

Polymérisation et craquage dynamique sous pression d'une fraction de goudron de basse température

par

R. CYPRÈS (*) et P. BREDAEL (**)

RESUME

Le but du présent travail est de provoquer, en même temps que le craquage partiel des phénols lourds, la formation de brai dans un goudron de basse température afin de rendre le procédé de l'INIEX de cokéfaction continue des boulets de charbons agglomérés au brai, autonome quant à ses besoins en brai.

On a soumis au craquage dynamique sous pression entre 10 et 40 kg/cm² à des températures comprises entre 400 et 700°C, la fraction d'un goudron de basse température, distillant en dessous de 300°C.

La formation de brai devient importante vers 600°C. A cette température, on transforme en brai 84 % de la quantité d'huile de goudron qui a disparu au cours du traitement. En même temps, on dégrade partiellement les phénols lourds en crésols et autres composés de craquage. Au-delà de 650°, le dépôt de carbone dans le réacteur devient prédominant. Il résulte de la pyrolyse du brai formé.

Les composés aromatiques lourds craquent déjà à partir de 500°. La stabilité des phénols correspond à celle observée à pression atmosphérique : les xylénols se décomposent d'abord, les crésols ensuite et le phénol en dernier lieu.

La zone de température comprise entre 600 et 625°C est à la pression de 40 kg/cm², particulièrement favorable au but poursuivi. Elle correspond à un maximum de rendement en brai et en composés formés sans que le dépôt carboné ne devienne prohibitif.

La formation du brai résulte de la recombinaison des radicaux libres formés et des réactions de polymérisation qui se produisent déjà à des températures relativement basses.

SAMENVATTING

Het doel van dit onderzoekingswerk is, samen met de gedeeltelijke kraking van de zware fenolen, de vorming van pek te bekomen in een lage-temperatuur-teer zodat het NIEB-procédé voor een continue cokesbereiding uit met pek geagglomereerde eierkolen autonoom zou worden inzake pek.

De dynamische kraking onder een druk van 10 tot 40 kg/cm² op een temperatuur van 400 tot 700° C werd toegepast op een fractie van een lage temperatuur teer, met destillatietemperatuur beneden de 300° C.

De vorming van pek wordt belangrijk nabij de 600° C. Op deze temperatuur heeft men 84 % teerolie die tijdens de behandeling verdwijnt, in pek omgezet. Terzelfdertijd worden de zware fenolen en kresolen en andere krakingsbestanddelen gedeeltelijk afgebroken. Boven de 650° C wordt de neerslag van koolstof in de reactor overheersend ; deze koolstof komt voort van de pyrolyse van het gevormde pek.

De zware aromatische bestanddelen worden reeds gekraakt van 500° C af. De stabiliteit van de fenolen komt overeen met die die men op atmosferische druk waarneemt. Het eerst worden de xylenolen ontbonden, vervolgens de kresolen en tenslotte de fenolen.

De temperatuurzone tussen 600 en 625° C is op een drukking van 40 kg/cm² bijzonder geschikt voor het gestelde doel. Zij levert een maximaal rendement in pek en andere samenstellingen zonder dat de koolstofneerslag bezwarend wordt.

Het ontstaan van pek is het gevolg van een hergroepering van de tot stand gekomen vrije onderdelen en van polymerisatiereacties die reeds op betrekkelijk lage temperaturen optreden.

(*) Professeur à la Faculté des Sciences Appliquées, Université Libre de Bruxelles.

(**) Lic. en Sc. Chim., Chercheur, Université Libre de Bruxelles.

INHALTSANGABE

Ziel der in diesem Aufsatz beschriebenen Arbeiten war es, aus einem Schwelteeer bei Teilkrackung der schweren Phenole gleichzeitig Pech zu gewinnen, um den Bedarf zu decken, den das von INIEX entwickelte Verfahren der kontinuierlichen Verkokung von Briketts mit Pech als Bindemittel mit sich bringt.

Hierzu wurde die unter 300° C siedende Schwelteeerfraktion bei einem Druck von 10 - 40 kg/cm² und bei Temperaturen zwischen 400 und 700° C gekrackt.

Bei etwa 600° C begann die Pechbildung in größerem Umfang. 84 % des während der Behandlung verschwindenden Teeröls werden bei dieser Temperatur in Pech verwandelt. Gleichzeitig zersetzen sich die schweren Phenole teilweise in Kresole und andere Krackprodukte. Bei Temperaturen über 650° C kommt es vor allem zu Graphitablagerungen im Reaktionsgefäß - infolge Pyrolyse des gebildeten Pechs.

Die schweren Aromaten werden schon bei Temperaturen über 500° C gekrackt. Die Stabilität der Phenole entspricht den bei Versuchen unter atmosphärischem Druck gemachten Beobachtungen: zuerst zersetzen sich die Xylenole, dann die Kresole und zum Schluß das Phenol.

Für den verfolgten Zweck ist der Temperaturbereich von 600-625° C bei einem Druck von 40 kg/cm² besonders günstig. Er liefert das höchstmögliche Ausbringen an Pech und Reaktionsprodukten ohne einen zu weitgehenden Niederschlag von Kohlenstoff.

Das Pech bildet sich durch Wiederverbindung der freigewordenen Radikale und durch Polymerisationsreaktionen, zu denen es bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen kommt.

1. INTRODUCTION

Le but du présent travail est d'étudier la possibilité de former du brai par traitement sous pression en phase vapeur du goudron de basse température.

Il s'inscrit dans le cadre de la contribution que les travaux effectués dans notre laboratoire sur le craquage du goudron et de ses constituants peuvent apporter à la valorisation des sous-produits de la cokéfaction continue, en lit de sable pulsé, des boulets agglomérés au brai, par le procédé INIEX.

Le but poursuivi est d'augmenter la quantité de brai obtenu à partir du goudron produit, de manière qu'elle suffise aux besoins du procédé, et de réaliser en même temps un craquage partiel des phénols lourds de manière à valoriser le goudron.

SUMMARY

The purpose of the present research is to provoke at the same time as the partial cracking of heavy phenols, the formation of pitch in a low temperature tar so as to render the I.N.I.E.X. process of continuous carbonization of coal briquettes agglomerated with pitch, self supporting with regard to its pitch requirements.

The fraction of low temperature tar, distilling below 300° C, was subjected to dynamic cracking under pressure of 10 to 40 kg/cm², at temperatures between 400 and 700° C.

There was considerable production of pitch at about 600° C. At this temperature, 84 % of the quantity of tar oil that has disappeared in the course of the treatment is transformed into pitch. At the same time, the heavy phenols are partially degraded into cresols and other cracking components. Above 650° C the carbon deposit in the reactor becomes predominant. It results from the pyrolysis of the pitch formed.

The heavy aromatic components already crack at 500° C. The stability of the phenols corresponds to that observed at atmospheric pressure: the xylenols decompose first, then the cresols, and finally the phenol.

The temperature range between 600 and 625° C is, at a pressure of 40 kg/cm², particularly favourable for the aim pursued. It corresponds to a maximum output of pitch and components formed without the carbon deposit becoming prohibitive.

The formation of pitch results from the re-combination of the free radicals formed and the polymerization reactions which already occur at fairly low temperatures.

Une étude bibliographique du problème nous a permis de prendre connaissance des travaux Silsby et Sawier [1] sur la pyrolyse du toluène et de l'ortho-xylène à 500°/600°C en craquage dynamique sous 250 atmosphères d'hydrogène.

Toujours en présence de H₂, Kubicka [2] a étudié le craquage dynamique des xylénols sur du cuivre, sous 70 kg de pression et de 600° à 785°C. L'effet observé est une plus grande déshydroxylation en hydrocarbures aromatiques qu'à pression atmosphérique.

Gonikberg et Nan-Li [3] ont également étudié le toluène et l'ortho-crésol de 40 à 135 atmosphères à 530°C, encore une fois en présence d'hydrogène. L'effet principal observé est la conversion de l'ortho-crésol en phénol.

Travaillant à pression atmosphérique, avec des temps de pyrolyse brefs, sur une fraction de goudron de basse température distillant entre 210° et 350°C, Janardhan - Hao [4] a observé entre 550° et 700° C une condensation des dérivés insaturés.

Enfin, un brevet pris par les Charbonnages de France [5] décrit une méthode d'enrichissement en brai d'un goudron de basse température par sa dilution dans un solvant provoquant une plastification des parties lourdes, suivie d'une distillation sous vide.

2. APPAREILLAGE

On a soumis au craquage dynamique sous pression entre 10 et 40 kg/cm², à des températures comprises entre 400 et 700° C, un goudron de basse température, mis à notre disposition par l'INIEX.

Les premières expériences ont montré, comme il fallait s'y attendre, que le traitement du goudron brut conduit à la formation rapide d'un important dépôt de composés carbonés sur les parois du réacteur. Celui-ci se bouche d'autant plus vite que les conditions expérimentales sont plus sévères.

Le traitement du goudron brut provoquerait par conséquent la disparition par pyrolyse d'une partie du brai initialement présent dans le goudron traité. Ceci va à l'encontre du but poursuivi et doit donc être évité.

C'est pourquoi notre étude a porté sur le comportement de la fraction distillant en dessous de 300°C, d'un goudron de basse température, produit dans l'installation de l'INIEX à partir d'un charbon roumain.

Les craquages ont été réalisés dans l'appareil représenté à la figure 1. Il se compose d'un réacteur maintenu sous pression d'azote et chauffé par un four muni d'un régulateur de température à $\pm 5^\circ$ C. Une fuite réglable, placée après le récupérateur de goudron traité, permet d'ajuster le temps de séjour du goudron étudié dans le réacteur.

Les gaz de craquage éventuels sont recueillis dans une burette à gaz et analysés par chromatographie en phase gazeuse au moyen d'une colonne de 2 m de charbon actif chauffée à 150°C, équipée d'un détecteur à thermistance. Cette colonne permet l'analyse qualitative et quantitative d'un mélange d'hydrogène, d'azote, de méthane, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, d'éthane et d'éthylène en 30 minutes environ.

Le goudron de craquage est débarrassé du brai par chromatographie liquide-solide. On traite 1,5 g de goudron sur 25 grammes de silice. L'élution se fait avec 500 ml d'acétone pour chromatographie.

Cette technique permet à la fois de déterminer le pourcentage en brai et composés lourds assimilés dans l'huile traitée, et de préparer un échantillon pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse sur une

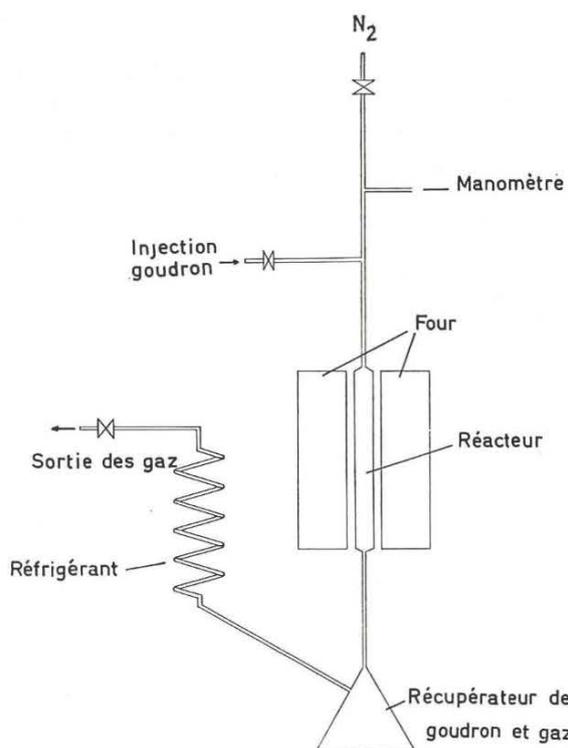


Fig. 1. — Appareil de traitement dynamique sous pression.

colonne de 2 m d'ester de célanèse sur chromosorb W (phase Y Perkin-Elmer) à 150° C. L'appareil employé est un Perkin-Elmer F6 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

La présence éventuelle de naphthalène a été détectée par analyse sur une colonne capillaire de 100 m conditionnée à l'éthylène-glycol, montée sur un appareil Perkin-Elmer F7 avec détecteur à ionisation de flamme équipé d'un intégrateur Perkin-Elmer D24 et d'une imprimante Kienzle.

L'analyse de la phase liquide recueillie lors du craquage n'a porté que sur la fraction aromatique de celle-ci, la colonne utilisée séparant mal les composés des fractions oléfiniques et paraffiniques éventuelles. La détermination des proportions relatives de ces trois familles est actuellement en cours et permettra prochainement d'établir les rendements molaires des composés identifiés.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

31. Influence de la température.

On a étudié l'influence de la température entre 400° et 700°C à une pression constante de 40 kg/cm² et un temps de séjour de 55 secondes.

On a dosé les proportions relatives de brai, de phase liquide et du dépôt de carbone et coke sur les parois du réacteur, ainsi que la composition de la fraction

TABLEAU I

Influence de la température — Rendements pondéraux

T° C	400	450	500	550	600	625	650	675	700
% carbone et coke Dépôt dans le réacteur	1,47	1,52	1,97	3,66	4,44	16,22	13,66	73,91	90,91
% Brai	0,73	0,81	2,95	11,15	23,50	28,78	29,40	10,11	4,5
% Phase liquide	97,80	97,67	95,18	85,18	72,06	55,00	56,94	15,98	4,5
% Gaz	—	—	—	—	—	—	—	—	Traces

TABLEAU II

Influence de la température — Composition de la fraction aromatique

T°C	non craqué	400	450	500	550	600	625	650	675
Benzène	1,9	2,6	1,9	2,9	6,2	4,1	6,5	5,3	5,0
Toluène	2,5	2,3	0,8	0,7	1,9	4,5	4,4	4,5	2,8
Phénol	8,8	9,1	8,4	10,8	8,4	8,1	11,9	13,7	8,7
Crésols	24,8	23,9	24,7	22,7	22,4	26,3	25,1	18,8	3,3
Xylénols	9,7	9,3	9,5	9,5	7,4	10,2	3,1	6,0	1,6
Aromatiques légers	9,2	9,2	7,9	19,7	12,8	13,6	11,4	13,4	6,5
Aromatiques lourds	41,3	42,8	46,1	40,3	38,7	28,1	31,5	26,2	23,7
Naphtalène	1,8	0,8	0,5	2,5	2,1	2,4	4,3	13,1	48,4

TABLEAU III

Rapport brai formé/goudron craqué

T° C	400	450	500	550	600	625	650	675	700
Brai/goudron craqué	0,54	0,30	0,79	0,75	0,84	0,64	0,67	0,12	0,05

TABLEAU IV
Rapport brai/coke

T° C	400	450	500	550	600	625	650	675	700
Brai/coke	1,20	0,43	3,96	3,04	5,30	1,78	2,16	0,14	0,05

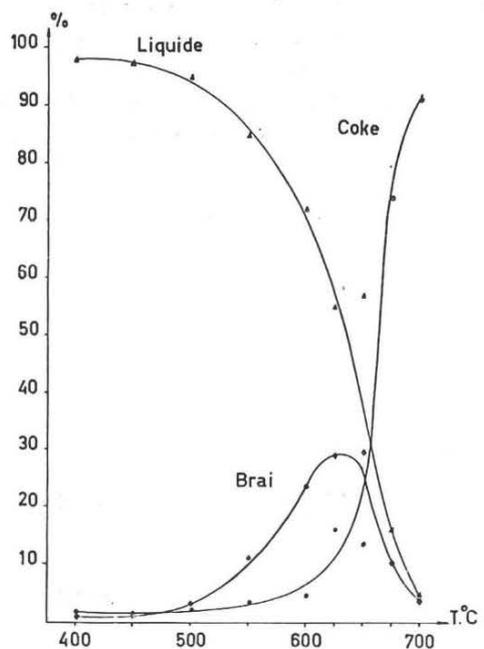


Fig. 2. — Influence de la température sur les rendements pondéraux des différentes phases à 40 kg.

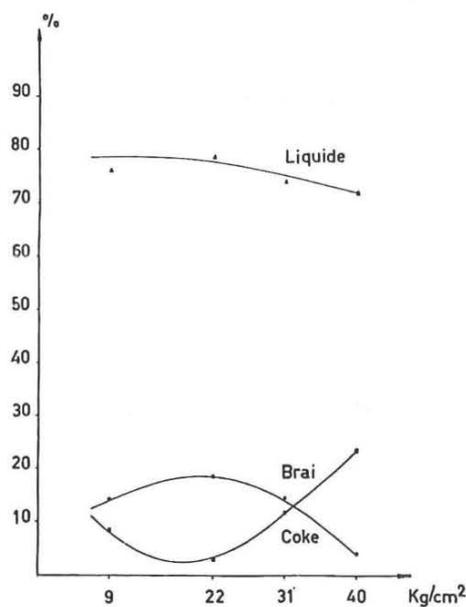


Fig. 4. — Influence de la pression sur les rendements pondéraux des différentes phases à 600° C.

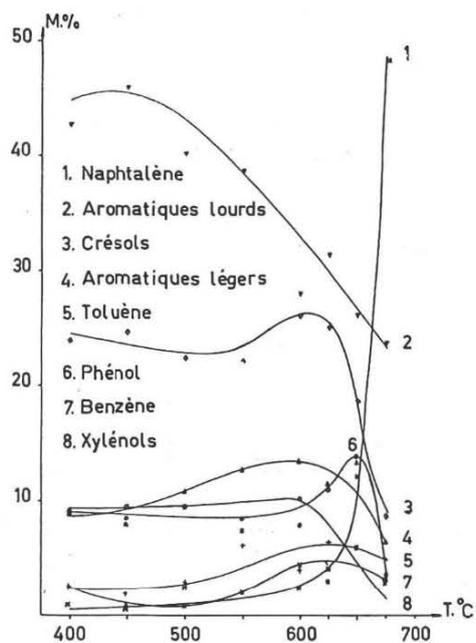


Fig. 3. — Influence de la température sur la composition de la fraction aromatique.

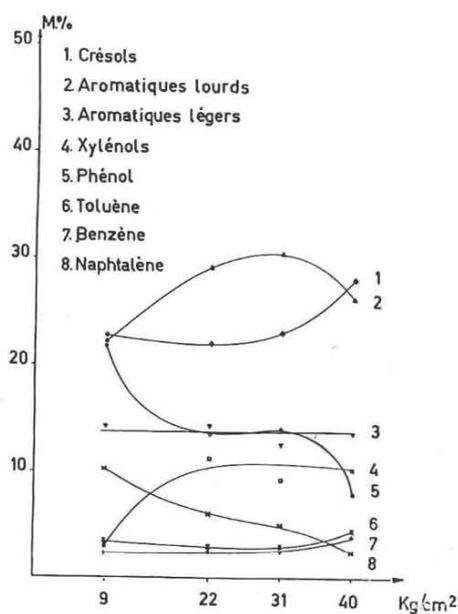


Fig. 5. — Influence de la pression sur la composition de la fraction aromatique.

aromatique de la phase liquide, débarrassée du brai et des composés lourds, par passage sur silice.

Les résultats sont repris dans les tableaux I et II, et portés dans les figures 2 et 3.

Les résultats calculés des rendements relatifs en brai par rapport au goudron craqué et au dépôt carboné dans le réacteur sont repris dans les tableaux III et IV et portés dans les figures 4 et 5.

32. Influence de la pression.

Les pressions étudiées varient de 9 à 40 kg pour une température constante de 600°C et un temps de contact de 55 secondes.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux V et VI. La figure 6 montre la variation du rendement

pondéral de la phase liquide condensée, du brai et du dépôt carboné.

La figure 7 donne la variation de la composition de la fraction aromatique dans la phase liquide condensée, après élimination sur silice du brai et des constituants lourds.

4. DISCUSSION DES RESULTATS

41. Influence de la température.

On remarque que la formation de brai passe par un maximum entre 625° et 650° C, température au-delà de laquelle le dépôt dans le réacteur devient prédominant jusqu'à provoquer un bouchage à 700°.

Si l'on considère l'évolution de la composition de la fraction aromatique, on voit que celle-ci ne subit que

TABLEAU V

Influence de la pression — rendements pondéraux

p/kg/cm ²	9	22	31	40
% carbone et coke Dépôt dans le réacteur	14,2	18,5	14,5	4,44
% Brai	8,6	3,0	11,8	23,50
% phase liquide	76	78,5	73,7	72,06
% gaz	1,2	—	—	—

TABLEAU VI

Influence de la pression — Composition de la fraction aromatique (M %)

	HUILE non craquée	Pression kg/cm ²			
		9	22	31	40
Benzène	1,9	2,2	2,6	2,6	4,1
Toluène	2,5	3,5	2,9	3,1	4,5
Phénol	8,8	21,7	13,4	14,1	8,1
Crésols	24,8	22,2	29,2	30,4	26,3
Xylénols	9,7	3,2	11,3	9,3	10,2
Aromatiques légers	9,2	14,3	14,3	12,6	13,6
Aromatiques lourds	41,3	22,7	21,9	22,9	28,1
Naphtalène	1,8	10,2	6,0	6,0	2,4

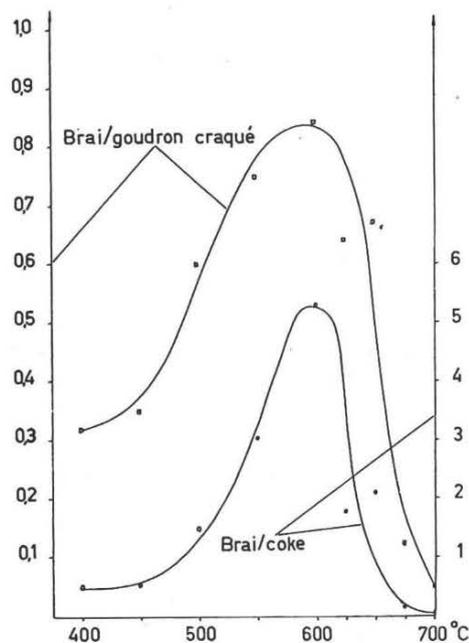


Fig. 6. — Influence de la température sur la formation de brai par rapport au goudron craqué et au dépôt de carbone.

peu d'altérations jusqu'à 600°. A cette température débute le craquage des composés aromatiques les plus légers. Il se caractérise par une élimination des chaînes latérales fixées sur le noyau et la formation de benzène et de composés polynucléaires tels que le naphthalène.

On remarque également une diminution continue de la concentration en aromatiques lourds, qui jusqu'à 600° se fait au profit de composés légers tels les xylènes, styrènes et autres dérivés du benzène. Ce phénomène peut être expliqué par la rupture des liaisons simples entre noyaux, telle la décomposition des diphényls et dibenzyles. Il est probable qu'une partie des aromatiques lourds participe aussi à la polymérisation en brai.

La stabilité des phénols correspond à celle observée à pression atmosphérique : les xylénols se décomposent d'abord, les crésols ensuite et le phénol en dernier lieu.

La zone de température comprise entre 600 et 625° semble être à la pression de 40 kg/cm², particulièrement favorable aux buts poursuivis; elle correspond à un maximum de rendement en brai et en composés formés, sans que le dépôt carboné devienne prohibitif. On constate aussi qu'à cette température commence la rapide augmentation de la formation de naphthalène qui devient prépondérante à 675° dans la fraction aromatique analysée.

Au-delà de 625°, il y a cokéfaction du brai formé, ce qui, parallèlement à la dégradation des composés aromatiques en carbone, explique la brutale augmentation du dépôt dans le réacteur.

42. Influence de la pression.

L'augmentation de la pression semble favoriser la formation de brai au détriment du dépôt de carbone, la pression favorisant ainsi logiquement la polymérisation de la fraction craquant et non plus sa dégradation plus ou moins complète.

L'évolution de la composition de la fraction aromatique est peu significative sans la connaissance d'une évolution éventuelle des fractions non aromatiques, l'augmentation de la concentration de certains composés pouvant provenir d'une formation favorisée par la pression au départ des fractions oléfiniques et paraffiniques.

Les études se poursuivent sur ce point. A 9 kg/cm², pression la plus basse des expériences réalisées, on observe encore, comme c'est le cas à la pression atmosphérique, la formation d'un peu de gaz (1,2 % en poids des différentes phases). La production de gaz cesse pour les pressions supérieures.

L'élévation de pression défavorise les réactions de craquage avec formation de composés légers, au profit des réactions d'association et de polymérisation. L'effet de la température est cependant prépondérant.

5. CONCLUSIONS

Les résultats obtenus permettent de conclure qu'il est possible de produire des quantités importantes de brai par un traitement dynamique, sous pression, de la fraction du goudron de basse température distillant en dessous de 300°, qui n'en contient pas.

Les expériences limitées jusqu'à présent à des pressions maximales de 40 kg/cm², ont montré que l'influence de la température est prépondérante, mais qu'il y a compétition entre la formation du brai par polymérisation et sa décomposition par cokéfaction.

Au-delà de 625°, sous 40 kg/cm² de pression, la vitesse de décomposition du brai formé l'emporte et le traitement cesse d'être économiquement intéressant.

Par contre, à 600° on peut simultanément transformer en brai 84 % de la quantité d'huile de goudron qui a disparu au cours du traitement et dégrader partiellement les phénols lourds en crésols et autres composés de craquage.

La formation du brai résulte de la recombinaison des radicaux libres formés et des réactions de polymérisation qui se produisent déjà à des températures relativement basses. C'est pourquoi, on étudie actuellement, comme on l'a fait pour la fraction aromatique, l'évolution en fonction des conditions expérimentales des fractions paraffiniques et oléfiniques. On en déduira quelle est leur contribution respective à la formation

du brai, dans chacun des domaines de températures et de pression étudiés.

Les expériences se poursuivent aussi, d'une part, à plus haute pression et plus basse température, et, d'autre part, à même pression et plus haute température mais pour des vitesses de passage plus grandes.

Ces travaux ont été effectués grâce aux subsides qui ont été alloués à notre laboratoire par l'Institut National des Industries Extractives, dans le cadre du programme de recherches fondamentales sur la chimie et la physique du charbon, et de la Commission des Communautés Européennes.

Nous exprimons à l'INIEX et à la C.C.E. notre vive reconnaissance pour l'aide financière qu'ils nous apportent.

*Faculté des Sciences Appliquées
Laboratoire de Chimie Générale
Université Libre de Bruxelles.*

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.I. Silsby and E.W. Sawier. — J. Appl. Chem., 6, 347, 356 (1956).
 - [2] R. Kubicka. — Freiburger Forschungs. - A 36, 95 (1955).
 - [3] M.G. Gonikberg and K. Nan-Li. — Doklady Akad. Nank. SSSR, 130, 763 (1960).
 - [4] Janardhan - Hao. — Symp. Hyderabad India (1961) 2, 148-153 (publié en 1964).
 - [5] Brevet français n° 1.082.446 délivré le 16 juin 1954.
-