

Craquage thermique du m-crésol, du benzène, du toluène et du phénol entre 650 et 850° C

R. CYPRES,

Professeur à la Faculté des Sciences Appliquées
de l'Université Libre de Bruxelles

C. LEJEUNE,

Chercheur au Laboratoire de Chimie Générale
de la Faculté des Sciences Appliquées.

RESUME

On a étudié le mécanisme du craquage thermique, entre 650 et 850°, du méta crésol, du toluène, du benzène et du phénol, en entraînant ces composés dans un courant d'azote à travers un réacteur.

Les composés de craquage, liquides et gazeux, ont été analysés quantitativement par chromatographie en phase gazeuse.

On a étudié la variation de leur composition et le rendement pondéral de craquage en fonction de la température et du temps de séjour dans le réacteur.

L'ensemble des résultats expérimentaux montre qu'on est en présence de réactions radicalaires qui se succèdent.

Le m-crésol se décompose en donnant principalement naissance à du phénol, du benzène, du toluène et de l'eau, dans la phase liquide, du CO, du CH₄ et de l'H₂ dans les gaz. La première étape semble être la déshydroxylation et la désalkylation simultanées.

La formation de benzène résulte de la déméthylation ultérieure du toluène.

Le benzène lui-même est transformé quasi exclusivement en diphenyle et en hydrogène.

Par contre le toluène ne donne que de petites quantités de dibenzyle. On a expliqué ce fait par l'action de l'hydrogène, formé au cours des étapes initiales de craquage, qui réagit avec le toluène et le transforme en benzène et méthane, comme c'est le cas dans le craquage hydrogénant du toluène.

La pyrolyse du phénol donne du benzène, de l'eau et du naphthalène comme composés liquides. Les gaz sont constitués de CO, de CH₄ et de H₂.

La formation de naphthalène s'observe dans tous les craquages des phénols. La proportion de naphthalène augmente considérablement avec la pression.

SAMENVATTING

Men heeft het mechanisme onderzocht van het thermisch kraken tussen 650 en 850° C van meta cresol, toluen, benzeen en phenol, wanneer deze verbindingen door middel van een stikstofstroom doorheen een reaktor getrokken worden.

De door kraken bekomen gasvormige en vloeibare verbindingen werden kwantitatief door chromatografie in de gasfase bepaald.

Men heeft de veranderingen in hun samenstelling en het gewichtsredement van het kraken bestudeerd in functie van de temperatuur en duur van hun verblijf in de reaktor.

Uit het geheel der resultaten blijkt dat men te doen heeft met opeenvolgende radicalaire reacties.

M-cresol geeft bij de ontbinding vooral phenol, benzeen, en toluen in de vloeibare, en CO, CH₄ en H₂ in de gasfase. Het eerste verschijnsel schijnt een gelijktijdig deshydroxyleren en desalkyleren te zijn.

Benzeen ontstaat uit de latere demethylering van toluen.

Benzeen zelf wordt haast uitsluitend in diphenyl en waterstof omgezet.

Daarentegen levert toluen slechts kleine hoeveelheden dibenzyl op. Men verklaart dit door de werking van de waterstof, die tijdens de eerste fasen van het kraken gevormd wordt, die reageert met het toluen en het omzet in benzeen en methaan, zoals geschiedt bij de hydrogenerende kalking van toluen.

De pyrolyse van phenol geeft benzeen, naphthalen en water in de vloeibare, en CO, CH₄ en H₂ in de gasfase.

Bij het kraken van phenolen vindt men telkens naphthalen tussen de produkten. De verhouding van

A côté des constituants majeurs de la phase liquide, on a, chaque fois, mis en évidence la présence d'une trentaine de composés mineurs à de faibles concentrations.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que les processus de pyrolyse des composés étudiés sont faits d'un ensemble de réactions de dégradation et de condensation.

INHALTSANGABE

Der Aufsatz enthält einen Ueberblick über den Verlauf der thermischen Krackung von *m*-Kresolen, Toluol, Benzol und Phenol in Stickstoff zwischen 650° und 850°.

Die anfallenden flüssigen und gasförmigen Verbindungen wurden durch Gaschromatographie quantitativ analysiert.

Untersucht wurde die Verbindung ihrer Zusammensetzung und des Gewichtsausbringens, abhängig von der Temperatur und der Verweilzeit im Reaktionsgefäß.

Aus der Summe der Versuchsergebnisse geht hervor, dass es sich um eine Reihe von Radikalreaktionen handelt.

Bei der Zerlegung des *m*-Kresols bilden sich vor allem Phenol, Benzol und Toluol in flüssiger Phase sowie CO, CH₄ und H₂ in gasförmigem Zustand. Die erste Etappe der Reaktionen scheint in einer gleichzeitigen Dehydroxylierung und Dealkylierung zu liegen.

Die Bildung von Benzol ist das Ergebnis einer weiteren Demethylierung des Toluols.

Das Benzol selbst wird so gut wie ausschliesslich in Diphenyl und Wasserstoff verwandelt.

Demgegenüber liefert das Toluol nur kleine Mengen Dibenzyl. Erklärt wird dies durch Einwirkung des sich in den Anfangsstufen der Krackung bildenden Wasserstoffs, der mit dem Toluol reagiert und zur Bildung von Benzol und Methan führt, wie dies bei der hydrierenden Krackung von Toluol der Fall ist.

Die Pyrolyse von Phenol führt zur Bildung von Benzol, Wasser und Naphtalen in flüssiger Phase, während als Gase CO, CH₄ und H₂ anfallen.

Bei der Krackung von Phenol bildet sich stets Naphtalen, und zwar nimmt seine Bildung mit dem Druck erheblich zu.

Neben den Hauptbestandteilen in flüssiger Phase wurden stets etwa 30 Verbindungen in geringeren Konzentrationen nachgewiesen.

Die Ergebnisse zeigen, dass es sich bei der Pyrolyse der untersuchten Verbindungen um ein Nebeneinander von Abbau- und Kondensationsreaktionen handelt.

naphtaleen neemt aanzienlijk toe bij toenemende druk.

Buiten de hoofdbestanddelen van de vloeibare fase vindt men telkens een dertigtal stoffen in kleine concentraties.

De proefondervindelijke resultaten tonen aan dat de pyrolyse van de bestudeerde verbindingen neerkomt op een geheel van afbraakreacties en condensaties.

SUMMARY

A study was made of the thermal cracking, between 650 and 850°, of meta cresol, toluene, benzene and phenol, by passing these components through a reactor in a current of nitrogen.

The cracking components, both liquid and gaseous, were analyzed quantitatively by chromatography in the gaseous phase.

A study was made of the variation in their composition and in the ponderal output of cracking in function of the temperature and the time spent in the reactor.

The results of the experiments as a whole show that there exists a succession of radical reactions.

m-Cresol, when it decomposes, produces mainly phenol, benzene, toluene and water in the liquid phase, CO, CH₄ and H₂ in the gasses. The first stage seems to be simultaneous dehydroxylation and dealkylation.

The formation of benzene results from the subsequent demethylation of the toluene.

The benzene itself is transformed practically exclusively into diphenyl and hydrogen.

On the other hand, toluene produces only small quantities of dibenzyl. This fact has been explained by the action of the hydrogen formed during the initial stages of cracking, which reacts with the toluene and transforms it into benzene and methane, as it is the case in the hydrogenating cracking of the toluene.

The pyrolysis of phenol produces benzene, water and naphtalene as liquid components. The gasses consists of CO, CH₄ and H₂.

The formation of naphtalene can be observed in all the crackings of phenols. The proportion of naphtalene increases considerably with pressure.

Besides the major constituents of the liquid phase, the presence has been revealed each time of about thirty minor components in small concentrations.

The experimental results obtained show that the pyrolysis processes of the components examined consists of a group of degradation and condensation reactions.

1. INTRODUCTION

Le but des travaux entrepris dans notre laboratoire est l'étude systématique des mécanismes de la pyrolyse des constituants des goudrons.

On se propose d'établir quel est le comportement thermique des différents composés purs dans le domaine de température dans lequel se produisent les phénomènes de craquage au cours de la cokéfaction du charbon entre le moment de la formation des goudrons primaires et la sortie des matières volatiles du four. Il faut entreprendre cette étude à partir des corps purs, et déterminer ensuite s'il y a interaction quand ils sont soumis à la pyrolyse en présence les uns des autres.

Le présent travail concerne les résultats obtenus, dans l'étude du craquage thermique, entre 650 et 850° C, du *m*-crésol, du benzène, du toluène et du phénol.

La formation par craquage d'un crésol, de composés qui à leur tour se transforment, dans le domaine des températures expérimentées, en d'autres composés de dégradation, de polymérisation ou d'isomérisation, nous a conduits à reprendre dans les mêmes conditions expérimentales l'étude systématique de la pyrolyse des constituants principaux de la phase liquide condensée après craquage.

C'est la raison pour laquelle nous avons étudié jusqu'à présent le craquage du benzène, du toluène et du phénol qui sont les composés principaux qu'on retrouve dans les produits de la pyrolyse des crésols.

La décomposition thermique des crésols et xylénols a été beaucoup étudiée. Mais c'est surtout le craquage thermique sous pression, catalytique ou non, en présence de vapeur d'eau ou d'hydrogène, qui a retenu l'attention de la plupart des chercheurs.

Déjà F. Fischer et H. Tropsch [1] ont en 1926 étudié la stabilité des crésols à 460°, sous des pressions d'hydrogène allant jusqu'à 240 atmosphères.

Plus récemment, on peut citer les travaux de R.W. Jones et M.B. Neuworth [2], de J.F. Jelinek [3] et G.L. Wells et R. Long [4].

Les premiers de ces auteurs ont étudié la décomposition thermique des crésols en présence de vapeur d'eau. Ils ont proposé des mécanismes de réaction qui rendent compte de leurs résultats expérimentaux. Cependant, travaillant en présence de vapeur d'eau, ils modifient les conditions de déshydroxylation et de formation de carbone au cours de la pyrolyse.

Jelinek a comparé les rendements de l'hydrodésalkylation thermique et catalytique.

Les deux derniers auteurs cités ont étudié la désalkylation thermique des alkyl-phénols sous pression, à 30 atmosphères entre 600 et 700° C.

Schwarc et Roberts [5] ont étudié la stabilité thermique du toluène, des trois crésols et des xylénols.

Ils ont proposé un mécanisme radicalaire pour le craquage thermique du toluène.

Il a été discuté par Schwarc [5], Blades et Steacies [6], S.J. Price [7] et Takahasi [8].

On peut résumer les travaux existant dans le domaine du craquage thermique pur, de la manière suivante.

On admet que le benzène donne naissance à des radicaux libres $C_6H_5^\bullet$ et H^\bullet . Les radicaux phényles s'associent en formant du diphenyle. Ceci est connu et réalisé dans la production industrielle du diphenyle depuis longtemps.

Pour le toluène, on admet, depuis Schwarc, que l'étape initiale de la décomposition est la formation de radicaux $C_6H_5CH_2^\bullet$ et H^\bullet .

Cependant, comme on le verra, ce mécanisme ne peut pas rendre compte, quantitativement, des résultats expérimentaux.

Pour les crésols, on considère que l'étape initiale de la pyrolyse est constituée par une réaction analogue



suivie des réactions de déméthylation et de déshydroxylation



Ce schéma rend seulement compte de certains aspects du processus de la pyrolyse des crésols. Il est incomplet car le rendement élevé en CO, aussi bien dans la décomposition thermique du phénol que des crésols, ainsi que la formation du naphthalène, qu'on retrouve toujours dans les constituants

de la phase liquide condensée, quand la pyrolyse est un peu poussée, ne peuvent s'expliquer par ces mécanismes.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux ont été obtenus en soumettant au craquage thermique, dans une chambre de réaction constituée par un tube en verre de silice, placé dans un four électrique, les différents composés chimiquement purs. Ceux-ci ont été préalablement analysés par chromatographie en phase vapeur, dans les conditions utilisées pour l'analyse des produits de craquage.

L'analyse des produits de la réaction est effectuée par chromatographie en phase vapeur, au moyen d'un fractomètre Perkin Elmer F6 4, à programmation de température.

Les bilans de matière sont établis en pesant la phase liquide condensée et le tube de silice utilisé comme chambre de réaction, afin de déterminer le poids du dépôt de carbone qui se forme dans le tube de pyrolyse.

2.1. Appareillage.

On a représenté dans la figure 1 l'installation de craquage.

Le réacteur est constitué par un tube en verre de silice muni de rodages. Il est incliné à 30° et placé dans un four électrique circulaire à enroulement de kanthal, d'une longueur de 30 cm environ. On a déterminé la longueur de la zone isotherme de pyrolyse. On a utilisé un réacteur de 10 mm de diamètre

pour les temps de séjour courts, et de 20 mm pour les temps de contact plus longs.

A la sortie du four, les produits de pyrolyse passent dans un système de pièges permettant de collecter les produits liquides et solides de la réaction. Ce système comporte un piège en spirale placé dans un mélange de carboglace-alcool isopropylique et des pièges à charbon de bois, afin de pouvoir faire un bilan de matières complet. Les produits gazeux sont collectés à la sortie des pièges dans des burettes à gaz et analysés ensuite par chromatographie en phase gazeuse.

Une zone de préchauffage est réalisée à l'entrée du tube de réaction au moyen d'un enroulement chauffant indépendant, entourant le tube en silice.

L'injection du composé à craquer se fait au moyen d'un injecteur à vitesse variable, par une tubulure latérale, disposée entre le four et le tube d'introduction du gaz vecteur. On a ainsi la possibilité de faire varier le temps de contact et le rapport du volume gazeux du gaz vecteur au composé à craquer.

Un premier thermocouple permet de surveiller la température de la région de préchauffage. Un second indique la température de pyrolyse, dans le réacteur.

Une vanne de régulation de pression règle le débit du gaz vecteur à l'entrée de l'appareil et des débitmètres à bulles permettent de mesurer la vitesse du courant gazeux à l'entrée et à la sortie de l'appareil.

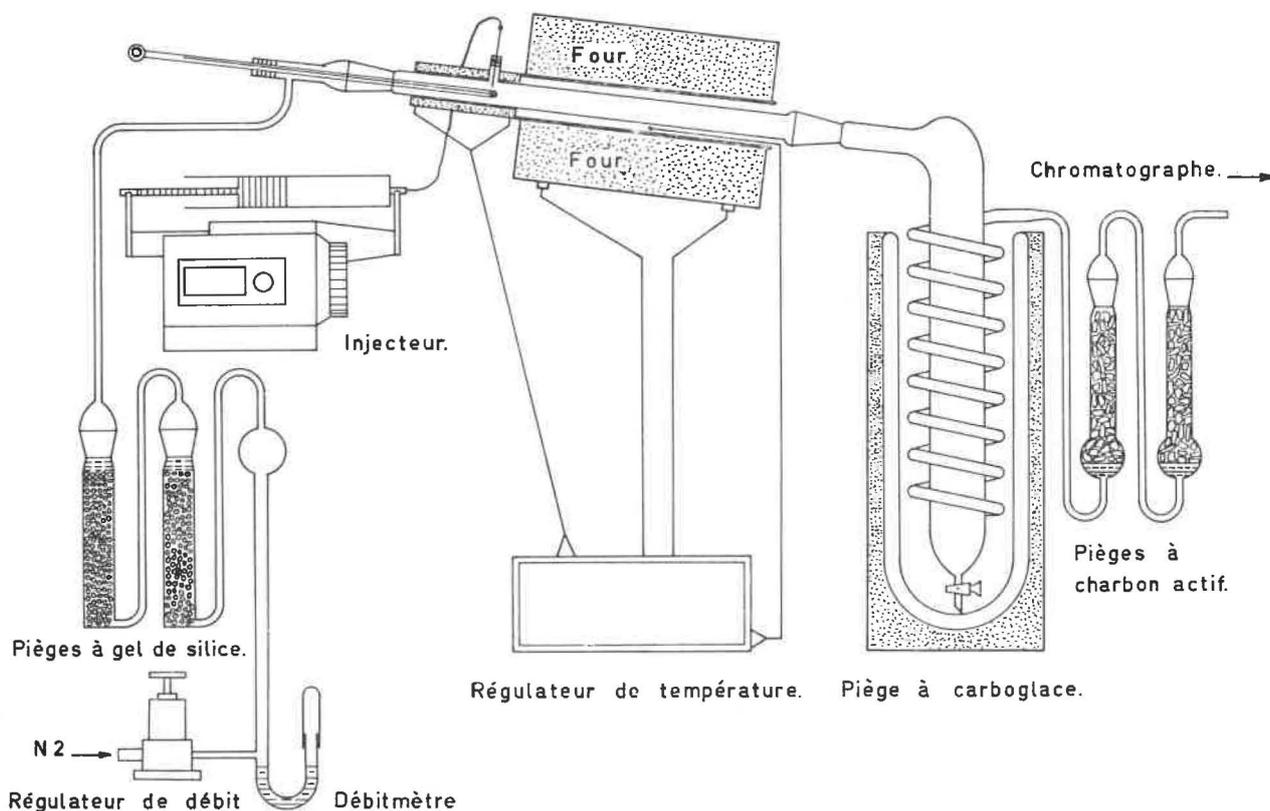


Fig. 1. — Appareil de craquage à pression atmosphérique.

2.2. Méthodes d'analyse.

Les produits de craquage sont analysés par chromatographie en phase gazeuse au moyen d'un fructomètre Perkin Elmer F6/4TF muni de deux détecteurs, l'un à thermistances et l'autre par ionisation de flamme.

2.2.1. Analyse des gaz.

Choix des colonnes et des conditions expérimentales.

Les principaux composés gazeux de craquage sont H_2 , CH_4 et CO . Dans des conditions de pyrolyse poussées, on peut détecter des traces de C_2H_4 et de C_2H_6 .

Tous les gaz sont toujours dilués dans N_2 utilisé comme gaz vecteur, dans la pyrolyse.

L'analyse du mélange H_2-N_2 ne peut, sans un appareillage spécial, se faire en une fois, l'un des deux gaz devant servir d'éluant. L'emploi de He comme gaz porteur ne résoudrait pas la difficulté, car la courbe de conductibilité thermique du mélange He- H_2 présente des anomalies qui empêchent toute analyse quantitative.

On a, après de nombreux essais, retenu, pour l'analyse des différents gaz, les conditions expérimentales suivantes :

- $O_2 - N_2 - CH_4 - CO$ ont été séparés sur une colonne de 2 mètres de tamis moléculaire, chauffée à $50^\circ C$. On peut dans ces conditions séparer parfaitement ces gaz en moins de 10 minutes. Le gaz porteur employé est l'hydrogène, avec un débit de 60 ml/min.
- $C_2H_6 - CO_2 - C_2H_4$ ont été séparés sur une colonne de 2 mètres de silicagel (Carlo Erba), à $60^\circ C$. On utilise également l'hydrogène, avec un débit de 60 ml/min, comme gaz porteur.
- H_2 est analysé sur la même colonne de silicagel en employant l'azote comme gaz porteur à la température ambiante.

Dans les trois cas, on emploie le détecteur à thermistances.

Analyse quantitative.

On a d'abord étudié la reproductibilité de l'analyse, déterminé la partie linéaire des courbes surface-concentration et calculé, ensuite, un coefficient d'étalonnage pour chacun des constituants.

Conditions de reproductibilité.

La principale cause de variation de l'intensité des pics est la thermostatisation rigoureuse des thermistances. Leur température doit être maintenue constante à $0,05^\circ C$ près. Un thermostat Haake (oscillation instantanée $0,02$ à $0,05^\circ C$) permet de réaliser ces conditions.

On a choisi de maintenir la cellule de détection à $25^\circ C$, afin de travailler dans le domaine de grande sensibilité. Il est dans ces conditions possible de mesurer facilement des concentrations de 10^{-7} moles et de bien détecter $5 \cdot 10^{-8}$ moles de gaz, soit 0,01 % d'une prise de 1 ml.

On a étudié la reproductibilité de l'analyse chromatographique proprement dite et de la méthode de dilution de mélanges standards. Le tableau I donne les résultats obtenus pour un mélange standard dilué à 0,9 par l'hydrogène.

TABLEAU I.
Reproductibilité des la hauteur des pics.

Mélange	Hauteur moyenne des pics			Nombre d'essais
	N_2	CH_4	CO	
1	15,8	17,8	11,5	15
2	15,6	17,8	11,4	6

Les écarts par rapport à la hauteur moyenne sont généralement de ± 1 à 2 %. Ils restent dans les limites des erreurs expérimentales admises.

Néanmoins, bien que l'erreur théorique sur la mesure des surfaces des pics ($\sim 6\%$) soit plus grande que celle de la mesure de la hauteur ($\sim 2,5\%$), il est possible de prolonger la partie linéaire des courbes d'étalonnage en considérant la surface (produit de la hauteur par la largeur à demi hauteur) au lieu de la hauteur. La surface est en effet plus indépendante des variations courantes des conditions chromatographiques (température, débit, caractéristiques de la colonne, etc...) que la hauteur.

Courbes d'étalonnage.

On a ensuite déterminé la partie linéaire des courbes d'étalonnage.

On est parti d'un mélange connu, dont la composition est donnée dans le tableau II, déterminée préalablement par chromatographie gaz-solides (GSC).

Le mélange étalon choisi est dilué par l'hydrogène ou l'azote.

On établit les courbes donnant le rapport de la surface des pics des différents composés dans chaque mélange, à leur surface dans le mélange étalon, en fonction du rapport de leur concentration dans les mêmes mélanges.

TABLEAU II.

Composition des mélanges étalons choisis.

Composés	Composition des mélanges étalons (%)	
	1	2
N ₂	60	40
H ₂	20	16
CH ₄	10	15
CO	4	26
CO ₂	4	1
C ₂ H ₆	2	1
C ₂ H ₄	2	1

Soit

C_D et C_E , respectivement les concentrations des différents composés dans les mélanges dilués et les mélanges étalons, et

S_D et S_E , les surfaces des pics correspondants, dans les mêmes mélanges.

On a

$$\frac{C_D}{C_E} = \frac{S_D}{S_E}$$

Les figures 2 et 3 montrent que les courbes d'étalonnage sont linéaires dans le domaine de concentration utilisé.

Celui-ci a été choisi de manière à correspondre aux intervalles de concentration de ces constituants dans les gaz de pyrolyse.

Il va jusqu'à 60 % pour N₂, 15 % pour CH₄, 1 % pour C₂H₆, 1 % pour C₂H₄, 40 % pour CO, 4 % pour CO₂ et enfin 60 % pour H₂.

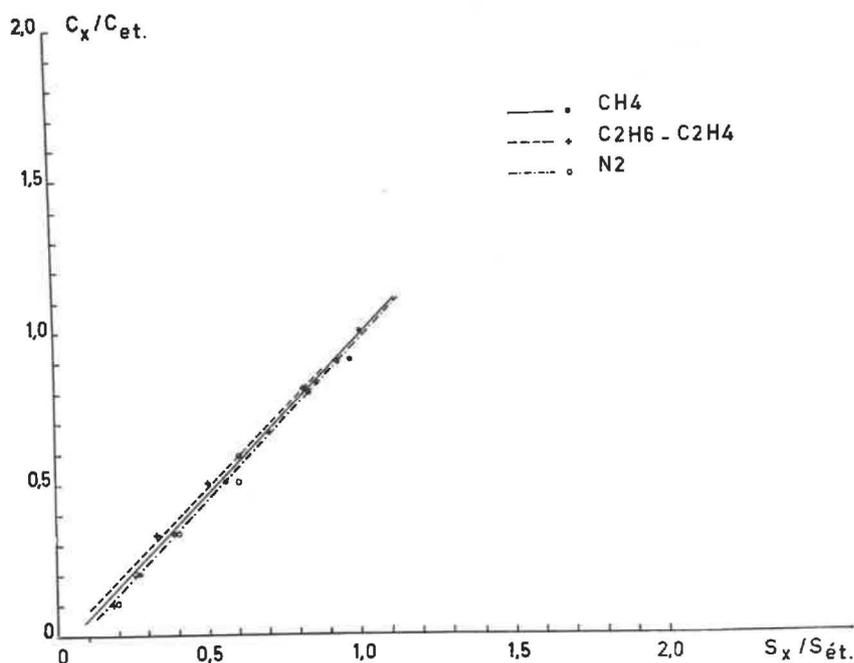
2.2.2. Analyse de la phase liquide.

On a séparé près de trente dérivés du benzène et du naphthalène par chromatographie en phase gazeuse en employant le détecteur à ionisation de flamme. Celui-ci est très sensible et peut détecter jusque 10⁻¹² moles.

On a essayé plusieurs phases liquides : squalane, silicone, tricrésylphosphate, trixylénylphosphate et ester de cétanèse. On a finalement porté son choix sur une colonne de 2 mètres comportant 15 % d'ester de cétanèse sur chromosorbe W, 60-80 mesh. Cette colonne sépare bien, à 165° C et avec un débit de 80 ml/min d'azote, la plupart des composés, constituant la phase liquide de craquage.

On a reproduit dans la figure 4, la partie d'un diagramme type de séparation chromatographique, ainsi réalisée, allant jusqu'à 25 minutes de temps de rétention.

L'analyse de l'eau, formée lors de la pyrolyse, est effectuée avec une colonne de 2 m de longueur et 4 mm de diamètre comportant 10 % de carbo-

Fig. 2. — Courbes d'étalonnage pour N₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄.

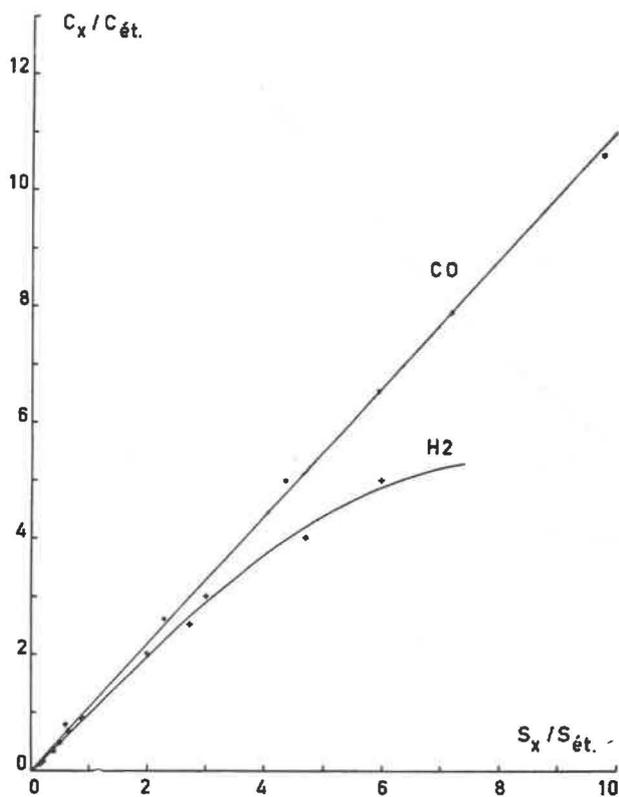


Fig. 3. — Courbes d'étalonnage pour H₂ et CO.

wax 1500 (polyéthylèneglycol) sur Teflon 35/60 mesh et détecteur à thermistances. Cette colonne est chauffée à 55° C, et le débit de l'azote, gaz vecteur, est de 80 ml/s.

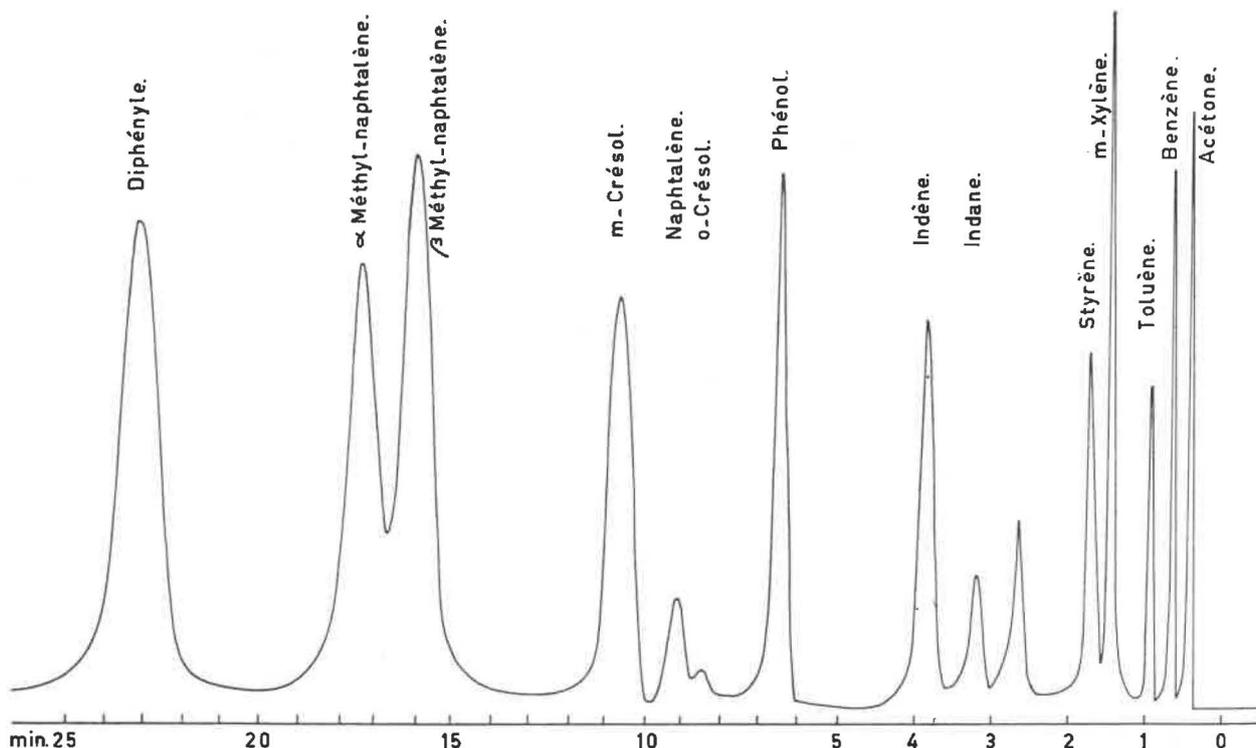


Fig. 4. — Diagramme type de séparation chromatographique des constituants de la phase liquide.

L'analyse quantitative a été faite en utilisant un étalon interne, le xylène. On a établi les courbes données dans les figures 5 et 6, en portant le rapport de la concentration d'un corps A à celle de l'étalon, en fonction du rapport de leur surface.

Ces courbes ont été établies au moyen de mélanges connus comportant les composés qui se forment au cours de la pyrolyse du *m*-crésol et 10 moles % du standard interne.

En ajoutant à un poids connu de mélange, une quantité constante et connue de *m*-xylène, on peut déterminer la composition molaire de la phase liquide condensée après chaque craquage.

En ce qui concerne les composés mineurs, un coefficient d'étalonnage permettant d'en rapporter la surface à celle de l'étalon interne, a été établi pour chacun d'eux.

La figure 6 reproduit la courbe d'étalonnage établie pour H₂O.

On a préparé des mélanges de benzène, acétone et d'eau, contenant 10 % de méthanol, employé comme standard interne.

L'acétone est utilisée comme diluant.

De cette manière, on peut, en plus d'analyser la teneur en eau, vérifier les concentrations en benzène, déterminées d'autre part avec l'ensemble des autres constituants de la phase liquide, par ionisation de flamme.

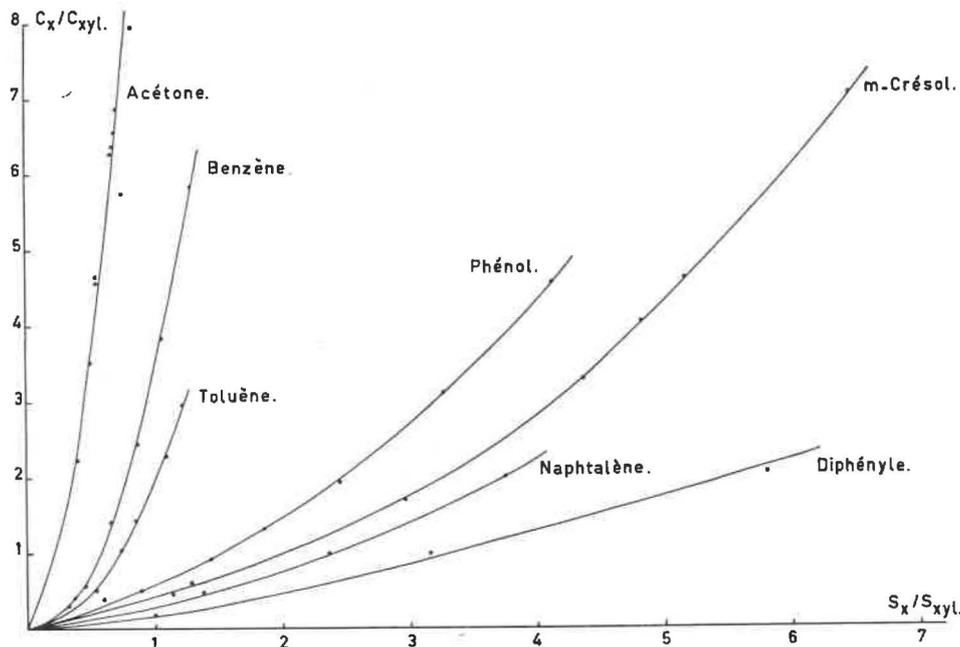
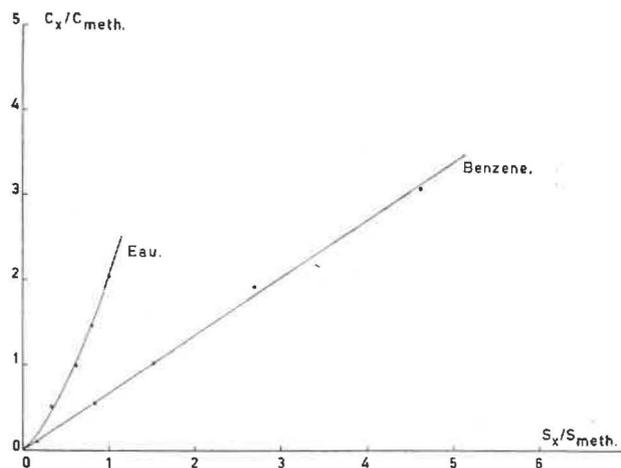


Fig. 5. — Courbes d'étalonnage des constituants de la phase liquide.

Fig. 6. — Courbe d'étalonnage de H₂O.

2.3. Craquage thermique du m-crésol.

Rendement du craquage.

On a étudié le craquage du m-crésol à pression atmosphérique entre 600 et 850° pour un temps de contacts de 10 secondes et un rapport en volume, N₂/crésol, de 1 à 5.

La figure 7 montre le rendement en poids, en carbone, en liquide condensé et en gaz, pour 100 g de m-crésol injecté, en fonction de la température de craquage.

On a observé que la vitesse de craquage du m-crésol est très faible entre 600 et 700°. A partir de cette température, elle augmente rapidement. Le rendement en phase liquide reste supérieur à 95 % jusqu'à 700°. Les gaz ne représentent à cette tempé-

rature que 5 % car il n'y a pas formation de carbone.

A partir de 800°, le rendement en gaz augmente linéairement avec la température jusqu'à 850°. A cette température, la phase liquide condensée ne représente plus que 60 % de la masse injectée.

Composition de la phase liquide.

Le graphique de la figure 8 montre l'évolution de la composition de la phase liquide condensée en fonction de la température de craquage.

Les constituants majeurs formés au cours de la pyrolyse du m-crésol sont le benzène, le phénol, le toluène et l'eau. On a aussi dosé les nombreux constituants mineurs qui se retrouvent dans la phase liquide.

Le benzène se forme à partir de 700°. Sa concentration dans la phase liquide augmente rapidement jusqu'à 850°. Il représente à cette température plus de 55 moles % de la phase liquide.

L'eau commence à apparaître dès 650°. Sa teneur augmente lentement et régulièrement pour atteindre 23 moles % à 860°.

Le phénol se forme entre 700 et 800°. Sa concentration est maximum pour des températures comprises entre 770 et 800° où elle atteint 14 moles %. Elle décroît ensuite avec la température. A 860°, il ne subsiste plus que des traces de phénol dans la phase liquide.

La courbe du toluène présente la même allure. Sa concentration croît lentement entre 700 et 800° pour diminuer ensuite. Il est plus stable que le phénol. A 860°, on en trouve encore 6 moles % dans la phase liquide.

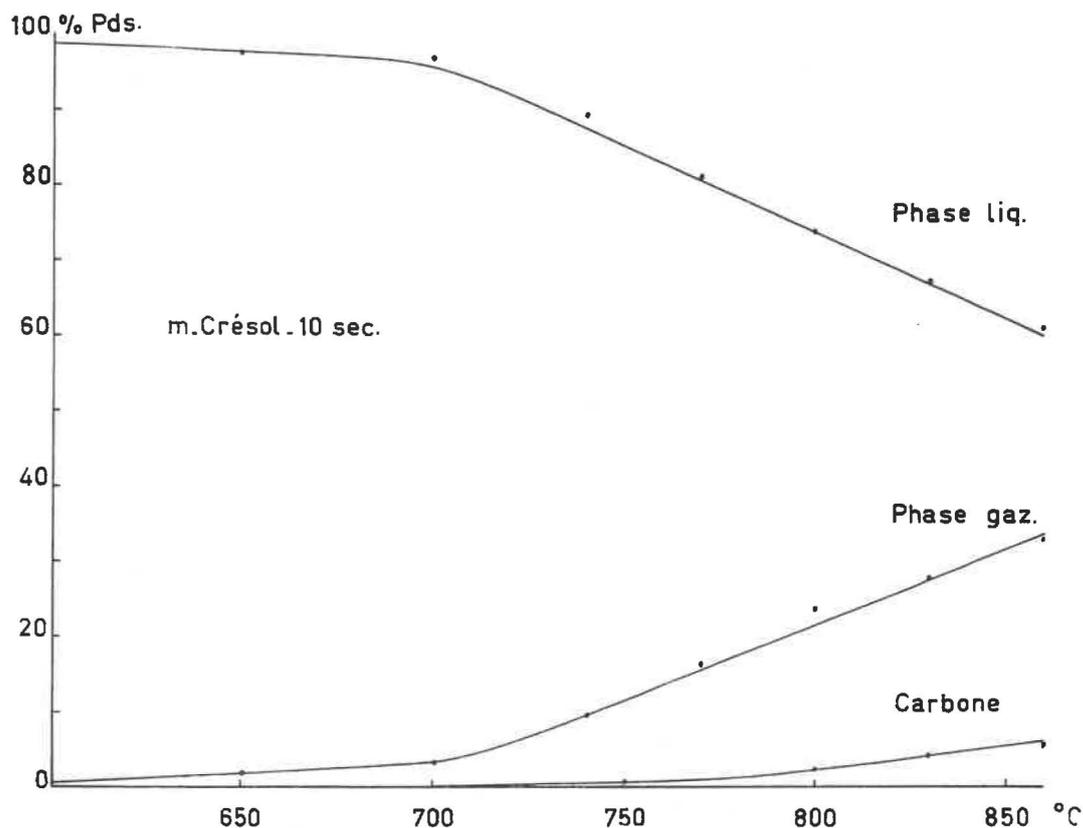


Fig. 7. — Rendement pondéral de craquage.

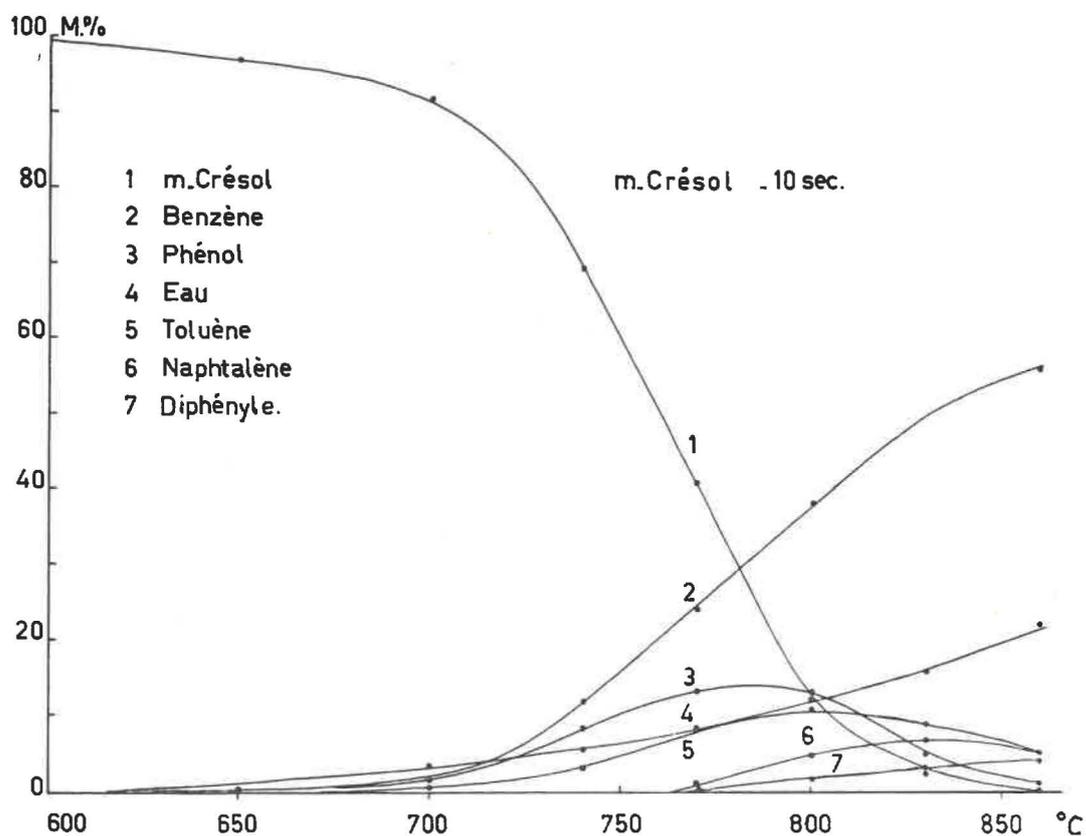


Fig. 8. — Variation de la composition de la phase liquide.

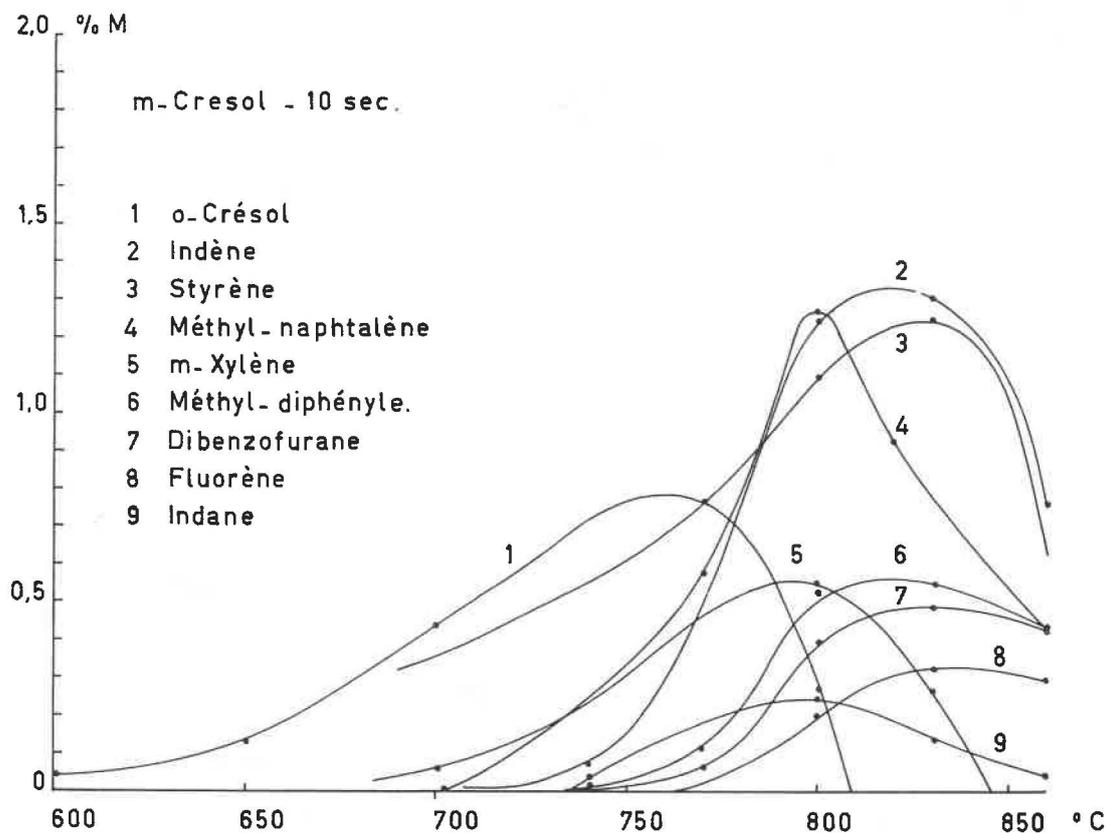


Fig. 9. — Variation de la teneur en constituants mineurs dans la phase liquide.

La figure 9 représente l'évolution de la teneur en constituants mineurs. Le processus le plus caractéristique mis en évidence est la formation de naphtalène et de diphényle en fonction de la température croissante.

Le naphtalène ne se forme pas en-dessous de 750°. Sa concentration augmente rapidement entre 770 et 830°. A 770°, on n'en observe qu'environ 1 mole %. Mais à 830°, elle atteint 7 moles %.

Il en va de même pour le diphényle. Il commence à apparaître seulement vers 770°. Mais sa concentration croît rapidement entre 770 et 850° où elle atteint déjà 4 moles %.

On a constaté aussi une faible isomérisation (moins de 1 mole %) du m-crésol en o-crésol. La température optimum de cette réaction se situe vers 750°.

A 830°, l'o-crésol n'apparaît plus.

A côté du naphtalène et du diphényle, on a aussi dosé le styrène, l'indane et l'indène. On observe la formation de xylène, d'éthylbenzène, de méthyl- et de diméthylnaphtalène, de dibenzofurane, de diphénylméthane, de dibenzyle, de fluorène et de xylénols.

On a porté, dans les graphiques de la figure 10, les rendements molaires en composés constituant la phase liquide et, dans la figure 11, ces mêmes ren-

dements, mais calculés en poids pour 100 g de m-crésol injecté.

La formation des composés décelés, principalement celle du diphényle et du naphtalène, montre qu'on est en présence de mécanismes radicalaires dont le schéma ne peut être donné avec une certitude suffisante que si on étudie le comportement, dans les mêmes conditions expérimentales, de chacun des produits de craquage du m-crésol, qui apparaissent d'abord et se transforment ensuite.

Composition de la phase gazeuse.

La phase gazeuse est constituée de CO, H₂ et de CH₄, si l'on ne tient pas compte de l'azote utilisé comme gaz vecteur.

La figure 12 montre l'évolution de la composition de la phase gazeuse en fonction de la température de craquage.

La teneur en CO diminue assez rapidement jusqu'à 750°.

Influence du temps de contact.

On a étudié l'influence de la variation isotherme du temps de contact sur le rendement en liquide, en gaz, sur la formation de carbone, ainsi que sur les compositions des phases liquides et gazeuses.

On a fait varier le temps de contact de 5 à 20 secondes.

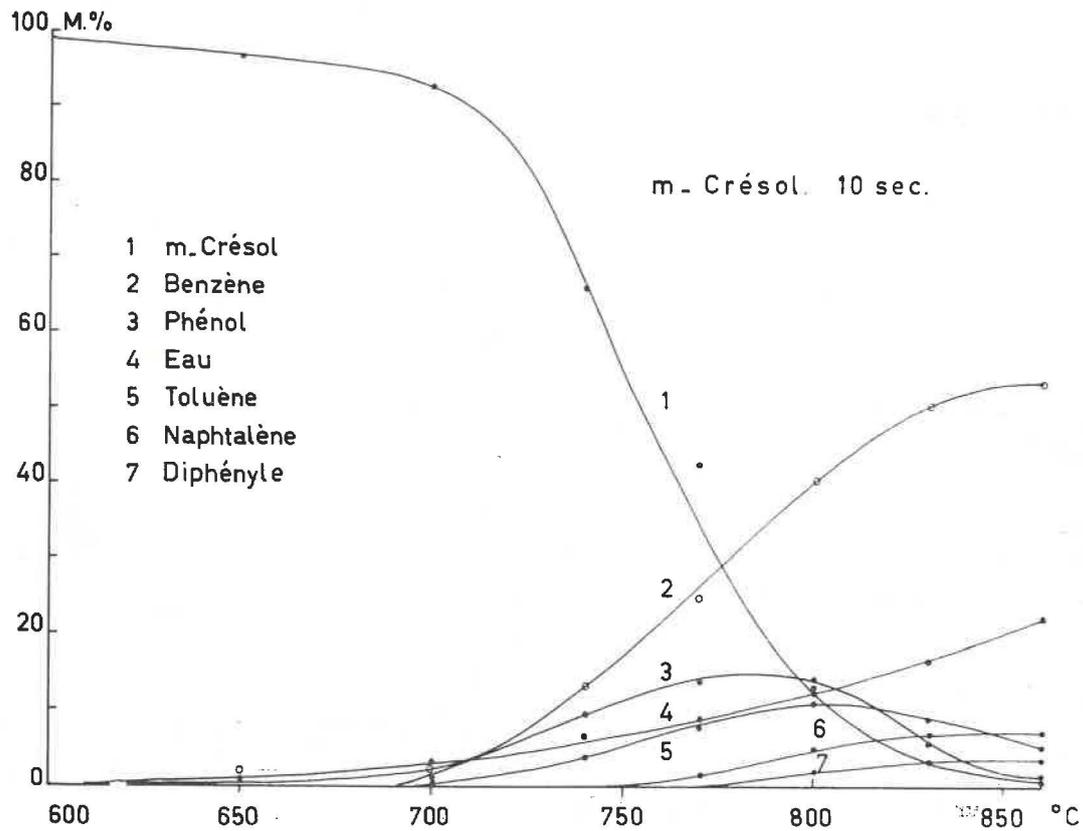


Fig. 10. — Rendements molaires en composés de la phase liquide.

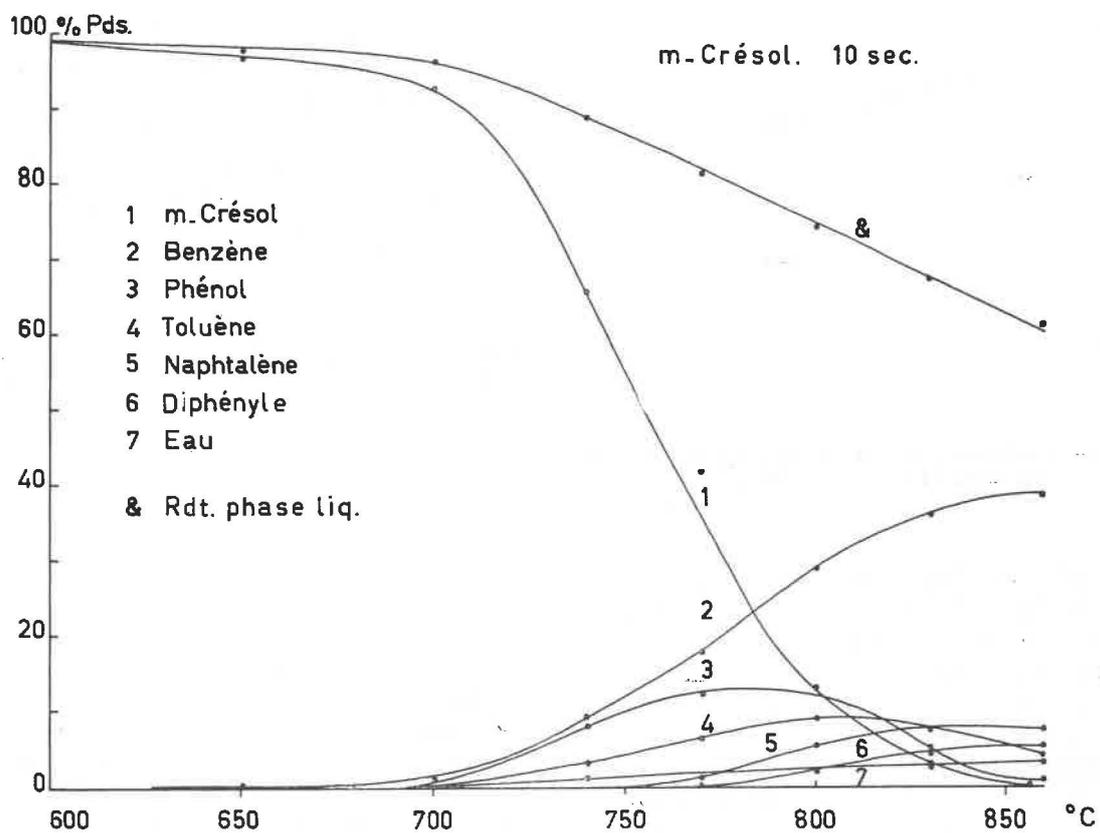


Fig. 11. — Rendement pondéral des composés de la phase liquide.

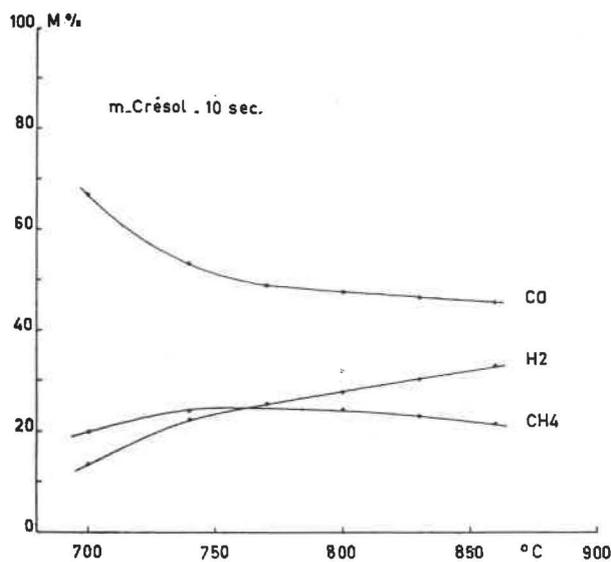


Fig. 11. — Composition des gaz de craquage.

Rendement de craquage.

Les graphiques de la figure 13 montrent la variation du rendement en carbone, gaz et liquide condensé, à 770° pour des temps de contact allant de 3 à 20 secondes.

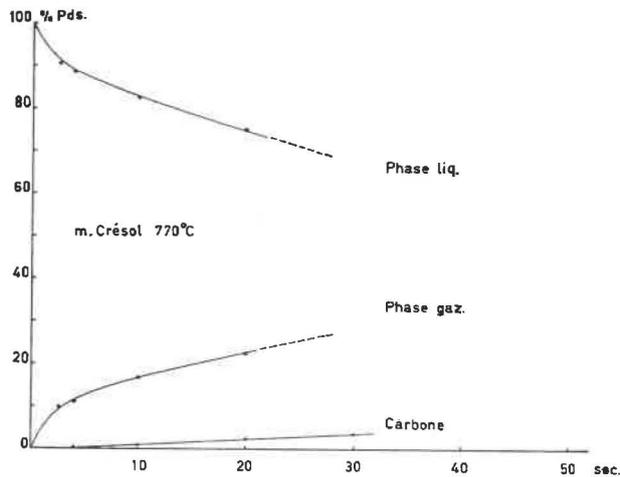


Fig. 13. — Rendement pondéral de craquage en fonction du temps de contact à 770°C.

Ces expériences font évidemment apparaître une diminution de rendement en phase liquide avec l'augmentation du temps de contact. Elle est surtout marquée à 800° pour des temps de contact inférieurs à 5 secondes. Par exemple, à 770°, le pourcentage de la phase liquide condensée passe de 90 % pour 3 secondes à 75 % pour 20 secondes. A 800°, on obtient respectivement 83 et 68 %.

Parallèlement, la formation de gaz passe à 770°, de 10 à 22 % et, à 800°, de 17 à 29 %. Pour les

expériences faites avec 20 secondes de temps de contact, on observe la formation de 2 % de carbone à 770° et 3 % à 800°.

Composition de la phase liquide.

Les figures 14 et 15 montrent l'influence du temps de contact sur la composition de la phase liquide condensée, à 770°, respectivement pour les constituants majeurs et mineurs.

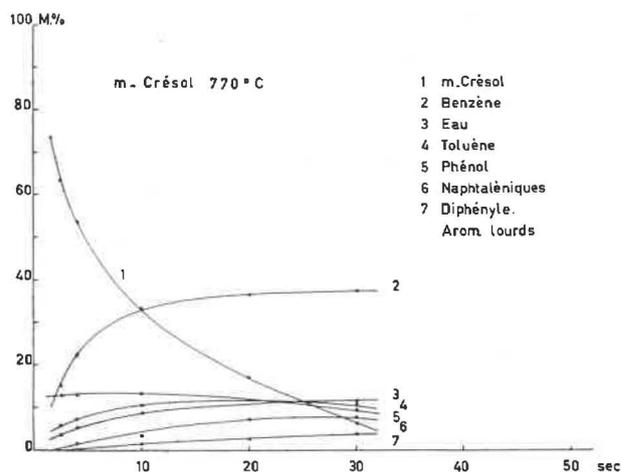


Fig. 14. — Variation de la composition de la phase liquide en fonction du temps de contact à 770°C — Constituants majeurs.

La teneur en m-crésol décroît rapidement. Après 30 secondes, il n'en subsiste plus que 7 %.

La teneur en benzène augmente, rapidement au début et plus lentement à partir de 4 secondes.

La courbe de la concentration en eau a la même allure que celle du benzène. On obtient 13 moles % de H₂O pour 30 secondes de temps de contact.

Le phénol se forme très rapidement. Sa concentration maximum de 13 moles % est atteinte pour un temps de contact de 3 secondes seulement. Elle décroît ensuite très lentement de 13 à 11 moles % pour des temps de contact atteignant 30 secondes.

Le toluène varie peu après quelques secondes.

On observe pour des temps de contact prolongés, à partir de 20 secondes, la formation de diphényle.

Ainsi qu'on peut le voir dans la figure 16, les mêmes phénomènes, mais plus accentués, se reproduisent à 800°. Le m-crésol disparaît plus rapidement.

Le rendement en phénol est meilleur pour les faibles temps de contact (15 % au lieu de 13 % pour 3 secondes) mais il décroît plus rapidement : après 30 secondes, il n'en reste plus que 2 moles %.

A 800°, on observe, pour des temps de contact prolongés, une formation de naphthalène et de diphényle plus importante. On obtient près de 10 moles % de naphthalène et de m-naphthalène après 20 secondes.

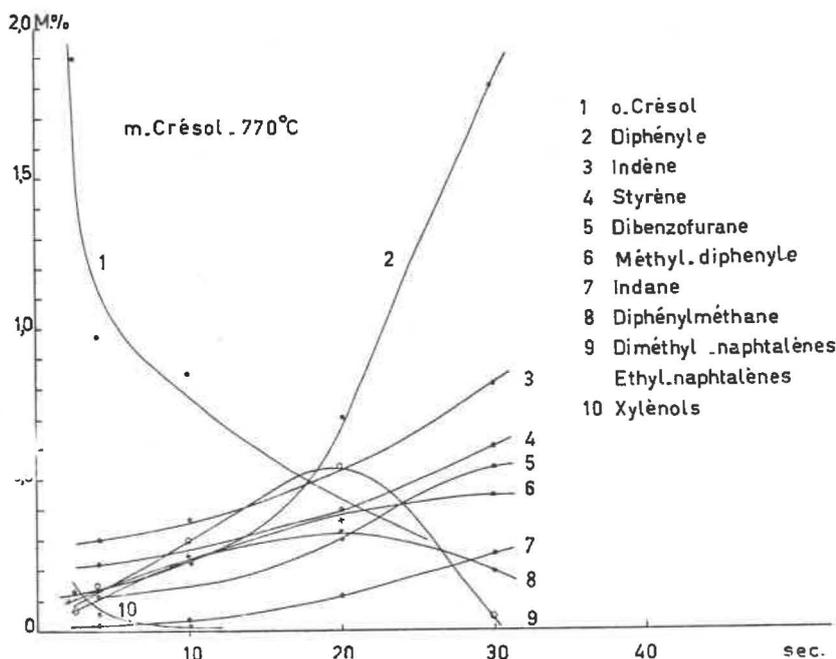


Fig. 15. — Variation de la composition de la phase liquide en fonction du temps de contact à 770° C — Constituants mineurs.

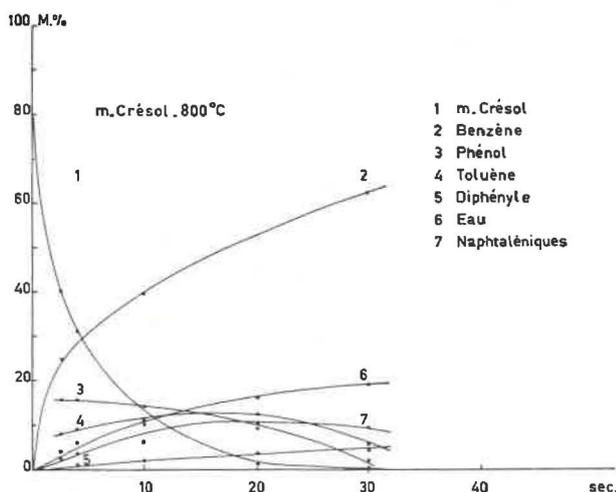


Fig. 16. — Variation de la composition de la phase liquide en fonction du temps de contact à 800° C — Constituants majeurs.

On a représenté, dans la figure 17, la variation de la teneur en constituants mineurs, dans la phase liquide, à 800°, en fonction du temps de contact.

On voit que les phénomènes de condensation qui se manifestent quand on élève la température de craquage, pour un temps de contact constant, se retrouvent dans les expériences isothermes dans lesquelles on augmente le temps de contact.

On a porté, dans les diagrammes des figures 18 et 19, les rendements molaires en composés de la phase liquide, obtenus respectivement à 770 et 800°, en fonction du temps de contact.

Composition des gaz.

Parallèlement au craquage plus poussé du m-crésol pour des temps de contact prolongés, la formation de gaz augmente, mais la composition relative de ses constituants ne change que très peu, ainsi qu'on peut le voir dans la figure 20.

A 770°, le rapport CO/H_2 est voisin de 2, tandis que $H_2/CH_4 = 1$.

A 800°, on observe une augmentation de la teneur en H_2 : $CO/H_2 = 1,9$ et $H_2/CH_4 = 1,1$.

C'est la température de craquage qui détermine la composition des gaz. Le temps de contact augmente la quantité de gaz produits, mais n'en modifie pas les teneurs relatives.

2.4. Craquage du toluène.

Afin de déterminer quelle est la stabilité du toluène formé au cours du craquage des crésols, dans les conditions expérimentales utilisées, on a étudié le comportement thermique du toluène entre 740 et 860°, pour des temps de contact de 10 secondes.

Les graphiques de la figure 21 montrent le rendement pondéral en carbone, en gaz et en phase liquide condensée, pour 100 g de toluène injecté.

Les résultats de ces expériences confirment les données connues de la littérature. On observe que la décomposition du toluène est faible en dessous de 770°. A cette température, on retrouve 95 % de toluène non craqué. A partir de 770°, la vitesse de craquage augmente rapidement. Le rendement en phase liquide tombe de 95 % à 770°, à 70 % à 860°.

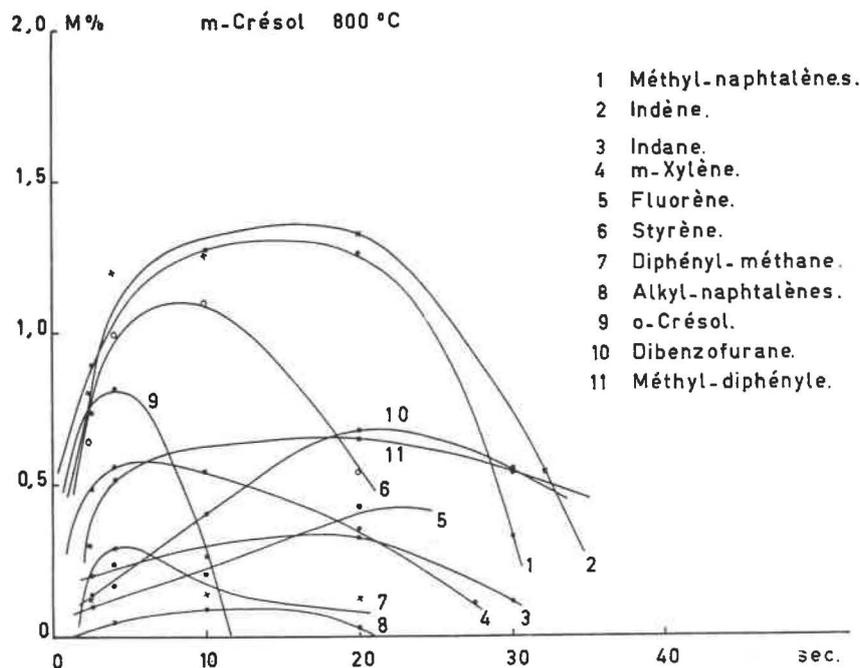


Fig. 17. — Variation de la composition de la phase liquide en fonction du temps de contact à 800° C — Constituants mineurs.

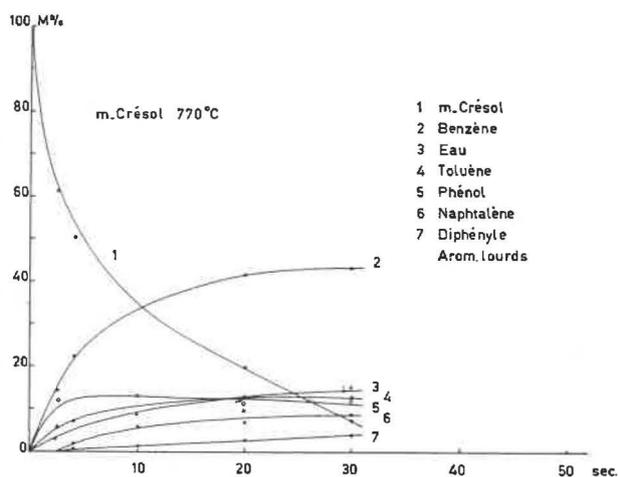


Fig. 18. — Rendement molaire en composés de la phase liquide, à 770° C, en fonction du temps de contact.

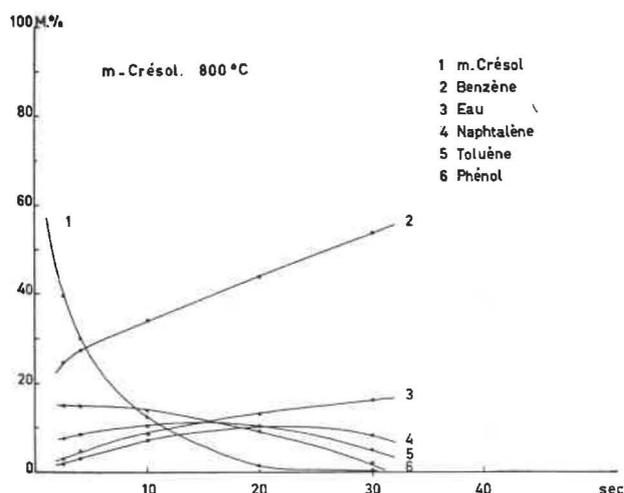


Fig. 19. — Rendement molaire en composés de la phase liquide, à 800° C, en fonction du temps de contact.

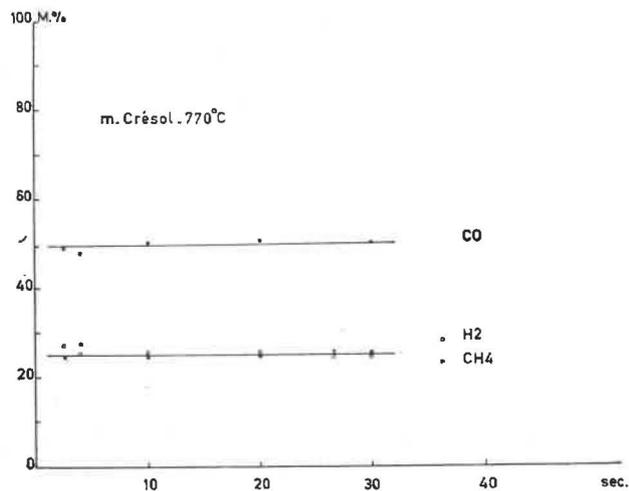


Fig. 20. — Composition des gaz de craquage en fonction du temps de contact.

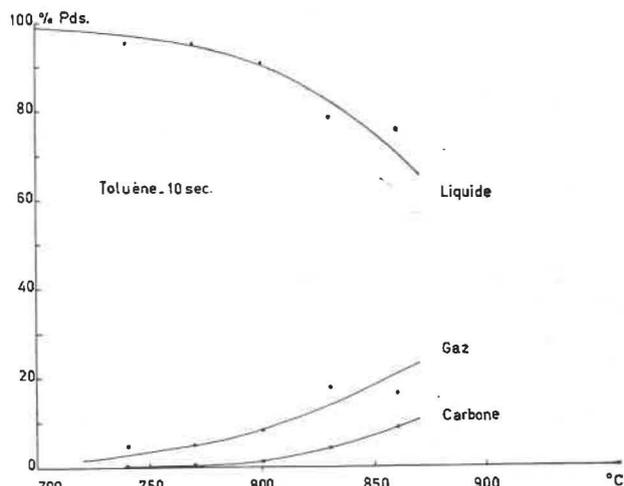


Fig. 21. — Rendement pondéral de craquage.

Parallèlement, le rendement en gaz passe de 5 à 20 % pour une élévation de température de 760 à 860°. A partir de 800°, du carbone commence à se former. On en recueille 8 % à 860°.

Composition de la phase liquide.

Les graphiques de la figure 22 montrent l'évolution de la composition de la phase liquide et le rendement, en moles pour 100 moles de toluène injecté, des différents composés qui la constituent, en fonction de la température.

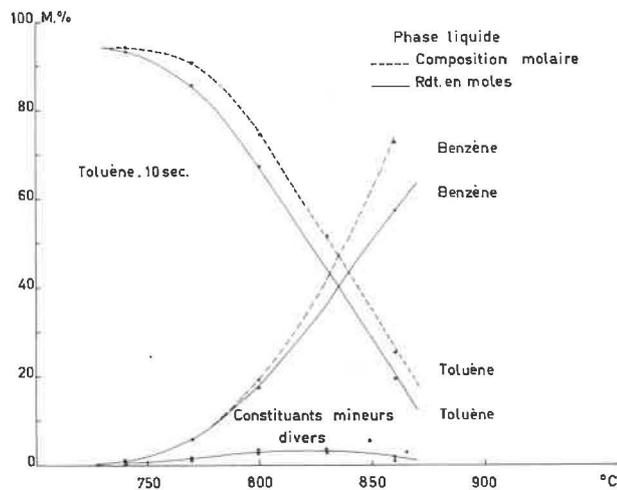


Fig. 22. — Variation de la composition de la phase liquide et rendement molaire de craquage.

La phase liquide condensée est principalement constituée par un mélange de toluène et de benzène. Les courbes représentant la variation des teneurs respectives de ces deux composés sont symétriques.

On retrouve là les données de la littérature sur le craquage thermique du toluène.

A 740°, il y a encore 97 % de toluène dans la phase liquide. La diminution de la concentration en toluène est quasi linéaire entre 770 et 860°. A cette température, il ne reste plus que 24 % de toluène dans la phase liquide, alors qu'on y trouve 72 % de benzène.

A côté de ces deux constituants majeurs qui forment l'essentiel de la phase liquide, on trouve, ainsi qu'on le voit dans la figure 23, des constituants mineurs : styrène, m-xylène, indane et indène, diphenyle, diphenylméthane, dibenzyle et ditolylole, naphthalène, etc...

Leur formation est maximum entre 800 et 830°. Au-delà de cette température, ils se décomposent rapidement. La concentration globale, en constituants mineurs, n'excède jamais 6 moles %. Leur présence prouve que le toluène ou le benzène, formé par sa dégradation thermique, donnent à leur tour naissance à d'autres composés par association des radicaux libres formés au cours du craquage.

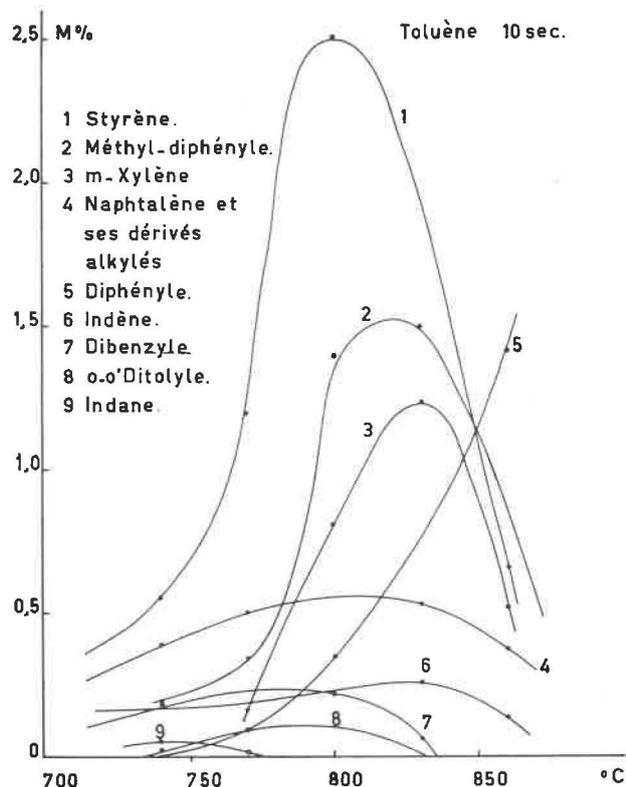


Fig. 23. — Variation de la teneur en composés mineurs dans la phase liquide.

Composition de la phase gazeuse.

La variation de la composition des gaz de craquage, en fonction de la température, est représentée dans la figure 24.

La phase gazeuse est composée exclusivement d'hydrogène et de méthane. Ce dernier est prépondérant aux basses températures.

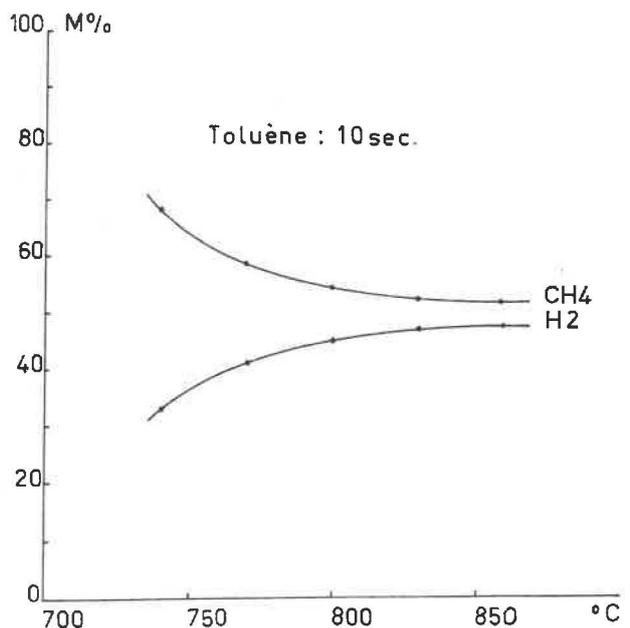


Fig. 24. — Variation de la composition des gaz.

Le rapport H_2/CH_4 , environ égal à 2, à 740°, est légèrement supérieur à 1, à 860°. On a dosé également, à 860°, 1 mole % de C_2H_4 dans les gaz.

☐

2.5. Craquage du benzène.

On a étudié le craquage du benzène entre 770 et 860°, pour des temps de contact de 10 secondes.

En dessous de 770°, le craquage est peu important. Le rendement en liquide reste supérieur à 93 % jusqu'à 830°.

La variation de la composition de la phase liquide, en fonction de la température, ainsi que le rendement en moles pour 100 moles de benzène injecté, sont donnés dans les graphiques de la figure 25.

La phase liquide contient, comme constituants majeurs, du benzène et du diphenyle. Comme constituants mineurs (inférieurs à 0,4 %), on trouve du xylène, du naphthalène et du toluène.

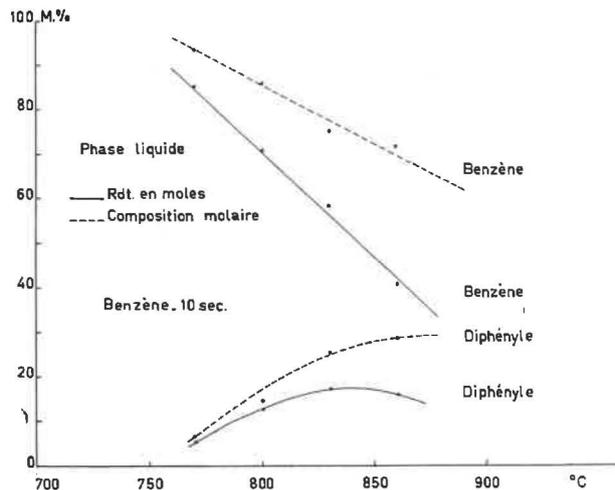


Fig. 25. — Variation de la composition de la phase liquide et rendement molaire de craquage.

Le titre molaire du benzène dans la phase liquide diminue quasi linéairement avec l'élévation de la température, entre 750 et 850°.

On observe parallèlement une augmentation de la formation de diphenyle qui croît d'abord linéairement, puis se ralentit au-dessus de 830°. Elle atteint 28 moles % de la composition de la phase liquide à 860°.

La phase gazeuse de craquage est constituée principalement d'hydrogène.

La formation quasi exclusive de diphenyle comme composé de la phase liquide, montre que l'étape initiale de la pyrolyse du benzène est la formation de radicaux libres $C_6H_5^{\cdot}$. Ceux-ci s'associent pour former le $C_6H_5 - C_6H_5$.

2.6. Craquage du phénol.

On a étudié le craquage du phénol de façon à déterminer quel est le comportement du phénol produit à partir du crésol dans le domaine de température étudié.

Rendement de craquage.

La figure 26 montre le rendement de craquage du phénol, en carbone, en gaz et en liquide condensé, en fonction de la température. Le phénol est peu décomposé en dessous de 700°.

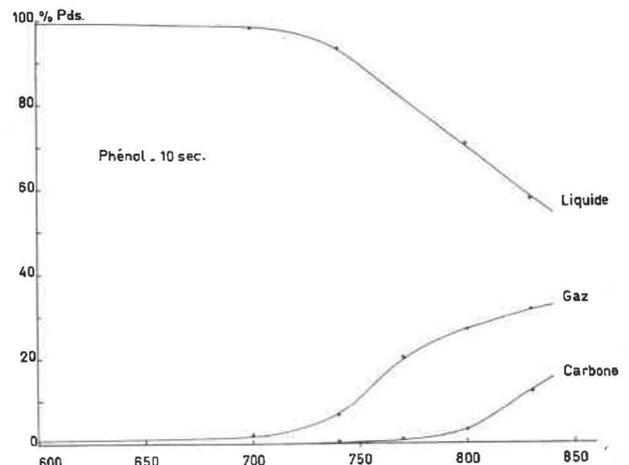


Fig. 26. — Rendement pondéral de craquage.

A cette température, la phase liquide représente 97 % du poids du phénol injecté. Le rendement en liquide condensé diminue rapidement à partir de 740°. Il passe de 92 % à 740° à 53 % à 860°. Parallèlement, le rendement en gaz passe de 7 à 33 %. La formation de carbone devient importante à partir de 800°. Elle atteint 15 % à 860°.

Composition de la phase liquide.

La variation de la composition de la phase liquide condensée, en fonction de la température de craquage du phénol, est représentée dans les graphiques de la figure 27.

On observe que le phénol se décompose lentement en dessous de 700°. Il représente encore à cette température 95 % de la phase liquide condensée. Mais à partir de cette température, sa vitesse de décomposition augmente rapidement. Il n'en reste que 17 % à 800°.

Les principaux composés formés sont le benzène, le naphthalène et l'eau. On décèle, aussi, ainsi que le montre la figure 28, un grand nombre de constituants présents à faible concentration : indène, indane, xylène, toluène, styrène, diphenyle, m-naphthalène, xylénols, dibenzofurane et fluorène.

On voit que, pour les constituants majeurs, la teneur en benzène augmente rapidement à partir de

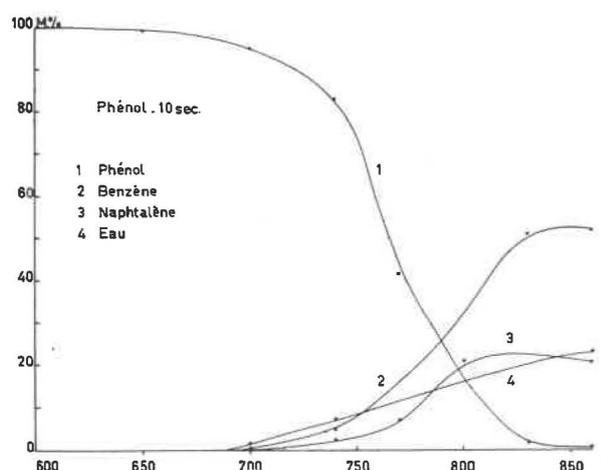


Fig. 27. — Variation de la composition de la phase liquide : constituants majeurs.

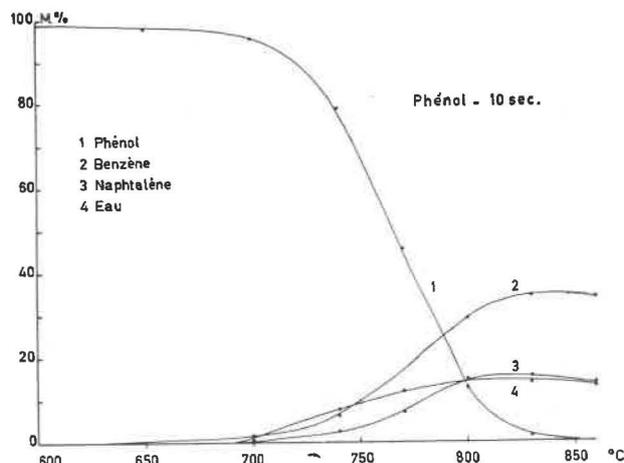


Fig. 29. — Rendement molaire, en composés de la phase liquide.

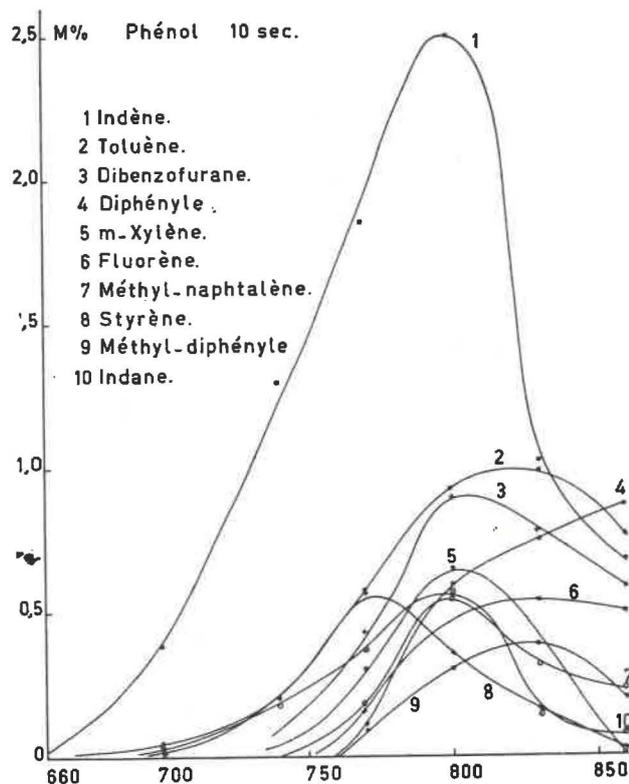


Fig. 28. — Variation de la composition de la phase liquide : constituants mineurs.

740°. Elle est de 25 moles % à 740°, 32 moles % à 800° et 52 moles % à 860°.

La teneur en naphtalène augmente parallèlement : elle passe de 2 à 19,5 moles % entre 740 et 800°, atteint un maximum de 22,5 moles % à 830° et diminue ensuite.

Le rendement molaire en composés présents dans la phase liquide est représenté dans la figure 29.

Composition des gaz.

La figure 30 montre l'évolution de la composition des gaz de craquage du phénol, en fonction de la température.

Les gaz sont composés de CO, de H₂ et de CH₄. Le CO est prépondérant aux basses températures.

La teneur en H₂ croît rapidement à partir de 700°. A partir de 830°, H₂ est le principal constituant et la teneur en méthane reste à peu près constante. On a observé la présence de traces de C₂H₄.

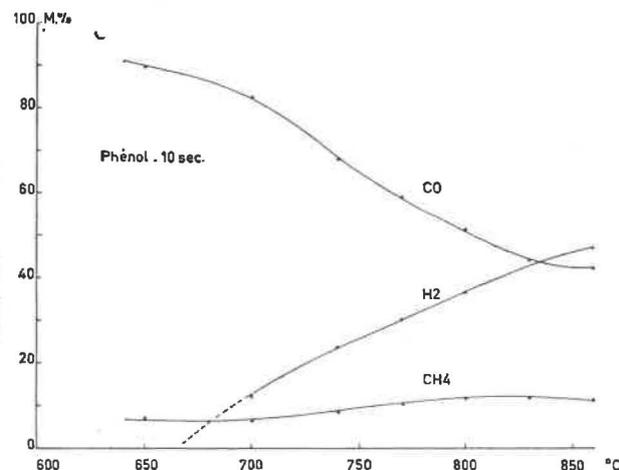


Fig. 30. — Variation de la composition des gaz.

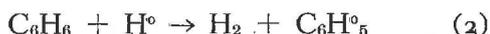
3. INTERPRETATIONS DES RESULTATS ET CONCLUSIONS

L'étude de la pyrolyse du benzène a montré qu'il se forme quasi uniquement du diphényle et de l'hydrogène. Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature.

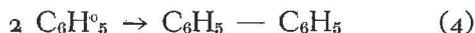
La première étape de la réaction est la formation de radicaux libres $C_6H_5^\circ$ et H° suivant la réaction



suivie des réactions de propagation



Les réactions de fermeture



peuvent intervenir, sans donner de composés nouveaux.

Les autres réactions, qui donnent naissance à des traces de xylène, de toluène et de naphthalène, sont dues à des réactions de radicaux $C_6H_5^\circ$ avec des fragments de noyaux benzéniques, provenant de la rupture d'un certain nombre de cycles aromatiques.

L'étude du craquage thermique du toluène a montré que les produits principaux de la réaction sont le benzène, CH_4 et H_2 . Le rapport CH_4/H_2 diminue avec l'élévation de la température.

En absence de H_2 , pour des pressions partielles faibles et des temps de contact courts, différents auteurs ont montré que l'étape initiale de la réaction est la formation de radicaux libres suivant deux possibilités :



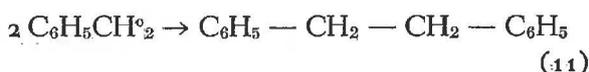
En décomposant le toluène à basse pression en présence de vapeur d'iode, Krieger (9) a obtenu uniquement du $C_6H_5CH_2I$. De même Hein et Messe (10) ont préparé, en atmosphère de vapeur de mercure, du $(C_6H_5 - CH_2)_2Hg$.

Les réactions d'initiation (6) et (7) sont suivies des réactions de propagation



Les difficultés de l'interprétation quantitative des résultats, au point de vue des mécanismes, proviennent de la faible quantité de dibenzyle trouvée dans les produits de craquage.

La réaction



ne peut seule rendre compte de la disparition des radicaux $C_6H_5 - CH_2^\circ$.

Les autres composés formés sont également présents à de trop faibles concentrations pour expliquer cette disparition.

Le plus abondant des constituants mineurs est le styrène.

$C_6H_5 - CH = CH_2$ peut être formé à partir de 2 radicaux $C_6H_5CH_2^\circ$ avec élimination de H° ou de $C_6H_5^\circ$.

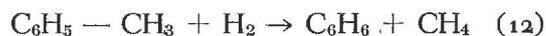
Mais les concentrations en styrène formé sont trop faibles pour que cette réaction explique, à elle seule, la disparition de tous les $C_6H_5CH_2^\circ$.

Alors que, pour le benzène, le rendement en diphenyle est suffisant pour expliquer tout le mécanisme, il n'en va pas de même dans le cas du toluène.

Il faut tenir compte des réactions de pyrolyse plus poussée puisqu'on observe la formation de dépôts de carbone.

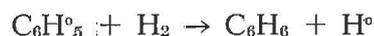
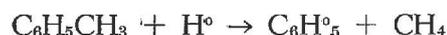
Un certain nombre de molécules ou de radicaux sont complètement décomposés avec formation de carbone et production d'hydrogène.

Dès lors la réaction classique



de craquage hydrogénant du toluène, intervient également dans son mécanisme de craquage thermique.

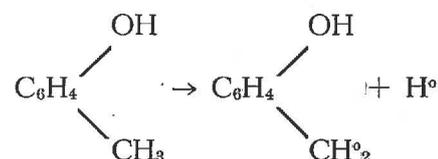
La réaction (12) procède aussi d'un mécanisme radicalaire. On a montré qu'elle est d'un ordre 1/2 par rapport à H_2 . Elle se déroule suivant le schéma



La diminution du rapport CH_4/H_2 , qu'on a observée dans la figure 24 en fonction de la température de craquage, s'explique par l'augmentation du taux de pyrolyse complète du toluène avec formation de C et de H_2 .

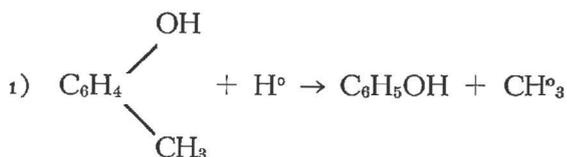
Nous nous proposons d'entreprendre l'étude du craquage du dibenzyle afin d'obtenir d'autres résultats expérimentaux qui permettent de mieux connaître le mécanisme discuté ci-dessus.

On considère généralement que la décomposition thermique des crésols comporte une étape initiale de rupture d'une liaison carbone-hydrogène dans CH_3 .

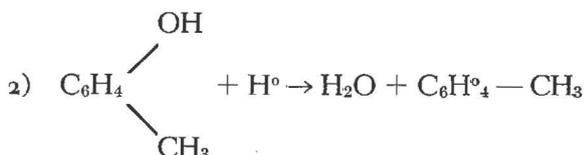


avec formation d'un radical hydroxybenzyle et H° .

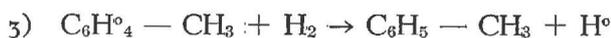
Les réactions de propagation peuvent être de trois types.



avec formation de phénol et de méthane.



conduisant à la formation d'eau et d'un radical tolyle, à partir duquel se forme le toluène,



Dans le domaine de température étudié, le phénol et le toluène formés se décomposent à leur tour. Ils donnent naissance à des composés majeurs et mineurs.

Les courbes cinétiques de chacun des composés principaux formés sont conformes à celles qu'on obtient à partir de ces composés purs.

La formation des constituants mineurs s'explique par les mécanismes radicalaires de l'une ou l'autre des réactions de décomposition du benzène, du toluène ou du phénol.

La formation de diphenyle et de dibenzyle, quoiqu'à de faibles concentrations, se produit à partir des radicaux libres $\text{C}_6\text{H}_5^\circ$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\circ$ provenant du benzène et du toluène.

L'étape intermédiaire de formation de radicaux tolyle $\text{C}_6\text{H}_4^\circ - \text{CH}_3$ est confirmée par la présence de petites quantités de ditolyle dans les constituants mineurs.

La formation de CO peut s'expliquer par les réactions de H_2O sur les radicaux CH_3° .



La formation de C montre, comme dans le cas du toluène, qu'il faut, dans le domaine des températures étudiées, tenir également compte des réactions de pyrolyse complète. L'élévation de la température conduit à une augmentation de la teneur en hydrogène.

La pyrolyse du phénol donne principalement du benzène, de l'eau et du naphthalène.

La formation de naphthalène s'observe chaque fois et augmente avec la pression ainsi qu'on a pu le

constater dans d'autres expériences. S'il est facile d'expliquer la formation d'eau et de benzène par des réactions de déshydroxylation du phénol, semblables à celle décrite pour le crésol, la formation du naphthalène est plus difficile à interpréter. On peut supposer qu'il se forme par condensation entre les fragments de noyaux benzéniques quand la rupture du cycle intervient, et des radicaux $\text{C}_6\text{H}_5^\circ$ ou $\text{C}_6\text{H}_4^\circ\text{OH}$.

Les gaz composés de CO, H_2 et de CH_4 sont formés par des réactions radicalaires semblables à celles décrites précédemment pour le *m*-crésol.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le processus de décomposition du *m*-crésol est un ensemble de réactions de formation de composés de dégradation et de condensation.

L'étude du comportement thermique des corps purs a permis de mettre en évidence comment le toluène, le phénol et le benzène, formés au cours du craquage du *m*-crésol, se comportent dans les mêmes conditions expérimentales et participent à l'ensemble des réactions.

On a pu de cette manière rendre compte de la formation de certains composés complexes, dont la présence est observée dans la fraction liquide recueillie après le craquage.

Nous exprimons toute notre gratitude envers le Fonds National de la Recherche Scientifique qui nous a accordé un « Crédit au Chercheur » important pour entreprendre ces recherches.

Service de Chimie Générale
de la Faculté des Sciences Appliquées
de l'Université Libre de Bruxelles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. FISCHER et TROPSCHE. — Brennstoff-Chemie, 7, 2, 1926.
- [2] R.W. JONES et M.B. NEUWORTH. — Ind. Engng. Chem., 44, 2872, 1952.
- [3] J.F. JELINEK. — Collect. czechoslov. chem. Commun., 28, 504, 1963.
- [4] G.L. WELLS et R. LONG. — Ind. Engng. Chem. Process Design, 1, 1, 73, 1962.
- [5] M. SCHWARC et J.S. ROBERTS. — J. Chem. Physics, 16, 128, 1948.
- [6] A.T. BLADES et A.W.R. STEACIES. — Canad. J. Chem., 32, 298, 1954; Canad. J. Chem. 32, 1142, 1954.
- [7] S.J. PRICE. — Canad. J. Chem., 40, 1310, 1962.
- [8] M. TAKAHASI. — Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 801 et 808, 1960.
- [9] K.A. KRIEGER. — Dissert. Abstract, 21, 771, 1960.
- [10] F. HEIN et H.J. MESEE. — Ber. dtsh. chem. Ges., 76 B, 430, 1943.

