

Valorisations chimiques, par craquage, des goudrons de basse température *

R. CYPRES **

RESUME

Dans les nombreux procédés de cokéfaction continue actuellement à l'étude dans le monde, la production des goudrons, qui leur est fatalement associée, se fait dans des conditions tout à fait différentes de celles qui existent dans les fours à chambre classiques.

On a choisi trois procédés de cokéfaction continue pour analyser ces conditions:

- le procédé américain F.M.C. Corporation
- le procédé allemand Bergbau Forschung GmbH
- le procédé belge INIEX.

Ils ont en commun la pyrolyse à basse température du charbon traité. Les goudrons produits sont des goudrons de basse température. Leur valorisation est un élément non négligeable du bilan économique de ces nouveaux procédés de cokéfaction, car leur production est 3 à 4 fois plus abondante que celle des goudrons de cokerie et leur composition chimique est très différente.

La production de goudron de basse température peut atteindre 8 à 10 % en poids du charbon traité contre 2 à 2,5 % au cours de la cokéfaction à haute température, dans les procédés classiques. Du point de vue de leur composition, ils sont essentiellement caractérisés par une teneur élevée en alkyl-phénols.

La valorisation des goudrons de basse température peut être réalisée par la dégradation thermi-

SAMENVATTING

Bij de talrijke procédé's voor continu cokesbereiding, die momenteel zowat overal bestudeerd worden, gebeurt de produktie van teer, die er onafwendbaar mee verbonden is, op een heel andere manier dan in de klassieke batterijoven.

Men heeft voor de analyse van deze omstandigheden drie procédé's voor de bereiding van cokes gekozen :

- het Amerikaanse procédé F.M.C. Corporation
- het Duitse procédé Bergbauforschung GmbH
- het Belgische procédé NIEB.

Gemeenschappelijk is de pyrolyse op lage temperatuur van de behandelde steenkolen. Er wordt dus lage-temperatuur-teer geproduceerd. Dit produkt valoriseren is een niet te verwaarlozen element in de economische balans van dit nieuw procédé voor cokesbereiding, want de geproduceerde hoeveelheid is drie tot vier maal groter dan het geval is voor de teer der cokesfabrieken en de scheikundige samenstelling is erg verschillend.

De produktie van lage-temperatuur-teer kan 8 tot 10 % belopen van het gewicht der behandelde steenkolen, tegen 2 tot 2,5 % bij de hoge-temperatuur bereiding volgens de klassieke procédés. Uit oogpunt samenstelling bestaat het voornaamste kenmerk uit een hoog gehalte aan alkyl-fenolen.

Het valoriseren van lage-temperatuur-teer kan gebeuren door een trage thermische afbraak van de zware bestanddelen in eenvoudiger die recht-

* Exposé aux journées d'information: « Recherche charbonnière - Applications à la technique minière - Base pour nouveaux produits » — Luxembourg, 8 et 9 décembre 1970.

** Professeur à la Faculté des Sciences Appliquées de l'Université Libre de Bruxelles, avenue F.D. Roosevelt, 50, 1050 Bruxelles.

que ménagée des constituants lourds en constituants plus simples, directement utilisables dans l'industrie chimique.

Dans le cadre du programme de recherches fondamentales subsidié par la Haute Autorité de la Communauté pendant les années écoulées, les travaux réalisés dans les laboratoires de Chimie générale de l'École Polytechnique de l'Université Libre de Bruxelles, ont porté sur l'étude du craquage thermique à pression atmosphérique et sous pression des alkyl-phénols, dans le but d'établir leur vitesse de disparition en fonction de la température et les mécanismes des réactions qui se produisent.

Ces travaux ont pu bénéficier des recherches effectuées en Allemagne, en France, en Grande-Bretagne et en Belgique à l'INIEX et à la Carbonisation Centrale de Tertre. Les méthodes d'investigation et d'identification des goudrons et des brais, et celles de fractionnement des goudrons, fruits des recherches effectuées dans ces organismes, ont pu être appliquées, dans nos travaux, à l'étude des goudrons craqués.

Les résultats obtenus montrent que l'étude cinétique du comportement thermique à pression atmosphérique des constituants purs, permet de déterminer les conditions optimales de dégradation ménagée à pression atmosphérique des goudrons de basse température, en vue d'obtenir principalement un rendement élevé en crésols.

Il a été démontré que le traitement thermique doit précéder l'extraction des phénols.

Le craquage dynamique sous pression est indiqué pour la valorisation des goudrons de basse température produits par les procédés de cokéfaction qui traitent des agglomérés au brai de charbon ou de semi-cokes, car la quantité de brai utilisé est supérieure à celle qui est produite.

Le craquage sous pression favorise la polymérisation et permet de ce fait de produire de nouvelles quantités de brai au détriment de certaines fractions de peu de valeur du goudron, en même temps qu'est réalisé le craquage des phénols et des hydrocarbures lourds.

On a élaboré un schéma de valorisation des goudrons produits par le procédé INIEX, en combinant le craquage dynamique sous pression, le craquage thermique à pression atmosphérique et la condensation fractionnée du brai.

Le craquage sous pression en phase liquide pourrait être appliqué industriellement à l'isomérisation du para-crésol en ortho-crésol par traitement des phénolates en solution aqueuse.

INHALTSANGABE

Bei den zahlreichen kontinuierlichen Verkoekungsverfahren, an deren Weiterentwicklung heu-

streeks bruikbaar zijn in de scheikundige nijverheid.

In het raam van het programma voor basisonderzoek dat in de afgelopen jaren door de Hoge Autoriteit van de Gemeenschap werd gesubsidieerd, heeft het laboratorium voor Algemene Scheikunde van de Polytechnische School der Vrije Universiteit te Brussel gewerkt aan de studie van de thermische kalking op atmosferische druk en onder druk van de alkyl-fenolen, met het doel de snelheid te bepalen waarmee ze verdwijnen in functie van de temperatuur, en het mechanisme van de optredende reacties.

Hierbij werd gebruik gemaakt van onderzoekingen uitgevoerd in Duitsland, in Frankrijk, in Engeland en in België, namelijk door het NIEB en door de Carbonisation Centrale de Tertre. De methoden om teer en pek te onderzoeken en te identificeren en de methoden om teer te fractionneren, allemaal resultaten van in bedoelde instellingen uitgevoerde werken, konden door ons worden aangewend voor de studie van de gekraakte teer.

De bekomen resultaten tonen aan dat de cinetische studie van het thermisch gedrag der zuivere bestanddelen, op atmosferische druk, het mogelijk maakt de optimale omstandigheden te bepalen voor de trage afbraak, op atmosferische druk, van lage-temperatuur-teer, met de bedoeling vooral te komen tot een hoog rendement in crésolen.

Aangetoond werd dat de thermische kalking aan het onttrekken der fenolen moet voorafgaan.

De dynamische kalking onder druk is aangegeven voor het valoriseren van lage-temperatuur-teer bekomen met cokesbereidingsprocedures waarbij agglomeraten met kolenteer of half-cokes bewerkt worden, want er wordt meer teer verbruikt dan geproduceerd.

Kalking onder druk bevordert de polymerisatie en biedt dus de mogelijkheid nieuwe hoeveelheden teer te produceren uit sommige fracties van weinig waarde, op hetzelfde ogenblik dat de fenolen en de zware koolwaterstoffen worden gekraakt.

Men heeft een schema uitgewerkt voor het valoriseren van de teer die door het procédé NIEB wordt geproduceerd, door combinatie van de dynamische kalking onder druk, de thermische kalking op atmosferische druk en de gefractioneerde condensatie van het pek.

Het kraken onder druk in de vloeibare fase zou op industriële schaal kunnen toegepast worden voor het isomeriseren van het para-crésol en het ortho-crésol door het behandelen van de fenolaten in een waterige oplossing.

SUMMARY

In a great many continuous coking processes now being studied throughout the world, the pro-

te in der ganzen Welt gearbeitet wird, fällt zwangsläufig Teer an, jedoch unter wesentlich andersartigen Entstehungsbedingungen als in den herkömmlichen Kammeröfen. Der Vorgang der Teerbildung wurde bei drei verschiedenen Verkokungsverfahren näher untersucht: der amerikanischen Food Machinery Corporation (FMC), der Bergbau-Forschung GmbH und des INIEX.

Bei allen drei Verfahren bilden sich Schwelteere. In der Wirtschaftlichkeitsrechnung der neuen Verkokungsverfahren stellen sie einen wichtigen Posten dar, weil das Teerausbringen bei der kontinuierlichen Verkokung drei- bis viermal höher liegt als bei der Hochtemperaturverkokung; auch die chemische Zusammensetzung der Teere ist ganz anders.

Das Ausbringen an Schwelteer kann 8-10 Gew.-% der Einsatzkohle gegenüber 2-2,5 Gew.-% bei Hochtemperaturkoks nach den herkömmlichen Verfahren erreichen. Für ihre chemische Zusammensetzung ist vor allem der hohe Gehalt an Alkylphenolen kennzeichnend. Zur lohnenderen Verwertung der Schwelteere ist ein schonender thermischer Abbau der höhermolekularen Bestandteile zu einfacheren Verbindungen möglich, die sich in der chemischen Industrie unmittelbar verwerten lassen.

In Rahmen der von der Hohen Behörde der EGKS in den letzten Jahren geförderten Grundlagenforschung sind im Institut für Allgemeine Chemie der mit der Universität Brüssel verbundenen Technischen Hochschule Untersuchungen über die thermische Krackung der Alkylphenole bei atmosphärischem Druck und unter höheren Drücken durchgeführt worden. Ziel dieser Arbeiten war es, die Temperaturabhängigkeit ihres Abbaus und den Reaktionsmechanismus zu klären.

Dabei konnten wir uns auf in Deutschland, Frankreich, England und in Belgien von INIEX und der Carbonisation Centrale in Tertre durchgeführte Forschungsarbeiten stützen und die dort entwickelten Verfahren der Untersuchung und Identifizierung von Teeren und Pechen und der Fraktionierung von Teer bei unseren Untersuchungen gekrackter Teere anwenden.

Durch kinetische Untersuchungen an reinen Substanzen bei atmosphärischem Druck gelang es, die optimalen Bedingungen für den schonenden Abbau von Schwelteeren bei atmosphärischem Druck festzulegen, unter denen man vor allem ein hohes Ausbringen an Kresolen erwarten darf. Es wurde nachgewiesen, daß der Extraktion der Phenole eine thermische Behandlung vorausgehen muß.

Eine dynamische Krackung unter Druck ist vor allem bei Schwelteeren angebracht, die sich bei der Verkokung von Briquets oder Halbkoks mit Pech als Bindemittel bilden, da hierbei weniger

duction of tars, inevitably associated with them, occurs in totally different conditions from those existing in the orthodox retort furnaces.

Three continuous coking processes were selected for analysing these conditions:

- the American FMC Corporation process
- the German Bergbauforschung GmbH process
- the Belgian INIEX process.

Common to all three is the low temperature pyrolysis of the coal treated. The tars produced are low temperature tars. Their valorization is an appreciable factor in the economical balance sheet of these new coking processes, for their production is 3 or 4 times greater than that of coking tars and their chemical composition is very different.

The production of low temperature tar may attain 8 to 10 % of the weight of the coal treated, as against 2 to 2.5 % during high temperature coking, by the orthodox processes.

From the point of view of their composition, they are characterised essentially by a high alkylphenol content.

The valorization of low temperature tars may be obtained by contriving the thermal degradation of the heavy components into more simple components that can be put to use directly in the chemical industry.

Within the framework of the basic research programme subsidized by the EEC during the past years, the works carried out in the laboratories of the University of Brussels, dealt with the study of thermal cracking at atmospheric pressure and under pressure of the alkylphenols, with a view to determining their rate of disappearance in function of the temperature and the mechanisms of the reactions which occur.

These works were able to benefit from the research carried out in Germany, France, Great Britain and in Belgium at INIEX and the Carbonisation Centrale at Tertre. In the research into cracked tars, we were able to use the methods of investigating and identifying the tars and pitches, and of fractionating the tars, which were the outcome of research carried out by these bodies.

The results obtained show that the kinetic study of the thermal behaviour at atmospheric pressure of the pure component makes it possible to determine the optimal conditions of degradation of low temperature tars at atmospheric pressure, chiefly with a view to obtaining a high output of cresols.

It was demonstrated that the thermal treatment must precede the extraction of the phenols.

Dynamic cracking under pressure is indicated for the valorization of the low temperature tars produced by the coking processes which deal with

Pech anfällt, als man für das Verfahren selbst braucht. Die Krackung unter Druck fördert die Polymerisierung, so daß sich zusätzliche Mengen Pech anstelle geringerwertiger Teerfraktionen bilden, wobei gleichzeitig die Phenole und schweren Kohlenwasserstoffe gekrackt werden.

Aufgrund der Untersuchungen ist für die Veredlung der beim INIEX-Verfahren anfallenden Teere ein Schema ausgearbeitet worden, das eine Kombination von dynamischer Krackung unter Druck, thermischer Krackung bei atmosphärische Druck und fraktionierter Kondensation des Pechs darstellt.

Die kontinuierliche Krackung in flüssiger Phase könnte in technischem Maßstab für eine Isomerisierung von Para-Kresolen zu Ortho-Kresolen durch Behandlung der Phenolate in wäßriger Lösung ausgenutzt werden.

coal-tar or semi-coke briquettes, as the quantity of the pitch used is greater than that which is produced.

Cracking under pressure promotes polymerization and hence enables fresh quantities of pitch to be produced to the detriment of certain tar fractions of little value, whilst, at the same time, the cracking of the phenols and heavy hydrocarbons is carried out.

A diagram was drawn up to the valorization of the tars produced by the INIEX process, by combining dynamic cracking under pressure, thermal cracking at atmospheric pressure and fractured condensation of the pitch.

Cracking under pressure in the liquid phase could be used on an industrial scale for the isomerization of para-cresol into ortho-cresol by the treatment of phenolates in a water solution.

1. INTRODUCTION

De nouveaux procédés de fabrication continue du coke sidérurgique sont expérimentés à l'échelle semi-industrielle un peu partout dans le monde.

Ils visent souvent à fabriquer un coke moulé dont la granulométrie constante assure dans le haut fourneau une bonne perméabilité aux gaz et un écoulement facile de la fonte et du laitier.

On peut distinguer, parmi les procédés de cokéfaction continue, deux grands types: la cokéfaction en lit fluidisé du charbon en grain, qui donne un semi-coke ou un coke pulvérulent, et la cokéfaction d'agglomérés qui donne un coke moulé dont la dimension est déterminée en fonction des exigences de la sidérurgie.

Ces deux types de cokéfaction sont souvent utilisés successivement pour aboutir à des procédés divers de fabrication continue de coke sidérurgique.

Dans la plupart des cas, il y a une étape de la pyrolyse du charbon, qui se fait à basse température, au voisinage de 550°, et qui est distincte de la cokéfaction à haute température. On obtient donc, d'une part, du semi-coke et, d'autre part, des goudrons et des gaz de basse température. L'aggloméré de semi-coke est ensuite soumis à une postcokéfaction à haute température, assumant la transformation du semi-coke en coke, au cours de laquelle les matières volatiles résiduelles qui se dégagent sont essentiellement de l'hydrogène et du méthane, à l'exclusion de goudron.

Nous examinerons d'abord les principes de base de trois procédés de fabrication continue de

coke, les procédés F.M.C. Corporation, américain, Bergbau Forschung, allemand, et INIEX, belge, pour montrer que dans chacun d'eux le goudron de basse température est un sous-produit fatal de ces nouveaux modes d'élaboration du coke sidérurgique.

Le problème de la valorisation des goudrons de basse température est un élément non négligeable du bilan économique des nouveaux procédés de cokéfaction continue. Leur production est beaucoup plus abondante que celle des goudrons de cokerie, puisqu'elle peut atteindre 8 à 10 % en poids du charbon traité contre 2 à 2,5 % lors de la cokéfaction classique.

Les goudrons de basse température sont particulièrement riches en phénols lourds. Les xylénols et les phénols plus lourds ne présentent cependant pas un grand intérêt industriel. Leur fractionnement en corps purs est, d'autre part, difficile. Par contre, les crésols ont une valeur commerciale élevée, en particulier l'ortho-crésol.

C'est pourquoi, depuis plusieurs années, dans le cadre des recherches sur la « Chimie et la Physique des houilles » organisées par la Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier pour les six pays du Marché Commun, mon laboratoire, à la Faculté des Sciences Appliquées de l'U.L.B., s'est attaché, entre autres problèmes, à l'étude de la valorisation des goudrons de basse température par craquage thermique ménagé.

La valorisation des goudrons de basse température doit essentiellement être orientée vers la dégradation ménagée des phénols lourds en crésols. Mais à côté des réactions de dégradation, il

se produit aussi des réactions de condensation et d'association.

Les recherches effectuées portent sur le craquage thermique à pression atmosphérique et le craquage statique ou dynamique sous pression, des goudrons de basse température ou des composés purs qui entrent dans leur composition.

Nous ne considérerons ici que les résultats qui sont directement utilisables dans des procédés de valorisation sans entrer dans la discussion des mécanismes de réaction qui font l'objet de nos recherches plus fondamentales.

Comme M. Chiche l'a souligné dans son excellent rapport de synthèse sur l'ensemble des recherches effectuées dans les différents groupes qui dans la Communauté s'occupent de la chimie et de la physique des houilles, l'étude des goudrons a suscité dans de nombreux laboratoires des recherches visant à mettre au point de nouvelles méthodes d'investigation ou à affiner celles qui étaient déjà employées.

Nous avons bénéficié de ces efforts, tout en apportant notre propre contribution dans le domaine de l'analyse chromatographique et en introduisant l'analyse radiochromatographique des molécules marquées au moyen de tritium radioactif.

En ce qui concerne plus particulièrement la Belgique, nous avons appliqué les méthodes mises au point par Bricteux et Neuray [1] à l'INIEX, de séparation et d'analyse des fractions paraffiniques, oléfiniques et aromatiques des goudrons.

Nous avons bénéficié de la riche expérience acquise par les chercheurs de notre institut national dans les domaines de l'identification des composés dont nous étudions la dégradation. Leurs travaux sont bien connus des spécialistes, mais leur analyse sortirait du cadre de cet exposé.

De même, nous avons appliqué à nos problèmes les résultats des recherches effectuées dans le laboratoire de la Carbonisation Centrale à Tertre

[2] ayant pour but de mettre au point une méthode correcte d'extraction des constituants acides et basiques des goudrons.

2. PROCÉDES DE FABRICATION DE COKE MOULE

21. Procédé F.M.C. Corporation

Le procédé américain F.M.C. [3] est une méthode de fabrication continue de coke métallurgique prémoulé, d'environ 50 mm, par agglomération de semi-coke pulvérulent, au moyen de goudron.

Une installation pilote de 200 t/jour a été construite aux U.S.A. Le schéma du procédé est représenté dans la figure 1. Le procédé comporte la pyrolyse du charbon en lit fluidisé, d'abord à basse température en atmosphère contrôlée pour éviter le collage et l'agglomération du charbon traité, puis à plus haute température pour obtenir un produit calciné, à moins de 3% de matières volatiles.

C'est au cours de la carbonisation à basse température en lit fluidisé que le goudron est produit.

22. Le procédé de la Bergbau Forschung

Le procédé de la Bergbau Forschung [4] est basé sur l'agglomération à chaud de semi-coke pulvérulent, par du charbon à coke amené à fusion pâteuse.

Environ 70% de la quantité totale de charbon traité, broyé à une granulométrie inférieure à 3 mm, est soumis à une carbonisation en lit fluidisé à 700-800°. Il peut aussi être traité suivant d'autres procédés de carbonisation à basse température. Le procédé est représenté schématiquement dans la figure 2.

Le semi-coke pulvérulent est mélangé avec 30 % de charbon agglutinant, qui sert de liant. Le mélange est porté à 450-500°. A cette température, le charbon agglutinant subit sa fusion pâteuse, ce qui permet de l'utiliser comme liant pour agglomération.

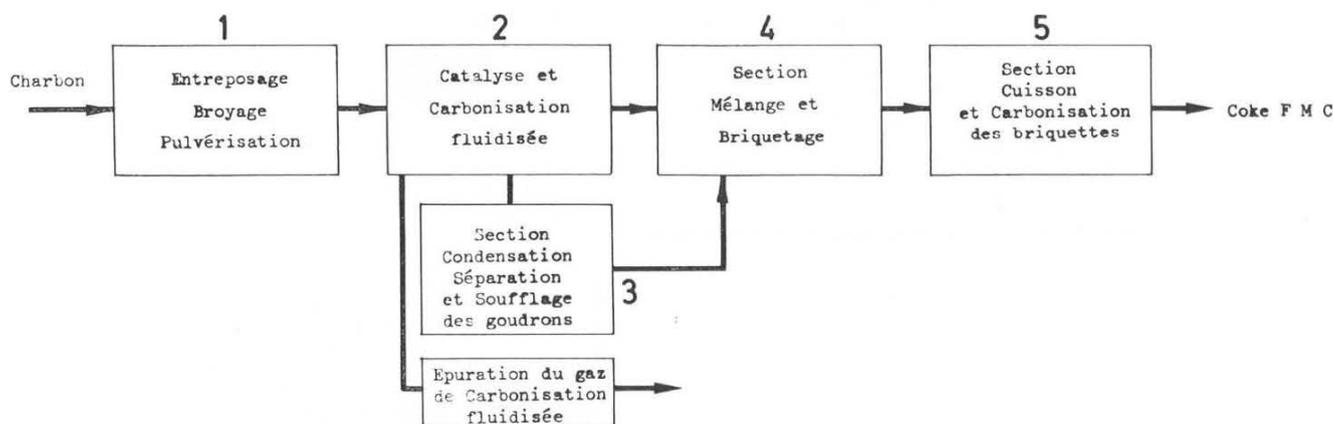


Fig. 1.

Schéma du procédé F.M.C.

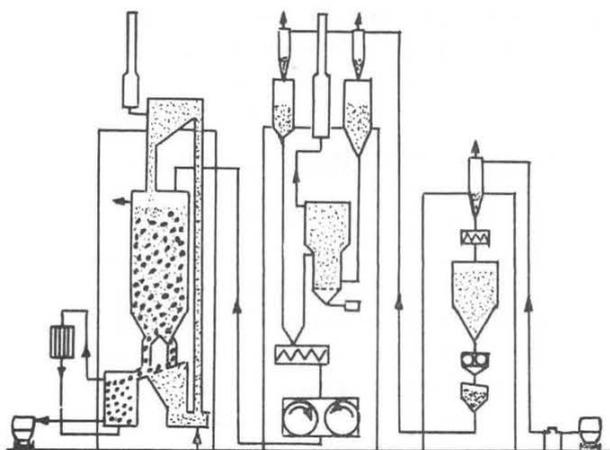


Fig. 2.

Représentation schématique du procédé de fabrication en continu de coke moulé.

mérer le mélange à chaud, dans une presse à cylindres.

Les agglomérés sont amenés, sans être refroidis, dans un four de postcarbonisation à 810°C. L'opération, destinée à assurer la cokéfaction du charbon agglutinant, est réalisée dans un four à circulation de sable.

Dans le procédé de la Bergbau Forschung par conséquent, la production de goudron se fait principalement au cours de la carbonisation à basse température en lit fluidisé.

23. Procédé INIEX pour la fabrication du coke moulé

Le procédé INIEX [5] est basé sur le traitement thermique d'agglomérés de charbon par immersion dans un lit de sable pulsé. Le sable préchauffé est utilisé à la fois comme source de chaleur et comme milieu dense.

Les agglomérés flottent sur le sable en mouvement. On peut faire varier la dimension des agglomérés traités dans de vastes limites puisque leur densité reste à peu près la même et est inférieure à celle du sable.

Le schéma de l'installation pilote construite en 1968, d'une capacité de 5 à 6 t/h, est représenté par la figure 3.

Le four à sable pulsé comporte une zone de préchauffage et une zone de pyrolyse à basse température. C'est dans cette zone que naissent les goudrons qui sont entraînés par les gaz de fluidisation.

Les agglomérés ayant subi une semi-cokéfaction s'écoulent avec le sable. Ils sont amenés dans un four à cuve de postcarbonisation où s'opère à plus haute température la transformation du semi-coke en coke, par cuisson jusque 950°.

De ce qui précède, on peut conclure que, dans les trois procédés, les goudrons produits sont des goudrons naissants, de basse température, dont la composition chimique, pour un même charbon traité, est déterminée par la température du lit fluidisé, le temps de séjour des gaz dans la zone chaude et du gaz utilisé pour assurer la fluidisation.

3. CRAQUAGE THERMIQUE A PRESSION ATMOSPHERIQUE

Les réactions de craquage ont pour but de dégrader des molécules à longue chaîne, ramifiées en molécules plus simples.

Les molécules considérées ici sont d'autant plus fragiles qu'elles sont plus lourdes. Lors du cra-

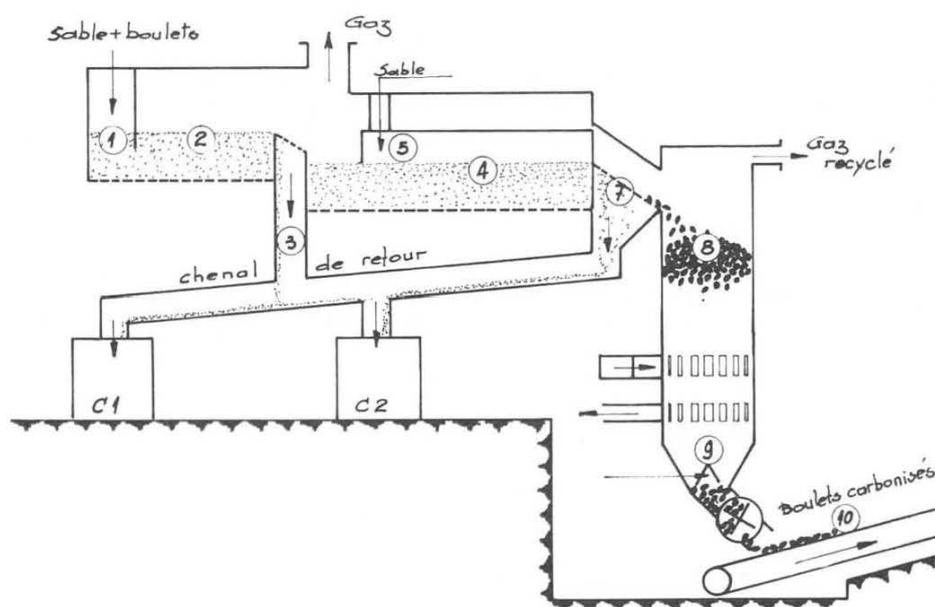


Fig. 3.

Schéma du four de carbonisation INIEX.

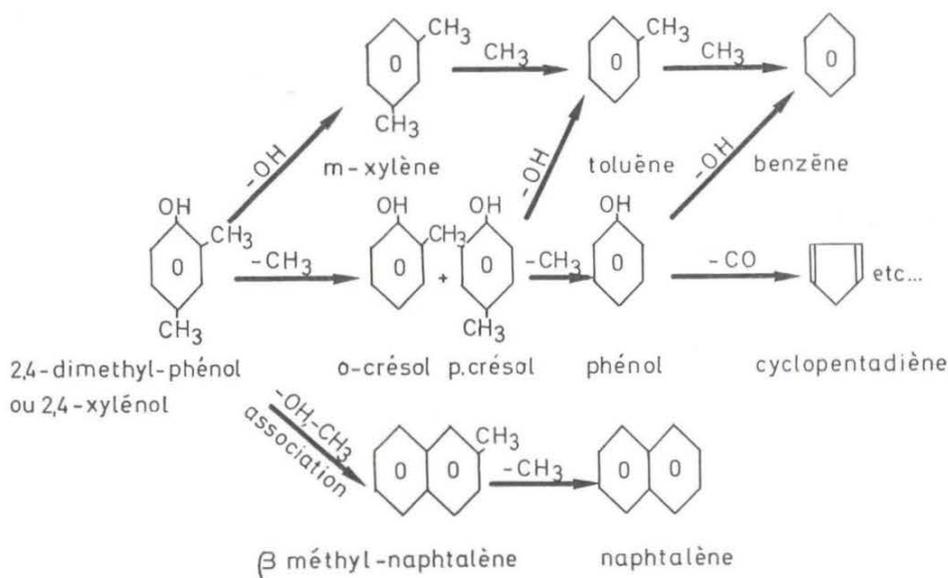


Fig. 4.
Schéma simplifié d'une dégradation thermique.

quage des phénols lourds, il se forme des composés plus légers par dégradation et d'autres composés plus lourds qui ne sont plus des phénols, par réaction d'association. On a représenté ceci par le schéma très simplifié de la figure 4.

Chacun des composés formés a une stabilité propre qui varie en fonction de la température. Ils vont donc avoir tendance à se décomposer ou à réagir au fur et à mesure de leur formation suivant des vitesses de réaction qui varient pour chacun des composés considérés.

C'est ce qui explique que les goudrons produits à haute température sont chimiquement différents des goudrons produits à basse température. La valorisation de ceux-ci par craquage, consiste à les soumettre à un traitement thermique dans des conditions expérimentales bien déterminées, pour rester maître du processus de dégradation et la limiter aux étapes intermédiaires de la chaîne des réactions. On peut ainsi obtenir un rendement maximum en certains composés, qui présentent un intérêt industriel, bien qu'ils soient eux-mêmes instables à ces températures.

Pour cela, il faut connaître la vitesse de réaction de chacun des composés formés en fonction de la température et du temps de séjour et déterminer aussi s'il y a interaction entre ces composés quand ils sont simultanément présents dans le milieu réactionnel. C'est pourquoi, nous avons été amenés à entreprendre l'étude de comportement thermique des principaux constituants purs, dont on voulait suivre l'évolution dans le goudron.

Cela a permis de déterminer les stabilités relatives de ces composés dans le but de choisir les conditions expérimentales dans lesquelles on peut dégrader sélectivement certains constituants

tout en préservant les produits formés les plus intéressants économiquement.

On a traité ensuite une fraction phénolique d'un goudron de basse température afin d'établir si les résultats obtenus sur les corps purs étaient directement applicables au craquage des mélanges naturels des phénols, tels qu'ils se présentent dans les goudrons de basse température.

31. Craquage des composés purs

La figure 5 montre la variation du taux de craquage dans les mêmes conditions expérimentales, des composés étudiés en fonction de la température [6].

On voit que la vitesse de disparition des deux isomères du xylénol et de l'ortho-crésol est beaucoup plus grande que celle du méta-crésol, le plus stable des isomères du crésol et du phénol. Le toluène et le benzène sont thermiquement les plus stables.

En effectuant par exemple le craquage d'un mélange de ces composés à 750°, les trois premiers composés disparaîtront dans de fortes proportions alors que les autres seront relativement peu affectés. Mais ceci ne tient pas compte du fait que, à partir des xylénols par exemple, se formeront des crésols dont les isomères les plus stables s'accumuleront dans les produits de craquage, tandis que l'ortho-crésol se dégradera plus rapidement.

P. Bredael [7] a étudié le craquage du 2,4-xylénol. On a représenté, dans la figure 6, les rendements molaires en fonction de la température de différents composés formés par le craquage du 2,4-xylénol et condensés dans la phase liquide.

On voit que la formation des crésols est maximum vers 750°, celle du phénol vers 790°, celle

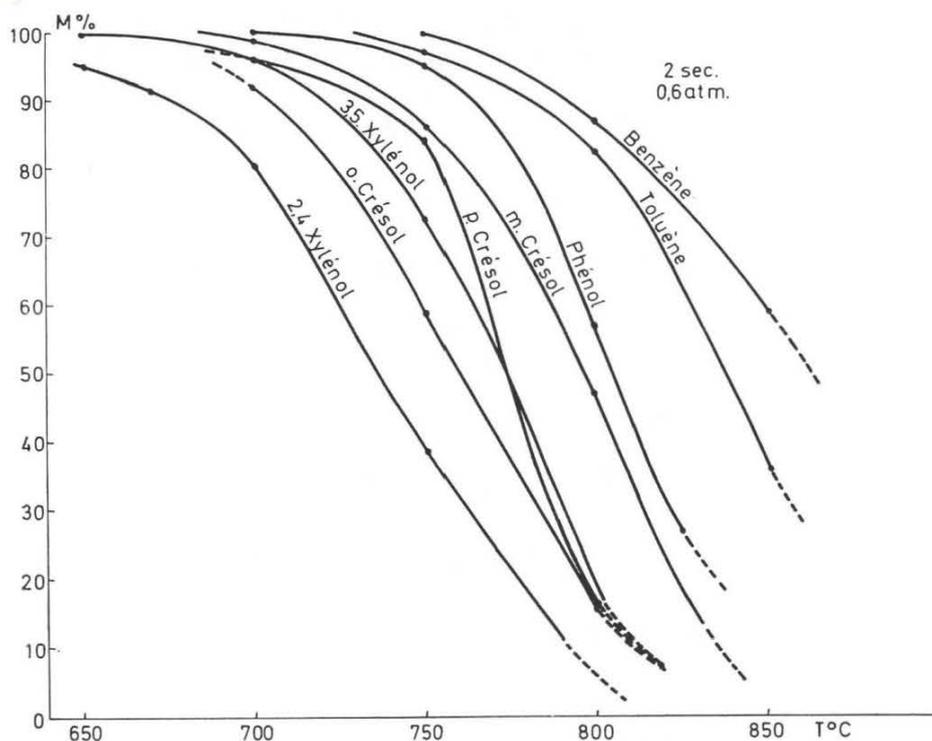


Fig. 5.

Taux de craquage en fonction de la température.

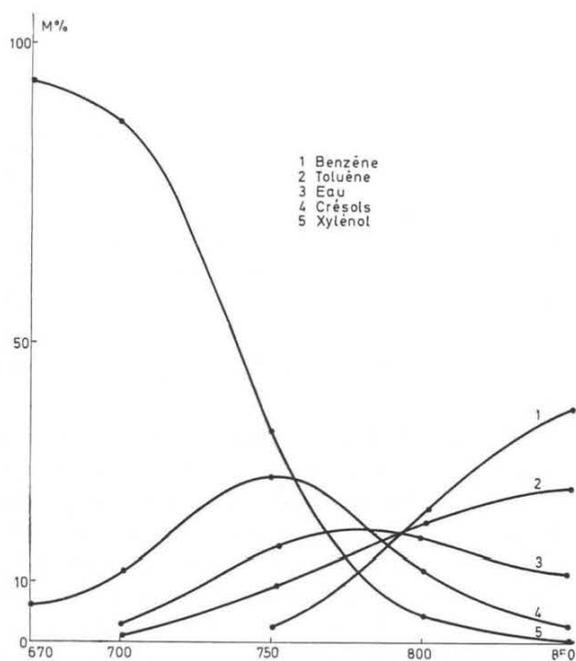


Fig. 6.

Craquage du 2,4-xylénol.

du toluène vers 820° et que celle du benzène continue à croître jusqu'à 850°.

Ces courbes et toutes celles qu'on obtient de la même manière au départ d'autres composés ou de leurs mélanges, traduisent un bilan qui s'éta-

blit entre la vitesse de formation d'un composé et sa vitesse de disparition. Le craquage du benzène n'est pas négligeable déjà à 800°. Mais sa vitesse de formation au détriment du toluène et du phénol est plus grande que sa vitesse de décomposition. Il en résulte que sa concentration continue à croître jusqu'à 850° bien qu'on puisse remarquer une inflexion de la courbe à 800°, qui traduit le début d'un craquage assez important du benzène. Le même raisonnement peut être fait pour chacun des composés formés.

32. Craquage d'une fraction phénolique d'un goudron de basse température

Quelques travaux seulement, peu systématiques, ont été faits sur le craquage thermique en atmosphère inerte, en l'absence de catalyseurs et à pression atmosphérique, des goudrons de basse température.

Dans notre laboratoire, C. Braekman [8] a effectué l'étude du craquage de la fraction phénolique d'une coupe d'huile de goudron de basse température, distillant entre 120 et 180 °C, qui avait été mise à notre disposition par la Société Carbochimique de Tertre.

Cette fraction phénolique a été analysée. On peut la caractériser sommairement en disant qu'elle contient, comme le montre le tableau I, 0,19 % de phénol, 3,75 % de crésols, 26,9 % de xylénols et 46 % de phénols lourds.

TABLEAU I
Composition de la fraction phénolique
extraite d'une coupe 120-180 °C d'un goudron de basse température

COMPOSES	CONCENTRATION EN M/%
Phénol	0,19
O-crésol	0,47
M-crésol	1,97
P-crésol	1,31
	} 3,75
2,5-xylénol	2,75
3,5-xylénol	7,75
2,4-xylénol	7,66
2,6-xylénol	1,61
2,3-xylénol	1,77
3,4-xylénol	5,40
	} 26,94
Phénols lourds	46,05
Eau	23,00

TABLEAU II
Rendements pondéraux de craquage

	700 °C	750 °C	775 °C	800 °C
Phase solide	3,9 %	4,1 %	4,2 %	15,4 %
Phase liquide	87,1 %	86,5 %	73,1 %	59,9 %
Phase gazeuse	9,0 %	9,4 %	22,7 %	27,7 %

On a effectué le craquage de cette fraction phénolique entre 700 et 800 °C dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les composés purs. Les rendements pondéraux de craquage sont donnés dans le tableau II.

On constate une augmentation importante du rendement en gaz entre 750 et 775 °C. A 800°, on obtient une quantité importante du résidu solide.

La variation de la composition molaire de la phase liquide condensée après craquage, en fonction de la température, est représentée dans la figure 7.

On constate qu'environ 2/3 de la quantité des phénols lourds disparaissent déjà à 700 °C. Ils donnent naissance à certains isomères du xylénol, surtout le 2,4.

Par contre, d'autres isomères des xylénols, disparaissent: mais globalement les xylénols sont, à 700°, plus abondants dans la phase liquide condensée après craquage que dans la fraction phénolique non craquée. Au-dessus de 700°, la vitesse de décomposition des xylénols devient plus grande que leur vitesse de formation, alors que celle des crésols continue à augmenter.

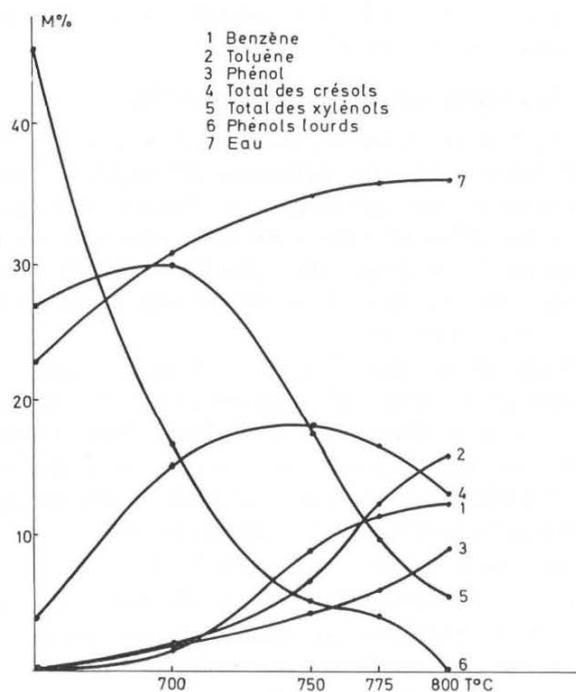


Fig. 7.
Craquage de la fraction phénolique d'un goudron de basse température.

Ainsi le rapport xylénol/crésol qui est dans le produit de départ de 9/1 passe dans la phase liquide condensée à 2/1 pour le craquage à 700° à 0,9 à 750° et à 0,42 à 800°.

Le rendement en crésols est maximum vers 750°. Au-delà de cette température, leur vitesse de craquage devient plus grande que leur vitesse de formation au départ des xylénols. Le méta-crésol est d'autant plus abondant par rapport aux isomères ortho et para que la température de craquage est plus élevée. Le rapport méta-ortho et méta-para, en fonction de la température de craquage, est donné dans le tableau III.

Les résultats obtenus montrent que le craquage thermique de la fraction phénolique traitée, provoque d'abord la disparition des phénols lourds dans un domaine de température où les crésols sont encore relativement stables.

Ces résultats sont en tous points conformes à ceux que l'on a obtenus en craquant les corps purs. On peut dès lors, suivant la nature des produits qu'on désire obtenir, choisir à partir des courbes de vitesse de craquage des corps purs, des conditions expérimentales optimales.

4. CRAQUAGE SOUS PRESSION

Différents travaux de notre laboratoire ont été consacrés au craquage sous pression des phénols purs et de leurs composés de dégradation.

Ces recherches ont été abordées par deux méthodes différentes: le craquage dynamique dans lequel le courant gazeux du composé à traiter traverse le réacteur en continu, et le craquage statique en autoclave.

41. Craquage dynamique sous pression

Les travaux effectués dans ce domaine [9, 10] ont montré que les processus de craquage sous pression ne sont pas fondamentalement différents de ceux qu'on observe à pression atmosphérique, mais qu'ils se déroulent à des températures plus basses. Les réactions de condensation et d'association sont favorisées.

Cette observation nous a conduits à étudier la formation de brai [11] par craquage dynamique sous pression d'un goudron de basse température.

Ce problème se pose en relation avec le procédé INIEX de fabrication de coke sidérurgique par cokéfaction en lit de sable pulsé d'agglomérés de charbon, réalisés au moyen de brai.

Dans ce procédé, la quantité de brai produite lors de la pyrolyse des agglomérés est inférieure à la quantité de brai consommé. Le but de ces recherches est de rendre le procédé autonome en ce qui concerne ses besoins en brai.

On a soumis au craquage dynamique sous pres-

sion, entre 10 et 40 kg/cm², à des températures comprises entre 400 et 700 °C, un goudron de basse température.

Le traitement du goudron brut provoquerait 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.

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 de coke sur les parois du réacteur, ainsi que la composition de la fraction aromatique de la phase liquide, débarrassée du brai et des composés lourds, par passage sur silice. Les résultats sont portés dans la figure 8.

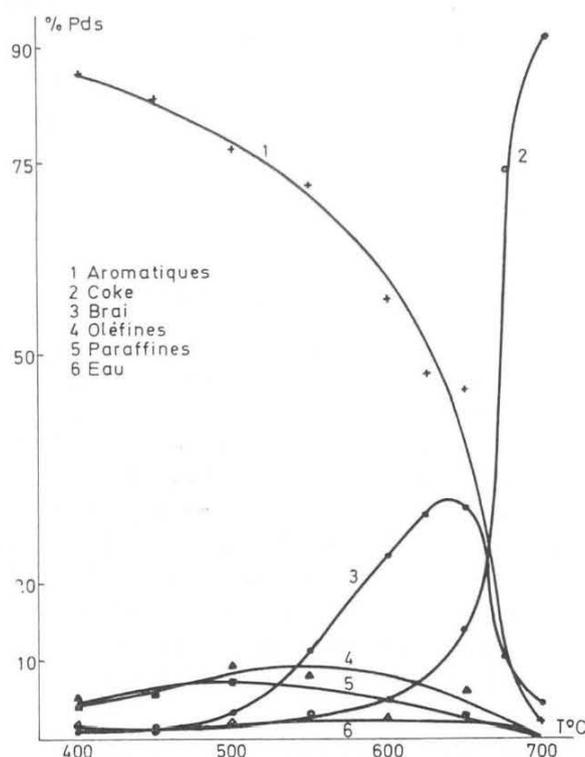


Fig. 8.

Craquage à 40 kg/cm² de la fraction distillant en dessous de 300 °C d'un goudron de basse température.

On remarque que la formation de brai passe par un maximum entre 625 et 650°. Au-delà de cette température, le dépôt dans le réacteur devient prédominant. Si l'on considère l'évolution de la composition de la fraction aromatique, on voit que celle-ci ne subit que peu d'altération jusqu'à 600°. A partir de cette température par

contre, l'évolution de la concentration des différents composés devient rapide.

La disparition des composés aromatiques lourds, observée déjà à partir de 500°, suggère que ceux-ci participent à la formation du 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° 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 devienne prohibitif. Au-delà de 625°, la cokéfaction du brai devient prépondérante et explique la brutale augmentation du dépôt de carbone dans le réacteur.

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

42. Craquage statique sous pression

Différents travaux ont été effectués dans notre laboratoire sur le craquage statique en autoclave.

C. Delaunois [12] a montré qu'en faisant varier le taux de remplissage des autoclaves, on peut effectuer le craquage statique sous pression dans un domaine de température et de pression assez étendu, aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse.

Cette technique permet de craquer les phénols en solution. Des études importantes menées sous la direction de C. Delaunois [13] ont été effectuées, en particulier sur les phénols en solution aqueuse après les avoir transformés en sels, les phénolates, solubles dans l'eau [14]. Ces travaux ont montré que la réactivité des phénolates est beaucoup plus grande que celle des phénols.

On a pu entre autres montrer qu'il était possible d'obtenir un taux relativement important d'isomérisation du para-crésol en ortho-crésol, ce qui présente un intérêt industriel.

5. TRANSPOSITION A L'ECHELLE INDUSTRIELLE DES RESULTATS DES RECHERCHES SUR LE CRAQUAGE

Les résultats obtenus au cours de nos recherches sur le craquage thermique à pression atmosphérique et sous pression, peuvent être dès maintenant appliqués à la valorisation des goudrons de basse température produits fatalement dans de nombreux procédés nouveaux de cokéfaction continue.

Parmi ceux-ci, nous discuterons ici de l'application de nos résultats au procédé INIEX, de cokéfaction en lit de sable pulsé. On pourrait adapter avec quelques variantes le schéma proposé aux autres procédés.

Dans le procédé INIEX, les goudrons de basse température produits sont dilués par les fumées de fluidisation. Une des voies possibles de leur valorisation, tenant compte qu'il s'agit d'un procédé de cokéfaction de charbon aggloméré au moyen de brai, est de combiner le craquage sous pression et le craquage thermique.

On a représenté dans la figure 9 un schéma de traitement des matières volatiles produites au cours de la pyrolyse en lit de sable pulsé, qui permet de réaliser successivement le craquage polymérisant sous pression et le craquage thermique à pression atmosphérique [6].

Les matières volatiles produites dans le four à sable sont soumises à une condensation fractionnée. En les refroidissant à une température voisine de 300°, on provoque la condensation du brai, constituant la fraction lourde du goudron produit. Les huiles, débarrassées de leur brai, sont ensuite traitées sous pression à l'état de vapeur dans un four de craquage dynamique sous pression de 40 kg/cm² et 600°C. Il y a formation de brai dans des proportions importantes, par réaction de polymérisation et de condensation des constituants lourds des huiles. En même temps, les phénols lourds sont partiellement dégradés en crésols et xylénols.

Après détente, les huiles ainsi traitées sont de nouveau soumises à une condensation fractionnée par refroidissement à 300° qui permet d'éliminer le brai nouvellement formé. Les matières volatiles non condensées sont envoyées dans un réacteur à 750° où elles subissent un craquage thermique à pression atmosphérique. Les phénols lourds et les xylénols sont ainsi dégradés. Le taux de craquage est principalement fonction de la température et du temps de séjour dans le réacteur. On choisira des conditions expérimentales telles que la formation des crésols et surtout de l'isomère ortho, soit optimale.

Les produits de craquage à pression atmosphérique sont ensuite soumis à une distillation classique et les fractions lourdes sont recyclées. Les phénols sont extraits par les méthodes conventionnelles.

Les avantages du schéma de traitement proposé sont nombreux. Il permet de combler le déficit en brai auquel le procédé INIEX doit faire face. Mais comme le brai se forme essentiellement au détriment des constituants lourds, il se produit simultanément un enrichissement des huiles en phénols.

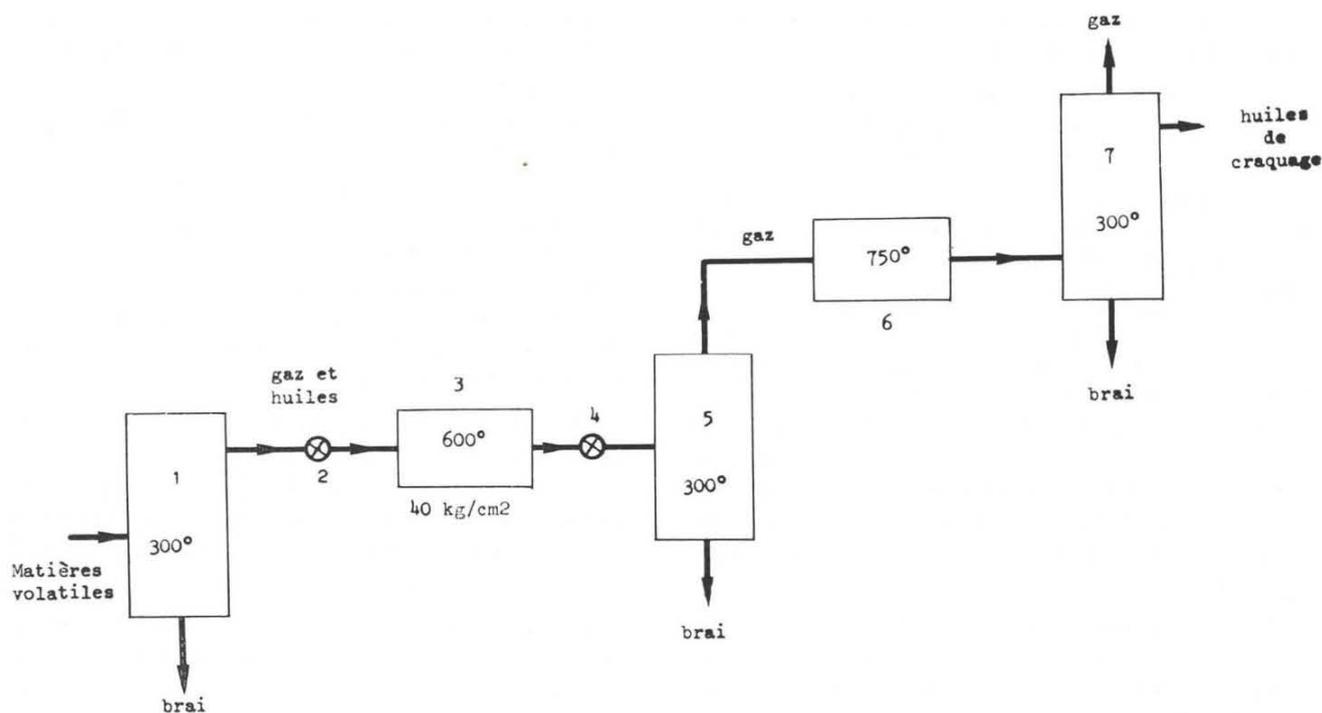


Fig. 9.

Schéma d'une installation de valorisation des goudrons primaires.

- 1, 5 et 7 : condenseurs à brai
- 2 : compresseur
- 3 : four de craquage dynamique sous pression
- 4 : vanne de détente
- 6 : four de craquage thermique

Le couplage direct de l'installation de craquage avec l'unité de production du coke, permet de réaliser le traitement indiqué dans des conditions économiques. Les matières volatiles ne sont refroidies qu'à 300° et la dépense calorifique pour le craquage est faible. Il n'y a qu'une seule installation de condensation des goudrons, pour la cokerie et l'unité de craquage. Elle fait suite au dernier réacteur de craquage à pression atmosphérique. La condensation fractionnée permet une première séparation des huiles sans dépense calorifique. Les phénols ne sont extraits des huiles qu'après le traitement de craquage et la condensation fractionnée finale. On évite de cette manière d'extraire des phénols qui seraient ultérieurement dégradés thermiquement, ce qui réduit la consommation en réactifs d'extraction. Les fractions riches en phénols lourds non craqués, seront recyclées après leur séparation.

Certaines des autres recherches effectuées dans notre laboratoire offrent aussi des perspectives d'applications industrielles. Dans le domaine du traitement sous pression en phase liquide des phénols et des phénolates, les résultats sont encourageants.

C'est pourquoi une installation de laboratoire destinée à traiter en continu à des pressions pouvant atteindre 1.000 kg/cm² et jusque 500°C, les

composés et les fractions étudiés jusqu'à présent en discontinu, en autoclave, est actuellement à l'étude et sera construite dans le courant de l'année prochaine.

Elle permettra de déterminer si certains traitements, comme celui de l'isomérisation en général et du para-crésol en ortho-crésol en particulier, peuvent se faire en continu avec de bons rendements et dans de bonnes conditions.

S'il en est ainsi, nos recherches académiques dans ce domaine ont de bonnes perspectives de trouver un prolongement à l'échelle industrielle.

6. CONCLUSIONS

Nos recherches sur la valorisation des goudrons de basse température, sous-produits de la cokéfaction continue du charbon, par craquage thermique à pression atmosphérique et sous pression ont conduit à des résultats qui semblent pouvoir être transposés à l'échelle industrielle.

Il conviendrait d'abord de choisir un des nombreux procédés de fabrication de coke, afin d'adapter le traitement des matières volatiles aux conditions dépendant du procédé retenu.

Il faudrait ensuite fixer les conditions expérimentales de craquage en fonction des rendements optima en composés qu'on désire obtenir. Les étu-

des cinétiques effectuées permettent de le faire immédiatement.

Le craquage thermique permet d'obtenir en fonction de la température, du temps de contact et de la nature du gaz vecteur, sans difficulté, une gamme de composés de dégradation qui représentent une valorisation importante des goudrons bruts.

Le craquage sous pression, en phase gazeuse, s'impose si l'on désire produire une quantité supplémentaire de brai, destinée à l'élaboration de briquettes, par agglomération de charbon ou de semi-coke.

Les travaux effectués dans ces deux domaines de recherche permettent d'entreprendre actuellement l'étude des installations industrielles appropriées.

Dans le domaine du craquage sous pression en phase liquide, il faut attendre que les expériences en continu, dans une installation de laboratoire actuellement en voie d'élaboration, aient été effectuées pour se prononcer.

S'il s'avère qu'on peut, dans ces conditions, réaliser aussi d'importantes isomérisations comme on l'a obtenu en autoclave, cette fois pour des temps de réaction courts, de bonnes perspectives s'ouvriront dans ce domaine. Mais actuellement il est encore trop tôt pour se prononcer.

Les recherches effectuées dans notre laboratoire ont bénéficié des travaux effectués par les chercheurs de l'INIEX, avec qui une collaboration aussi efficace qu'agréable a été établie depuis longtemps. De même, nous avons pu bénéficier de l'expérience et des résultats obtenus par le groupe de recherche de la Carbonisation Centrale de Tertre.

La Commission des Communautés Européennes a su promouvoir, par la mise en place d'un groupe international de chercheurs de haut niveau scientifique, les recherches appliquées dont j'ai eu l'honneur d'exposer ici les résultats.

Je me permets de souligner que la confrontation régulière des résultats obtenus par nos groupes respectifs, au cours de nos conférences semestrielles, a été un élément stimulant qui a largement contribué au succès de nos travaux.

La CCE nous a permis de démontrer, pour ce qui nous concerne, que les chercheurs universitaires souhaitent participer à des programmes scientifiques liés à la solution de problèmes industriels.

Je remercie ici très vivement la CCE de nous avoir apporté, par l'INIEX, son soutien financier sans lequel ces recherches n'auraient pas pu être

réalisées. Je serais heureux que les applications industrielles qui pourraient être faites de nos travaux, soient pour elle la justification de la confiance qu'elle nous a témoignée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Coppens, M. Neuray, J. Bricteux : « Introduction à une étude de goudron de distillation à basse température ». INICHAR. Bultec H.D., n° 21, 590 (1960), et J. Bricteux et M. Neuray : « Les hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques d'un goudron industriel de carbonisation des houilles à basse température ». Annales des Mines de Belgique 1967, 1377-1389.
- [2] J. André, P. Dath, J. Mathieu et E. Grand'Ry : « Ein Beitrag zur Untersuchung von Primärteeren aus der Schwelung von Steinkohlen in der Wirbelschicht ». Brennstoff-Chem. (1967), 48, 340-346 (1967), 48, 369-377.
- [3] F.M.C. Corporation - New York : « Procédé F.M.C. pour l'obtention de coke moulé ».
- [4] MM. W. Peters, E. Ahland et J. Langhoff, Bergbau-forschung GmbH, Essen : « Développement d'un procédé continu de fabrication de coke moulé par la Bergbauforschung GmbH ». CECA - Technique et Evolution dans le domaine de la cokéfaction - Luxembourg 1970, p. 207.
- [5] MM. P. Ledent, G. Burton et M. Marcourt, Institut National des Industries Extractives, Liège : « Le développement du procédé INIEX pour la fabrication du coke moulé ». CECA - Technique et Evolution dans le domaine de la cokéfaction - Luxembourg 1970, p. 187.
- [6] R. Cyprès : « Contribution à la valorisation des goudrons de basse température produits dans les procédés de cokéfaction continue ». 38e Congrès Intern. de Chimie Indust. Istanbul 1969.
- [7] R. Cyprès, C. Braekman, P. Bredael, L. Einhorn : « Etude du craquage thermique des 2,4- et 3,5-xylénols ». Annales des Mines de Belgique, 1970, 9, 1105.
- [8] C. Braekman-Danheux et R. Cyprès : « Craquage thermique à pression atmosphérique d'une fraction phénolique d'un goudron de basse température ». Colloque de Liège 1969 et Annales des Mines de Belgique 1969, 813-818.
- [9] C. Delaunois : « Craquage dynamique sous pression du 2,4-xylénol en phase vapeur ». A paraître prochainement dans les Annales des Mines de Belgique.
- [10] C. Delaunois et P. Nys : « Craquage dynamique sous pression du 3,5-xylénol en phase vapeur ». A paraître prochainement dans les Annales des Mines de Belgique.
- [11] R. Cyprès et P. Bredael : « Polymérisation et craquage dynamique sous pression d'une fraction de goudron de basse température ».

- Colloque de Liège 1969 et Annales des Mines de Belgique 1969, 983-990.
- [12] C. Delaunois : « Influence du taux de remplissage des réacteurs sur la tension de vapeur et la température du début de craquage des phénols aux hautes pressions ».
Annales des Mines de Belgique 1968, 9-16.
- [13] C. Delaunois : « Application de l'influence du taux de remplissage des réacteurs sur la tension de vapeur des phénols, à l'étude du craquage statique de l'ortho-crésol sous pression ».
2^e Congrès Intern. Hautes Pressions. Schloss Elmau (Allemagne Fédérale) 1968.
- [14] C. Delaunois et R. Cypres : « Craquage Statique sous pression des isomères du Crésol en présence d'eau et de soude ».
Annales des Mines de Belgique 1970, 5, 695.
-