

Détermination des tensions de vapeur et du coefficient de dilatation des xylènes et des xylénols, en fonction du taux de remplissage du réacteur

R. BERTAU * et C. DELAUNOIS **

RESUME

Au cours du présent travail, nous avons déterminé la tension de vapeur des xylènes et des xylénols en fonction du taux de remplissage du réacteur.

Une série de constantes thermodynamiques ont été déduites de ces résultats.

La température et la pression de début de craquage en phase liquide sous pression des xylénols, ont été mesurée pour les six isomères. Des isomérisations et des condensations ont été mises en évidence.

Etant donné que les taux de conversion ont été relativement faibles dans certains essais, nous avons pu proposer un schéma de dégradation thermique des xylénols en phase liquide sous pression.

INHALTSANGABE

Der Dampfdruck der Xylole und Xylenole wurde abhängig vom Füllungsgrad des Reaktors bestimmt.

Aus den Ergebnissen wurde eine Reihe von thermodynamischen Konstanten abgeleitet.

Temperatur und Druck zu Beginn der Krackung der Xylenole in flüssiger Phase wurden für die sechs Isomere gemessen. Isomerisierung und Kondensation konnten nachgewiesen werden.

Da der Umsatz bei verschiedenen Versuchen verhältnismäßig gering war, ließ sich ein Schema für den thermischen Abbau der Xylenole in flüssiger Phase unter Druck entwickeln.

SAMENVATTING

In de loop van dit werk hebben wij de dampspanning van de xylenen en de xylenolen bepaald in functie van de vullingsgraad van de reactor.

Uit deze resultaten hebben wij een aantal thermodynamische constanten afgeleid.

Temperatuur en druk waarbij de xylenolen in vloeibare fase en onder druk beginnen gekraakt te worden, werden gemeten voor de zes isomeren. Isomeraties en condensaties werden bewezen.

Vermits de omzettingsgraad bij sommige proeven betrekkelijk zwak was hebben wij een schema kunnen voorstellen voor de thermische afbraak van de xylenolen in de vloeibare fase en onder druk.

SUMMARY

In the course of the present research, we determined the vapour pressure of the xylenes and xylenols in function of the filling rate of the reactor.

A series of thermodynamic constants was deduced from these results.

The temperature and pressure at the beginning of cracking under pressure of the xylenols in the liquid phase were measured for the six isomers. Isomerizations and condensations were revealed.

In view of the fact that the conversion rates were relatively slight in certain experiments, we were able to suggest a thermal down grading of the xylenols in the liquid phase under pressure.

* Licencié en Sciences Chimiques, Assistant à l'Université Libre de Bruxelles.

** Docteur en Sciences Chimiques, Chef de Travaux à l'Université Libre de Bruxelles.
50, avenue F.D. Roosevelt - 1050 Bruxelles.

1. INTRODUCTION

Des recherches antérieures effectuées dans notre laboratoire ont montré qu'il était possible d'étudier les réactions d'isomérisation et de condensation des phénols en phase liquide sous pression.

Dans ces conditions expérimentales, il est possible de saisir plus facilement les étapes initiales des réactions envisagées, étant donné les conditions thermiques douces auxquelles sont soumis les produits étudiés.

Le craquage en phase liquide sous pression nécessite la connaissance de la tension de vapeur et de certaines données thermiques et thermodynamiques dépendant du taux de remplissage du réacteur.

Les données n'existent pas dans la littérature pour de nombreux produits. Seules, des mesures de tension de vapeur en dessous d'une atmosphère sont connues.

Après la détermination de la tension de vapeur et de la dilatation du phénol et des crésols, en fonction du taux de remplissage du réacteur, nous nous sommes proposé d'étudier les trois xylènes et les six xylénols.

En suivant l'évolution de la pression en fonction de la température, pour différents taux de remplissage du réacteur, il est possible de déterminer la tension de vapeur, le coefficient de dilatation, les température et pression critique, ainsi qu'une série de valeurs thermodynamiques dépendant des grandeurs physiques énoncées plus haut.

Ces résultats nous permettront de déterminer les conditions de température et le taux de remplissage où nous pouvons étudier les réactions d'isomérisation et de condensation des xylènes et des xylénols en phase liquide sous pression.

Les courbes obtenues en exprimant la pression en fonction de la température nous permettent de situer la zone de pyrolyse du composé étudié.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des résidus après essai, nous donne des renseignements sur les étapes initiales de craquage et les types d'isomérisation qui se produisent entre isomères.

Nous pouvons, au départ de ces résultats, donner un ordre de stabilité des isomères étudiés.

2. TRAVAUX ANTERIEURS

Dans un article précédent [1], il a été donné une vue d'ensemble des travaux qui ont été réalisés sur la tension de vapeur des dérivés organiques et plus spécialement sur les dérivés aromatiques et les phénols.

Nous avons signalé, à ce sujet, que très peu de travaux ont été effectués au-delà d'une atmosphère de tension de vapeur [2].

Quelques auteurs [1, 3] ont déterminé la température et la pression critique des crésols et du phénol.

D'après les résultats que nous avons obtenus [1] au laboratoire sur les crésols et le phénol, on peut affirmer que ce type de composés obéit à la loi de Clapeyron-Clausius dans la partie liquide-vapeur du diagramme d'équilibre.

Dans ce travail, nous avons également déterminé pour ces dérivés la chaleur latente de vaporisation et le coefficient de dilatation à différentes températures en modifiant le taux de remplissage du réacteur.

Notre propos est, dans le présent travail, de continuer l'étude de la série des phénols, soit les six xylénols, et d'étendre notre étude aux xylènes.

Les résultats de ces travaux doivent nous permettre de déterminer certains paramètres nécessaires à des travaux ultérieurs.

3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

31. Appareil de mesure de tension de vapeur

L'appareil de mesure de tension de vapeur que nous avons utilisé a déjà fait l'objet d'une description détaillée dans une publication précédente [1].

A titre de rappel, nous reproduisons le schéma de principe de l'appareillage à la figure 1.

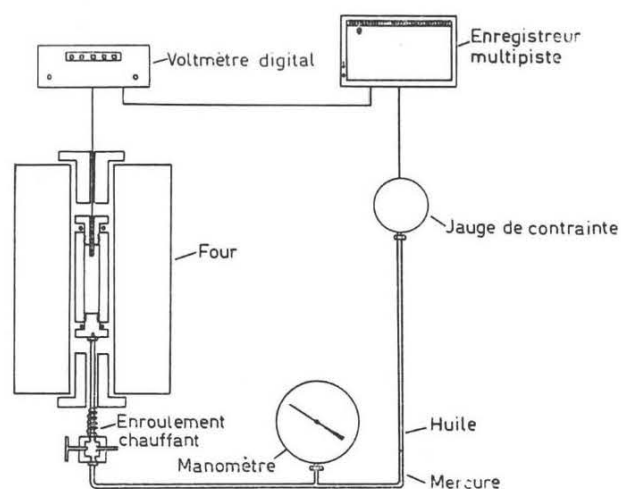


Fig. 1. — Appareil de craquage.

On peut remarquer sur la figure une légère modification dans le système de mesure. Nous avons adopté un manomètre Hitachi à jauge de contrainte, qui permet un enregistrement automatique à l'aide d'un enregistreur Philips PR 8100.

La mesure de température est obtenue au moyen d'un thermocouple chromel-alumel Philips et d'un millivoltmètre digital Infotronic donnant une précision de mesure à plus ou moins 0,01 mV.

La jauge de contrainte Hitachi a été étalonnée par la firme A.C.E.C. au moyen d'un manomètre étalon Texas Instruments.

La précision de cette jauge est de 1 %.

L'autoclave employée est de dimensions plus importantes que les précédentes afin d'avoir un volume plus important de produit nécessaire pour les analyses que nous avons à effectuer.

32. Techniques d'analyse

Au cours de nos essais, nous avons utilisé des produits chromatographiquement purs.

Après chaque mesure de tension de vapeur, le résidu issu de l'autoclave a été soumis à une analyse chromatographique en phase gazeuse.

Cette analyse, d'une part, nous a permis de vérifier si le taux de conversion du produit étudié n'était pas trop important au point de perturber et de fausser les résultats des mesures de tension de vapeur et, d'autre part, lors de la détermination de la température de craquage, elle nous permet de déterminer le type des réactions initiales de dégradation ou d'isomérisation.

On a utilisé au cours de ce travail un fractionnateur Perkin Elmer F 7 muni d'un détecteur à ionisation de flamme. L'analyse est réalisée suivant la méthode décrite précédemment [4].

La colonne est constituée d'ester de célanèse adsorbé sur du chromosorb W. L'analyse est effectuée à 150°C. Nous utilisons le benzaldéhyde comme étalon interne de référence.

Comme nous l'avons signalé dans une publication antérieure [5], la colonne d'analyse employée ne sépare pas certains phénols et ne nous permet pas de mettre en évidence certaines isomérisations des crésols et des xylénols.

Pour résoudre ce problème, nous effectuons une deuxième analyse sur une colonne capillaire de 100 m de longueur et de 0,1 mm de diamètre. La colonne est remplie de polyphényl éther. Ce

type de colonne a fait l'objet d'une étude approfondie pour son utilisation dans l'analyse des gou-drons et de fractions issues de ceux-ci [6].

Suivant une méthode mise au point dans notre laboratoire [5], nous effectuons la silylation de notre mélange réactionnel de façon à convertir les phénols en leurs dérivés silylés dont les propriétés ébullioscopiques permettent une séparation plus aisée des crésols et des xylénols.

L'analyse est alors obtenue en programmant la température de la colonne de 90 à 190°C à raison de 2,5°C/min.

On obtient une séparation complète des crésols et des xylénols ainsi que des xylènes, comme le montre la figure 2.

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les mesures de tension de vapeur et du coefficient de dilatation des trois xylènes et des six xylénols ont été effectuées pour des taux de remplissage du réacteur de 1/2, 2/3 et 3/4 en volume.

Nous avons suivi l'évolution de la pression en fonction de la température dans un domaine compris entre 100 et 500°C pour les différents produits étudiés.

La mesure de la pression est effectuée de 10 en 10°C après stabilisation de la température.

A basse température dans le domaine liquide-vapeur, la durée de stabilisation est d'une heure tant pour les xylènes que pour les xylénols.

A haute pression et haute température, la stabilisation devient très difficile à l'approche de la température du craquage des xylénols. Cette difficulté n'a pas été rencontrée pour les xylènes qui sont nettement plus stables thermodynamiquement que les phénols méthylés.

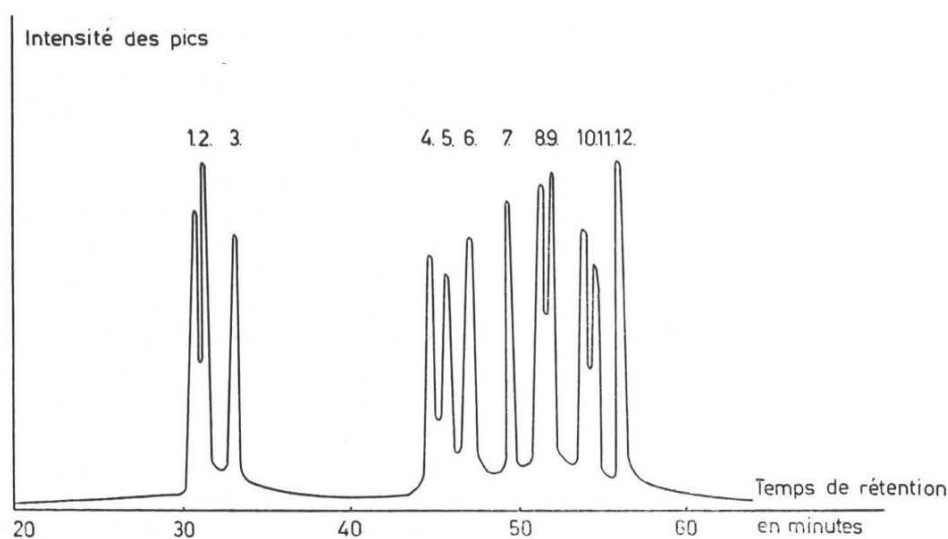


Fig. 2.

- | | | |
|-------------|----------------|-----------------|
| 1. p-xylène | 5. m-crésol | 9. 2,4 xylénol |
| 2. m-xylène | 6. p-crésol | 10. 2,6 xylénol |
| 3. o-xylène | 7. 2,5 xylénol | 11. 2,3 xylénol |
| 4. o-crésol | 8. 3,5 xylénol | 12. 3,4 xylénol |

41. Mesure de la pression de vapeur des xylènes

La figure 3 nous donne l'évolution de la pression en fonction de la température pour les trois xylènes aux taux de remplissage étudiés.

Les courbes obtenues présentent toutes une même allure. Elles se décomposent en une partie exponentielle qui correspond au domaine de coexistence des phases liquide et vapeur; puis l'on observe une inflexion brusque due au début de la dilatation du liquide remplissant tout le volume du réacteur.

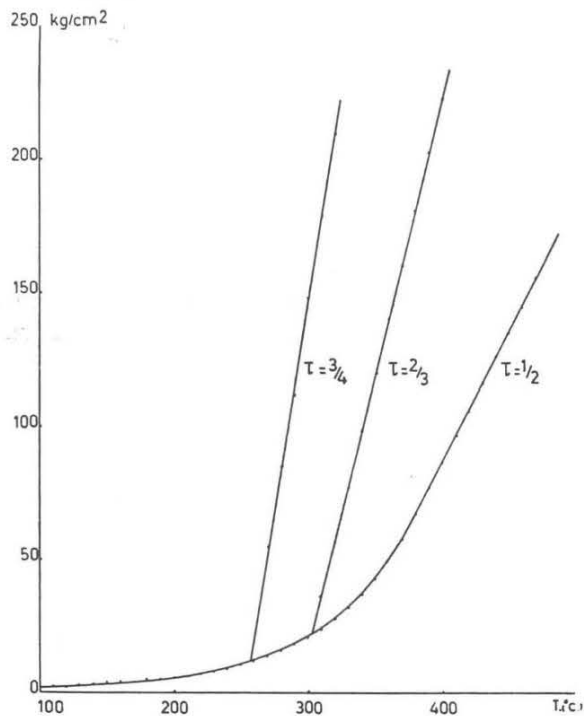


Fig. 3a. — o-xylène.

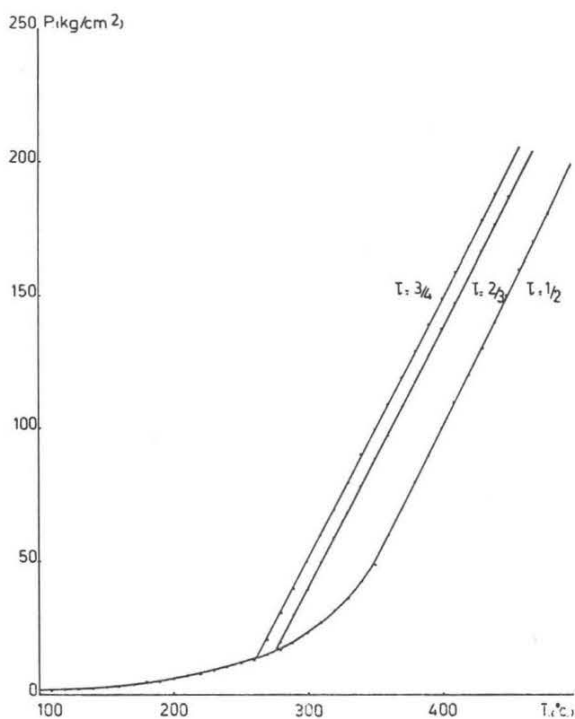


Fig. 3b. — m-xylène.

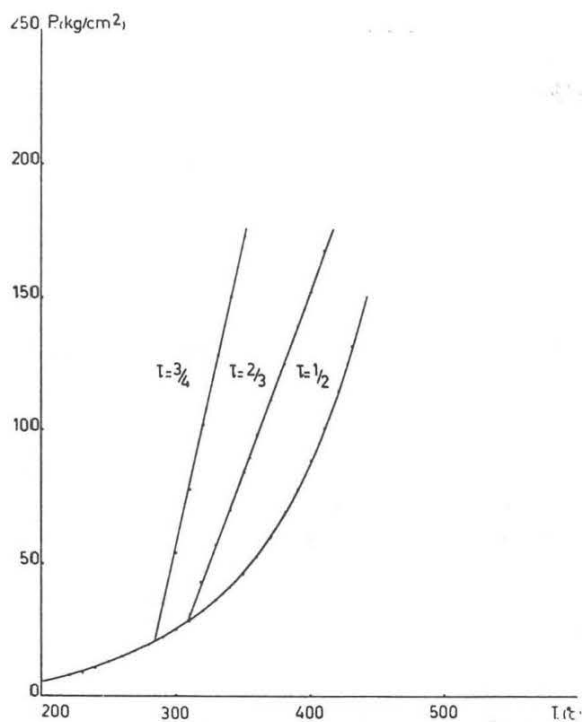


Fig. 3c. — p-xylène.

La deuxième partie de la courbe est linéaire et traduit l'élévation de la pression due à la dilatation du liquide à volume constant.

Des analyses ont été réalisées sur le liquide prélevé au moment de l'inflexion : on n'a pas observé de modification du produit. Une autre analyse a été réalisée en fin d'essai et n'a pas montré de modification du xylène de départ.

Les différentes courbes obtenues expérimentalement nous permettent de calculer un grand nombre de constantes physiques comme nous verrons plus loin au chapitre de la discussion des résultats.

42. Mesure de la pression de vapeur des xylénols

Les mêmes expériences que celles effectuées avec les xylènes ont été réalisées avec les six xylénols.

La figure 4 exprime l'évolution de la pression en fonction de la température. Si l'évolution des courbes aux basses et moyennes pressions est comparable à celle des xylènes, il faut remarquer qu'une troisième portion de courbe apparaît à température élevée. Cette deuxième inflexion, suivie d'un accroissement considérable de pression, correspond au début de craquage du xylénol étudié. Ceci a été montré en effectuant les analyses sur des produits soutirés avant et après la température d'inflexion. On peut constater que ce phénomène se produit pour le taux de remplissage 2/3 et 1/2 du réacteur; le taux de remplissage 3/4 amènerait cette inflexion à une pression trop élevée et non compatible avec les normes de sécurité de notre autoclave.

Le tableau I mentionne pour chaque xylénol la température de craquage et la pression pour les taux de remplissage cités ci-dessus.

D'une manière tout à fait qualitative, on peut déduire du tableau I que la pression agit fortement sur la température de début de craquage. Etant donné que nous n'avons que deux points expérimentaux (deux taux de remplissage pour lesquels on observe le craquage), d'autres essais seront nécessaires pour porter en graphique l'évolution de la température de craquage en fonction de la pression.

43. Analyse chromatographique du résidu

Après chaque essai de mesure de tension de vapeur, nous avons analysé le résidu par chromatographie en phase gazeuse. Des essais antérieurs nous ont montré que, lors de la première inflexion de la courbe pression en fonction de la température, il n'y a pas de modification du produit de départ.

Lors de la deuxième inflexion, dans le cas des xylénols uniquement, on a constaté que la conversion n'est pas encore importante. Elle est de l'ordre de 5 % environ.

431. Analyse des xylènes après essai

Toutes les analyses effectuées sur les xylènes nous ont montré qu'aucune conversion ne se produit.

Malgré les hautes températures atteintes, aucune isomérisation ne s'est produite dans les conditions expérimentales que nous avons appliquées à ces dérivés.

432. Analyse des xylénols après essai

Comme nous l'avons dit plus haut, on observe une conversion des xylénols. Les essais effectués sur les xylénols ont été prolongés de façon à pouvoir déterminer la deuxième inflexion le plus exactement possible.

Les analyses montrent les conversions plus ou moins importantes suivant la stabilité du produit considéré.

Le tableau II donne le résultat en poids pour cent des analyses effectuées.

2,3 xylénol

A côté de la dégradation par déméthylation qui est relativement importante, on peut noter une isomérisation en 2,5 xylénol. Si la déméthylation conduit au méta-crésol, les conditions thermiques ne permettent pas une conversion importante en phénol. La déshydroxylation est quasiment inexistante comme le montrent les concentrations en xylène.

TABLEAU I. — Température et pression de début de craquage des xylénols en fonction du taux de remplissage

Remplissage	2,3 xylénol		2,4 xylénol		2,5 xylénol		2,6 xylénol		3,4 xylénol		3,5 xylénol	
	T. craq.	P. craq.	T. craq.	P. craq.	T. craq.	P. craq.	T. craq.	P. craq.	T. craq.	P. craq.	T. craq.	P. craq.
$\tau = 1/2$	501	113	482	106	491	117	496	110	498	98,5	514	135
$\tau = 2/3$	485	166,5	472	195	453	181	466,5	192	488	204	460	172,5

Les températures sont indiquées en °C, les pressions en kg/cm².

TABLEAU II. — Composition des résidus après mesure de tension de vapeur des xylénols (en poids %).

Constituants	2,3 xylénol			2,4 xylénol			2,5 xylénol			2,6 xylénol			3,4 xylénol			3,5 xylénol		
	TR 1/2	TR 2/3	TR 3/4	TR 1/2	TR 2/3	TR 3/4	TR 1/2	TR 2/3	TR 3/4	TR 1/2	TR 2/3	TR 3/4	TR 1/2	TR 2/3	TR 3/4	TR 1/2	TR 2/3	TR 3/4
Benzène	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Toluène	—	—	—	1	—	—	1	—	—	1	—	—	—	—	—	1	—	—
m-xylène	1,5	1	—	2	1	—	2	—	—	2	—	—	—	—	—	2	—	—
p-xylène	—	—	—	0,5	—	—	0,5	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
o-xylène	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—
Indane	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Indène	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Durène	—	—	—	1	1	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
Phénol	1	—	—	3,5	1	—	2	—	—	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—
o-crésol	1,5	1	—	6	3	—	4,5	—	—	17	—	—	—	—	—	—	—	—
m-crésol	23,5	17	2	—	—	—	21	1,5	—	2,5	—	—	16,5	12	1	7	—	—
p-crésol	—	—	—	11,5	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,3 xylénol	21,5	22	98	—	—	—	10	1	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4 xylénol	—	—	—	34	45	97	—	—	—	7,5	2	—	—	—	—	1	—	—
2,5 xylénol	15	14	—	—	—	—	27	97,5	100	—	—	—	2,5	2	—	—	—	—
2,6 xylénol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	79	100	1	—	—	—	—	—
3,4 xylénol	—	—	—	—	—	—	4	—	—	0,5	—	—	57,5	66	97	—	—	—
3,5 xylénol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	47	94	100
2,4,6 triméthyl phénol.	—	—	—	6	15	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4,5 triméthyl phénol.	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	6,5	5	1	—	—	—
2,3,5 triméthyl phénol.	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—
Lourds + eau	34	43	—	32,5	19	3	23	—	—	47	0,5	—	14	13	—	39	5	—

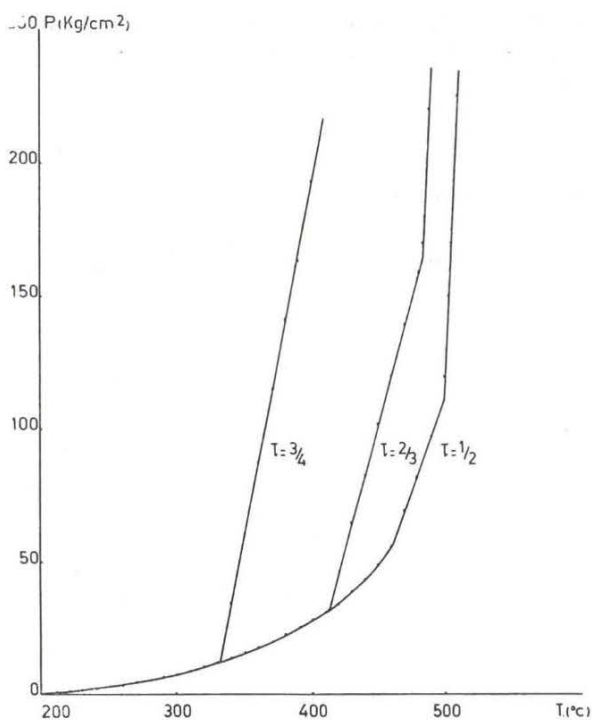


Fig. 4a. — 2,3 xylénol.

On constate qu'il y a une proportion non négligeable de dérivés lourds obtenus par déshydratation. Dans le cas d'une faible conversion (taux de remplissage de 3/4), on voit que l'on obtient du méta-crésol essentiellement.

2,4 xylénol

Comme il fallait s'y attendre, le 2,4 xylénol se convertit en crésol. La déshydroxylation est faible. On forme une quantité équivalente de para-

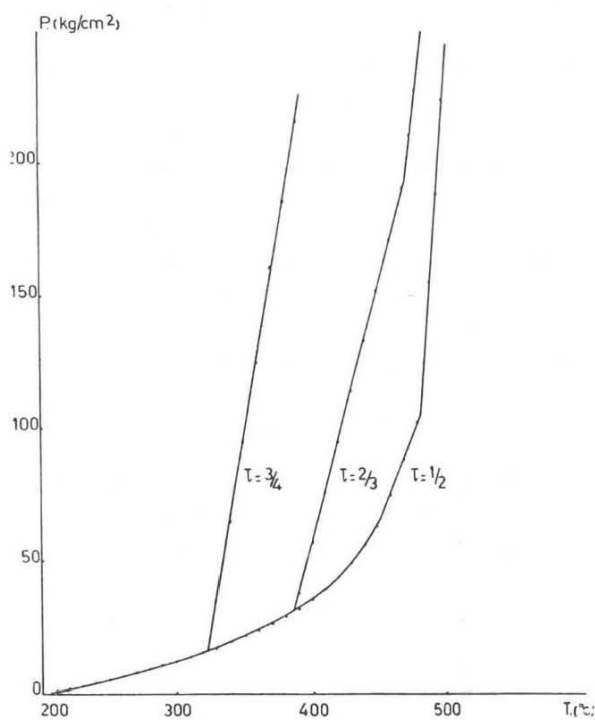


Fig. 4b. — 2,4 xylénol.

crésol et de 2,4,6 triméthyl-phénol. Notons aussi la formation d'ortho-crésol qui est issu de l'isomérisation du para-crésol, comme nous l'avons déjà signalé dans des publications antérieures [7,8].

On assiste, et cela sera valable pour tous les xylénols instables, à la formation de dérivés lourds. Aucune isomérisation n'a cependant été détectée.

2,5 xylénol

La conversion de ce xylénol est moins importante que pour les deux premiers isomères. Cette fois, une isomérisation a été mise en évidence; le 2,5 xylénol s'isomérisise en 2,3 et 3,4 xylénol. La déméthylation, quant à elle, se produit principalement en position 2, donnant du méta-crésol, mais on note une déméthylation en position 5

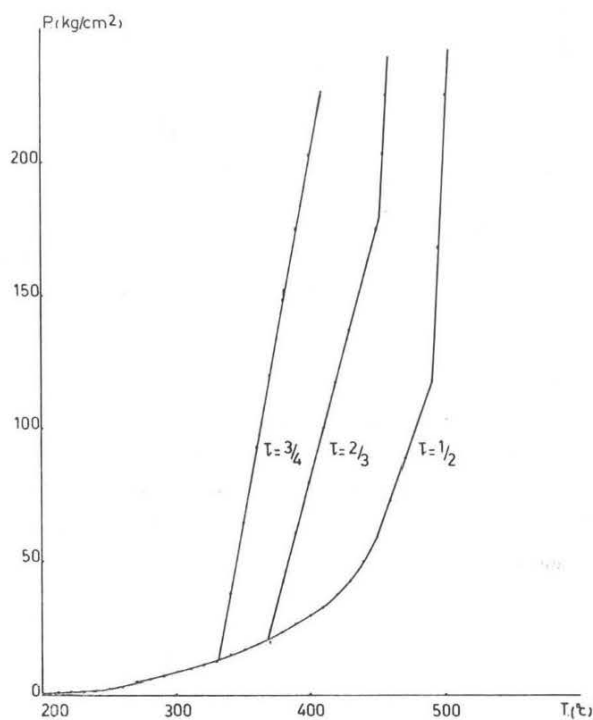


Fig. 4c. — 2,5 xylénol.

conduisant à l'ortho-crésol. A taux de remplissage élevé, on obtient du méta-crésol et du 2,3 xylénol dans des proportions équivalentes.

La formation de dérivés lourds est plus faible dans le cas que nous discutons.

2,6 xylénol

Pour ce xylénol, nous constatons comme pour les autres, une déméthylation qui conduit à la formation d'ortho-crésol pour une bonne part, et de méta-crésol dans une moindre mesure.

Etant donné le haut taux de conversion atteint, on forme plus de phénol issu de la dégradation des crésols. L'isomérisation est présente et conduit aux 2,4 et 3,4 xylénols. Les radicaux méthyles

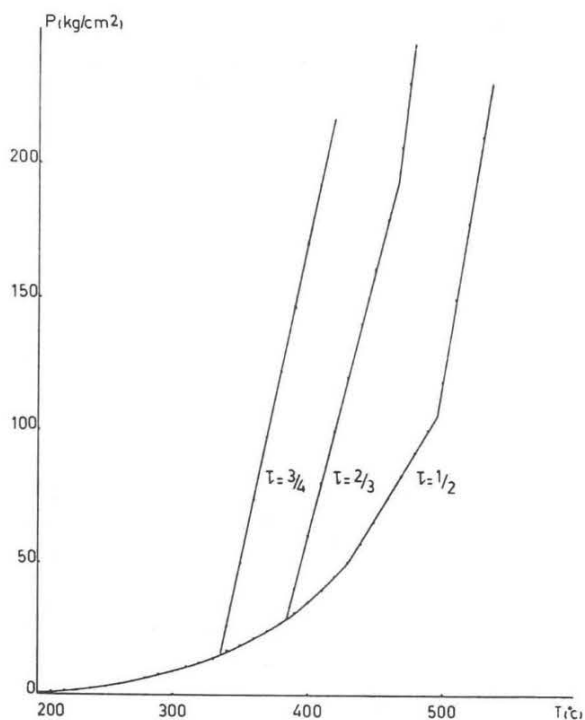


Fig. 4d. — 2,6 xylénol.

réagissent également avec ce xylénol pour former du 2,4,6 triméthyl-phénol. Remarquons la forte proportion de lourds formés au cours de la dégradation.

3,4 xylénol

Ce xylénol est relativement stable et ne conduit pas à des condensations importantes.

La déméthylation a lieu et l'on forme du m-crésol en majorité. Comme cet isomère des crésols

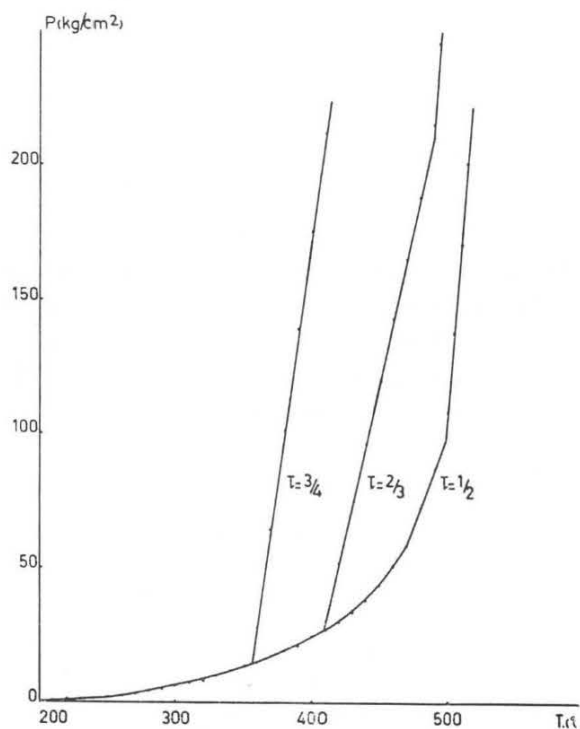


Fig. 4e. — 3,4 xylénol.

est très stable, on n'obtient pas de phénol. Les 2,5 et 2,6 xylénols apparaissent, de même qu'un triméthylphénol.

3,5 xylénol

Cet isomère est le plus stable des xylénols; la formation de méta-crésol se produit, mais en proportion moindre. La déméthylation n'est plus

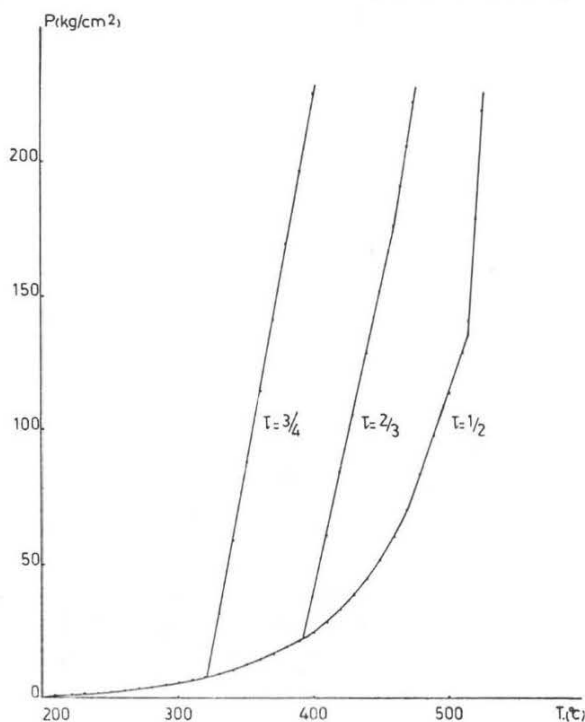


Fig. 4f. — 3,5 xylénol.

négligeable. Il faut noter que le 3,5 xylénol se condense pour former un ou plusieurs dérivés lourds. Cette condensation a d'ailleurs déjà été observée sous pression en phase liquide dans un travail antérieur [1,7].

5. DISCUSSION DES RESULTATS

Dans une première partie, nous déduisons des mesures de tension de vapeur des xylènes et des xylénols, une série de valeurs thermodynamiques et physiques.

Une deuxième partie nous fera envisager les mécanismes primaires qui se produisent lors de l'isomérisation et de la dégradation des xylénols.

51. Détermination de quelques constantes thermodynamiques et physiques des xylènes et des xylénols

Comme il a été dit plus haut, les crésols et, vraisemblablement, les xylénols obéissent à la loi de Clapeyron-Clausius :

$$\frac{d \log_e P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

ou en intégrant :

$$\log P = - \frac{\Delta H}{2,3 RT} + c \quad (2)$$

Nous avons porté en graphique le logarithme de la pression de vapeur en fonction de l'inverse de la température (P en kg/cm² et T en °K).

Il est alors possible de calculer l'enthalpie de vaporisation et la constante d'intégration dans le domaine de pression et de température envisagé.

Le deuxième tronçon de courbe, linéaire, que nous avons observé en suivant l'évolution de la pression en fonction de la température, va nous permettre de calculer le coefficient de tension α .

En effet :

$$\alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v,\xi} \quad (3)$$

Nous pouvons également déduire la pression interne des différents composés :

$$P_i = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v,\xi} - P \quad (4)$$

où P est la pression de vapeur à la température considérée.

La quantité de chaleur $l_{T,\xi}$ que doit recevoir le système pour que sa température reste constante lorsque l'on augmente le volume d'une unité, se calcule suivant la relation :

$$l_{T,\xi} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v,\xi} \quad (5)$$

La relation (2) peut être écrite sous la forme :

$$\log_e P = \frac{r_{T,P}^0}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad (6)$$

On explicite ainsi la valeur de la constante c de la relation de Clapeyron-Clausius. On peut ainsi déduire la chaleur latente de vaporisation.

$$\mathcal{L}_v = T_v \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad (7)$$

Une relation empirique relie la pression interne au coefficient a de l'équation de Van der Waal's. Si l'on remplace a par sa valeur calculée dans cette équation, il est possible d'en déduire b.

Ces deux coefficients nous permettent de calculer, d'une manière approchée, la pression, la température et le volume critiques des xylènes et des xylénols.

$$P_i = \frac{a}{V^2} \quad (8)$$

où V est le volume spécifique molaire du constituant envisagé.

Le tableau III résume les différentes valeurs trouvées par calcul au départ des courbes expérimentales.

Dans le but de vérifier la précision de notre méthode de travail, nous avons comparé nos valeurs de la température critique avec celle obtenue par Ambrose selon une autre méthode expérimentale. Nous donnons également les valeurs calculées d'après la méthode de Lindersen.

On peut constater que nos valeurs sont en corrélation frappante avec les résultats d'Ambrose. Les valeurs approchées de Lindersen présentent un gros écart par rapport aux valeurs trouvées pour le 2,3; 2,5; 2,6; et 3,5 xylénol.

Par contre, nos résultats sont en bon accord avec ceux de Lyndersen en ce qui concerne les xylènes.

Le coefficient de tension α est assez différent pour les isomères des xylènes. Pour les xylénols, on constate qu'il n'existe pas tellement de différence d'un xylénol à l'autre. Ceci est important pour nos travaux ultérieurs parce qu'ils nous permettent de travailler dans les mêmes conditions de température et de pression. On pourra ainsi comparer les six xylénols.

52. Mécanismes initiaux de dégradation des xylénols

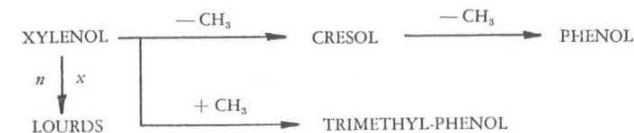
Etant donné que les six xylénols ont subi au cours de nos essais les mêmes traitements thermiques, il est possible de classer, en première approximation, les isomères suivant leur ordre de stabilité thermodynamique :

$$3,5 > 3,4 \geq 2,4 > 2,6 \geq 2,5 > 2,3$$

Cet ordre de stabilité des xylénols en phase liquide sous pression vient confirmer partiellement les résultats trouvés dans la littérature par plusieurs auteurs qui ont étudié les dérivés en phase gazeuse [9, 10].

Le mécanisme de dégradation des xylénols en phase liquide sous pression se produit par déméthylation et non par déshydroxylation parallèle à la déméthylation comme cela est observé à plus haute température et en phase gazeuse.

Au départ de nos résultats analytiques, nous pouvons proposer le schéma de dégradation thermique suivant :



Ce schéma général a déjà été proposé en partie en conclusion de travaux effectués dans notre laboratoire.

Le fait de travailler en phase liquide sous pression permet aux radicaux méthyles issus d'une première déméthylation du xylénol de se combiner avec une molécule de xylénol conduisant au triméthylphénol.

TABLEAU III. — Valeurs thermodynamiques et physiques calculées au départ des mesures de tension de vapeur des xylènes et des xylenols

Subst.	T_f	T_{eb}	a	b	T_c	P_c	V_c	r_{PT}	c	x	$l_{T, \xi}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P}^o$	$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P}^{T_{eb}}$	L_v	T_e^x	T_e^+	P_i^o	P_i^T
	°C	°C	$\frac{\text{Lit}^2 \text{ Atm}}{\text{Mole}}$	$\frac{\text{Lit}}{\text{Mole}}$	°C	Atm	Lit	$\frac{\text{Kcal}}{\text{Mole}}$	—	$\frac{\text{Atm}}{°C}$	$\frac{\text{Kcal}}{\text{Lit}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{M. } °C}$	$\frac{\text{Cal}}{\text{M. } °C}$	$\frac{\text{Cal}}{\text{Mole}}$	°C	°C	Atm.	Atm.
O-Xylène	— 25	144	35,21	0,202	356	31,95	0,60	7911	9,94	1,99	27,605	17,10	19,68	8206	356,6	—	3,085	1124 ^{302°}
M-Xylène	— 47,4	139	16,43	0,953	350	—	0,53	6971	9,17	0,98	13,611	15,89	18,15	7477	349	—	2,943	524 ^{302°}
P-Xylène	13,14	138	22,83	0,133	347	47,80	0,40	7277	9,44	1,31	18,190	16,54	18,69	7682	347,5	—	3,060	728 ^{302°}
2,3 Xylénol	75	218	40,03	0,200	450	37,06	0,60	9827	10,72	1,79	31,338	—	21,22	10419	442	449,7	3,578	1195 ^{450°}
2,4 Xylénol	26	211	39,38	0,201	435	36,12	0,60	8798	10,19	1,83	32,039	—	20,17	9762	434	434,4	3,629	1176 ^{450°}
2,5 Xylénol	75	242	38,41	0,192	449	38,59	0,58	10983	11,73	1,82	31,863	—	23,22	11958	419	449,9	3,893	1147 ^{450°}
2,6 Xylénol	49	212	41,79	0,215	429	34,53	0,65	10509	11,46	1,94	33,964	—	22,69	11004	434	427,8	3,638	1248 ^{450°}
3,4 Xylénol	62,5	225	48,89	0,242	457	35,68	0,73	11508	11,82	2,18	38,166	—	23,40	11655	457	456,7	3,749	1460 ^{450°}
3,5 Xylénol	68	219	47,89	0,242	442	30,31	0,73	11829	12,19	2,18	38,166	—	24,13	11875	449	442,4	3,697	1430 ^{450°}

T_e^x température critique d'après Lyndersen
 T_e^+ température critique d'après Ambrose

A côté de ce mécanisme élémentaire vient se greffer un autre mécanisme tout aussi important qui consiste en la condensation de deux ou plusieurs molécules de xylénol conduisant à des dérivés lourds dont nous avons déjà parlé dans des publications précédentes [7, 8].

Des travaux plus approfondis sont en cours actuellement dans le but de caractériser ces dérivés lourds qui ne sont pas détectés par nos méthodes chromatographiques. Des analyses par chromatographie sur couches minces nous ont montré qu'il existe au moins trois dérivés lourds différents.

53. Isomérisation des xylénols

A côté de la dégradation et de la condensation observées lors du traitement thermique des xylénols, nous avons constaté une isomérisation de certains xylénols.

L'isomérisation non négligeable se produit dans les cas des 2,3, 2,5 et 2,6 xylénols qui sont, par ailleurs, les xylénols les plus instables thermodynamiquement comme nous l'avons montré au paragraphe précédent.

Les trois autres xylénols ne présentent qu'une dégradation et une condensation parallèle.

L'isomérisation observée se produit en général dans le sens du xylénol le plus stable. Notons cependant que l'isomérisation du 2,3 au 2,5 xylénol est réversible.

6. CONCLUSION

L'analyse chromatographique effectuée sur les résidus après essai, en phase liquide sous pression, nous a permis de montrer que les xylènes sont très stables, ne se dégradent ni ne s'isomérisent, malgré les hautes températures atteintes lors de certains essais.

Par contre, les xylénols présentent plusieurs phénomènes intéressants. On assiste dans certains cas à une isomérisation plus ou moins importante suivant la stabilité du xylénol envisagé.

Le 2,3 xylénol s'isomérisé assez facilement en 2,5 xylénol et la réaction est réversible. On a pu

observer que le 2,6 xylénol s'isomérisé en 2,4 xylénol.

Les 2,4, 3,4 et 3,5 xylénols ne présentent pas d'isomérisation.

A côté de l'isomérisation, nous avons pu établir deux schémas réactionnels qui consistent en une dégradation du xylénol en crésol et en une condensation de plusieurs molécules de xylénol. Ces deux types de réaction se produisent parallèlement en phase liquide sous pression.

Remerciements

Qu'il nous soit permis de remercier Monsieur le Professeur Cyprès pour l'intérêt constant qu'il a porté à notre travail. Nous remercions également l'Institut National des Industries Extractives pour l'aide financière qu'il nous a accordée et sans laquelle ce travail n'aurait pu être réalisé.

Notre reconnaissance va à l'Institut Belge des Hautes Pressions qui nous a accueillis dans ses locaux et pour la collaboration qui n'a cessé d'exister entre son personnel scientifique et nous-mêmes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Delaunois, An. des Mines de Belgique, **2**, 1 (1967).
- [2] D.R. Stull, Ind. Eng. Chem., **39**, 517 (1947).
- [3] D. Ambrose, Trans. Faraday Soc., **59**, 1988 (1963).
- [4] R. Cyprès et C. Lejeune. An. des Mines de Belgique, **7**, 1091 (1965).
- [5] C. Delaunois et B. Bettens, An. des Mines de Belgique, **5**, 649 (1968).
- [6] H. Pichler, P. Hennenberger, G. Schwarz, Brennst. Chem., **49**, 175 (1968).
- [7] C. Muquardt, Craquage statique en phase liquide sous pression des xylénols. Mémoire présenté en septembre 1970, U.L.B.
- [8] C. Delaunois, Comm. XXXIX^e Congrès de Chimie Industrielle, sept. 1970, Vol. 2, 7/48.
- [9] Wells et Long, Ind. and Eng. Proc. Design Level, **1**, 73 (1962).
- [10] J.F. Jelinek, Coll. Czech. Chem. Comm., **28**, 5047 (1963).