

LA FORMATION DE LA PLUPART DES COMPOSES AROMATIQUES PRODUITS LORS DE LA PYROLYSE DU PHENOL, NE FAIT PAS INTERVENIR LE CARBONE PORTEUR DE LA FONCTION HYDROXYLE

R. CYPRES* et B. BETTENS

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

(Received in France 28 January 1974; Received in the UK for publication 2 July 1974)

Abstract—The thermal cracking of phenol 1-¹⁴C and of phenols tritiated in specific positions has been studied at atmospheric pressure between 665 and 865°C, with a contact time of 2.5 seconds, suggesting the most probable reactions occurring during the thermal cracking. All the aromatic compounds, except benzene and to a less extent toluene, obtained by thermal cracking of phenol, are not produced by conservation of the aromatic ring, but by an intermediate structure C₁₀H₁₂ derived from the condensation of two C₅ fragments. The results have shown that the carbon atom carrying the hydroxyl function is always the one eliminated in forming the C₅ fragment.

Résumé—Le craquage thermique du phénol 1-¹⁴C et des phénols tritiés en positions spécifiques, à pression atmosphérique, entre 665 et 865°C, a été réalisé pour un temps de séjour de 2.5 secondes. Un schéma d'ensemble de la dégradation thermique du phénol rend compte des réactions les plus probables de formation de tous les constituants de craquage. Tous les constituants aromatiques, sauf le benzène et dans une moindre mesure le toluène, obtenus par craquage thermique du phénol, ne sont pas formés par conservation du noyau aromatique du phénol mais bien au départ d'une structure C₁₀H₁₂ issue de la condensation de deux fragments en C₅. Le carbone éliminé du cycle est toujours le carbone porteur de la fonction hydroxyle.

Dans une publication précédente¹ nous avons pu montrer, à l'aide des résultats obtenus au départ de molécules de phénol tritiées et marquées au carbone-14, que la réaction principale de craquage thermique de ces molécules conduit essentiellement, par rupture du cycle, à la formation de cyclopentadiène et à l'élimination de monoxyde de carbone.

En même temps on a pu mettre en évidence dès le début du craquage, une formation de dibenzofuranne par condensation de deux molécules de phénol. Avec l'élévation de la température et de la concentration en benzène, sa formation provient d'une condensation de phénol et de benzène.

Dans la littérature, l'explication de formation des composés aromatiques par pyrolyse thermique des phénols, se base toujours sur des réactions de déméthylation et de déshydroxylation; le noyau aromatique est considéré comme stable. Cependant, la mise en évidence de l'élimination de monoxyde de carbone, comme étape primaire de dégradation, implique une rupture de ce cycle et une formation de composés aromatiques au départ de cyclopentadiène.

En étudiant la répartition des activités spécifiques, tant en tritium qu'en ¹⁴C, entre les différents composés de craquage, nous avons pu établir les mécanismes de formation des composés aromatiques.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les analyses massiques des pyrolyses de phénol à différentes températures ont été données dans une publication précédente.¹

Dans le Tableau I, nous avons rassemblé les résultats des teneurs en tritium des phénols marqués spécifiquement sur la fonction hydroxyle et sur le cycle. Dans le Tableau II, nous donnons les teneurs en 1-C¹⁴ des différents produits issus du craquage du phénol 1-C¹⁴.

La mise en évidence de la tétraline et du dihydronaphtalène en traces (concentration toujours inférieure à 0.2 mole %) dans l'analyse des produits de pyrolyse du phénol, nous a amené à nous demander si ces produits ne jouaient pas un rôle essentiel dans la dégradation thermique du phénol. Selon la littérature,² le craquage de la tétraline conduit principalement au naphtalène par des réactions de déshydrogénation. Or, le naphtalène est précisément un des produits majeurs de la dégradation du phénol. Les conditions de craquage de la tétraline, réalisés par Badger,³ étaient différentes des nôtres et l'analyse qualitative limitée à quelques composés majeurs. Pour éviter toute équivoque, nous l'avons craqué à 840°C et pour un temps de contact de 2.5 secondes (conditions identiques au craquage du phénol). Les résultats sont donnés dans le Tableau III.

Afin de disposer d'un point de comparaison à la fois

Tableau I. Teneurs en tritium des composés issus du craquage du phénol

Position du tritium	780°C				840°C			
	Para	Ortho	Méta	OT	Para	Ortho	Méta	OT
Cyclopentadiène	—	—	—	—	1.03	1.04	1.09	0.96
Benzène	1.03	1.16	0.98	0.97	0.88	1.10	1.10	0.81
Toluène	0.92	1.39	1.65	1.28	1.26	1.35	1.59	0.79
Indène	1.11	1.62	0.97	2.32	1.04	1.50	1.07	2.05
Phénol	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Naphtalène	1.09	1.45	1.57	0.90	1.29	1.40	1.56	1.01
Méthylnaphtalènes	—	—	—	—	2.13	1.84	2.15	—
Diphényle	—	—	—	—	2.24	2.30	1.25	1.23
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
Méthane	0.34	0.48	0.98	1.36	0.34	0.45	1.04	1.33

Pour obtenir un bilan des activités, il faut multiplier les teneurs des positions ortho et méta par deux.

Tableau II. Teneurs en $1\text{-}^{14}\text{C}$ des composés issus du craquage du phénol

Temperature de craquage	780	810	840	865
Cyclopentadiène	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Benzène	0.97	0.89	0.84	0.84
Toluène	—	0.14	0.19	0.14
Indane + Benzofuranne + normal butylbenzène	—	0.66	0.73	—
Indène	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Tétraline	—	—	<0.05	—
Phénol	1.00	1.00	1.00	1.00
Naphtalène	0.05	0.02	0.06	0.05
Méthylnaphtalènes	—	—	<0.05	—
Diphényle	—	1.75	1.68	1.67
Dibenzofuranne	2.06	2.07	2.12	2.08
Monoxyde de carbone	0.97	0.95	0.93	0.85
Méthane	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Ethylène	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Phase solide	—	0.02	0.03	0.03

qualitatif et quantitatif, nous calculons les rendements molaires des produits de craquage, respectivement au départ de phénol et de tétraline. Si, de plus, nous supposons que la totalité du naphtalène obtenu lors du craquage du phénol provient d'une réaction de déshydrogénation de la tétraline, on peut donner les valeurs des rendements molaires des composés de craquage de la tétraline pour un rendement molaire de naphtalène identique à celui obtenu au départ de phénol.

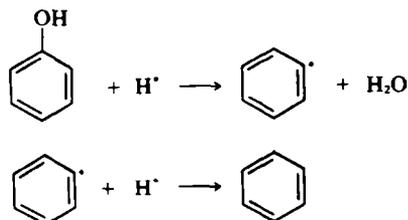
DISCUSSION DES RESULTATS

Formation du benzène

La teneur en 1-C^{14} (Tableau II) originaire du phénol craqué, trouvée dans le benzène, diminue légèrement avec l'élévation de la température de craquage, pour se stabiliser aux environs de 0.85 à 850°C. A basse température, la formation de benzène, au départ de phénol, est due quasi exclusivement à une réaction globale de "deshydroxylation". A plus haute température, cette réaction demeure prépondérante mais est

accompagnée de réactions secondaires où la structure aromatique du phénol, n'est plus conservée.

Dans la littérature,^{4,5} la réaction de déshydroxylation des phénols avec formation des aromatiques correspondants est expliquée par le mécanisme radicalaire:



Si tout le tritium de la fonction hydroxyle se retrouvait dans l'eau, celle-ci devrait avoir une activité supérieure à celle observée. Par contre, le benzène, s'il était formé par déshydroxylation du phénol, ne devrait pas être porteur d'atome de tritium localisé sur la fonction hydroxyle. Or, l'activité du benzène est de 0.8 à 0.9 dans ce cas. C'est

Tableau III. Comparaison des rendements molaires des composés de craquage du phénol et de la tétraline

Composés	Rendement molaire au départ de phénol	Rendement molaire au départ de tétraline	Rendement Napht : tétraline
			Rendement Napht : Phénol
Cyclopentadiène	0.46	—	—
Benzène	12.15	7.79	1.64
Toluène	0.96	4.34	0.91
Indane + Benzofuranne + normal butylmènzène	0.17	0.21	0.04
Indène	1.60	8.13	1.72
Tétraline	0.28	3.16	0.66
Dihydronaphtalène	0.13	0.28	0.06
Phénol	44.66	—	—
Naphtalène	11.30	53.76	11.30
Méthylnaphtalènes	0.24	1.29	0.27
Diphényle	0.23	0.14	0.03
Dibenzofuranne	0.75	—	—
Fluorène	0.52	0.46	0.10
Anthracène + Phénantrène	1.35	2.75	0.58
Hydrogène	16.90	86.45	18.17
Méthane	7.58	29.78	6.26
Ethylène	0.98	12.12	2.55
Ethane	0.15	1.72	0.36
Phase solide	11.81	33.00	6.94

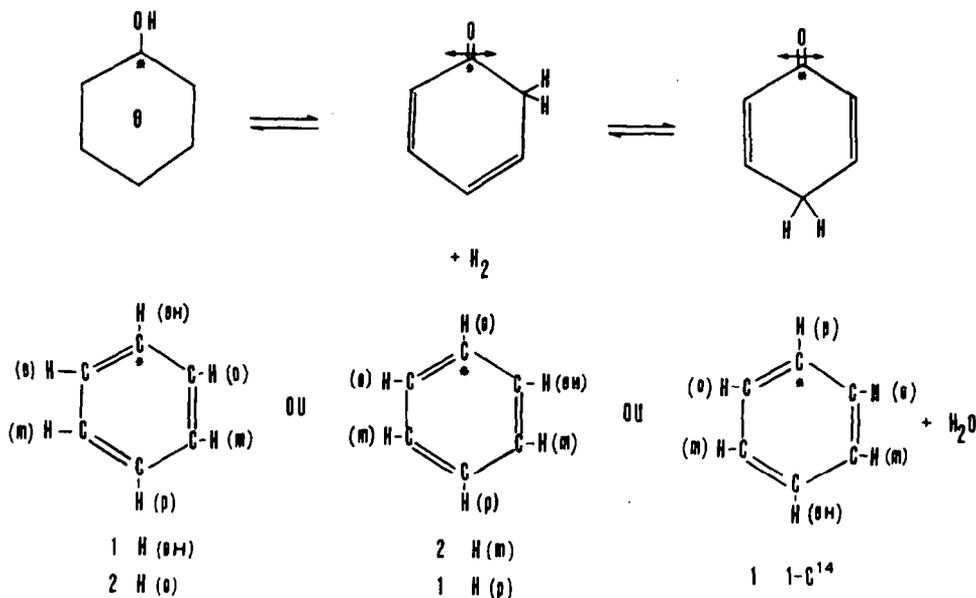


Fig 1. Formation du benzène.

pourquoi, nous expliquons la formation de benzène par une réaction avec réarrangement d'hydrogène et élimination d'oxygène, suivant le Schéma de la Fig 1.*

Notons que ce mécanisme n'exclut pas à priori la

formation d'un radical phényle, mais bien l'élimination sélective de la fonction hydroxyle sans réarrangement préalable d'hydrogène.

Il est évident que l'élimination de cet oxygène doit être précédée de réactions d'association qui doivent conduire principalement à l'élimination globale d'une molécule d'eau.

*Dans les figures, les lettres entre parenthèses, représentent la position d'origine de l'hydrogène dans la molécule de phénol.

On sait que le craquage du benzène conduit essentiellement à la formation de diphenyle et de terphenyles.⁶⁻⁸ Dans la pyrolyse du phénol, on constate que comme pour le benzène, la concentration en diphenyle croît avec la température de craquage.

Si les teneurs en ¹⁴C, déterminées au départ du phénol 1-¹⁴C, (Tableau II), du diphenyle sont doubles de celles du benzène, il n'en va pas de même pour les produits tritiés (Tableau I). On peut dès lors, supposer que la formation des diphenyles et terphenyles pourrait provenir, du moins partiellement, d'une réaction de dimérisation localisée, intervenant avant réduction du phénol. Une formation de ces produits au départ de benzène ne peut être exclue totalement, du moins à 840°C, vu l'instabilité thermique de cette molécule.

Formation de la tétraline

La comparaison des rendements molaires des composés obtenus par craquage du phénol et de la tétraline, confirme l'interprétation donnée de la formation du benzène: environ 15% du benzène formé peut provenir du craquage de la tétraline. D'autre part, elle permet d'évaluer le pourcentage en benzofuranne. En effet, il est impossible dans les conditions de travail choisies, de séparer chromatographiquement le benzofuranne, du normal butylbenzène et de l'indane. Cependant, la tétraline ne comportant pas d'atome d'oxygène, ne peut donner naissance à ce composé. Par différence, il devient alors possible d'attribuer une valeur quantitative à ce composé.

Pour expliquer la formation de la tétraline, on peut supposer que l'élimination de monoxyde de carbone se fait par cyclisation interne ou qu'il y a formation d'un biradical. Si, dans la pyrolyse du phénol, la vitesse de la réaction de cyclisation est plus faible que celle d'élimination, le mélange réactionnel de craquage serait constitué de biradicaux qui s'associeraient immédiatement deux à deux, comme représenté à la Fig 2.

La cyclodécatétraène formée, par tautomérie valenci-

el conduit à la tétraline. Ce mécanisme est identique à celui proposé par Dehmlov et Ezimora⁹ pour la formation du naphtalène au départ de méso-cyclo-decahexaène.

Si ce mécanisme radicalaire n'est nullement vérifié, nous avons cependant pu montrer dans notre laboratoire¹¹ que la pyrolyse du cyclopentadiène pur, donne les mêmes composés aromatiques que ceux obtenus par pyrolyse du phénol. On peut aussi imaginer que la même réaction se produit entre une molécule de cyclopentadiène et un radical cyclopentadiényl.

Schéma d'ensemble de la dégradation du phénol

Sur la base des résultats obtenus par Badger et sur celle de nos propres résultats, nous proposons un schéma général de dégradation du phénol représenté à la Fig 3.

Le phénol se dégrade thermiquement, en donnant principalement du monoxyde de carbone et une unité C₅H₆. Deux de celles-ci s'associent pour donner la tétraline. Il y a également formation de benzène et d'eau. Le craquage du benzène conduit au diphenyle et aux terphenyles, mais aussi au toluène pour 15% environ de la formation totale de ce composé. Simultanément à la formation de monoxyde de carbone, il se forme du dibenzofuranne, suivant le mécanisme décrit précédemment.¹ Signalons également la formation directe de benzofuranne au départ de phénol. C'est la tétraline qui conduit finalement à la plupart des composés aromatiques de craquage et ce, selon trois voies.

Réactions de déshydrogénation. Le composé principal de déshydrogénation est le naphtalène. Celui qui est formé au cours du craquage du phénol 1-¹⁴C n'est pas radioactif. Il s'en suit que sa formation ne se fait pas au départ de la structure aromatique du phénol. Il provient donc de la tétraline, par des ruptures de liaisons C-H.

Si l'on examine les résultats des teneurs en tritium pour le naphtalène (Tableau I), on constate qu'en première approximation, un hydrogène de chaque espèce (o, m, p, OT) est éliminé.

Ces teneurs diffèrent de celles que l'on peut déduire du

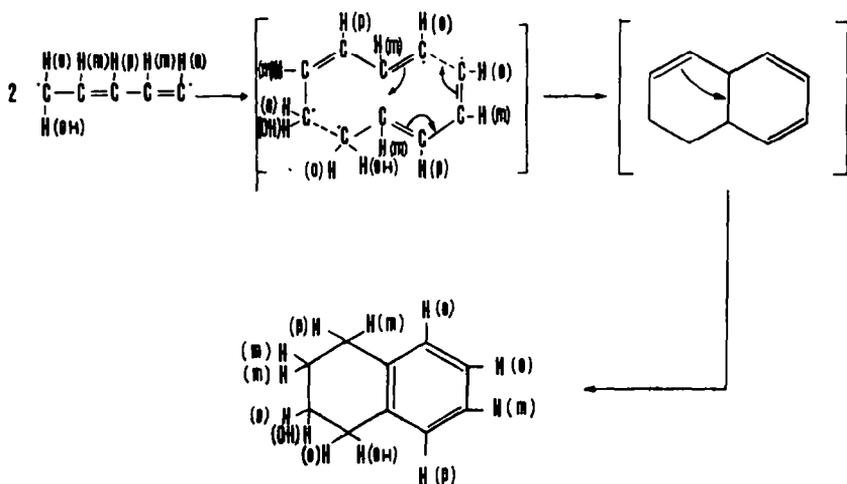


Fig 2. Formation de la tétraline.

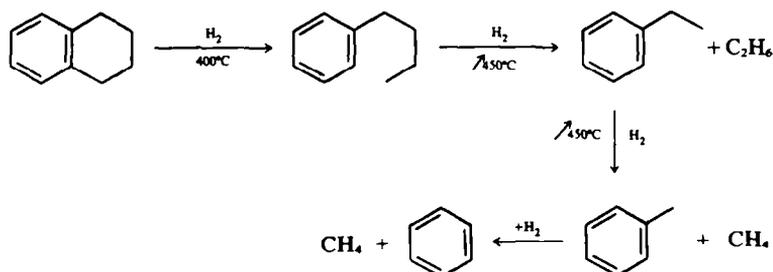


Fig. 4. Réactions d'hydrogénation de la tétraline.

Schéma de la Fig 2. Néanmoins, ce mécanisme ne représente qu'une possibilité d'association des radicaux. On peut en effet, imaginer une association en sens opposé (la liaison ne se formerait pas au départ de deux carbones porteur d'hydrogène de la position ortho, mais bien au départ d'un carbone porteur d'un hydrogène de la position ortho et d'un carbone porteur de deux hydrogènes ortho et OH), ou une association de radicaux où l'hydrogène de la fonction hydroxyle du phénol initial a migré en position para, ou encore des associations de ces deux types différents de radicaux. De plus, il n'est pas du tout certain que la migration d'hydrogène due à la formation des cycles se produise sur le carbone voisin.

L'éventail de toutes ces possibilités paraît devoir conduire, du moins à haute température, aux valeurs limites de 1-3.

Au départ de naphthalène, il peut se former de nombreux composés à haut point d'ébullition dont l'absence d'activité en $1\text{-}^{14}\text{C}$ vérifie pleinement le mécanisme proposé.

Dans le cas des méthyl-naphthalènes, les teneurs en tritium sont très différentes de celles de naphthalène. Il faut cependant remarquer qu'il s'agit de constituants mineurs dont la détermination des activités spécifiques n'est pas toujours aisée (activités surimposées à celle de naphthalène) et certainement entachée d'une erreur.

Néanmoins, il semble qu'un mécanisme plus complexe que l'addition d'une unité C_1 intervienne et qu'une élimination sélective de l'hydrogène provenant de la fonction hydroxyle et se retrouvant dans le naphthalène, ait lieu par un mécanisme que nous n'avons pu mettre en évidence.

Réactions d'hydrogénation. L'hydrogénation de la tétraline⁷ représentée à la Fig 4, conduit au butylbenzène, puis à l'éthylbenzène, au toluène et au benzène. La formation de méthane et d'éthane accompagne ces réactions.

Le propylbenzène n'a pas été observé dans les produits de la pyrolyse du phénol, conformément aux observations déjà faites par ces auteurs.

D'après l'analyse chromatographique du craquage de la tétraline, on peut chiffrer la production de butylbenzène à environ 25% de celle du naphthalène. La production du naphthalène fournit deux moles d'hydrogène; la formation de benzène au départ de la tétraline nécessite quatre

moles d'hydrogène: on voit donc que dans le cas même le plus défavorable, la production d'hydrogène par craquage de la tétraline est toujours excédentaire.

Cette constatation permet d'expliquer l'augmentation du pourcentage molaire de l'hydrogène dans la phase gazeuse avec l'élévation de la température de craquage. Ce mécanisme explique également les formations d'éthane et de méthane lors du craquage du phénol.

Au départ d'éthylbenzène, on peut former le styrène dont le craquage thermique conduit principalement au naphthalène.¹⁰ Celui-ci se reformerait par un processus de resynthèse de chaînes, entre un radical styryle et l'éthylène ou son radical vinyle suivi de fermeture du cycle et de déshydrogénation. Dans notre étude, cette possibilité de formation conduit bien à du naphthalène inactif, mais constitue un mode de formation mineur de ce composé.

Réaction de rupture d'une liaison carbone-carbone avec perte d'un atome de carbone suivie de cyclisation. Cette réaction au départ de la tétraline conduit à l'indène. La formation de celui-ci, selon cette voie, a été vérifié lors du craquage de la tétraline $1\text{-}^{14}\text{C}$ effectué par Badger.³ Dans notre étude, ce mécanisme a été confirmé par le fait que l'indène formé est inactif.

Par rupture des liaisons 1-2 et 1-7a, il se forme trois radicaux dont la combinaison peut donner le benzofluorène, le chysène et le benzanthracène.

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus précédemment ont prouvé que la réaction principale de dégradation pyrolytique du phénol, est l'élimination de monoxyde de carbone au départ de carbone porteur de la fonction hydroxyle. Nous avons pu montrer dans le présent travail que le cyclopentadiène ou les radicaux cyclopentadiéniques ainsi formés, s'associent deux à deux pour donner naissance à la tétraline. La décomposition thermique de la tétraline conduit à la plupart des composés aromatiques. Nous avons démontré que ceux-ci ne se forment pas à partir du noyau aromatique du phénol. L'atome radioactif du phénol marqué en $1\text{-}^{14}\text{C}$ ne se retrouve pas dans les noyaux aromatiques des composés formés. Il en résulte que ceux-ci se forment par aromatisation des fragments en C_5 .

Nous avons également pu montrer que la formation de

benzène se fait globalement par élimination d'oxygène, l'hydrogène de la fonction hydroxyle se retrouvant quasi totalement dans le benzène. L'oxygène est vraisemblablement éliminé sous une forme combinée et conduit à la formation d'eau.

Les résultats ont également permis de montrer que le mode de formation des différents composés, à l'exception du dibenzofuranne, reste le même dans tout le domaine de température de craquage étudié.

Enfin, la formation des hydrocarbures gazeux, méthane, éthylène et éthane, résulte de réactions d'hydrogénation de la tétraline.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Article précédent *Tetrahedron* **31**, 353 (1975)
²H. H. Lowery, *Chemistry of Coal Utilization*, Wiley, 414 (1945)
³G. M. Badger, R. W. L. Kimber et J. Novotny, *Australian J. Chem.* **15**, 616 (1962)
⁴B. W. Jones et H. B. Neuworth, *Ind. Engng Chem.* **44**, 2872 (1952)
⁵G. L. Wells et R. Long, *Ind. Eng. Chem. Process. Design. Devel.* **1**, 73 (1962)
⁶G. M. Badger et J. Novotny, *J. Chem. Soc.* 3400 (1961)
⁷R. Cyprès et C. Lejeune, *Ann. Mines Belgique*, 7-8, 1081 (1965)
⁸A. P. Rudenko, *Vestnik Moskov Univ. Seriya Klimū*, **15**, 69 (1960)
⁹V. Dehmlov et G. C. Ezimora, *Tetrahedron Letters* 4047 (1970)
¹⁰G. M. Badger, J. D. Jolad et T. M. Spotswood, *Australian J. Chem.* **19**, 1203 (1966)
¹¹R. Spielmann, Thèse de doctorat, U.L.B. (1973)