УДК 543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА В БЕНЗОЙНУЮ КИСЛОТУ

© 2012 г. **Е.Ю. Яковлева, В.Ю. Белоцерковская**

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Введение

Бензойная кислота C_6H_5COOH — простейшая одноосновная карбоновая кислота ароматического ряда — широко востребованный продукт химической промышленности. Она и ее соли обладают высокой бактерицидной и бактериостатической активностью, благодаря чему, а также нетоксичности, бензойную кислоту применяют при консервировании пищевых продуктов, в медицине при кожных заболеваниях как наружное антисептическое (противомикробное) и фунгицидное (противогрибное) средство. Эфиры ее используют в парфюмерной промышленности; а различные производные, например хлор- и нитробензойные кислоты, — для синтеза красителей. Бензойную кислоту используют в производстве фенола, капролактама, бензоилхлорида как добавку к алкидным лакам, улучшающую блеск, адгезию, твердость и химическую стойкость покрытия [1—5].

В промышленном масштабе бензойную кислоту получают жидкофазным окислением толуола воздухом при 130—160 °С и давлении 308—790 кПа (катализатор — бензоаты Co и Mn, промотированные соединениями Br), гидролизом бензотрихлорида или бензонитрила [1]. Анализ сырья и продуктов в лабораторных и промышленных условиях осуществляют преимущественно методом газовой хроматографии. Основными компонентами анализируемой смеси являются вода, бензол, толуол, бензальдегид, бензойная кислота, определение которых осуществляется на разных типах колонок. В работе [6] показана возможность использования пористого полимера Полисорба-1 для разделения данной реакционной смеси в условиях программированного режима температуры колонки. Массовую долю бензойной кислоты и ее соли бензоата натрия (калия) относительно внутреннего стандарта каприловой кислоты в продуктах переработки плодов и овощей определяли на насадочной колонке, заполненной хромосорбом W-AW или хроматоном N-AW, на который нанесен 1 % ортофосфорной кислоты и 10 % диэтиленгликольсукцинатата от массы сорбата [7]. Другой способ анализа заключается в концентрировании фенола и бензойной кислоты ацетоном в присутствии высаливателя — сульфата аммония и последующем потенциометрическом титровании полученного экстракта в ацетоне этанольным раствором гидроксида калия [8]. Методы обеспечивают хорошее разделение компонентов смеси, минимальное время анализа — 20 мин.

В последние годы проявляется интерес к технологии получения бензойной кислоты по реакции каталитического окислительного карбонилирования бензола. При изучении кинетики и механизма этой реакции возникла необходимость быстрого (не более 10 мин) определения качественного и количественного содержания исходных и конечных продуктов методом газовой хроматографии в условиях изотермического режима, в связи с чем проведена данная работа, способствующая усовершенствованию методики газохроматографического анализа.

Экспериментальная часть

Наполнителями хроматографических колонок служили неполярные полимерные сорбенты на ос-

Яковлева Е.Ю. *– канд. хим. наук, руководитель группы хроматографии ИК СО РАН (630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5). Тел.: (383) 326-97-69. E-mail: yakovl@catalysis.ru*

Белоцерковская В.Ю. *– аспирант группы хроматографии ИК СО РАН. Тел.: (383) 326-97-60. E-mail: yakovl@catalysis.ru*

нове стирола, этилстирола и дивинилбензола: Полисорб-1 (Россия); Порапак Q и Хайсеп Q, размер частиц 80—100 меш (Supelco).

Хроматографическое определение компонентов реакции окислительного карбонилирования бензола в бензойную кислоту проводили на приборе Цвет-100М (г. Дзержинск), снабженном пламенно-ионизационным детектором. Температуру термостата колонок 230 °С поддерживали с точностью ± 0,5 °С; температура детектора — 260 °С, испарителя — 280 °С. Расход газа-носителя (азот) — 30 мл/мин, водорода — 30 мл/мин, воздуха — 300 мл/мин.

Хроматографические данные обрабатывали по программе Гепард. Стальные насадочные колонки длиной 1 м с внутренним диаметром 2 мм заполняли неполярными полимерными сорбентами, помещали в термостат и 8 ч кондиционировали при температуре 230 °С в токе инертного газа.

Приготовили четыре модельных смеси: I — к раствору (по 0,5 мл жидких компонентов: бензол, этанол, толуол, бензальдегид) добавили 0,0830 г фенола и 0,0410 г бензойной кислоты; II — 10 об.% этанола в воде; III — по 10 об.% бензола, толуола, бензальдегида в этаноле; IV — 0,0430 г фенола и 0,0210 г бензойной кислоты растворяли в 1 мл этанола. Модельные смеси I—IV отбирали шприцем из пенициллинового флакона и вводили в испаритель хроматографа.

Обсуждение результатов

При окислительном карбонилировании бензола образуется основной продукт — бензойная кислота и побочные продукты — этанол, толуол, фенол и бензальдегид. В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики компонентов исследуемой каталитической реакции [9, 10] и время удерживания (t_R, мин) исходных и конечных компонентов каталитической реакции. Даны хроматографические характеристики используемых колонок: величина разрешения — R_s, фактор асимметрии — F_{ac}, высота эффективной теоретической тарелки — ВЭТТ (Н).

Модельную смесь I в количестве 0,2 мкл вводили в испаритель хроматографа и разделяли на колонках, заполненных исследуемыми неполярными сорбентами Полисорб-1, Порапак Q и Хайсеп Q. Физические свойства данных сорбентов представлены в табл. 2 [6]. На неполярных сорбентах порядок элюирования компонентов реакции не зависит ни от величины дипольного момента молекул, ни от принадлежности молекул к разным группам (A, B, C) по их способности к молекулярным взаимодействиям, а определяется главным образом различиями в поляризуемости молекул, в величине относительной молекулярной массы, в упругости паров насыщенных компонентов [6]. Компоненты изучаемой каталитической реакции окислительного карбонилирования бензола элюируются из колонки в порядке увеличения молекулярной массы (табл.1). На рисунках 1—3 приведены хроматограммы модельной смеси I компонентов каталитической реакции, записанные при постоянной температуре колонки 230 °С. На полимерных сорбентах Хайсеп Q и Порапак Q практически все пики компонентов — бензол, этанол, толуол, фенол, бензальдегид, бензойная кислота — имеют симметричную форму. Следует отметить, что

Таблица 1

Физико-химические характеристики и абсолютные времена удерживания компонентов

Сорбат	Молекулярная масса	$T_{кип}$, °С	Дипольный момент, μ, *D*	Хайсеп Q 1 м×2 мм*			Порапак Q 1 м×2 мм*			Полисорб-1 1 м×2 мм*		
				t_R, мин	R_s	F_{ac}	t_R, мин	R_s	F_{ac}	t_R, мин	R_s	F_{ac}
Этанол	46,07	78,37	1,68	0,5	–	1,3	0,3	–	1,2	0,12		1,3
Бензол	78,11	80,1	0	1,8	3,0[1]	1,2	0,8	1,6[1]	1,2	0,22	0,7[1]	0,9
Толуол	92,14	110,6	0,37	3,2	3,4[2]	1,2	1,4	1,9[2]	1,1	0,3	0,6[2]	1,5
Фенол	94,11	182	1,4	6,9	4,7[3]	1,3	2,8	3,0[3]	0,9	0,7	1,9[3]	1,5
Бензальдегид	106,13	179	3,0	9,2	1,7[4]	1,2	3,5	1,0[4]	1,1	0,7	1,9[4]	1,5
Бензойная кислота	122,12	249,2	1,0	20,4	3,7[5]	0,8	7,9	3,7[5]	0,9	1,8	0,9[5]	1,4

*2 мм – внутренний диаметр колонки. R_s рассчитан: [1]для пары бензол/этанол; [2]для пары толуол/бензол; [3]для пары фенол/толуол; [4]для пары бензальдегид/фенол; [5]для пары бензойная кислота/бензальдегид.

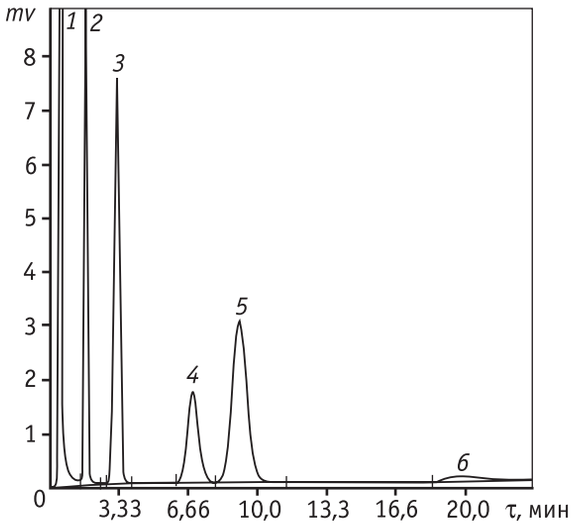

Рис. 1. Хроматограмма компонентов реакционной смеси на колонке, заполненной Хайсепом Q

1 – этанол; *2* – бензол; *3* – толуол; *4* – фенол; *5* – бензальдегид; *6* – бензойная кислота

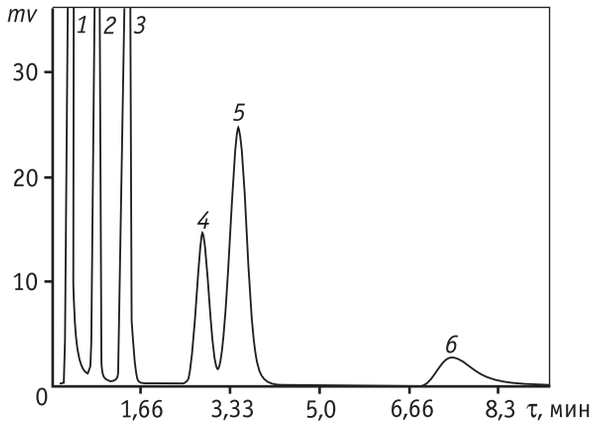

Рис. 2. Хроматограмма компонентов реакционной смеси на колонке, заполненной Порапаком Q

1 – этанол; *2* – бензол; *3* – толуол; *4* – фенол; *5* – бензальдегид; *6* – бензойная кислота

на Хайсепе Q для пары бензальдегид/фенол $R_s = 1{,}7$, на Порапаке Q для этой же пары компонентов $R_s = 1$. На колонке, заполненной Полисорбом-1, наблюдаем неполное разделение этанола, бензола, толуола, а соединения бензальдегид и фенол выходят одним пиком (рис. 1—3; см. табл. 2).

Для разделения компонентов модельной смеси I на исследуемых неполярных сорбентах требуется разное время анализа. На колонке, заполненной Хайсепом Q, бензойная кислота элюируется наиболее длительно — примерно 20 мин, на Порапаке Q — около 8 мин и чуть более 1,5 мин занимает выход

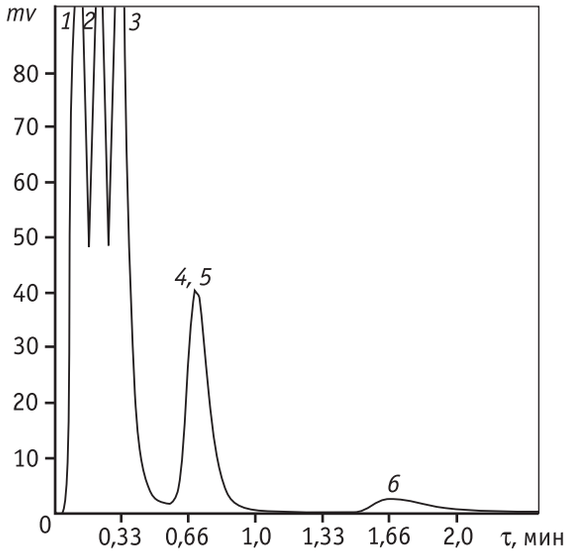

Рис. 3. Хроматограмма компонентов реакционной смеси на колонке, заполненной Полисорбом-1

1 – этанол; *2* – бензол; *3* – толуол; *4* – фенол; *5* – бензальдегид; *6* – бензойная кислота

данного компонента на Полисорбе-1 (см. табл. 2). Прохождение зоны бензойной кислоты через колонку всегда сопровождается ее размыванием (рис. 1 и 3), что нежелательно и должно сводиться к минимуму. Основным параметром, определяющим размывание компонентов при прохождении через колонку, является эффективность (N — число теоретических тарелок или высота эффективной теоретической тарелки — ВЭТТ (Н) = L/N, где L — длина колонки, мм). Чем больше N и чем меньше ВЭТТ (Н), тем выше эффективность, тем меньше размывание полосы по мере прохождения через колонку и соответственно у́же пик на выходе из колонки [11]. При определении влияния этих факторов на хроматографическое разделение компонентов реакции на исследуемых колонках оказалось, что наиболее эффективна колонка, заполненная Порапаком Q, пик бензойной кислоты не размыт, имеет симметричную форму и минимальную величину ВЭТТ (Н) = = 1,14 мм. Величины ВЭТТ (Н) для всех колонок определяли относительно фенола, и их значения приведены в табл. 1. Различия в хроматографических характеристиках, рассчитанных для используемых в данной работе неполярных полимерных сорбентов, имеют следующее объяснение. Разделяемые молекулы прочнее адсорбируются на Хайсепе Q и Порапаке Q, чем на Полисорбе-1, скорее всего, потому, что Порапак Q характеризуется более однородной поверхностью и средний диаметр пор составля-

Таблица 2
Физические характеристики полимерных сорбентов

Сорбент	Удельная поверхность, $м^2/г$	Средний диаметр пор, нм	Насыпная плотность, $г/см^3$	T_{max}, °C	Полярность
Хайсеп Q	500–600	7,5–10,0	0,35	275	2
Порапак Q	600–650	7,5	0,35	250	2
Полисорб-1	200–250	13,0	0,29	250	2

ет 7,5 нм [6], а поверхность Хайсепа Q, вероятно, менее однородна и содержит поры как меньше 7,5 нм, так и поры размером 7,5—10,0 нм. Полисорб-1 имеет самую маленькую удельную поверхность и самые крупные поры, диаметр которых 13 нм [6], что и объясняет неполную и быструю элюцию молекул с поверхности этого сорбента (табл. 2).

Для определения аналитических характеристик (n — количество параллельных измерений; P = = 0,95 — доверительная вероятность; c_{min} — предел обнаружения, s_r — стандартное отклонение) в колонку, заполненную Порапаком Q, вводили 0,2 мкл модельной смеси I и проводили по пять параллельных измерений. Предел обнаружения для ПИДа рассчитывали по формуле [12]:

$$c_{min} = 2\delta m/(h\omega_{0,5}),$$

где m — масса вводимой пробы анализируемого компонента (г); h — высота пика (мВ); $\omega_{0,5}$ — ширина пика на половине высоты (с); δ — наименьший детектируемый полезный сигнал, δ = 0,1 мВ. Результаты приведены в табл. 3. Пределы обнаружения изменяются от 0,14 для бензальдегида до 1,44 $млн^{-1}$ для бензойной кислоты.

Таблица 3
Аналитические характеристики методики определения компонентов каталитической реакции окислительного карбонилирования бензола в бензойную кислоту (количество параллельных измерений, n = 5, доверительная вероятность, P = 0,95)

Компонент	Предел обнаружения, c_{min}, $млн^{-1}$	Стандартное отклонение, s_r
Этанол	3,45	3,5
Бензол	$5{,}31\cdot10^{-1}$	2,5
Толуол	$2{,}2\cdot10^{-1}$	1,7
Фенол	1,89	1,6
Бензальдегид	$1{,}48\cdot10^{-1}$	2,4
Бензойная кислота	1,44	1,7

Важной характеристикой детектора является линейность показаний, от которой в значительной степени зависит точность количественного анализа. Поэтому были определены зависимости сигнала

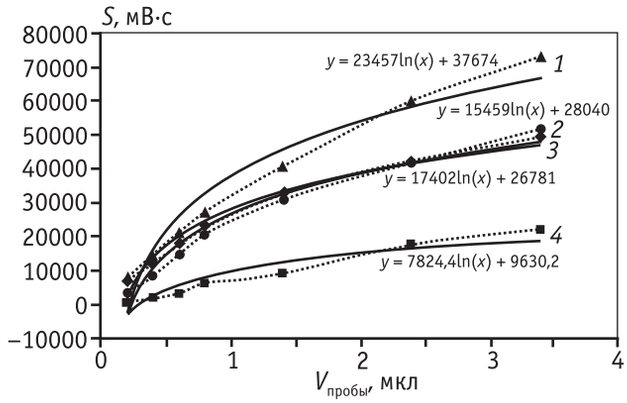

Рис. 4. Зависимость сигнала отклика детектора от концентрации компонентов смесей II и III

Аппроксимирующие функции: *1* – толуол, *2* – бензол, *3* – бензальдегид, *4* – этанол. Точки – данные эксперимента

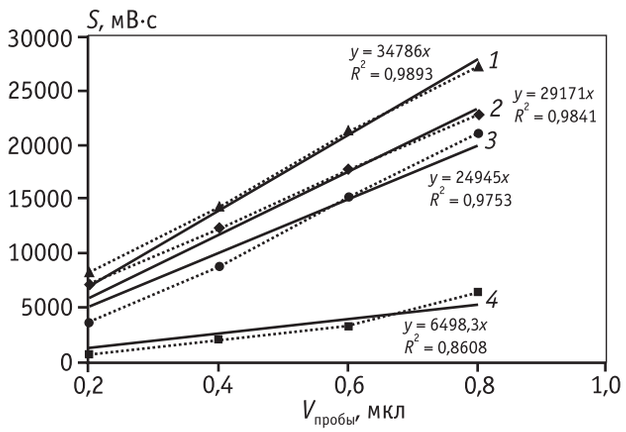

Рис. 5. Интервал линейного диапазона сигнала детектора для смесей II и III

Аппроксимирующие функции: *1* – толуол, *2* – бензол, *3* – бензальдегид, *4* – этанол. Точки – данные эксперимента

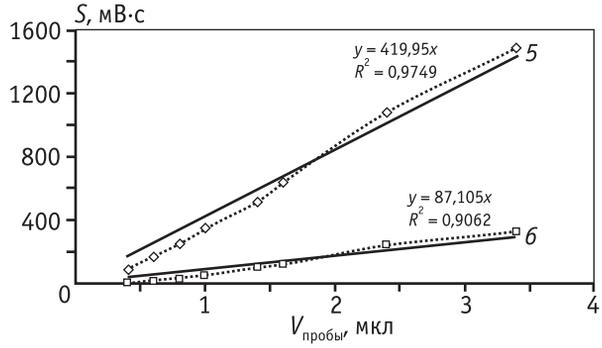

Рис. 6. Интервал линейного диапазона сигнала детектора смеси IV

Аппроксимирующие функции: *5* – фенол, *6* – бензойная кислота. Точки – данные эксперимента

детектора от концентрации вещества, для построения которых использовали модельные смеси II, III (см. рис. 4, 5) и модельную смесь IV (рис. 6). Диапазон электрометра, при котором проводили измерения, составлял (10^{-10} *A/mv*) с коэффициентом ослабления максимума чувствительности системы для смеси II и III равным 100, а для смеси IV — 5. Исходя из этих данных, интервалы концентраций анализируемых компонентов, при которых сигнал отклика детектора изменяется в пределах диапазона линейности, составляют 0,2—1,0 мкл смесей II, III (см. рис. 5) и 0,2—3,5 мкл смеси IV (рис. 6).

Заключение

Усовершенствованная газохроматографическая методика позволяет проводить определение всех компонентов реакции каталитического окислительного карбонилирования бензола в бензойную кислоту — этанола, бензола, толуола, фенола, бензойной кислоты — в условиях изотермического режима.

В результате применения неполярного пористого полимера Порапак Q повышена эффективность разделения реакционной смеси по сравнению с Полисорбом-1 и Хайсепом Q и сокращено время полного анализа с 20 мин (Хайсеп Q) до 8 мин (Порапак Q).

Определены объемы вводимой пробы компонентов реакции (0,2—3,5 мкл), при которых величина отклика сигнала анализируемых соединений с использованием ПИДа имеет линейный диапазон.

Данная методика применяется в ИК СО РАН при изучении реакции каталитического окислительного карбонилирования бензола в бензойную кислоту и может применяться для контроля качества бензойной кислоты при ее производстве в химической промышленности, при определении массовой доли в продуктах переработки овощных и плодово-ягодных культур.

Литература

1. ГОСТ 6413—77. Бензойная кислота техническая.
2. Химическая энциклопедия. М., 1988. С. 510.
3. *Тополянский А.В.* // Большая медицинская энциклопедия. М.: Рипол Классик, 1988.
4. ГОСТ 30699 — 2000. Продукты переработки плодов и овощей. Газохроматографический метод определения содержания бензойной кислоты.
5. *Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т.* // Органическая химия: Учебник для вузов. СПб: Иван Федоров, 2002. С. 421—427.
6. *Сакодынский К.И., Папина Л.И.* // Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977.
7. Пат. 2021594 (РФ). Способ раздельного определения фенола и бензойной кислоты в водном растворе / Я.И. Коренман, Т.А. Кучменко. 1994.
8. ГОСТ 30669—2000. Продукты переработки плодов и овощей. Газохроматографический метод определения содержания бензойной кислоты.
9. Modern practice of Gas chromatography / edit. by Grob R.L., Barry E.F. N.Y.: Wiley-Interscience,2004. P. 547—991.
10. Новый справочник химика и технолога. СПб: Профессионал, 2006.
11. *Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б.* // Практическая газовая хроматография. Алтайский гос. университет. Барнаул, 2000.
12. *Столяров Б.В., Савинов И.М., Виттенберг А.Т.* // Руководство по газовой хроматографии. Ленинград: Химия, 1988. С. 38.