

CHROM. 10,649

## Note

### Analyse chromatographique des produits de l'oxydation catalytique du benzène

O. KISER

*Institut du Génie Chimique, 192 Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex (France)*

T. Q. PHUNG QUACH et D. KLVANA

*Département du Génie Chimique, Ecole Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Succursale "A", Montréal H3C 3A7 (Canada)*

et

B. GILOT

*Institut du Génie Chimique, 192 Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 23 août 1977)

L'oxydation catalytique du benzène mène à la formation de l'anhydride maléique, produit dont l'importance croît constamment. Cette réaction est à l'origine de deux études réalisées parallèlement à Montréal (Ecole Polytechnique) et à Toulouse (Institut du Génie Chimique) et mettant en oeuvre d'une part un réacteur de laboratoire du type parfaitement agité, et d'autre part un réacteur pilote à couche fluidisée. Le but de cet exposé est de présenter les solutions analytiques utilisées par chacune des équipes de recherche et de les comparer.

Une étude bibliographique indique que l'analyse doit porter sur les corps suivants: l'oxygène et l'azote, ainsi que le benzène formant les réactifs; le monoxyde et le dioxyde de carbone, l'eau et l'anhydride maléique formant les principaux produits de réaction. Ni le phénol, ni la benzoquinone, ou encore l'hydroquinone n'ont été mis en évidence par l'une ou l'autre des deux équipes.

Entre tous les corps cités, l'anhydride maléique se révèle être le plus difficile à analyser. Il a, en effet, un point de fusion élevé (53°), il sublime et se transforme en présence d'eau, à température ambiante, en acide maléique. Composé fréquemment retrouvé entre autres produits d'oxydation de nombreux hydrocarbures, l'anhydride maléique a été souvent dosé volumétriquement, une fois transformé en acide, par neutralisation avec des bases<sup>1-6</sup> ou par action d'oxydants<sup>7,8</sup>. Parmi les méthodes instrumentales, si ce ne sont que quelques cas où la conductométrie<sup>9</sup> et la spectrométrie de masse<sup>6</sup> ont été utilisées, les méthodes chromatographiques ont de loin la préférence.

L'analyse de l'anhydride maléique a déjà été réalisée sur différentes colonnes soit après méthylation<sup>10,11</sup>, soit par voie directe sur des phases comme l'huile de silicone<sup>12-16</sup>, le cyanosilicone<sup>17</sup>, les esters phtaliques<sup>15,18</sup>, les polyesters<sup>19</sup>, le polyéthylène glycol<sup>20</sup> et le Porapak Q<sup>21</sup>.

Nous avons opté pour la chromatographie en phase gazeuse, car cette méthode

est rapide et permet de doser, en plus de l'anhydride maléique, les autres corps en utilisant des colonnes appropriées.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Nous décrirons successivement deux solutions permettant de réaliser l'analyse du mélange réactionnel résultant de l'oxydation catalytique du benzène.

*Première méthode.* On utilise un chromatographe à double colonne Intersmat Gas Chromatography, modèle IGC 15 avec un détecteur à conductivité thermique (catharomètre), deux vannes d'injection et une vanne de commutation. La séparation du mélange est assurée à l'aide de trois colonnes: l'une est à l'intérieur du four, portée à la température de 185°; les deux autres sont installées à l'extérieur dans un bain thermostaté à 50°. Le schéma du montage est présenté à la Fig. 1.

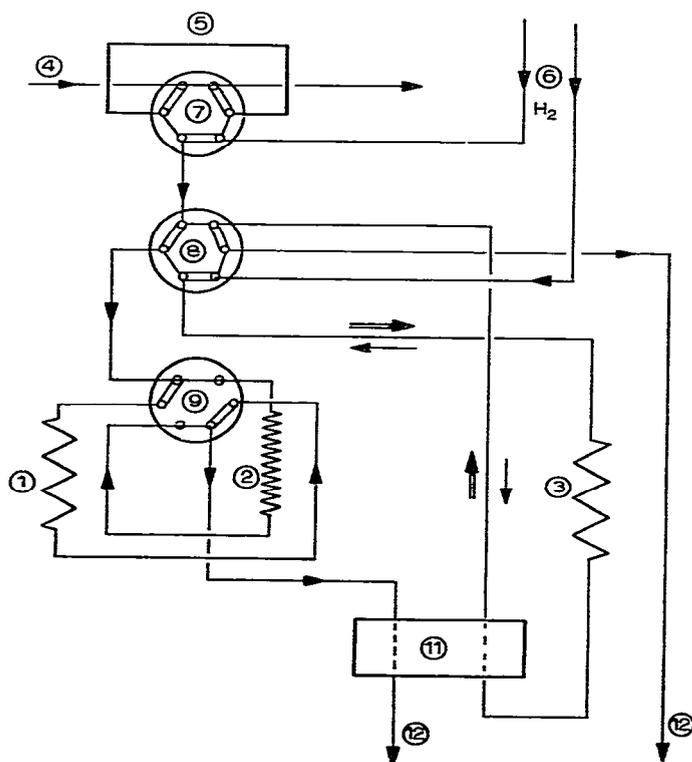


Fig. 1. Schéma du montage; première méthode. →, position 1; ⇒, position 2. 1 = Colonne de Porapak Q; 1' = colonne avec l'huile de silicone; 2, 2' = colonne de Porapak Q; 3, 3' = colonne de tamis moléculaire; 4, 4' = arrivée de l'échantillon; 5, 5' = boucle; 6, 6' = arrivée du gaz vecteur; 7, 7', 8 = vanne d'injection; 9 = vanne de commutation; 10' = piège; 11, 11' = détecteur; 12, 12' = sortie des gaz.

La colonne 1 placée dans le four mesure 1 m de longueur et 3 mm de diamètre; elle contient du Porapak Q. Des deux colonnes placées dans le bain, la colonne 2 (diamètre de 6 mm, longueur 1.5 m) est remplie de Porapak Q, et la colonne 3 (diamètre de 6 mm, longueur 2 m) est remplie d'un tamis moléculaire 5A.

La colonne 1 sépare les gaz, qui ne forment qu'un seul pic, le benzène et l'anhydride maléique; la colonne 2 permet de séparer l'air, le dioxyde de carbone, l'eau et le benzène; l'anhydride maléique retenu sera désorbé plus tard. La colonne 3, quant à elle, sépare l'oxygène, l'azote et le monoxyde de carbone; on provoquera ensuite la désorption des autres composés qu'elle retient.

L'injection des échantillons gazeux se fait par la vanne 7. Les différentes possibilités de circulation des gaz dans l'appareil sont obtenues à l'aide des vannes 8 et 9. On remarquera que l'analyse s'effectue toujours sur la même branche du catharomètre. Entre deux analyses, on balaye à contre-courant la colonne contenant le tamis moléculaire pour éliminer les produits retenus. Compte tenu du temps nécessaire à l'obtention d'une bonne ligne de base, affectée par le changement de la position des vannes, la durée totale d'une analyse est de l'ordre de 40 min.

L'étalonnage quantitatif des corps gazeux est réalisé au moyen de différentes boucles d'échantillonnage en injectant des gaz purs. Pour les autres produits on procède par injection de solutions acétoniques de concentration connue. Nous estimons la précision de l'étalonnage à 2% pour les produits gazeux et à 5% pour l'anhydride maléique, dont le pic est plus étalé. Les surfaces des pics sont mesurées au moyen d'un intégrateur électronique (Minigrator Spectra Physics).

Pour un débit d'hydrogène de 40 cm<sup>3</sup>/min, les temps de rétention, dans ces conditions de travail, sont les suivants:

<i>Substance</i>	<i>Temps de rétention (sec)</i>
benzène	120
anhydride maléique	450
dioxyde de carbone	130
oxygène	280
azote	330
monoxyde de carbone	545

*Deuxième méthode.* On utilise un chromatographe Fisher-Victoreen modèle 4000 équipé de deux détecteurs dont l'un est un catharomètre et l'autre est un détecteur à ionisation de flamme. L'appareil comporte également deux vannes d'injection et trois colonnes toutes placées dans le four à 140°. Le schéma du montage est présenté à la Fig. 2.

La colonne 1', de 2 m de longueur, contient du Chromosorb W 60-80 mesh lavé à l'acide, et imprégné à 20% en masse d'huile de silicone SE-96. La colonne 3', mesurant 3 m de longueur, est remplie d'un tamis moléculaire 5A. La colonne 2', ayant également 3 m de longueur, contient du Porapak Q. Ces trois colonnes ont toutes 6 mm de diamètre.

La colonne 1' permet de séparer le benzène et l'anhydride maléique, les autres composés ne donnant pas de réponse en ionisation de flamme. Il est à noter que l'eau ne perturbe pas l'analyse. Les colonnes 2' et 3', montées en parallèle, sont reliées à la même branche du détecteur. Les pertes de charge doivent donc rester constantes sous peine de faire varier le rapport de distribution entre les deux branches. Elles sont destinées à séparer les corps gazeux. Pour éviter au maximum l'adsorption des

produits lourds tels que l'eau, le benzène et l'anhydride maléique, les échantillons sont ramenés après injection à la température ambiante et envoyés sur une petite colonne de sulfate de calcium, piège 10. Dans un premier temps, la colonne 2' donne un pic composite suivi d'un pic du dioxyde de carbone. Dans un deuxième temps, la colonne 3' permet la séparation de l'oxygène, de l'azote et du monoxyde de carbone. De part et d'autre, bien qu'un grand nombre d'analyses ait été réalisé, aucune variation dans les temps de rétention due à des adsorptions indésirables dans les colonnes 2' et 3' n'a été enregistrée. De plus, aucune dérive de la ligne de base, qui correspondrait à l'éluion d'un corps lourd, n'a été observée.

Les conditions suivantes ont été utilisées pour l'étalonnage quantitatif des composés gazeux: le volume de la bouche d'échantillonnage étant fixe, ce sont des mélanges connus, obtenus par variation des débits des gaz en question, qui ont été injectés. Pour les composés les moins volatils, des mélanges de concentrations connues ont été préparés par saturation d'un gaz inerte, et ce à différentes températures. L'analyse quantitative utilise les hauteurs des pics, le débit étant parfaitement contrôlé et la symétrie des pics assurée. Par suite, l'erreur moyenne à l'analyse se situe autour de 2% comme nous pouvons le voir dans le tableau suivant:

<i>Gamme de concentration (% molaire)</i>		<i>Erreur moyenne (%)</i>
anhydride maléique	0- 2.5	2.3
benzène	0- 9.0	1.7
monoxyde de carbone	0- 12.0	2.1
dioxyde de carbone	0- 12.0	2.3
azote	20-100	1.0
oxygène	0- 21.0	2.1

Dans ces conditions de travail, le débit d'hélium étant fixé à  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , les temps de rétention obtenus sont les suivants:

<i>Substance</i>	<i>Temps de rétention (sec)</i>
benzène	64
anhydride maléique	167
dioxyde de carbone	122
oxygène	180
azote	223
monoxyde de carbone	465

Il faut remarquer que les derniers quatre temps de rétention correspondent à des débits d'environ  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  puisque le débit total, avant la répartition dans les colonnes 2' et 3', est de  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Une analyse complète dure environ 8 min et nécessite une enregistreuse à deux plumes.

#### DISCUSSION ET CONCLUSION

Les deux techniques chromatographiques que nous avons développées sont adaptées aux types de mesures envisagés. La première méthode, bien que plus longue

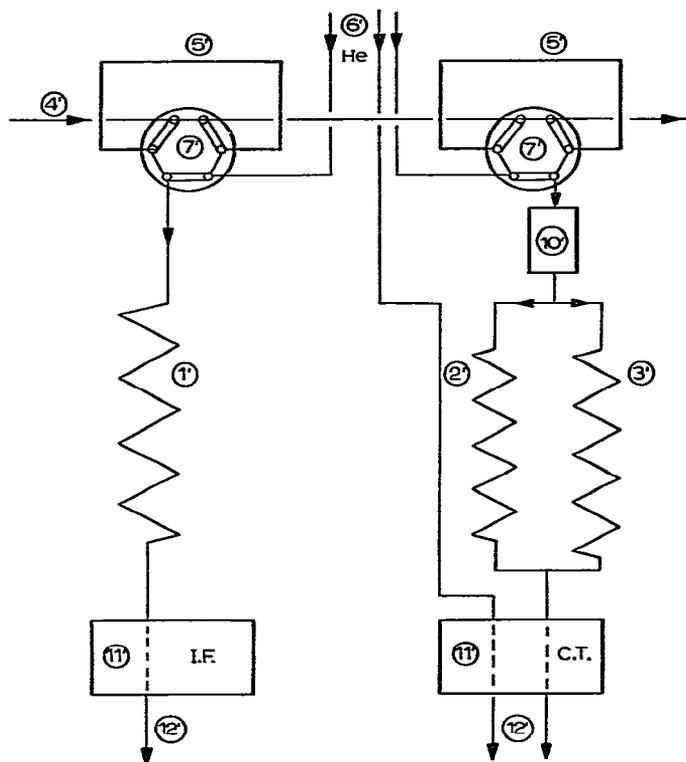


Fig. 2. Schéma du montage; deuxième méthode. Pour explication, voir Fig. 1.

(40 min), permet d'effectuer suffisamment de mesures pour contrôler la performance du réacteur pilote à couche fluidisée dont la mise en régime nécessite près d'une heure et demie d'opération. La deuxième méthode beaucoup plus rapide (8 min) offre, en outre, une meilleure sensibilité pour les composés carbonés grâce à l'utilisation du détecteur à ionisation de flamme. Cette technique, bien qu'elle exige des précautions en ce qui concerne le débit du gaz vecteur, répond parfaitement aux besoins d'une étude cinétique qui requiert de nombreuses mesures de haute précision dans des intervalles de temps courts.

Les écarts obtenus sur les bilans de matière effectués sur les deux systèmes étaient inférieurs à 4% dans le cas du réacteur pilote<sup>22</sup> et inférieurs à 2% dans le cas du réacteur agité<sup>23</sup>.

Les analyses réalisées à l'aide des colonnes chromatographiques mises en oeuvre dans ces deux techniques n'ont pas vu leur précision diminuer avec le temps d'utilisation, car les colonnes étaient protégées contre la détérioration, dans le premier cas par la désorption périodique des corps incompatibles avec la nature de la colonne, et dans le deuxième cas par l'interposition d'un piège de sulfate de calcium.

En résumé on peut conclure que les méthodes analytiques proposées ici permettent une analyse simple, fiable et suffisamment rapide des mélanges réactionnels provenant de l'oxydation catalytique du benzène ou d'autres hydrocarbures menant à la formation de l'anhydride maléique.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Hayashi, R. R. Hudgins et W. F. Graydon, *Can. J. Chem. Eng.*, (1963) 220.
- 2 J. E. Germain et J. C. Peuch, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1844.
- 3 K. Vaidyanathan et L. K. Doraiswamy, *Chem. Eng. Sci.*, 23 (1968) 537.
- 4 T. C. Bissot et K. A. Benson, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 2, No. 1 (1963) 57.
- 5 J. Sramek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 37 (1972) 115.
- 6 T. Vrbaski et W. K. Mathews, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 457.
- 7 J. Herten et G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop.*, 7, No. 4 (1968) 516.
- 8 G. S. Pant et M. Chanda, *Can. J. Chem. Eng.*, 54 (1976) 305.
- 9 J. E. Germain, F. Gaschka et A. Mayeux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 1445.
- 10 M. C. M. Cucarella et F. Crespo, *J. Gas Chromatogr.*, 6 (1968) 39.
- 11 A. Di Lorenzo, *J. Chromatogr.*, 55 (1971) 303.
- 12 H. Trachman et F. Zucker, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 269.
- 13 L. I. Mariïich, I. A. Zelenskaya et V. I. Filippov, *Sb. Nauch. Tr., Ukr. Nauch.-Issled Uglekhim. Inst.*, 24 (1971) 142; *C.A.*, 78 (1973) 11277b.
- 14 L. I. Mariïich et I. A. Zelenskaya, *Khim. Tekhnol.*, 6 (1971) 60; *C.A.*, 76 (1972) 148548z.
- 15 P. Centola, R. Del Rosso, G. Terzaghi, C. Mazzocchia et E. Albertario, *Chim. Ind. (Milan)*, 54 (1972) 703.
- 16 V. P. Ushakova, G. P. Korneichuk et T. G. Skorbilina, *Zavod. Lab.*, 32 (1966) 810; *C.A.*, 65 (1966) 14433e.
- 17 J. E. Germain et R. Laugier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 2910.
- 18 F. Trifiro, C. Banfi, G. Caputo, P. Forzatti et I. Pasquon, *J. Catal.*, 30 (1972) 392.
- 19 J. Hrivnak, Z. Stota et J. Kalamar, *J. Chromatogr.*, 29 (1967) 224.
- 20 R. Boulet, J. Buzon et J. C. Roussel, *Ind. Chim. Belge*, 32 (1967) 227.
- 21 C. Laguerie et M. Aubry, *J. Chromatogr.*, 101 (1974) 357.
- 22 O. Kiser, *Thèse docteur ing.*, IGC, Toulouse, 1977.
- 23 T. Q. Phung Quach, D. Rouleau, C. Chavarie et C. Laguerie, *Can. J. Chem. Eng.*, accepté pour publication.