

MECANISMES DE FRAGMENTATION PYROLYTIQUE DU PHENOL ET DES CRESOLS

R. CYPRES* et B. BETTENS

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

(Received in France 26 October 1973; received in the UK for publication 30 November 1973)

Abstract—The thermal cracking of phenol and ortho and para-cresol at atmospheric pressure, between 665°C and 865°C has been studied with a contact time of 2.5 seconds. ¹⁴C- and ³H-labelled substrates have been used in mechanistic studies of these processes. Elimination of one carbon monoxide produced quasi-exclusively by loss of the carbon of the hydroxyl function of the phenols is the first step and leads to the formation of cyclopentadiene or of a C₅H₆ compound. A condensation of two phenol molecules with loss of water and hydrogen to form dibenzofuran occurs simultaneously. The formation mechanism of this last compound is different according to the cracking temperatures.

Résumé—On a étudié le craquage thermique du phénol et des ortho et para-crésols à pression atmosphérique, entre 665°C et 865°C pour un temps de séjour de 2.5 secondes. L'utilisation de molécules de phénol et de crésols marquées spécifiquement en ¹⁴C et ³H, a permis de comprendre le mécanisme primaire. Le mécanisme primaire est l'élimination d'une molécule de monoxyde de carbone. La formation de celui-ci se produit quasi exclusivement au départ du carbone porteur de la fonction hydroxyle des phénols et conduit à la formation de cyclopentadiène ou d'un dérivé en C₅H₆. Simultanément à cette réaction, il se produit une condensation de deux molécules de phénol avec perte d'une molécule d'eau et d'hydrogène pour former le dibenzofuranne. Le mécanisme de formation de ce produit est différent selon les températures de craquage.

Dans le cadre des recherches sur la valorisation des goudrons de basse température, effectuées dans ce laboratoire, par craquage thermique de ceux-ci ou des composés purs qui entrent dans leur composition, nous avons déterminé les mécanismes principaux de dégradation des phénols. La connaissance de ceux-ci pourrait permettre ultérieurement d'améliorer les rendements en produits intéressants.

L'étude des mécanismes réactionnels a généralement pour point de départ les produits secondaires. Il est cependant impossible de déterminer avec certitude les mécanismes de dégradation pyrolytique de la molécule et les mécanismes de recombinaison des divers radicaux ou molécules formées, si l'on fait usage de molécules ordinaires.

L'emploi des isotopes radioactifs et des produits marqués en position spécifique permet de suivre à la trace des atomes de carbone ou d'hydrogène déterminés. Néanmoins, dans ces études, il importe de considérer essentiellement trois phénomènes qui peuvent fausser les observations: la radiolyse, l'effet isotopique cinétique et l'échange isotopique. En ce qui concerne les deux premiers, nous avons pu montrer qu'ils ne se manifestent pas ou peu dans notre étude. Par contre, l'échange isotopique du tritium à haute température a dû faire l'objet d'une

étude séparée et complète de ce phénomène.¹ Celle-ci a permis de montrer que les phénols tritiés sur le cycle sont stables en fonction de la température, mais pour les phénols tritiés sur la fonction hydroxyle, une correction mathématique est nécessaire pour exploiter les résultats.

Travaux antérieurs

La pyrolyse du phénol a été étudiée dans ce laboratoire.² A partir de 700°C, sa vitesse de décomposition augmente rapidement et les principaux produits obtenus sont le benzène, le naphthalène et l'eau dans la phase liquide; le monoxyde de carbone, l'hydrogène et le méthane dans la phase gazeuse. Déjà en 1886, Roscoe³ avait craqué le phénol. Le résultat le plus intéressant de ce travail est manifestement la mise en évidence du cyclopentadiène dans les produits de dégradation. En fait, la littérature donne très peu de résultats sur la décomposition thermique du phénol. Par contre, celle des crésols et des xylénols a beaucoup été étudiée, en raison de l'intérêt industriel du problème.

Parmi les travaux sur le craquage thermique des crésols, nous pouvons citer ceux de Nakai,⁴ Jones et Neuworth,⁵ Wells et Long.⁶ Ces auteurs donnent les déméthylations et la déshydroxylation comme réactions principales de craquage. L'étape

déterminante de la réaction est attribuée à la perte d'un radical H· au niveau du groupement méthyle.

Techniques expérimentales

Installation de craquage. Le dispositif de craquage à pression atmosphérique employé est quasiment identique à celui utilisé par notre groupe de travail et a été décrit dans des publications précédentes.^{1,2}

Techniques d'analyse. Les analyses massiques et radioactives sont réalisées simultanément par radiochromatographie en phase gazeuse. Les chromatographes sont du type F¹¹ (à ionisation et à fils chauffants). Ils sont couplés à un compteur proportionnel RGC 170-LB242K.

Afin d'éviter toute variation de la sensibilité de détection due à la structure des différentes molécules organiques, celles-ci sont transformées en méthane et hydrogène par craquage hydrogérant à 660°C sur catalyseur (mélange de fer, zinc, oxyde de cobalt et de nickel, pentoxyde de vanadium; le tout adsorbé sur du Chromosorb). Dans ce cas, l'agent hydrogérant est constitué par l'hydrogène utilisé comme gaz vecteur pour la chromatographie. Après passage sur le catalyseur, la radioactivité de l'éluat est mesurée par un tube compteur de 2 ml pour le comptage du tritium, et de 10 ml pour celui du carbone 14. L'étalonnage du compteur proportionnel est obtenu par passage d'étalons dont l'activité est mesurée par scintillation liquide.

Analyse des gaz de craquage. Les composés gazeux ont été analysés sur une colonne de charbon actif (60/80 Mesh), suivant la méthode mise au point précédemment.⁷ L'analyse quantitative est obtenue par comparaison directe avec un mélange étalon de composition qualitative identique à celui de craquage.

Analyse de la phase liquide. L'analyse de la phase liquide condensée est effectuée par chromatographie en phase gazeuse. Les colonnes utilisées sont la phase Y* à 120°C, l'Apiézon L à 150 et 250°C et la SE 52 à 200°C. Le dosage de l'eau est effectué sur colonne Porapak Q à 175°C. L'analyse quantitative est obtenue par comparaison directe du chromatogramme du mélange inconnu avec celui d'un mélange étalon dont la composition et la concentration de chaque constituant sont aussi proches que possible de celles du mélange à doser. Le principe de la méthode consiste à attribuer au coefficient de proportionnalité d'un constituant du mélange étalon, la même valeur qu'à celui du même constituant dans le mélange inconnu.

La détermination du % d'un constituant A est alors donnée directement par la relation:

$$\%A_{inc} = \%A_{étalon} \frac{\text{Surf. } A_{inc}}{\text{Surf. } A_{étalon}}$$

*Phase Y (ester de célanèse imprégné au triméthylpropane tripléargonate).

Analyses radioactives

Analyse des gaz. Les bilans de masse nous donnent le nombre total de millilitres de gaz recueillis lors du craquage. Connaissant le volume de la vanne d'injection et le pourcentage des différents gaz par l'analyse chromatographique, il est possible de déterminer l'activité spécifique et l'activité total d'un gaz par les formules:

$$\text{Act.}_{sp} (\mu\text{Ci/millimole}) = \frac{A_{gaz} (\mu\text{Ci}) \times 24 \cdot 19}{V_p \times F_g}$$

où A_{gaz} est l'activité en μCi déterminée par l'étalonnage du compteur. V_p est le volume de la prise du chromatogramme, F_g est la fraction en volume du gaz dans la prise et 24·19 est le volume d'une millimole de gaz à 25°C (assimilation aux gaz parfaits).

$$\text{et Act.}_{totale} (\mu\text{Ci}) = \frac{A_{gaz} (\mu\text{Ci}) \times N_{gaz}}{V_p}$$

où N_{gaz} est le nombre de millilitres de gaz recueillis lors du craquage.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Généralités. Pour obtenir une image complète de la répartition des atomes d'hydrogène de la molécule de phénol dans ces produits de craquage, nous avons réalisé les synthèses des phénols: C₆H₅-OT, phénol ortho-T, phénol méta-T et phénol para-T. Nous avons également craqué le phénol 1-¹⁴C, l'ortho-crésol 2-¹⁴C et les para-crésols 4-¹⁴C et 7-¹⁴C, ainsi qu'un mélange ortho plus para-crésols 1-¹⁴C.

Les synthèses des composés tritiés ont été décrites dans une publication précédente.⁸ Le phénol 1-¹⁴C est synthétisé au départ de chlorhydrate d'aniline 1-¹⁴C par hydrolyse du sel de diazonium. Le mélange de crésols 1-¹⁴C est obtenu par réaction du phénol 1-¹⁴C avec le formaldéhyde, suivi de réduction catalytique de l'alcool correspondant. Les autres crésols nous ont été fournis par la firme Hoechst.

Les expériences de craquage de ces molécules ont été réalisées pour des températures de 780° et 840°C et un temps de contact de 2·5 secondes. Le choix de deux températures se justifie par la nécessité de vérifier si l'activité spécifique des sous-produits reste constante en fonction de la température de craquage, ce qui dans l'affirmative, permet de supposer que les mécanismes de réaction de formation d'un produit quelconque restent les mêmes.

Des expériences supplémentaires ont également été réalisées pour le phénol -OT et le phénol 1-¹⁴C.

Analyses massiques. L'analyse qualitative des craquages des phénols révèle la présence de plus de cinquante constituants liquides, allant du cyclopentadiène au benzofluoranthène, de sept gazeux et d'une phase solide (carbone).

Le bilan de matière aux différentes températures sont donnés dans le Tableau 1. Il s'agit ici de moyenne de l'ensemble des résultats.

Les rendements molaires, c'est à dire le nombre de moles obtenues pour 100 moles de phénol craqué, pour les

Tableau 1. Bilan de matière des craquages de phénol et crésols

| Composés craqués Température de craquage °C | Phénol | | | | | | o-Crésol | p-Crésol |
|--|--------|-------|------|-------|------|------|----------|----------|
| | 665 | 720 | 780 | 810 | 840 | 865 | 780 | 780 |
| % Poids de phase liquide | 99.7 | 99.2 | 96.2 | 91.6 | 84.9 | 76.3 | 87.0 | 87.6 |
| % Poids de phase gazeuse | 0.2 | 0.6 | 3.2 | 7.7 | 13.6 | 17.2 | 12.3 | 10.9 |
| % Poids de phase solide | 0.1 | 0.2 | 0.6 | 0.7 | 1.5 | 6.5 | 0.7 | 1.5 |
| Moles de liquide pour 100 moles de phénol | 101.5 | 101.7 | 99.2 | 100.3 | 94.7 | 95.9 | 102.6 | 103.7 |
| Moles de gaz pour 100 moles de phénol | 0.8 | 2.8 | 13.4 | 33.9 | 65.7 | 98.9 | 79.6 | 64.9 |
| Moles de solide pour 100 moles de phénol | 0.8 | 1.2 | 4.8 | 5.2 | 11.8 | 51.2 | 6.1 | 13.3 |

Tableau 2. Rendements molaires de craquage

| Température °C | Phénol | | | | | | o-Crésol | p-Crésol |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|----------|
| | 665 | 720 | 780 | 810 | 840 | 865 | 780 | 780 |
| Cyclopentadiène | — | 0.05 | 0.27 | 1.16 | 0.50 | 0.97 | 0.32 | 0.33 |
| Benzène | 0.10 | 0.52 | 2.31 | 7.82 | 11.95 | 19.40 | 14.80 | 18.65 |
| Toluène | 0.01 | 0.03 | 0.15 | 0.65 | 1.05 | 1.10 | 7.68 | 5.67 |
| Indane + Benzofuranne + N-butylbenzène | 0.01 | 0.02 | 0.06 | 0.17 | 0.17 | 0.05 | 2.20 | 0.19 |
| Indène | 0.02 | 0.06 | 0.47 | 1.13 | 1.66 | 0.74 | 0.64 | 0.35 |
| Phénol | 97.75 | 96.91 | 86.01 | 65.00 | 43.84 | 28.42 | 30.60 | 24.33 |
| Ortho-crésol | — | — | — | — | — | — | 24.79 | 0.84 |
| Para-crésol | — | — | — | — | — | — | 1.27 | 36.49 |
| Naphtalène | 0.06 | 0.14 | 2.14 | 5.70 | 11.21 | 8.89 | 0.81 | 1.00 |
| Méthylnaphtalènes | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.13 | 0.24 | 0.21 | 0.40 | 0.71 |
| Diphényle | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.11 | 0.23 | 0.46 | 0.39 | 0.66 |
| Dibenzofuranne | 0.63 | 0.44 | 0.49 | 0.83 | 0.71 | 0.57 | 1.54 | 0.37 |
| Anthracène + Phénanthrène | 0.01 | 0.01 | 0.09 | 0.73 | 1.38 | 2.15 | 0.57 | 0.18 |
| Eau | 2.88 | 3.53 | 6.13 | 15.07 | 18.99 | 30.46 | 12.11 | 11.34 |
| Hydrogène | 0.25 | 0.71 | 3.01 | 7.43 | 18.00 | 39.15 | 21.73 | 15.37 |
| Monoxyde de carbone | 0.47 | 1.89 | 9.25 | 22.18 | 38.59 | 47.98 | 29.54 | 28.18 |
| Méthane | 0.02 | 0.10 | 1.38 | 3.26 | 7.51 | 11.63 | 26.29 | 20.49 |
| Solide | 0.75 | 1.25 | 4.44 | 6.63 | 13.12 | 51.21 | 6.13 | 13.25 |
| N ^{tot} de moles totales de tous les composés | 103.70 | 105.76 | 117.88 | 139.16 | 170.47 | 246.05 | 187.04 | 181.91 |

principaux composés sont donnés dans le Tableau 2. Notons que dans ce travail, le cyclopentadiène n'est pas recueilli quantitativement.

Analyses radioactives. Les teneurs en tritium des composés formés lors du début de craquage du phénol OT sont données dans le Tableau 3 en fonction de la température.

Dans le Tableau 4, nous donnons l'ensemble des résultats pour ces mêmes composés obtenus au départ de toutes les molécules tritiées en position spécifique, et ce pour les températures de 780°C et 840°C. Dans ce tableau, les teneurs en tritium du craquage de phénol-OT sont corrigées pour tenir compte de l'effet isotopique.

Pour retrouver le bilan, il est nécessaire de multiplier les valeurs des positions ortho et méta par deux pour tenir compte des positions symétriques dans la molécule de phénol.

Dans le Tableau 5, nous avons rassemblé l'ensemble des résultats obtenus au départ de phénol et de crésols-¹⁴C. Dans ce tableau, lorsque nous ne décelons pas

d'activité pour un composé, nous lui attribuons une valeur < 0.05.

Analyse des constituants liquides. Connaissant l'activité spécifique du produit craqué, la quantité de phase liquide obtenue, et le pourcentage en poids du phénol dans cette phase, donné par l'analyse chromatographique, on détermine l'activité totale du phénol dans la phase liquide par:

$$\text{Act}_{\text{tot}}\text{Ph} = \%P.\text{Ph} \times P.\text{Ph} \times \text{Act}_{\text{sp}}\text{Ph}$$

où Act_{tot}Ph est l'activité totale du phénol non craqué lors de la pyrolyse; % P.Ph est le % en poids du phénol dans la phase liquide; P.Ph est le poids en g de la phase liquide; et Act_{sp}Ph est l'activité spécifique en $\mu\text{Ci/g}$ du phénol.

On peut alors déterminer les activités spécifiques et totales de n'importe quel constituant du mélange de craquage:

$$\text{Act}_{\text{tot}}\text{A} = \frac{\text{Act}_{\text{tot}}\text{Ph} \times \text{Rep A}}{\text{Rep}_{\text{total}}\text{Ph}}$$

Tableau 3. Teneurs en tritium de composés issus du craquage du phénol OT

| Témpératures °C | 665 | 720 | 780 | 810 | 840 | 865 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| Cyclopentadiène | — | — | — | 0.98 | 0.97 | 1.06 |
| Dibenzofuranne | 0.12 | 0.19 | 0.40 | 0.62 | 0.94 | 1.01 |
| Eau | 1.20 | 1.10 | 0.59 | 0.63 | 0.53 | 0.46 |
| Hydrogène | 0.13 | 0.20 | 0.57 | 0.58 | 0.55 | 0.69 |

Tableau 4. Teneurs en tritium des composés obtenus au départ de phénols tritiés spécifiquement

| Températures °C Position du tritium | 780 | | | | 840 | | | |
|--|------|-------|------|------|------|-------|------|------|
| | Para | Ortho | Méta | OT | Para | Ortho | Méta | OT |
| Cyclopentadiène | — | — | — | — | 1.03 | 1.04 | 1.09 | 0.96 |
| Dibenzofuranne | 2.02 | 1.11 | 2.01 | 0.17 | 1.18 | 1.95 | 1.46 | 0.70 |
| Eau | 0.13 | 0.21 | 0.35 | 0.68 | 0.14 | 0.13 | 0.38 | 0.65 |
| Hydrogène | 0.21 | 0.30 | 0.21 | 0.64 | 0.26 | 0.25 | 0.27 | 0.64 |

Tableau 5. Teneur en ¹⁴C des composés issus des craquages du phénol et des crésols ¹⁴C

| Composés craqués Températures | Phénol 1- ¹⁴ C | | | | O-C 2- ¹⁴ C | P-C 4- ¹⁴ -C | P-C 7- ¹⁴ C | O-C + P-C 1- ¹⁴ C |
|----------------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------|
| | 780 | 810 | 840 | 865 | 780 | 780 | 780 | 780 |
| Cyclopentadiène | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 1.01 | 1.01 | <0.05 | <0.05 |
| Phénol | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.97 | 1.01 | 0.01 | 1.02 |
| ortho-Crésol | — | — | — | — | 1.00 | 1.03 | 0.99 | 1.00 |
| para-Crésol | — | — | — | — | 0.99 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| Dibenzofuranne | 2.06 | 2.07 | 2.12 | 2.08 | 1.96 | 1.98 | 0.83 | — |
| Monoxyde de carboné | 0.97 | 0.95 | 0.93 | 0.85 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.95 |

où $Rep_{act,Ph}$ est l'activité du phénol qui devrait traverser le compteur s'il n'y avait pas eu d'échange isotopique sur la colonne.

$$Act_{sp,A} = \frac{Act_{tot,A}}{N_b A}$$

où $N_b A$ est le nombre de millimoles de A dans la phase liquide.

Pour avoir une lecture aisée et comparative, on peut donner les résultats en teneur de tritium (ou de carbone-14). On définit cette teneur comme le rapport de l'activité spécifique molaire du produit de craquage à l'activité spécifique molaire du produit craqué.

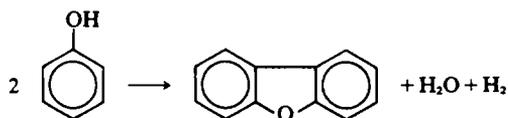
DISCUSSION DES RESULTATS

Les craquages à faible taux de conversion (Tableau 2), ont montré que les premiers constituants présents en quantité appréciable, sont d'une part le dibenzofuranne et l'eau dans la phase liquide, et d'autre part le monoxyde de carbone et l'hydrogène dans la phase gazeuse.

Une étude du craquage du phénol sous pression réduite⁹ a montré que les premiers constituants sont

le cyclopentadiène et le monoxyde de carbone. Le fait que nous trouvons peu de cyclopentadiène aux faibles taux de conversion s'explique, d'une part par son manque de stabilité aux températures de l'ordre de 700°C⁹ et d'autre part, par la difficulté de le récupérer quantitativement avec la technique utilisée. Sur la base des résultats chromatographiques, on pouvait, dès lors, supposer deux mécanismes primaires de dégradation thermique.

Formation de dibenzofuranne. Il s'agirait de la condensation de deux molécules de phénol avec élimination d'eau et d'hydrogène selon:



Pour que ce Schéma soit retenu, il faut soit que la concentration en dibenzofuranne augmente lorsque le taux de craquage du phénol croît, soit qu'il disparaisse au fur et à mesure de sa formation. Les résultats du Tableau 2 montrent que la première

hypothèse est à rejeter; les rendements en dibenzofuranne se situent à plus ou moins 0.5 mole % et restent quasiment constants avec l'élévation de la température de craquage. La seconde hypothèse est également à rejeter. Braekman-Danheux et Heyvaert¹⁰ ont, en effet, montré, en étudiant la pyrolyse du dibenzofuranne, que celui-ci est nettement plus stable que le phénol. Par conséquent le mécanisme proposé n'explique pas la pyrolyse du phénol.

Formation de cyclopentadiène et de monoxyde de carbone. Roscoe¹ avait déjà montré en 1886, qu'il se formait du cyclopentadiène par craquage du phénol à haute température. Les travaux de ce laboratoire ont mis en évidence que la formation de cyclopentadiène était d'autant plus importante que la pression est réduite. Dans la phase gazeuse, le monoxyde de carbone est le constituant prépondérant à basse température (Tableau 2). Sa concentration molaire y est de plus ou moins 65%, l'excédent est essentiellement de l'hydrogène avec une concentration de plus ou moins 25%. Le mécanisme qui peut rendre compte de ces résultats expérimentaux est un passage du phénol sous sa forme cétonique (favorisée par l'élévation de température), accompagné d'une cyclisation interne suivie de l'élimination de monoxyde de carbone. Ce Schéma analogue à celui proposé en spectrométrie de masse^{11,12} est représenté à la Fig 1.

Si le mécanisme est correct, le craquage du phénol 1-¹⁴C doit conduire à du monoxyde de carbone ayant une teneur en ¹⁴C égale à l'unité et du cyclopentadiène inactif. Aucune teneur en 1-¹⁴C n'a pu être décelée dans le cyclopentadiène et le monoxyde de carbone à une teneur qui varie de 0.97 à 0.84 pour des températures allant de 780°C à 865°C. Ceci vérifie le mécanisme proposé, la diminution d'activité spécifique du CO s'expliquant par le fait

que le pourcentage d'eau et de phase solide augmente avec l'élévation de température et que dès lors la réaction de ceux-ci peut conduire à la production de CO et H₂ inactifs (la teneur en 1-¹⁴C de la phase solide est de 0.03).

Si l'on examine les teneurs en tritium, obtenues au départ des différents phénols marqués spécifiquement, on constate que celles-ci sont très proches de l'unité pour le cyclopentadiène. Ceci confirme la migration de l'hydrogène de la fonction hydroxyle vers le cycle.

Dans le cas des crésols, on constate, tout comme pour le phénol, que le monoxyde de carbone formé l'est au départ du carbone porteur de la fonction hydroxyle. La Fig 2 schématise les résultats et confirme le mécanisme proposé, à savoir du CO inactif pour les craquages d'orthocrésol 2-¹⁴C, de para-crésols 4-¹⁴C et 7-¹⁴C, ainsi que du cyclopentadiène ayant une teneur proche de l'unité dans les deux premiers cas et nulle dans le cas du 7-¹⁴C. Les teneurs sont inversées lors du craquage de crésols 1-¹⁴C.

Mécanisme de formation du dibenzofuranne. Les résultats des teneurs en ¹⁴C tant pour le phénol que pour les crésols sont interprétés par la Fig 3. On voit que le dibenzofuranne obtenu a toujours une teneur double de celle du composé de départ. L'astérisque placé hors du cycle signifie qu'il est impossible de connaître la position du carbone marqué.

Comme on le voit, nous avons dû faire une distinction entre un mécanisme à basse température de craquage et un mécanisme à haute température de craquage. Cette distinction est nécessaire pour rendre compte des résultats obtenus au départ des molécules tritiées.

A basse température, on constate (Tableau 4) que la répartition des 8 hydrogènes est en première ap-

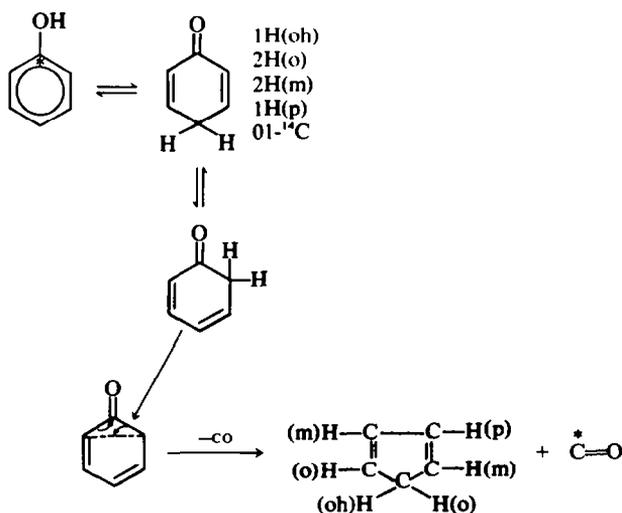


Fig 1. Formation du cyclopentadiène.

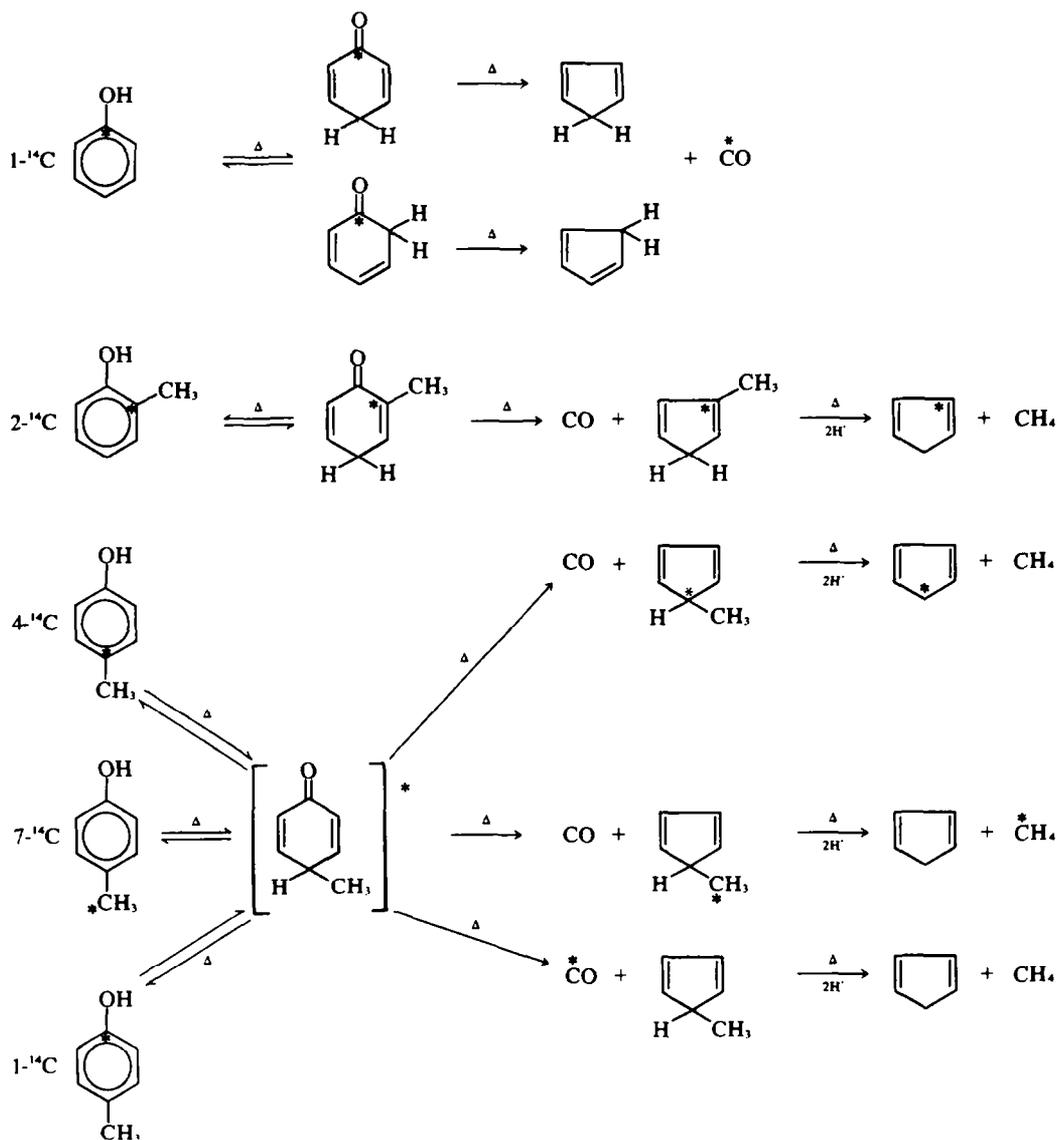


Fig 2. Formation de monoxyde de carbone.

proximité: deux des positions ortho du phénol initial, quatre des positions méta du phénol initial, deux de la position para du phénol initial, aucun hydrogène de la fonction hydroxyle du phénol initial ne se retrouve dans le dibenzofuranne. L'interprétation de ces résultats (Fig 4) permet d'affirmer que la formation de ce produit est le résultat de la condensation de deux molécules de phénol avec élimination d'eau au départ des fonctions hydroxyles et d'hydrogène formé au départ des hydrogènes ortho du phénol. Ces faits sont d'ailleurs vérifiés par la teneur en tritium de ces composés.

A haute température, on constate que le craquage

du phénol OT conduit à du dibenzofuranne ayant une activité de plus en plus importante avec l'élévation de température.

Pour expliquer ce phénomène, nous proposons une compétition entre la condensation de deux molécules de phénol suivie d'élimination d'eau et d'hydrogène et la condensation d'une molécule de phénol et d'une molécule de benzène avec élimination de deux molécules d'hydrogène; cette seconde réaction prenant de plus en plus d'importance avec l'élévation de température.

Pour expliquer les résultats de teneur en tritium, il faut que l'élimination des hydrogènes du benzène se fasse essentiellement au départ des hydrogènes

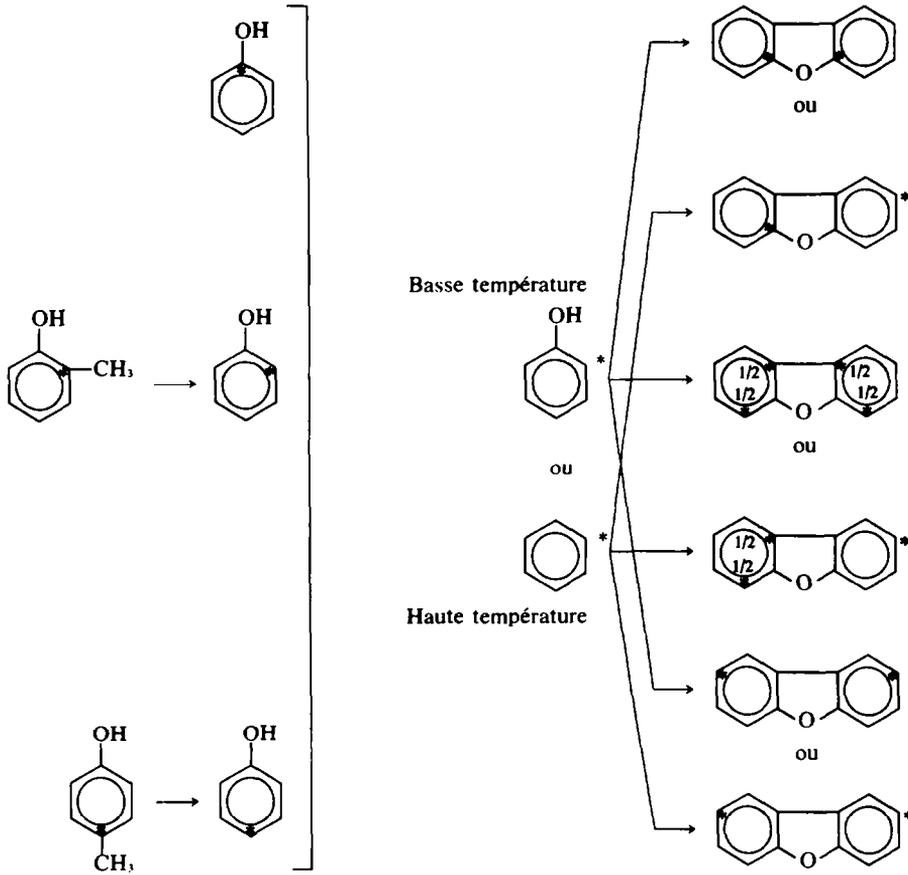


Fig 3. Formation de dibenzofuranne ¹⁴C.

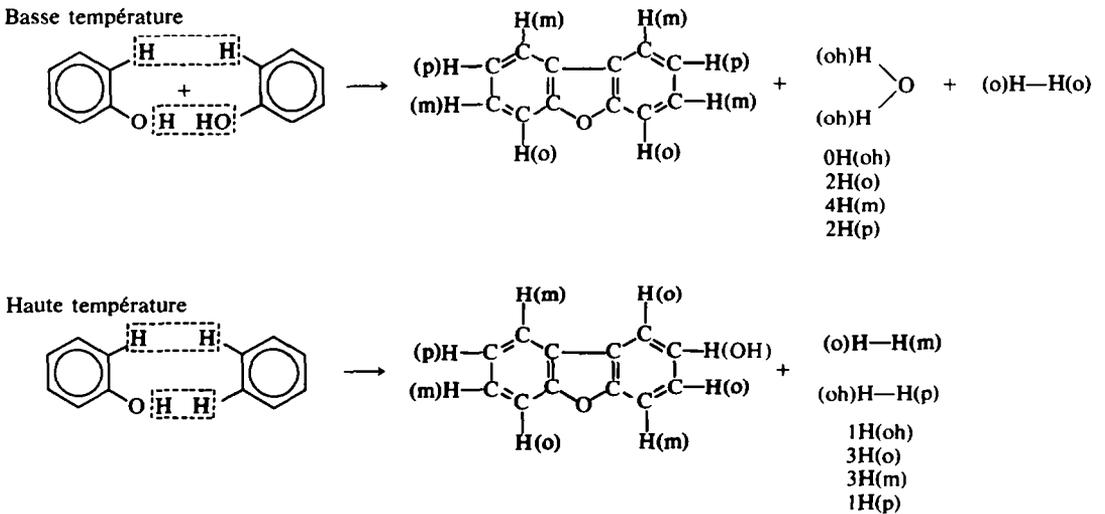


Fig 4. Formation de dibenzofuranne tritié.

méta et para du phénol de départ. En fait, la différence entre les deux mécanismes ne semble pas due à la température mais plutôt à la concentration de benzène ou de radicaux phényles.

CONCLUSIONS

L'utilisation des molécules marquées en position spécifique par le carbone 14 et le tritium s'est révélée d'un emploi décisif pour la connaissance des mécanismes de craquage des phénols. La radiochromatographie directe utilisée comme technique d'analyse est particulièrement adaptée à ce genre d'étude. La dégradation catalytique hydrogénate des molécules marquées permet d'obtenir une réponse linéaire du compteur proportionnel, indépendante de la nature du produit injecté.

Ce travail a prouvé que la réaction principale de dégradation pyrolytique du phénol est l'élimination du CO au départ du carbone porteur de la fonction hydroxyle. Pour expliquer ce phénomène, nous avons émis l'hypothèse qu'un équilibre énol-cétone s'établit avant craquage. Nous proposons que la rupture du cycle provoquée par l'élimination de CO conduit à du cyclopentadiène par cyclisation interne ou à un dérivé de formule globale C_5H_6 .

Nous avons également pu montrer que la formation du dibenzofuranne varie avec la température

de craquage. Elle résulte de la condensation de deux molécules de phénol à basse température, et de la condensation d'une molécule de phénol et d'une molécule de benzène à plus haute température.

Remerciement—Nous remercions vivement l'Institut des Radioéléments qui a permis la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹B. Bettens et E. Dubois, *J. Labelled Compounds* **8**, 379 (1972)
- ²R. Cyprès et C. Lejeune, *Ann. Mines Belgique* 1091 (1965)
- ³H. E. Roscoe, *Ann.* **232**, 348 (1886)
- ⁴R. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **5**, 136 (1930)
- ⁵B. W. Jones et H. B. Neuworth, *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2704 (1953)
- ⁶G. L. Wells et R. Long, *Ind. Eng. Chem., Process Design Devel.* **1**, 73 (1962)
- ⁷C. Delaunois, *Ann. Mines Belgique* 643 (1968)
- ⁸B. Bettens et J. M. Gonze, *J. Labelled Compounds* **7**, 23 (1971)
- ⁹R. Spielman, *Thèse de doctorat U.L.B.*, Mars 1973
- ¹⁰C. Braekman-Danheux et A. Heyvaert, *Ann. Mines Belgique* 37 (1972)
- ¹¹J. H. Beynon, *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry*, Elsevier, 1969, 170
- ¹²P. Longevialle, *Bull. Soc. Chim. France* 437 (1966)