

CHROM. 12,608

Note

Identification des produits de pyrolyse de la *cis*-décaldine

P. BREDÆEL et D. RIETVELDE

Université Libre de Bruxelles, Service de Chimie Générale-Radioactivation, Faculté des Sciences Appliquées, 50 Avenue F. D. Roosevelt, 1050 Bruxelles (Belgique)

(Reçu le 25 octobre 1979; manuscrit modifié reçu le 10 décembre 1979)

Dans un précédent article¹, nous avons déjà décrit le craquage thermique des décalines entre 873 et 1223 °K. Les résultats obtenus montraient la formation de quantités importantes de composés aromatiques légers, atteignant 34% en poids à 1173 °K.

Les mesures effectuées permettaient de penser que les composés aromatiques étaient issus de cycloalcanes et cycloalcènes, eux-mêmes formés dans une étape précédente du mécanisme de pyrolyse de la décaldine.

L'objet du présent travail est d'identifier les premiers composés formés lors de la pyrolyse qui, par leurs mécanismes propre de craquage thermique, mèneront aux hydrocarbures aromatiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les expériences ont été réalisées tout d'abord dans un appareillage de pyrolyse à pression atmosphérique décrit dans la Fig. 1. Le réacteur en verre de silice, d'un diamètre intérieur de 6 mm permet un temps de séjour dans le réacteur de 0.2 sec minimum.

Un appareillage de pyrolyse instantanée dans lequel un microréacteur de 1 mm de diamètre intérieur est directement raccordé sur le bloc d'injection d'un chromatographe en phase gazeuse, décrit dans la Fig. 2, et permettant d'atteindre des temps de séjour dans le réacteur de $5 \cdot 10^{-4}$ sec a également été utilisé.

Les conditions de travail et d'analyse sont rassemblées dans le Tableau I.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats obtenus sont illustrés dans les Figs. 3 et 4.

Deux séries de mesures ont été réalisées. L'une dans l'appareil 1, à 923 °K, entre 0.6 et 1.4 sec de temps de séjour dans le réacteur (Fig. 3); l'autre dans l'appareil 2, pour $5 \cdot 10^{-3}$ sec de temps de séjour dans le réacteur, entre 935 et 1055 °K (Fig. 4).

Les Tableaux II et III rassemblent les produits identifiés par référence aux indices de Kovats préalablement déterminés et confirmés par la littérature².

Les diagrammes présentés montrent clairement que les produits initiaux de craquage sont le 1,7-octadiène, le cyclohexène, le 1,3-cyclohexadiène, l'éthyl-1,4-

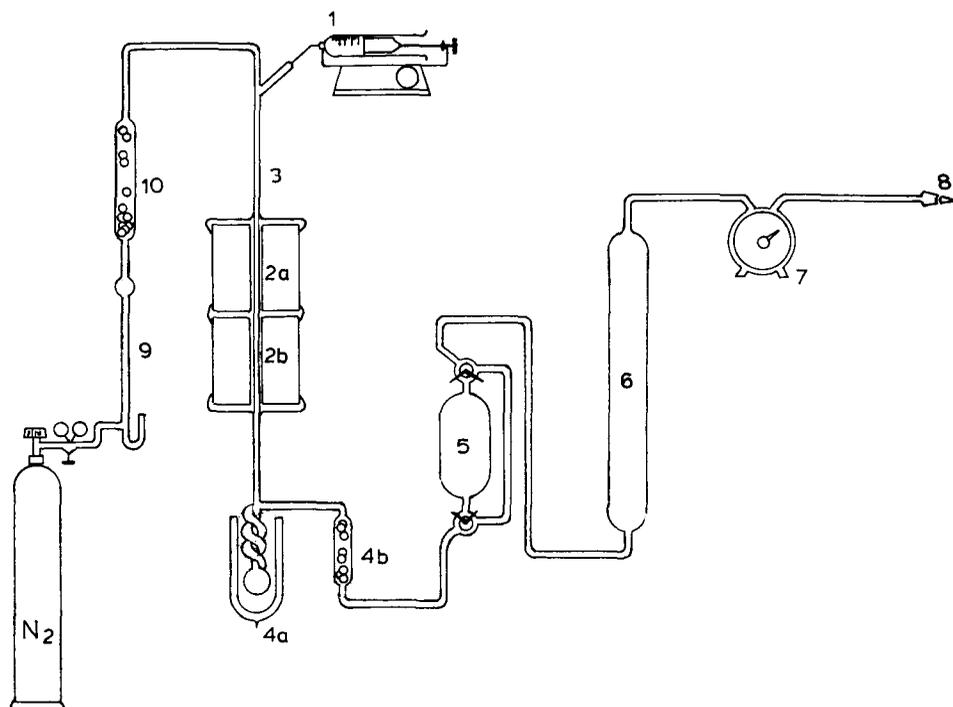


Fig. 1. Pyrolyse de la *cis*-décaldine; appareil de pyrolyse classique ($t = 0.2$ sec). 1 = Injecteur; 2a = four 200° , 2b = four $550 \rightarrow 1000^\circ$; 3 = réacteur; 4a, 4b = pièges à liquides; 5 = piège à gaz; 6 = ampoule à gaz de 5 l; 7 = compteur à gaz; 8 = cheminée; 9 = débitmètre à bulle de savon; 10 = silica gel.

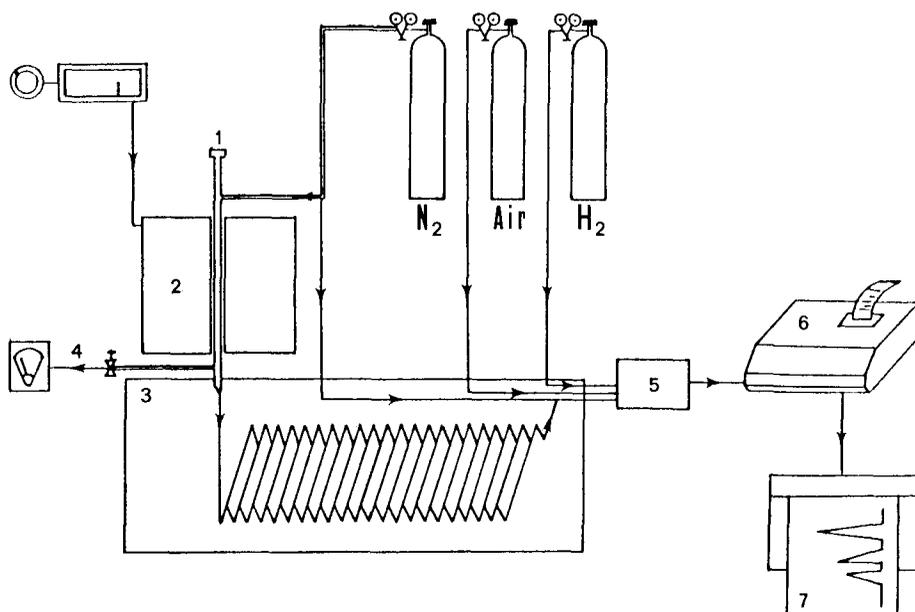


Fig. 2. Pyrolyse de la *cis*-décaldine; appareil de pyrolyse instantanée (10^{-4} sec $\leq t \leq 10^{-2}$ sec). 1 = Injecteur; 2 = four de pyrolyse; 3 = chromatographe; 4 = diviseur de débit; 5 = détecteur; 6 = intégrateur; 7 = enregistreur.

TABLEAU I
PYROLYSE DE LA *cis*-DÉCALINE

Conditions de travail et d'analyse des sous produits.

	Analyse des gaz de pyrolyse		Analyse des liquides de pyrolyse
	H ₂	CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₄ H ₈ , 1,3-C ₄ H ₆	
<i>Appareil 1</i>			
Diamètre du réacteur (mm)	6	6	6
Temps de séjour (sec)	0.2→2	0.2→2	0.2→2
Température de pyrolyse (°K)	873→1373	873→1373	873→1373
Colonne	Charbon actif	Alumine	Capillaire polyphényl- éther, 100 m × 0.1 mm
Température de colonne (°C)	180	150	80
Gaz vecteur	N ₂	He	N ₂
Détecteur	Thermistances	Catharomètre	Détecteur à ionisation de flamme
<i>Appareil 2</i>			
Diamètre du réacteur (mm)	1	1	1
Temps de séjour (sec)	5·10 ⁻⁴ →10 ⁻²	5·10 ⁻⁴ →10 ⁻²	5·10 ⁻⁴ →10 ⁻²
Température de pyrolyse (°K)	873→1273	873→1273	873→1273
Colonne	Capillaire SE-30, 100 m × 0.5	Capillaire SE-30, 100 m × 0.5 mm	Capillaire SE-30, 100 m × 0.5 mm
Température de colonne (°C)	80	80	80

TABLEAU II
PYROLYSE DE LA *cis*-DÉCALINE

Identification des produits de pyrolyse sur polyphényléther, 80 °C.

No. pic	Nom du composé	I _K polyphényléther 80 °C
2	1,3-Butadiène	
3	Isoprène	602
4	1,3-Cyclopentadiène	694
5	Cyclopentane	660
6	Cyclopentène	674
7	1-Méthyl cyclopentène	707
8	2,4-Hexadiène	770
9	Cyclohexène	788
10	1,3-Cyclohexadiène	806
11	Benzène	827
12	Méthyl cyclohexène	840
13	1,4-Cyclohexadiène	847
14	Méthyl cyclohexène	870
15	Méthyl-1,4-cyclohexadiène	884
16	Éthyl cyclohexane	890
17	?	897
18	?	908
19	1,7-Octadiène	916
20	Toluène	

TABLEAU III

PYROLYSE DE LA *cis*-DÉCALINE

Identification chromatographique et produits de pyrolyse sur SE-30, 80 °C.

<i>No. pic</i>	<i>Nom du composé</i>	<i>I_K SE-30</i>
1	Méthane	
2	Éthylène	
3	Propène	
4	1,3-Butadiène	
5	?	
6	Méthylbutènes	
7	?	
8	1,4-Pentadiène	480
9	1-Pentène	492
10	Isoprène	507
11	1,3-Cyclopentadiène	540
12	Cyclopentène	561
13	1,5-Hexadiène	577
14	2-Méthyl-1-Pentène	590
15	1,4-Hexadiène	596
16	2-Méthyl-2-pentène	607
17	1,3-Hexadiène	619
18	2-Méthyl-1,3-cyclopentadiène	640
19	1-Méthylcyclopentène	651
20	Benzène	659
21	1,3-Cyclohexadiène	671
22	Cyclohexène	685
23	2,4-Diméthyl-1,3-pentadiène	696
24	1,4-Cyclohexadiène	706
25	?	715
26	?	722
27	Vinylcyclopentane	727
28	Méthylcyclohexane	735
29	Éthylcyclopentane	740
30	Méthyl-1-cyclohexène	743
31	1-Éthylcyclopentène	756
32	Toluène	762
33	1-Méthylcyclohexène	771
34	1,7-Octadiène	779
35	1-Octène	789
36	Octène	793
37	?	798
38	Diméthylcyclohexène	816
39	Vinylcyclohexane	824
40	Diméthylcyclohexène	829
41	4-Vinyl-1-Cyclohexène	833
42	Éthylbenzène	854
43	2,5-Diméthyl-2,4-hexadiène	861
44	Éthylidène cyclohexane	869
45	1-Éthylcyclohexène	872
46	Styrène	879
47	<i>o</i> -Xylène	884
48	1-Nonène	888
49	Nonène	891
50	1-Éthyl-1,4-cyclohexadiène	901

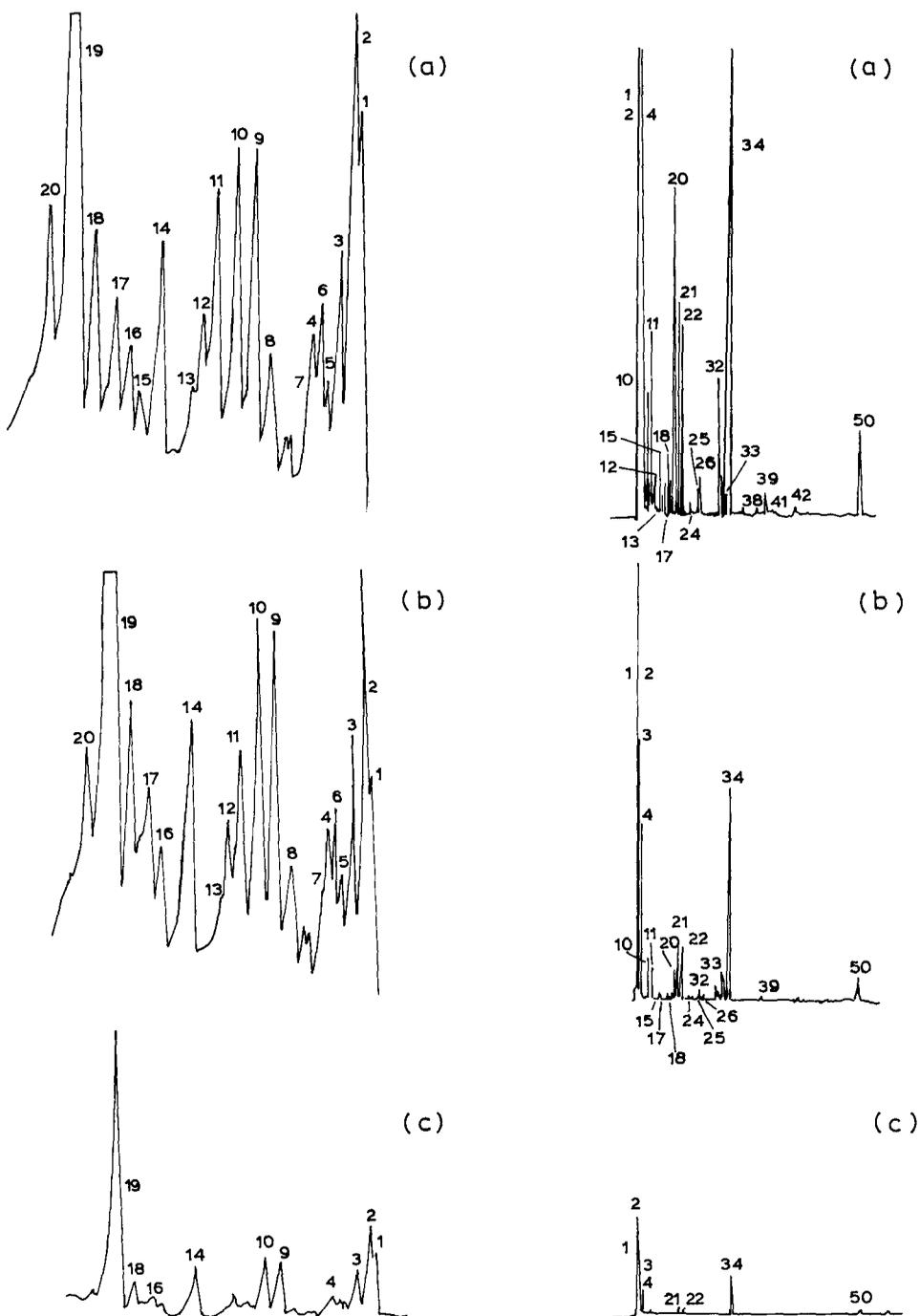


Fig. 3. Pyrolyse de la *cis*-décaldine à 923 °K. (a) 1.4 sec; (b) 0.9 sec; (c) 0.6 sec.

Fig. 4. Pyrolyse instantanée de la *cis*-décaldine ($t = 5 \cdot 10^{-3}$ sec). (a) 1055 °K; (b) 1009 °K; (c) 935 °K.

cyclohexadiène, l'éthylène et le 1,4-butadiène. Ces composés, à plus haute température, donnent lieu à la formation de composés alicycliques à 5 et 6 carbones dans le cycle et à des α , ω oléfines, lesquels par déshydrocyclisation se transforment en hydrocarbures aromatiques tels le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le styrène qui prédominent à partir de 1123 °K (ref. 1).

CONCLUSIONS

Deux séries de mesures effectuées l'une à faible temps de séjour ($5 \cdot 10^{-3}$ sec) entre 935 et 1055 °K et l'autre à basse température (923 °K) pour des temps de séjour de 0.6 à 1.4 sec ont été réalisées.

On a ainsi pu mettre en évidence le 1,7-octadiène, le cyclohexène et le 1,3-cyclohexadiène comme produits initiaux issus de la pyrolyse de la *cis*-décaline. Ces composés, par l'intermédiaire d'alkylcycloalcènes à 5 et 6 carbones dans le cycle, mènent aux hydrocarbures aromatiques légers précédemment observés.

Les résultats obtenus confirment le chemin réactionnel déjà proposé et montrent bien que la pyrolyse de la *cis*-décaline passe par une rupture des deux cycles, soit totale en 1,7-octadiène, soit partielle en cyclohexène, avec production d'éthylène et de 1,3-butadiène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Bredael et D. Rietvelde, *Fuel*, 58 (1979) 215–218.
- 2 P. G. Robinson et A. L. Odell, *J. Chromatogr.*, 57 (1971) 11–17.