La vitesse de disparition de l'aldéhyde est une fonction de sa concentration. Au départ cette vitesse est nulle, puis elle croît jusqu'à ce que la vitesse de formation égale la vitesse de disparition. A ce moment la sélectivité en aldéhyde devient nulle et les sélectivités en époxypropane et acides devraient rester constantes.

En réalité, à partir de ce moment, elles commencent à décroître ensemble. Ceci prouve l'intervention d'une réaction secondaire qui consomme de l'époxypropane et des acides. La vitesse de cette réaction est liée à la concentration en ces deux composés et continue à augmenter.

Une étude récente effectuée dans notre laboratoire<sup>6</sup> montre qu'il ne s'agit pas d'une simple estérification mais que le processus est bien plus compliqué. L'évolution de la sélectivité en esters montre effectivement que cette disparition ne constitue pas une formation secondaire d'esters.

#### CONCLUSIONS

L'évolution de la sélectivité en fonction de  $\Delta P_B$  constitue une donnée intéressante pour l'étude du mécanisme de réactions complexes. Elle nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- (1) L'époxypropane est formé par des réactions primaires, mécanisme proposé par Twigg, et par des réactions secondaires, mécanisme proposé par Blyumberg.
- (2) L'importance de la quantité en époxypropane formé par voie primaire et secondaire dépend de  $\Delta P_B$ .
- (3) Les acides et l'époxypropane donnent lieu à une réaction secondaire qui n'est pas une simple estérification.
- (4) L'évolution des sélectivités constitue une preuve de la valeur du mécanisme proposé par Blyumberg.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### Appareillage et conditions expérimentales

Les réactifs utilisés ne nécessitent pas de purification supplémentaire. La réaction se déroule à 150°C dans un autoclave qui contient 25 cm<sup>3</sup> de benzène, 13 g de propylène et une quantité suffisante d'oxygène pour arriver à une pression partielle de 12 kg/cm<sup>2</sup>, ce qui porte la pression totale à 42 kg/cm<sup>2</sup>.

Il s'agit d'un réacteur métallique de 4 kg qui est thermostaté dans un bain d'huile. Afin d'éviter une augmentation de la température dans le réacteur, la réaction est exécutée très lentement, elle dure environ 30 min. En valeur absolue, la quantité de chaleur dégagée par unité de temps n'est pas suffisamment grande que pour mettre le système de thermostatisation en défaut.

La pression dans le réacteur est maintenue constante par addition d'oxygène à partir d'un petit réservoir sous haute pression. La diminution de la pression dans le petit réservoir est appelée  $\Delta P_B$ ; elle permet de suivre l'évolution de la réaction. La réaction est arrêtée en plongeant le réacteur dans de l'eau glacée et en le refroidissant ensuite à -20° dans un congélateur. Le dégazage se fait à cette température; l'oxygène, le gaz carbonique et une quantité de propylène s'échappent du réacteur. D'autres produits pourraient disparaître à cette étape de l'opération, mais des mesures chromatographiques ont vérifié qu'il ne s'agissait que de quantités négligeables. Le dégazage terminé, après introduction d'une référence interne, le chlorure d'allyle, deux microlitres sont utilisés pour l'analyse chromatographique; le chromatographe employé est un Varian en phase gazeuse à détection par ionisation de flamme. La température du four est programmée de façon multilinéaire entre 95° et 205°C.

L'oxydat est partagé en deux. On distille la première portion sous vide à 45°; on obtient ainsi le résidu constitué de ce qu'on appelle les "produits lourds". A part les acides, ils n'ont pas

d'influence sur l'époxypropane; ils ne seront donc pas traités ici. Sur la seconde portion on dose la quantité en acide par titrage potentiométrique.

*Méthode d'analyse*

*Dosage du gaz carbonique.* Lors du dégazage, le gaz carbonique est mis à barboter dans de l'eau de baryte et l'excès est titré par l'acide oxalique en présence de thymolphtaléine.

*Dosage des produits appelés "produits légers".* L'acétaldéhyde, le méthanol, le formiate de méthyle, l'époxypropane, l'acroléine, l'acétone, l'acétate de méthyle, l'alcool isopropylique et l'alcool allylique sont dosés par chromatographie.

**BIBLIOGRAPHIE**

- <sup>1</sup>F. R. Mayo, A. A. Miller et G. A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2497 (1958).
- <sup>2</sup>G. H. Twigg, *Chem. Eng. Sci., Spec. Suppl.* **3**, 5 (1954).
- <sup>3</sup>E. A. Blyumberg, M. G. Bulygin et N. M. Emmanuel', *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **166**, 353 (1966).
- <sup>4</sup>A. V. Bobolev, E. A. Blyumberg et N. M. Emmanuel', *Zhur. Fiz. Khim.* **44**, 1028 (1970).
- <sup>5</sup>S. M. Kabamba, *Mémoire de Licence, UNAZA, Campus de Kinshasa* (1973).
- <sup>6</sup>K. K. Tshiamala, *Mémoire de Licence, UNAZA, Campus de Kinshasa* (1973).