

Thèse ETH No 6525

PREPARATION DE BROMATE ET D'OXYDE DE PROPYLENE  
PAR ELECTROLYSE DE BROMURE  
DANS LA CELLULE "SWISS ROLL"

THESE

présentée à

L'ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE ZURICH

pour l'obtention du titre de  
Docteur ès sciences techniques

par

CETTOU PHILIPPE

ingénieur chimiste dipl. EPF

né le 16 juin 1950

originaire de Massongex, Valais

acceptée sur proposition du  
Professeur Dr Norbert Ibl, rapporteur  
Professeur Dr Eric Plattner, corapporteur

1979

## Résumé

La fabrication d'oxyde de propylène via la bromhydrine dans un processus électrochimique intégré utilisant la cellule "swiss roll" se déroule avec un rendement en courant et un besoin en énergie satisfaisants. Dans le but d'optimiser cette fabrication, une étude détaillée des réactions intermédiaires est effectuée. L'électrolyse du bromure en solution aqueuse diluée et la formation du bromate font l'objet d'une attention particulière. De cette étude résulte la proposition d'un procédé utilisant deux phases liquides, qui est comparé aux autres procédés électrochimiques existants ou à l'étude.

Après un aperçu général de l'utilisation et des méthodes de fabrication de l'oxyde de propylène, le travail traite du choix du procédé en tenant compte des indications de la littérature et des propriétés particulières de la cellule "swiss roll". Un potentiel de dégagement plus faible et une plus grande réactivité des produits d'électrolyse font préférer la voie du brome à celle du chlore. L'anode est une feuille de titane recouverte d'oxyde de ruthénium (DSA).

La voie étudiée se compose de plusieurs réactions consécutives. Dans une première approche globale, on tente d'optimiser la production d'oxyde de propylène en variant des grandeurs telles que  $I$ , pH,  $[Br^-]$ ,  $I$ , débits d'électrolyte et d'introduction du propylène. L'oxyde de propylène s'accumule dans l'électrolyte aqueux circulant dans une boucle fermée; l'augmentation de sa concentration est suivie par chromatographie en phase gazeuse. Cette première approche met en évidence l'importance du pH et de  $[Br^-]$  sur les deux réactions parasites principales : le dégagement d'oxygène et la formation de dibromopropane.

La recherche des facteurs limitants du processus s'effectue par une étude détaillée de chaque réaction. L'électrolyse de solutions aqueuses diluées de bromure est comparée à celle de chlorure. On trouve que la formation chimique du bromate est plus rapide que celle du chlorate et que la formation anodique du bromate se produit aussi avec dégagement simultané d'oxygène.

La production de bromate est optimisée par l'application d'un modèle mathématique faisant intervenir la cinétique de la formation chimique du bromate et un coefficient expérimental de transfert du brome actif vers l'anode. Un électrolyte support adéquat est recherché par voltammétrie. Les pertes cathodiques sont minimisées par l'emploi d'un diaphragme physico-chimique.

La mesure de la vitesse de l'addition du brome actif au propylène nécessite l'application d'une méthode chronocoulométrique à double saut de potentiel, pour le développement de laquelle un effort particulier est consenti. Grâce aux résultats obtenus, un modèle tenant compte des deux réactions parasites donne le rendement en courant en fonction du pH, de  $[Br^-]$  et des constantes de vitesse des réactions d'addition du brome actif au propylène. La production parasite de dibromopropane ne peut pas être complètement annulée en n'agissant que sur pH et  $[Br^-]$ .

La vitesse de saponification de la bromhydrine en oxyde de propylène est mesurée. On constate qu'il existe une valeur du pH qui d'une part permet une vitesse de saponification suffisamment élevée et d'autre part favorise l'électrolyse du brome. Ceci est un avantage important de cette voie que ne possède pas celle de la chlorhydrine.

Deux facteurs limitants apparaissent encore : la vitesse de solubilisation du propylène dans la solution aqueuse et la concentration maximale d'oxyde de propylène tolérée dans cette solution. En utilisant une émulsion entre cet électrolyte aqueux et un composé organique (par exemple l'acétate d'amyle), on peut d'une part augmenter la vitesse de solubilisation et d'autre part extraire en continu l'oxyde de propylène formé.

De ces considérations résulte un procédé qui soutient fort bien la comparaison avec ceux récemment développés et utilisant aussi la génération électrochimique de l'agent oxydant. De l'évolution future du prix des anodes vont dépendre en fait les chances de succès de cette voie.

## Abstract

The electrochemical synthesis of propylene oxide with a "swiss roll" electrolysis cell has been shown to give satisfactory material and energy yields. In order to optimise the process a detailed study of the intermediate reactions was carried out. The electrolysis of dilute bromide solutions was given particular attention. A two-phase system was thereby proposed and the resulting process compared with those of other authors.

Following a general review of the uses of propylene oxide and the production methods, the choice of a suitable electrochemical route on the basis of the existing studies and moreover the particular advantages of the "swiss roll" cell are discussed. Thermodynamic and kinetic considerations led to the choice of the bromide rather than the chloride system.

The chosen route consists of several consecutive reactions. In a global treatment of the system only the input and output parameters eg I, pH,  $[\text{Br}^-]$ , I and feed rates were considered. The accumulation of propylene oxide in the electrolyte circulating in the closed loop was followed by gas phase chromatography. The studies indicated the important role of pH and  $[\text{Br}^-]$  in influencing the two main loss reactions : oxygen and dibromopropane formation.

A detailed study of the individual reaction steps enables the limiting factors of the system to be found. The electrolysis of dilute aqueous bromide and chloride solutions was compared. The chemical formation of the bromate was more rapid than that of the chlorate. The anodic generation of bromate is also accompanied by oxygen evolution.

Bromate production was optimised by application of a mathematical model in which the chemical kinetics and the experimentally determined active bromine flux to the anode were considered. A suitable supporting electrolyte was selected from cyclic voltammetry results. The cathodic losses were minimised through the use of a physico-chemical diaphragm.

Double potential step chronocoulometry allowed the fast reaction rates between propylene and active bromine to be measured. From these results a model considering the loss reactions gave the current efficiency as a function of pH,  $[\text{Br}^-]$  and the rate constants for the reactions between active bromine and propylene. It was not possible to eliminate the side production of dibromopropane by suitable choice of pH and  $[\text{Br}^-]$ .

The saponification rate of propylene bromohydrin has been measured. In contrast to chloride, the bromide system gave a pH range which allows the rapid saponification of the propylene bromohydrin and at the same time provides good conditions for the bromide electrolysis.

Two disadvantages of the system are the limited solubility of propylene in aqueous solution and the maximum tolerable propylene oxide concentration because of further oxidation. The use of an emulsion (eg water/amylacetate) solvent is proposed as a means of overcoming these limitations.

On the basis of these studies a process has been formulated, which is at least competitive with other published electrochemical routes. The chances of success will be determined mainly by the cost of the anodes used.