

CHROM. 7703

## OXYDATION CATALYTIQUE DU BUTANE

### IDENTIFICATION ET DOSAGE DES PRODUITS FORMÉS PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

C. LAGUERIE et M. AUBRY

*Institut du Génie Chimique I.N.P.T., Laboratoire Associé C.N.R.S., 192 Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 5 mai 1974; manuscrit modifié reçu le 3 juillet 1974)

#### SUMMARY

*Catalytic oxidation of butane. Gas chromatographic separation and analysis of the reaction products*

This work concerns the development of a chromatographic process for the separation and analysis of the reaction products formed during the catalytic oxidation of commercial butane on fixed and fluidized beds.

#### INTRODUCTION

Actuellement, l'anhydride maléïque provient pour la plus grande partie de l'oxydation catalytique du benzène. Or, le prix de cette matière première ayant considérablement augmenté, il est raisonnable d'envisager la reconversion des procédés à partir des coupes en  $C_4$ . C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier l'oxydation du butane commercial par l'oxygène de l'air sur un catalyseur du type  $V_2O_5-P_2O_5$  fluidisé<sup>1-4</sup>.

Le butane commercial est essentiellement un mélange de butane normal (55-65%), d'isobutane (30-40%) et de propane (5-15%). Ces trois corps sont susceptibles de s'oxyder tant en phase gazeuse (en l'absence de catalyseur) que sur le catalyseur en donnant un nombre élevé de produits. On conçoit alors que les problèmes d'identification et d'analyse des produits soient très délicats.

#### TRAVAUX ANTÉRIEURS

À partir de brevets ou de publications traitant de l'oxydation catalytique des butanes ou des butènes<sup>5-13</sup>, nous avons pu établir un classement des produits susceptibles de se former en fonction du nombre d'atomes de carbone de leurs molécules (Tableau I). Signalons d'ailleurs que les divers auteurs n'ont pas tous identifié les mêmes produits. Outre ces produits oxygénés, il convient d'ajouter les produits

TABLEAU I  
PRODUITS OXYGÉNÉS IDENTIFIÉS<sup>5-13</sup>

| Classe                              | Composés  |
|-------------------------------------|---|
| Produits oxygénés en C <sub>4</sub> | Anhydride maléique, acide crotonique, crotonaldéhyde, butanedione, furanne, isobutyraldéhyde, méthylacroléine, méthyléthylcétone, méthylvinylcétone |
| Produits oxygénés en C <sub>3</sub> | Acroléine, acétone, propionaldéhyde   |
| Produits oxygénés en C <sub>2</sub> | Acétaldéhyde, acide acétique  |
| Produits oxygénés en C <sub>1</sub> | Formaldéhyde, acide formique, oxydes de carbone   |

oléfiniques (butadiène, butènes, propylène, éthylène) obtenus par suite d'une deshydrogénation du butane.

Les procédés de dosage suivant les techniques purement chimiques<sup>8</sup> sont maintenant abandonnés et remplacés par la chromatographie en phase gazeuse. Toutefois, l'anhydride maléique est analysé le plus souvent par gravimétrie après précipitation sous forme de maléate de baryum<sup>9-12</sup>. L'azote, l'oxygène, le monoxyde de carbone et éventuellement le méthane sont séparés sur des tamis moléculaires<sup>10,14,15</sup>. La séparation des produits oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones) s'effectue sur Carbowax<sup>10,15-17</sup> ou sur Porapak<sup>17</sup>. De même, les Porapaks permettent de doser les hydrocarbures, le dioxyde de carbone et les acides<sup>18</sup>. Cependant un grand nombre d'autres phases peut convenir pour séparer au moins partiellement toutes ces substances<sup>10,14,15,17-21</sup>. Il nous faut cependant noter, qu'à notre connaissance, seuls Trachmann et Zucker<sup>20</sup> ont analysé l'anhydride maléique par chromatographie.

#### MISE AU POINT DU PROCESSUS ANALYTIQUE

##### *Identification des produits*

Nous avons effectué quelques expériences préliminaires destinées à mettre en évidence les produits de la réaction<sup>1</sup>. Nous avons réalisé la séparation de ces produits à l'aide d'un chromatographe Intersmat Gas Chromatography, Modèle IGC 15, équipé d'un catharomètre, d'un enregistreur Sefram Servotrace 1024 et d'un integrateur mécanique LTT 1021. La colonne de 1.2 m de longueur et 6.35 mm de diamètre a été remplie de Porapak Q. Le gaz porteur est l'hydrogène et son débit 40 cm<sup>3</sup>/min. Les analyses ont été répétées à différentes températures comprises entre 50° et 180°. La température du catharomètre était 170°. À partir des résultats de la littérature<sup>7-13</sup> nous avons injecté des produits purs et vérifié la concordance des temps de rétention de ces produits et des produits de la réaction pour les mêmes températures de colonne. C'est ainsi que nous avons relevé à la sortie du réacteur, outre l'eau et les substances qui n'ont pas réagi, les produits suivants.

en C<sub>4</sub>: l'anhydride maléique, le crotonaldéhyde, la butanedione, la méthyléthylcétone, la méthylvinylcétone, les butènes, le butadiène;

en C<sub>3</sub>: de l'acétone, l'acroléine, le propionaldéhyde, et une petite fraction de propylène;

en C<sub>2</sub>: l'acétaldéhyde, l'acide acétique et peu d'éthylène;

en C<sub>1</sub>: le formaldéhyde et le dioxyde de carbone.

### *Choix des phases*

Les analyses qualitatives destinées à l'identification des produits nous ont permis de constater que le Porapak Q constituait une phase très convenable pour la séparation de l'ensemble des substances. Enfin nous avons décidé de séparer l'azote, l'oxygène et le monoxyde de carbone sur tamis moléculaire 5A.

### *Hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT)*

Nous avons déterminé les HEPT par rapport au butane, au propane, à l'eau, à l'acétaldéhyde et à l'acétone pour la colonne de Porapak précédemment utilisée, à la température de 165°, et pour différentes valeurs du débit d'hydrogène. Pour chacune des substances, la HEPT est minimale pour des débits d'hydrogène compris entre 35 cm<sup>3</sup>/min et 40 cm<sup>3</sup>/min. C'est ce dernier débit que nous avons retenu pour effectuer nos analyses par la suite.

Nous avons également déterminé l'influence de la température sur la HEPT pour le débit de porteur 40 cm<sup>3</sup>/min. La HEPT reste assez faible lorsque la température varie entre 60° et 190°. C'est ce domaine de température qui a été adopté pour effectuer nos analyses.

### *Variation des temps de rétention avec la température*

Nous avons étudié les variations des temps de rétention de la plupart des substances en fonction de la température avec la même colonne. Les composés oxygénés à trois atomes de carbone sont difficilement séparés. Cependant, comme leurs masses molaires sont voisines et leurs coefficients de réponses du même ordre (*Étalonnage quantitatif*) nous les regrouperons par la suite sous la rubrique "produits oxygénés en C<sub>3</sub>". Enfin, pour améliorer la séparation eau-propane nous avons décidé d'employer une colonne de 1.5 m.

### *Montage de l'appareil*

L'utilisation de la programmation de température s'étant révélée délicate à cause d'une dérive importante de la ligne de base, nous avons décidé d'effectuer le dosage des différents produits à l'aide de trois colonnes.

(1) L'oxygène, l'azote et le monoxyde de carbone sont détectés séparément avec une première colonne d'acier inoxydable (2 m × 6.35 mm O.D.) garnie de tamis moléculaires et chauffée à 80°;

(2) L'air, le dioxyde de carbone, l'eau, le propane, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'isobutane et le butane normal sont mis en évidence avec une deuxième colonne d'acier inoxydable (1.5 m × 6.35 mm O.D.) garnie de Porapak Q et chauffée à 80°; à l'aide de cette même colonne chauffée à 150° nous détectons en plus l'acétone, l'acroléine, le propionaldéhyde, l'acide acétique, la méthyléthylcétone, la méthylvinylcétone, le crotonaldéhyde et la butanedione;

(3) L'anhydride maléique est repéré à l'aide d'une troisième colonne d'acier inoxydable (1 m × 3.18 m O.D.) garnie de Porapak Q, chauffée à 150°.

Une vanne d'injection (1) (Fig. 1) permet d'obtenir des volumes identiques pour les échantillons, volume correspondant à celui de la boucle. Une autre vanne d'injection (2) permet, soit une analyse sur l'une des colonnes de Porapak Q pendant que la colonne de tamis moléculaire est purgée à contre courant ("back flush"), soit l'analyse sur la colonne de tamis moléculaire. L'échantillon traverse alors une première

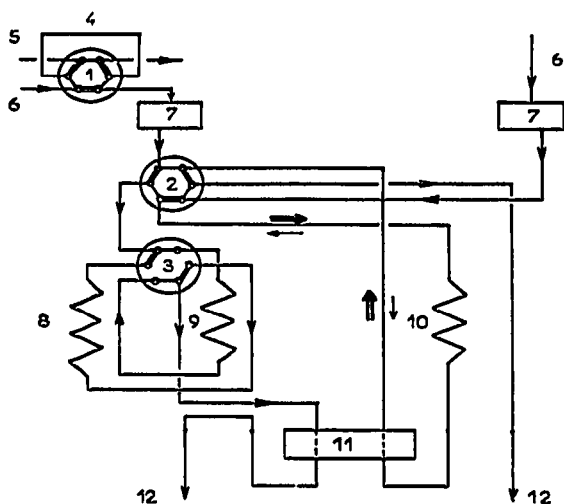


Fig. 1. Schéma de montage. →, Sens de parcours du courant gazeux; —, position 1; =, position 2. 1 et 2 = Vannes d'introduction; 3 = vanne de commutation; 4 = boucle de prélèvement; 5 = entrée de l'échantillon; 6 = entrée hydrogène; 7 = injecteur; 8 = colonne de Porapak Q (1.5 m × 6.35 mm O.D.); 9 = colonne de Porapak Q (1 m × 3.18 mm O.D.); 10 = colonne de tamis moléculaire 5A (2 m × 6.35 mm O.D.); 11 = catharomètre; 12 = sortie des gaz.

fois la cellule 2 du détecteur sans être passé sur une colonne, puis successivement la colonne de tamis moléculaire et l'une des colonnes de Porapak avant de passer sur la cellule 1 du détecteur. Ce système permet l'utilisation de la même cellule de détection pour toutes les analyses et le nettoyage de la colonne de tamis moléculaire pendant les analyses sur Porapak. Le choix entre l'une ou l'autre des colonnes de Porapak se fait grâce à une vanne de commutation (3).

Notons que nous ne nous sommes pas attachés à séparer les hydrocarbures éthyléniques de leurs homologues saturés.

### Étalonnage quantitatif

Le système de détection choisi (catharomètre) nécessite un étalonnage quantitatif. Nous avons choisi de réaliser l'étalonnage absolu d'un corps peu volatil et de masse molaire élevée pour diminuer les causes d'erreurs. Nous avons retenu l'anhydride acétique et nous avons déterminé la surface des pics en fonction de la masse injectée de cette substance. Puis, à partir de mélanges binaires d'anhydride acétique et d'acétone soigneusement préparés, nous avons réalisé l'étalonnage pour l'acétone. Enfin, en préparant des mélanges binaires ou ternaires avec l'acétone ou l'eau de chacun des produits, nous avons pu établir les étalonnages pour toutes les substances liquides à température ordinaire.

De la même façon, nous avons utilisé un étalonnage absolu pour l'air en introduisant dans la colonne des volumes connus de cette substance. Puis nous avons préparé des mélanges d'air et de dioxyde de carbone, d'air et de propane, d'air et de butane dont les compositions ont été mesurées à l'aide d'une balance à densité gazeuse, et nous avons ainsi réalisé l'étalonnage pour tous les produits gazeux à température ambiante.

Pour l'ensemble d'une analyse, nous avons estimé l'erreur moyenne à 6%.

## EXEMPLE D'APPLICATION

À titre d'exemple, nous donnons l'exploitation de l'analyse des effluents sortant du réacteur (Tableaux II-V), pour les conditions suivantes<sup>1-4</sup>: température de la réaction 415°; rapport de la masse de "butane" à celle d'air à l'entrée du réacteur: 4.8 %; vitesse du gaz: 9.10 cm/sec; échantillons prélevés: 2.5 cm au-dessus du distributeur.

Les résultats obtenus en masse de produits oxygénés sont ensuite traduits en taux de conversion des hydrocarbures, en sélectivité et un rendement en anhydride maléique et en produits oxygénés<sup>1-4</sup>.

Le taux de conversion,  $\eta$ , des hydrocarbures est défini comme le rapport de la

TABLEAU II  
ANALYSE SUR LA COLONNE I DE PORAPAK Q À 80°

| <i>Substances</i> | <i>Temps de rétention (sec)</i> | <i>Sensibilité</i> | <i>Masse (mg)</i> |
|-------------------|---------------------------------|--------------------|-------------------|
| Air               | 0                               | 256                | 1.104             |
| CO <sub>2</sub>   | 24                              | 32                 | 0.0047            |
| Ethylène          | 48                              | 8                  | 0                 |
| Eau               | 139                             | 8                  | 0.0234            |
| Propane           | 259                             | 2                  | 0.00422           |
| Formol            | 420                             | 1                  | 0.00098           |
| Acétaldéhyde      | 590                             | 1                  | 0.00032           |
| Isobutane         | 1020                            | 2                  | }0.0410           |
| <i>n</i> -Butane  | 1430                            | 2                  |                   |

TABLEAU III  
ANALYSE SUR TAMIS MOLÉCULAIRE 5A À 80°

| <i>Substances</i> | <i>Temps de rétention (sec)</i> | <i>Sensibilité</i> | <i>Masse (mg)</i> |
|-------------------|---------------------------------|--------------------|-------------------|
| O <sub>2</sub>    | 180                             | 64                 | 0.2232            |
| N <sub>2</sub>    | 220                             | 64                 | 0.8850            |
| CO                | 450                             | 2                  | 0.00098           |

TABLEAU IV  
ANALYSE SUR LA COLONNE I DE PORAPAK Q À 150°

| <i>Substances</i>                                    | <i>Temps de rétention (sec)</i> | <i>Sensibilité</i> | <i>Masse (mg)</i> |
|--|---------------------------------|--------------------|-------------------|
| Air  | 0                               | 256                | 1.104             |
| Butanes  | 100                             | 8                  | 0.0410            |
| C <sub>3</sub> (acétone, acroléine, propionaldéhyde) | 200                             | 2                  | 0.00146           |
| Acide acétique                                       | 260                             | 2                  | 0.00146           |
| Méthylvinylcétone                                    | 360                             | 1                  | }0.0046           |
| Méthyléthylcétone                                    | 400                             | 1                  |                   |
| Crotonaldéhyde                                       | 530                             | 1                  | 0.00020           |
| Butanedione  | 690                             | 1                  | 0                 |

TABLEAU V

ANALYSE SUR LA COLONNE 2 DE PORAPAK Q À 150°

| Substances                                 | Temps de rétention (sec) | Sensibilité | Masse (mg) |
|--|--------------------------|-------------|------------|
| Air  | 0                        |             |            |
| Butanedione }<br>Anhydride }<br>maléique } | 280                      | 2           | 0.0050     |

masse de carbone contenue dans les produits oxygénés à la sortie du réacteur, à la masse de carbone contenue dans les hydrocarbures à l'entrée du réacteur. Pour exprimer chacune de ces masses, nous avons pris comme référence l'unité de masse présente dans le système.

La sélectivité  $S_{AM}$  en anhydride maléique est définie comme le rapport de la masse de carbone contenue dans l'anhydride maléique à la masse de carbone contenue dans l'ensemble des produits oxygénés.

On définit de manière identique les sélectivités globales en produits oxygénés à 1, 2, 3 et 4 carbones.

Le rendement  $\varrho_{AM}$  en anhydride maléique est définie comme le rapport de la masse de carbone contenue dans l'anhydride maléique à la masse de carbone contenue dans les hydrocarbures à l'entrée du réacteur.

Pour l'expérience considérée ici,  $\eta = 21.25\%$ ;  $S_{AM} = 27.8\%$ ;  $S_{C1} = 31.0\%$ ;  $S_{C2} = 11.4\%$ ;  $S_{C3} = 13.4\%$ ;  $S_{C4} = 44.2\%$ ;  $\varrho_{AM} = 5.9\%$ .

L'écart relatif entre les bilans sur le carbone effectués à l'entrée et à la sortie de l'appareil s'élève à 4.8%.

À titre indicatif, les variations du taux de conversion  $\eta$  et de la sélectivité  $S_{AM}$  en fonction du rapport butane/air (B/A) de la masse de butane à celle d'air à l'entrée

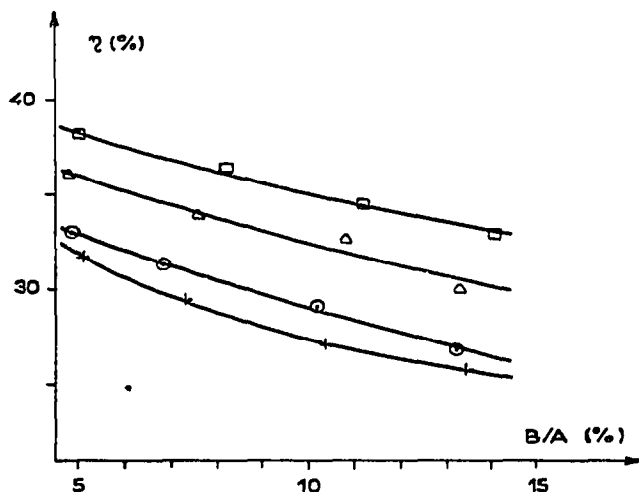


Fig. 2. Variation du taux de conversion  $\eta$  en fonction du rapport massique butane/air. Température, 415°. □—□,  $\tau = 0.66$ ;  $\Delta$ — $\Delta$ ,  $\tau = 0.54$ ;  $\odot$ — $\odot$ ,  $\tau = 0.40$ ; +—+,  $\tau = 0.33$ .

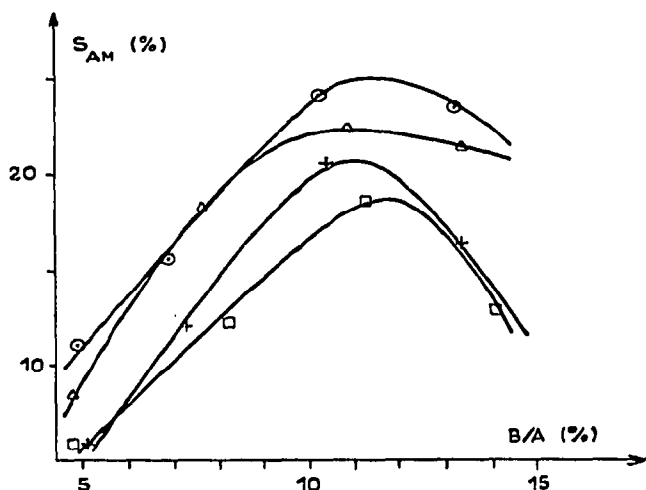


Fig. 3. Variations de la selectivité en fonction du rapport massique butane/air. Température, 415°.  $\square$ — $\square$ ,  $\tau = 0.66$ ;  $\triangle$ — $\triangle$ ,  $\tau = 0.54$ ;  $\odot$ — $\odot$ ,  $\tau = 0.40$ ;  $+$ — $+$ ,  $\tau = 0.33$ .

du réacteur, pour différentes valeurs du temps de séjour moyen  $\tau$  en secondes ont été portées sur les Figs. 2 et 3.

## CONCLUSION

Ce travail nous a permis de séparer et de doser les produits formés lors d'une réaction aussi complexe que l'oxydation catalytique du butane commercial en lit fixe comme en lit fluidisé. Un essai d'extrapolation sur un réacteur à couches fluidisées de 50 à 180 mm de diamètre s'est révélé concluant.

## RÉSUMÉ

Ce travail présente la mise au point d'un processus analytique chromatographique pour la séparation et le dosage des produits formés lors de l'oxydation catalytique du butane commercial en lit fixe et fluidisé.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Laguerie, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Université de Toulouse, Toulouse, 1972.
- 2 C. Laguerie et H. Angelino, *Chim. Ind., Génie Chim.*, 105 (1972) 1453.
- 3 C. Laguerie et H. Angelino, *Chem. Eng. J.*, 5 (1973) 33.
- 4 C. Laguerie et H. Angelino, *Chem. Eng. J.*, 5 (1973) 209.
- 5 J. P. Hartig, *U.S. Pat.*, 2,625,519, 1953; *U.S. Pat.*, 2,625,660, 1954.
- 6 R. I. Bergman et N. W. Frish, *U.S. Pat.*, 3,293,268, 1966.
- 7 J. C. Delgrange et M. Blanchard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1093.
- 8 R. H. Bretton, S. W. Wan et B. F. Dodge, *Ind. Eng. Chem.*, 44 (1952) 594.
- 9 T. C. Bissot et K. A. Benson, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 2 (1963) 57.
- 10 M. Ai, P. Boutry et R. Montarnal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 2775.
- 11 M. Ai, P. Boutry, R. Montarnal et G. Thomas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 2783.
- 12 C. Sola-Ferrando, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Université de Valencia, Valencia, 1971.

- 13 R. J. Sampson et D. Shooter, *Oxid. Combust. Rev.*, 1 (1965).
- 14 J. H. Jones, H. D. Allendorf, D. G. Hutton et M. R. Frenske, *J. Chem. Eng. Data*, 6 (1961) 620.
- 15 T. Wolf et D. M. Rosie, *Anal. Chem.*, (1967) 725.
- 16 C. F. Ellis, R. F. Kendall et B. H. Eccleston, *Anal. Chem.*, (1965) 511.
- 17 R. L. Bromett, *Anal. Chem.*, (1969) 606.
- 18 O. L. Hollis, *Anal. Chem.*, (1966) 309.
- 19 T. J. Wenkey et S. Sandler, *Anal. Chem.*, (1968) 399.
- 20 M. Trachman et F. Zucker, *Anal. Chem.*, (1964) 269.
- 21 A. di Corcia, D. Fritz et F. Bruner, *Anal. Chem.*, (1970) 1500.