

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.08.94.

③0 Priorité : 01.04.93 JP 10040593; 01.04.93 JP 10040493; 01.04.93 JP 10040393.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 16.12.94 Bulletin 94/50.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés : Division demandée le 3.8.94 bénéficiant de la date de dépôt du 31.3.94 de la demande initiale n° 94 03815 (art. 14 de la loi du 2.1.68 modifiée)

⑦1 Demandeur(s) : YAMASAKI *Nakamichi* — JP et NISHIKAWA RUBBER CO., LTD — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Yamasaki Nakamichi, Tsuda Kenji, Okuda Hiroyuki et Tenno Toshinari.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Bloch & Associés Conseils en Propriété Industrielle.

⑤4 Procédé pour la conversion en huiles de caoutchoucs vulcanisés.

⑤7 L'invention concerne un procédé pour la désulfuration d'une composition contenant du soufre.

Le procédé consiste à fournir une composition contenant du soufre, ajouter à la composition un milieu aqueux, tel que l'eau ou de préférence une solution aqueuse basique, et un absorbant de soufre, tel qu'un sel ou oxyde métallique, et soumettre le mélange résultant à une réaction hydrothermique dans des conditions spécifiques pour obtenir un produit désulfuré. Lorsque la composition contenant du soufre est constituée de caoutchoucs vulcanisés, le caoutchouc peut être converti en un mélange huileux principalement constitué d'hydrocarbures par traitement dans des conditions surcritiques en utilisant un milieu aqueux, la réaction étant facilitée par l'addition de sels ou oxydes métalliques.

Domaines d'application: désulfuration de matières et récupération du caoutchouc.



La présente invention concerne un procédé pour la désulfuration de compositions contenant du soufre par réaction hydrothermique. Par ce procédé, il devient possible de désulfurer des combustibles fossiles, d'éliminer le
5 composant soufre nuisible lors de la préparation de polymères, et de régénérer des produits de caoutchouc vulcanisé. L'invention concerne également un procédé pour la conversion de produits de caoutchouc vulcanisé, tels que des pneumatiques, tuyaux souples et autres articles de caoutchouc,
10 en huiles à des fins de recyclage. L'invention concerne également un catalyseur qui est utile pour la réaction de conversion en huiles de produits de caoutchouc vulcanisé.

Comme on le sait dans la technologie, des procédés d'hydrodésulfuration ont été largement employés pour la
15 purification et la désulfuration. Par exemple, le procédé de régénération à la vapeur sous haute pression a été utilisé pour la régénération de caoutchouc vulcanisé. Cependant, les procédés d'hydrodésulfuration connus posent comme problèmes que des produits secondaires sont formés et que le composant
20 soufre est inévitablement laissé dans le caoutchouc régénéré lorsque du caoutchouc vulcanisé est régénéré. Plus particulièrement, les procédés connus sont désavantageux à cause de la formation de produits secondaires et d'un faible taux de désulfuration.

25 En général, des articles de caoutchouc vulcanisé ont été utilisés sous forme de caoutchouc régénéré, par exemple selon le procédé à de régénération à la vapeur sous haute pression susmentionné dans lequel les liaisons de réticulation sont coupées. En variante, des articles de caoutchouc
30 vulcanisé ont été simplement brûlés dans des incinérateurs pour en récupérer l'énergie thermique. L'utilisation d'articles de caoutchouc vulcanisé sous forme de caoutchouc régénéré implique la réutilisation des articles, mais ne les recycle pas véritablement. D'autre part, la récupération
35 sous forme d'énergie thermique après combustion pose le problème que les articles en caoutchouc ne sont pas

exploités comme une ressource renouvelable et la valeur ajoutée n'est pas très grande.

Un but de la présente invention est de fournir un procédé pour la désulfuration de compositions contenant
5 du soufre, par lequel un taux de désulfuration très élevé puisse être obtenu sans aucun effet défavorable sur les compositions.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de désulfuration utilisant une réaction hydro-
10 thermique, par lequel puissent être effectuées efficacement la désulfuration de combustibles fossiles, l'élimination du composant soufre nuisible lors de la préparation de polymères et la régénération de caoutchouc vulcanisé.

Un autre but de l'invention est de fournir un
15 procédé pour la conversion ou la décomposition d'articles de caoutchouc vulcanisé en hydrocarbures de bas poids moléculaire à un taux de conversion élevé.

Un autre but encore de l'invention est de fournir un catalyseur qui soit efficacement utilisé dans le procédé
20 pour la conversion ou la décomposition d'articles de caoutchouc vulcanisé.

Selon un premier mode d'exécution de l'invention, il est fourni un procédé pour la désulfuration d'une composition contenant du soufre, lequel procédé consiste
25 à fournir une composition contenant du soufre, ajouter un milieu aqueux et un absorbant de soufre à la composition, et soumettre le mélange résultant à une réaction hydrothermique dans les conditions d'une température de 350 à 420°C et d'une pression d'au moins 14,7 MPa pendant un temps suffi-
30 sant pour la désulfuration. De préférence, le milieu aqueux peut être une solution aqueuse alcaline, bien que l'eau puisse être utilisée. Lorsque la composition est soumise à la désulfuration dans des conditions hydrothermiques telles que définies ci-dessus, la vitesse de réaction s'accroît
35 remarquablement.

Selon un second mode d'exécution de l'invention, il est aussi fourni un procédé pour la conversion de produits de caoutchouc vulcanisé en un mélange huileux principalement constitué d'hydrocarbures, lequel procédé

5 consiste à fournir un produit de caoutchouc vulcanisé par du soufre ou un peroxyde, ajouter un milieu aqueux au produit de caoutchouc, soumettre le mélange résultant à une décomposition dans les conditions surcritiques d'une température de 374 à 500°C et d'une pression d'au moins 22,0 MPa, pour

10 obtenir ainsi une substance huileuse principalement constituée d'hydrocarbures mélangés. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, on ajoute au mélange au moins de 5 % en poids, par rapport au produit de caoutchouc, d'un sel ou oxyde métallique pour faciliter la décomposition du

15 produit de caoutchouc vulcanisé au moyen du milieu aqueux en conditions surcritiques.

Sur les dessins annexés :

la Figure 1 est un schéma fonctionnel d'un procédé de désulfuration selon un mode d'exécution de l'invention ;

20 la Figure 2 est un schéma fonctionnel d'un procédé pour la conversion ou la décomposition de caoutchouc vulcanisé en un mélange d'hydrocarbures ;

la Figure 3 est un graphique montrant le type d'espèce ou produit de réaction en rapport avec les variations de température et de pression d'un milieu aqueux ;

25

la Figure 4 est un graphique montrant le coefficient de remplissage en rapport avec les variations de température et de pression d'un milieu aqueux ;

la Figure 5 est un graphique montrant la relation entre le rendement en huile hydrocarbonée et le pourcentage en poids d'un échantillon de caoutchouc ;

30

la Figure 6 est un graphique montrant la relation entre le rendement en huile hydrocarbonée et le coefficient de remplissage ;

la Figure 7 est un graphique montrant le rendement en huile hydrocarboné ou le poids de matière collante en rapport avec la variation de la température de réaction ;

35

la Figure 8 est un graphique montrant le rendement en huile hydrocarbonée ou le poids de matière collante en rapport avec la variation du temps de réaction ;

la Figure 9 est un graphique montrant le rendement
5 en huile hydrocarbonée ou le poids de matière collante en rapport avec la variation de la concentration de NaOH dans une solution aqueuse de NaOH ;

la Figure 10 est un graphique montrant la relation entre le rendement en huile et le temps de réaction sans
10 utiliser aucun sel ou oxyde métallique comme catalyseur ;

la Figure 11 est un graphique montrant la relation entre le rendement en huile et le temps de réaction lorsque la réaction de conversion est effectuée en présence d'un sel ou oxyde métallique comme catalyseur ;

la Figure 12 est une vue schématique représentant le mécanisme de désulfuration selon l'invention ; et

la Figure 13 est une vue schématique représentant la réaction de conversion en une huile hydrocarbonée selon l'invention.

20 Dans le procédé de désulfuration selon un mode d'exécution de l'invention, une composition ou un produit organique contenant du soufre est tout d'abord fourni. Si la composition ou le produit est de nature solide, un tel produit est coupé ou divisé en morceaux fins. Ensuite,
25 un milieu aqueux est ajouté à la composition ou au produit en même temps qu'un absorbant de soufre. La dispersion ou le mélange aqueux résultant est ensuite soumis à un traitement hydrothermique dans des conditions spécifiques pour donner des produits sous forme de phases séparées comprenant une
30 phase organique, une phase aqueuse et une phase solide. Lorsque la phase organique est séparée des autres phases et soumise à un fractionnement, on obtient un produit organique sensiblement exempt de soufre.

On se réfère maintenant aux dessins annexés et en
35 particulier à la Figure 1. La Figure 1 illustre un procédé pour désulfurer un produit de caoutchouc vulcanisé qui est

représentatif de la composition contenant du soufre selon un premier mode d'exécution de l'invention. Sur la figure, un caoutchouc vulcanisé est d'abord fourni. De préférence, le caoutchouc est coupé ou divisé en morceaux fins. Ensuite,
5 un milieu aqueux est ajouté aux morceaux fins en même temps qu'un absorbant de soufre et soumis à un traitement hydrothermique et une séparation de phases pour produire une phase organique, une phase aqueuse et un sulfure métallique. Lorsque la phase organique est soumise à un fractionnement,
10 on peut obtenir une huile hydrocarbonée et un goudron.

La composition ou le produit de départ contenant du soufre qui est utilisé dans la présente invention peut consister en divers caoutchoucs vulcanisés tels que les caoutchoucs naturels vulcanisés, des caoutchoucs synthé-
15 tiques vulcanisés comme un caoutchouc éthylène-propylène-diène à liaisons méthylène, etc., des combustibles fossiles, des monomères de départ utilisés pour préparer des polymères, dans la mesure où ils contiennent des liaisons soufre.

Si la composition ou le produit de départ est
20 de nature solide, il est préférable que la composition ou le produit soit divisé ou coupé en morceaux fins afin de faciliter le traitement hydrothermique.

Dans le procédé de désulfuration de l'invention, la composition ou le produit de départ est ensuite mélangé
25 avec un milieu aqueux et un absorbant de soufre. Des exemples du milieu aqueux comprennent l'eau et une solution aqueuse basique. La solution aqueuse basique peut être, par exemple, une solution aqueuse d'un hydroxyde ou sel de métal alcalin ou alcalino-terreux tel que NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, etc.
30 De préférence, on utilise une solution aqueuse basique 1 à 5N. De préférence encore, on utilise NaOH en raison de sa bonne disponibilité. Si l'on utilise de l'eau, il faut plus longtemps pour atteindre le même degré de désulfuration ou l'achèvement du traitement hydrothermique. Des exemples
35 de l'absorbant de soufre comprennent des sels métalliques tels que $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, etc., et des oxydes métalliques tels que ZnO, CoO, MoO_3 , NiO, etc.

L'absorbant de soufre doit être ajouté en une quantité équivalente ou supérieure à la quantité de soufre existant dans la matière de départ. A ce propos toutefois, dans le cas des caoutchoucs vulcanisés par du soufre, si ZnO
5 ou un autre adjuvant de vulcanisation est présent en une quantité qui satisfait à la condition requise ci-dessus, il n'est pas toujours nécessaire d'ajouter en plus l'absorbant de soufre.

Le mélange comprenant une matière de départ,
10 un milieu aqueux et un absorbant de soufre est soumis à un traitement hydrothermique dans lequel de l'eau est présente à haute température et haute pression. Le traitement hydrothermique est habituellement effectué dans un récipient résistant à la pression, tel qu'un autoclave, dans les
15 conditions d'une température de 350 à 420°C et d'une pression d'au moins 14,7 MPa pendant un temps suffisant pour la désulfuration. Le temps de réaction est de préférence déterminé de manière à atteindre une teneur en soufre (qui est définie ci-après) ne dépassant pas 0,5 %.

20 La désulfuration par le traitement hydrothermique est plus ou moins influencée par plusieurs paramètres comprenant le coefficient de remplissage, le pourcentage en poids de matière de départ, le temps de réaction et la teneur en soufre. Ces paramètres sont définis comme suit
25 dans la présente invention.

Coefficient de remplissage (%) : $(\text{volume total de matière de départ et de milieu aqueux}) / (\text{volume intérieur d'un autoclave}) \times 100$

Pourcentage en poids de matière de départ : $(\text{poids de matière de départ}) / (\text{poids total de matière de départ et de milieu aqueux}) \times 100$
30

Temps de réaction : Temps de maintien après arrivée à une température prédéterminée

Teneur en soufre (%) : $(\text{quantité de soufre dans un produit huileux final}) / (\text{quantité de soufre dans la matière de départ}) \times 100$
35

Dans les conditions de réaction hydrothermique définies ci-dessus, il se produit dans le système réactionnel une ionisation énergétique grâce à laquelle la réaction hydrothermique progresse très activement. Il en résulte un accroissement marqué de la vitesse de réaction. Les liaisons soufre sont coupées dans la composition ou le produit qui peut être de nature solide, liquide ou gazeuse. Le soufre libre résultant est instantanément combiné au composant métallique engendré par l'absorbant de soufre ou contenu à l'origine dans la composition. Lorsqu'on utilise de l'eau, celle-ci ne contient pas d'espèces ioniques par elle-même. Cependant, des sources d'ions sont contenues dans la composition ou le produit de départ et sont dissoutes dans l'eau, ce qui aboutit à la réaction hydrothermique basée sur l'ionisation. De ce point de vue, il est préférable d'utiliser une solution aqueuse basique ayant une normalité d'au moins 1. De fait, la réaction avance plus rapidement lorsqu'on utilise la solution aqueuse basique.

Le coefficient de remplissage se situe entre 10 et 40 % et le pourcentage en poids de matière de départ est de 30 à 70 %. Les raisons en seront décrites en détail dans un autre mode d'exécution de l'invention apparaissant ci-après.

Comme exprimé précédemment, le procédé selon ce mode d'exécution de l'invention est applicable non seulement à la régénération de produits de caoutchouc vulcanisé, mais également à la désulfuration de combustibles fossiles tels que la houille, les pétroles bruts et les gaz naturels, et aussi à l'élimination du composant soufre nuisible de matières de départ utilisées pour préparer des polymères.

L'invention est décrite plus particulièrement au moyen d'un exemple.

Exemple

Un caoutchouc vulcanisé qui est constitué d'une composition de 100 parties en poids de caoutchouc éthylène-propylène-diène à liaisons méthylène (EPDM), 3 parties en poids de disulfure de dixylyle, 5 parties en poids d'oxyde

de zinc, 2 parties en poids de soufre et 2 parties en poids d'un accélérateur diène à liaisons méthylène (DM) est coupé ou divisé en morceaux fins.

Comme indiqué sur la Figure 1, on ajoute aux morceaux fins 3 parties en poids de ZnO servant d'absorbant de soufre.

- 5 Ensuite, on ajoute au mélange une solution aqueuse de NaOH 1N ou de l'eau pure à un pourcentage en poids du caoutchouc de départ de 23 %. Le mélange est placé dans un récipient résistant à la pression approprié tel qu'un autoclave de petite taille à un coefficient de remplissage de 40 %.
- 10 Ensuite, le récipient est placé dans un four à chauffage par induction alimenté par le secteur. Le contenu est chauffé à une vitesse d'élévation de température de 40°C/minute jusqu'à une température de 420°C, à laquelle le traitement hydrothermique est conduit pendant 30 minutes pour la
- 15 solution aqueuse de NaOH et pendant 1,5 heure pour l'eau pure. Le produit en phases séparées est obtenu par fractionnement pour donner une huile combustible principalement constituée d'hydrocarbures et d'un goudron.

L'influence du type de milieu aqueux sur la teneur en soufre de l'huile était comme suit :

<u>Milieu aqueux</u>	<u>Teneur en soufre (%)</u>
Solution aqueuse de NaOH 1N	0,46
Eau pure	5,6

Il est clair d'après les résultats ci-dessus que l'utilisation de la solution aqueuse basique est préférable.

Dans cet exemple, la teneur en soufre du caoutchouc vulcanisé de départ était de 3,1 % et la teneur en soufre de l'huile finale était de 0,028 % en utilisant la solution aqueuse de NaOH. Ainsi, le taux de désulfuration était de

30 99,92 %. On voit que le procédé de désulfuration selon ce mode d'exécution de l'invention est très efficace.

Dans l'exemple ci-dessus, on a utilisé du caoutchouc vulcanisé sans noir de carbone. Lorsqu'on utilise un caoutchouc vulcanisé contenant du noir de carbone comme

35 additif, on obtient des résultats similaires.

Un autre mode d'exécution de l'invention est maintenant décrit. Selon ce mode d'exécution, un caoutchouc vulcanisé de départ est converti en une huile hydrocarbonée dans des conditions surcritiques en utilisant un milieu aqueux. Dans ces conditions, des réactions en phase liquide ayant lieu par l'entremise d'ions et des réactions en phase vapeur ayant lieu par l'entremise de radicaux sont amenées à s'effectuer de façon homogène. Une très grande vitesse de réaction est assurée.

Selon ce mode d'exécution de l'invention, un produit de caoutchouc vulcanisé de départ est d'abord fourni comme indiqué sur la Figure 2. Le produit est de préférence divisé ou coupé en morceaux fins comme dans le premier mode d'exécution. Un milieu aqueux tel que l'eau ou une solution aqueuse basique est ajouté aux morceaux fins. Ensuite, le mélange est soumis à une décomposition en une substance huileuse dans des conditions surcritiques d'un milieu aqueux. En conséquence, le mélange réactionnel est séparé en une phase huileuse et une phase aqueuse et les matières solides se sont déposées.

Le produit de caoutchouc vulcanisé peut inclure des caoutchoucs vulcanisés par du soufre ou des peroxydes. Ces caoutchoucs comprennent non seulement des caoutchoucs synthétiques, mais également les caoutchoucs naturels. En considérant la qualité de la substance huileuse finale, il est préférable d'utiliser un caoutchouc synthétique tel qu'un caoutchouc éthylène-propylène-diène à liaisons méthylène, SBR, NBR, IIR, etc.

Le milieu aqueux qui est mélangé avec le caoutchouc de départ peut être de l'eau. De préférence, on utilise une solution basique telle qu'employée dans le premier mode d'exécution, dont un exemple représentatif est une solution aqueuse de NaOH 1 à 5N.

Le mélange est traité dans un récipient résistant à la pression dans les conditions surcritiques d'une température de 374 à 500°C et d'une pression d'au moins 22,0 MPa.

Le rendement en une substance huileuse finale et sa composition peuvent dépendre plus ou moins de différents paramètres réactionnels incluant non seulement la température et la pression, mais également le temps de réaction, le pourcentage en poids de caoutchouc de départ, le coefficient de remplissage et le type de milieu aqueux. De plus, comme décrit plus particulièrement ci-après, la présence d'un oxyde ou sel métallique dans le système réactionnel influe beaucoup sur le rendement en produit final et la vitesse de réaction.

Les réactions en conditions surcritiques dans lesquelles la température doit être plus élevée qu'une température critique aussi élevée que 374°C ou plus dans un système fermé sont illustrées en particulier sur la Figure 3. Comme il ressort de la Figure 3, à une température inférieure à 200°C, le caoutchouc vulcanisé subit une hydrolyse. A une pression inférieure à 14,7 MPa, le caoutchouc subit une déshydratation et une condensation. Dans des conditions surcritiques convenablement réglées, le caoutchouc subit à la fois une hydrolyse et une condensation par déshydratation. Plus particulièrement, les liaisons entre les hétéroatomes et les atomes de carbone saturés sont scindées par hydrolyse. De plus, la réaction de décomposition du caoutchouc en une substance huileuse devient très rapide.

Les relations existant entre le temps de réaction, le pourcentage en poids de caoutchouc de départ, le coefficient de remplissage, le rendement en huile, le poids de matière collante, etc., sont déterminées selon la méthode fondamentale suivante.

Un caoutchouc vulcanisé qui est constitué de 100 parties en poids d'EPDM, 3 parties en poids de disulfure de xyle, 5 parties en poids d'oxyde de zinc, 2 parties en poids de soufre et 2 parties en poids d'un accélérateur DM, est divisé en morceaux fins. Ensuite, on ajoute aux morceaux fins 3 parties en poids de ZnO comme absorbant de soufre,

puis on les introduit dans une solution aqueuse de NaOH dans un four à chauffage par induction ou un autoclave de petite taille pour la décomposition du caoutchouc vulcanisé en une substance huileuse dans des conditions surcritiques.

5 La Figure 4 montre le coefficient de remplissage en rapport avec les variations de température et de pression. Comme on le voit sur cette figure, le coefficient de remplissage peut être accru si l'on utilise de plus hautes pressions. Si l'on utilise de plus hautes températures,
10 il n'est pas possible d'employer un coefficient de remplissage plus élevé. Dans les conditions surcritiques définies précédemment, le coefficient de remplissage se situe de préférence entre 10 et 40 % en poids.

 La Figure 5 montre la relation entre le rendement
15 en substance huileuse et le pourcentage en poids du caoutchouc de départ, comme déterminé dans des conditions où le caoutchouc de départ est chauffé à 420°C à une vitesse d'élévation de température de 40°C/minute à un coefficient de remplissage de 25 %, en faisant varier le pourcentage en
20 poids du caoutchouc de départ de 10 à 70 %. Comme on le voit sur cette figure, un pourcentage en poids élevé conduit à un plus haut rendement en huile. En considérant le rendement en huile, le pourcentage en poids se situe de préférence entre 30 et 70 %.

25 D'après les Figures 4 et 5, on se rend compte que si le caoutchouc vulcanisé est traité dans des conditions surcritiques où la température dépasse une température critique de 374°C, une substance huileuse peut être obtenue convenablement bien que le rendement puisse varier selon
30 les paramètres réactionnels.

 Il est à remarquer que la substance huileuse obtenue dans ce mode d'exécution et le précédent mode d'exécution de l'invention se compose principalement d'hydrocarbures paraffiniques qui comptent pour 50 à 60 % en poids de la
35 substance huileuse totale. A part les hydrocarbures paraffiniques, la substance contient en outre des hydrocarbures

oléfiniques. De petites quantités d'alcools et de composés cycliques peuvent également être contenues selon le type du caoutchouc vulcanisé de départ. Les hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques ont, en proportions prépondérantes, 5 respectivement de 15 à 25 atomes de carbone. Les alcools comprennent, par exemple, le 1-octadécanol et le 1-dodécanol, et les composés cycliques comprennent, par exemple, le cyclopentane et le cyclohexane, etc. Il va sans dire que les hydrocarbures peuvent être séparés des autres composants 10 d'une manière usuelle si cela est nécessaire.

La Figure 6 montre la relation entre le rendement en substance huileuse et le coefficient de remplissage. Dans cette méthode, le pourcentage en poids du caoutchouc de départ est maintenu à 30 % tandis que l'on fait varier 15 le coefficient de remplissage. D'après les Figures 4 et 6, on peut voir que, bien qu'un coefficient de remplissage compris entre 10 et 80 % puisse être employé, il est préférable d'utiliser un coefficient de remplissage d'au moins 40 %.

20 La Figure 7 montre la relation entre le rendement en substance huileuse ou le poids de matière collante et la température de réaction. Dans cette méthode d'essai, les conditions réactionnelles sont fixées de telle sorte que le temps de réaction est de 30 minutes, le pourcentage en 25 poids du caoutchouc de départ est de 30 %, le coefficient de remplissage est de 30 % et la concentration de la solution aqueuse de NaOH est 1N.

Le poids de matière collante est déterminé en plaçant une substance huileuse dans un tube de verre, 30 en plongeant une baguette de verre jusqu'à une profondeur de 1 cm à partir de la surface supérieure de la substance huileuse et en retirant la baguette pour mesurer le poids de la substance huileuse adhérente. Ce poids est évalué en tant que poids de matière collante et il est considéré comme 35 une viscosité relative de la substance huileuse.

Sur la Figure 7, le rendement en huile est indiqué par le signe "●" et le poids de matière collante est indiqué par le signe "o". D'après cette figure, on voit que, dans un intervalle de température où les conditions sur-
5 critiques ne sont pas créées ou bien la température n'atteint pas 374°C, la conversion en une substance huileuse n'a pas lieu. A l'opposé, lorsque la température dépasse 450°C, la liquéfaction est achevée et la substance huileuse subit un abaissement du poids moléculaire ou une gazéifi-
10 cation. Il en résulte des réductions du poids de la matière collante et du rendement en huile.

De même, la Figure 8 montre la relation entre le rendement en substance huileuse ou le poids de matière collante et le temps de réaction. Dans cette méthode
15 d'essai, les conditions réactionnelles sont fixées de telle sorte que la température est de 420°C, le pourcentage en poids du caoutchouc de départ est de 30 %, le coefficient de remplissage est de 30 % et la concentration de la solution aqueuse de NaOH est 1N.

20 Sur la Figure 8, le rendement en huile est indiqué par le signe "●" et le poids de matière collante est indiqué par le signe "o". D'après cette figure, on voit que dans un temps de réaction qui est plus court que 15 minutes, la décomposition de la substance huileuse progresse tandis
25 que le poids de la matière collante diminue. Cependant, il reste un résidu de caoutchouc non décomposé. Lorsque le temps de réaction dépasse 15 minutes, le poids de la matière collante et le rendement en huile ne varient sensiblement pas. En considération de ces faits, le temps de réaction
30 n'est de préférence pas plus court que 15 minutes.

La Figure 9 montre la relation entre le rendement en substance huileuse ou le poids de matière collante et la concentration de la solution aqueuse de NaOH. Bien que la réaction de décomposition puisse arriver à son terme en
35 utilisant de l'eau comme milieu réactionnel, l'utilisation d'une base telle que NaOH peut accroître notablement

la vitesse de réaction. Ainsi, le temps de réaction peut être abrégé dans une mesure importante. Dans cette méthode d'essai, les conditions réactionnelles sont fixées de telle sorte que la température de réaction est de 420°C, le temps de réaction est de 15 minutes, le pourcentage en poids du caoutchouc de départ est de 30 % et le coefficient de remplissage est de 30 %, comme rappelé sur la Figure 9.

L'influence de la concentration de NaOH sur le temps d'achèvement de la réaction est résumée comme suit.

10	Concentration de NaOH (normalité)	Temps d'achèvement de la réaction (minutes)
	0	120 minutes ^{*1)}
	1	15
	2	15
15	3	15
	5	15
	10	15

*1) La conversion en huile est achevée lorsque le temps de réaction est de 120 minutes.

En rassemblant ce qui précède, les conditions réactionnelles surcritiques préférables du procédé de l'invention comprennent une température de réaction de 400 à 500°C, mieux encore de 400 à 450°C, un temps de réaction d'au moins 15 minutes pour une solution aqueuse basique et d'au moins 120 minutes pour l'eau, et un coefficient de remplissage de 10 à 80 %. De plus, une solution aqueuse basique est préférable à l'eau comme milieu réactionnel. Si l'on emploie une température de réaction supérieure à 450°C, il peut ne pas être possible de rendre complètement étanche un récipient résistant à la pression compte tenu de sa structure. Bien qu'un coefficient de remplissage supérieur à 80 % puisse être employé, une fermeture hermétique du récipient dans ces conditions sera difficile.

Il est à remarquer que, dans le second mode d'exécution de l'invention, il est essentiel que le milieu

réactionnel, c'est-à-dire l'eau ou une solution aqueuse basique, soit dans un état surcritique lorsqu'on conduit la réaction de conversion ou de décomposition.

La vitesse de la réaction de conversion peut être encore améliorée par addition d'un sel ou oxyde métallique au système réactionnel, comme indiqué à propos du second mode d'exécution de l'invention. Comme établi dans le second mode d'exécution de l'invention, il faut environ 15 minutes ou plus avant que la réaction de conversion soit achevée dans des conditions surcritiques. En moins de 15 minutes, un résidu de caoutchouc non décomposé peut rester dans le système réactionnel.

On divise en morceaux fins un caoutchouc vulcanisé de départ qui est composé de 100 parties en poids d'EPDM, 3 parties en poids de disulfure de dixylyle, 5 parties en poids d'oxyde de zinc, 2 parties en poids de soufre et 2 parties en poids d'un accélérateur DM. Les morceaux fins sont placés dans une solution aqueuse de NaOH 1N et soumis à une décomposition en une substance huileuse dans des conditions surcritiques avec un pourcentage en poids du caoutchouc de départ de 30 %, un coefficient de remplissage de 30 % et une température de 420°C jusqu'à laquelle les morceaux fins sont chauffés à une vitesse d'élévation de température de 40°C/minute. La relation entre le temps de réaction et le rendement en huile est représentée sur la Figure 10. Sur la figure, le signe "o" indique une conversion incomplète en huile, c'est-à-dire qu'il reste du caoutchouc non décomposé, et le signe "●" indique une conversion en huile sensiblement totale. Comme établi précédemment à propos du second mode d'exécution, il faut environ 15 minutes ou plus avant l'achèvement de la conversion en huile. La relation représentée sur la Figure 10 donne la preuve qu'il ne faut pas compter sur une conversion totale en huile en un temps de réaction inférieur à 15 minutes, bien que le rendement en huile ne soit pas nécessairement bas.

Dans les mêmes conditions réactionnelles, excepté que le temps de réaction est maintenu à deux minutes, on ajoute respectivement différentes quantités de ZnO au système réactionnel pour déterminer le rendement en huile en rapport avec la variation de la quantité de ZnO. Les résultats sont présentés ci-dessous.

	<u>Quantité de ZnO (g)</u>	<u>S:Zn</u>	<u>Rendement en huile (%)</u>
	0	1:0,56	conversion incomplète en huile
10	0,058	1:1	92
	0,50	1:4,4	88

Le terme "S:Zn" désigne le nombre de moles de soufre dans le caoutchouc/nombre total de moles de zinc dans le système. L'expression "nombre total de moles de zinc dans le système" signifie le total en moles du zinc contenu dans le caoutchouc et du zinc ajouté. D'après les résultats ci-dessus, on voit que des quantités équimolaires de Zn et S sont optimales, bien qu'un plus large intervalle de Zn:S en moles puisse être employé.

Comme mentionné ci-dessus, des oxydes ou sels métalliques peuvent être utilisés comme catalyseur. Des exemples des oxydes ou sels métalliques comprennent ZnO, CoO, MoO₃, NiO, Pd(NO₃)₂, Fe(ClO₄)₃, K₂S₂O₈, etc. Ces composés peuvent être utilisés individuellement ou en association.

On peut également utiliser des composés ou oxydes composites. De tels composés composites sont disponibles, par exemple, chez Catalyst Chem. Ind. Co., Ltd., sous les désignations HT-D3T (contenant 3,7 % en poids de CoO et 14,0 % en poids de MoO₃), CDS-D21T (contenant 4,5 % en poids de CoO et 17,0 % en poids de MoO₃), etc. Si ces composés composites sont utilisés en association avec un oxyde métallique tel que ZnO, le temps de réaction peut être abrégé. La relation entre le type de catalyseur et le temps nécessaire à l'achèvement de la réaction de conversion est comme suit :

	<u>Type de catalyseur</u>	<u>Temps de réaction</u>
	ZnO	2 minutes
	HT-D3T	2 minutes
	CDS-D21T	1 minute
5	Mélange de ZnO, HT-D3T et CDS-D21T (1:1:1 en poids)	30 secondes

Ainsi, un temps de réaction aussi court que 30 secondes peut être atteint pour une conversion totale en huile lorsqu'on utilise le mélange.

10 En général, l'oxyde ou sel métallique est ajouté en une quantité d'au moins 5 % en poids par rapport au caoutchouc vulcanisé. De préférence, le métal est ajouté en une quantité équimolaire ou supérieure à la quantité de soufre dans le caoutchouc.

15 De la même manière que dans le cas ci-dessus où le temps de réaction est de 2 minutes, on fait varier le temps de réaction pour contrôler le rendement en huile. Les résultats sont présentés sur la Figure 11. La figure révèle que lorsque le temps de réaction est de 2 minutes ou plus,
20 le rendement est de 88 % ou plus et la conversion en huile s'effectue de manière satisfaisante, c'est-à-dire qu'il ne reste pas du tout de caoutchouc non décomposé dans le système réactionnel. Si ZnO est utilisé en association avec CoO, MoO₃ ou autre, un rendement plus élevé de 95 % est
25 atteint en un plus court temps de réaction. Plus particulièrement, un temps de réaction inférieur à la minute est possible.

Dans le premier mode d'exécution, la composition contenant du soufre est désulfurée dans des conditions
30 hydrothermiques en utilisant des oxydes ou sels métalliques. La réaction de désulfuration est censée se dérouler comme représenté schématiquement sur la Figure 12. Plus particulièrement, l'oxyde ou sel métallique sert à réagir avec l'hydrogène sulfuré qui est produit au cours de la rupture
35 des chaînes de réticulation sous l'effet de l'hydrolyse. De ce fait, l'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire le soufre, est éliminé de la composition contenant du soufre.

Lorsqu'un caoutchouc vulcanisé est utilisé comme dans le second mode d'exécution, le soufre est éliminé de la manière représentée sur la Figure 12. Lorsque le produit de caoutchouc dont le soufre a ainsi été éliminé est traité
5 davantage dans des conditions surcritiques, le produit subit une déshydratation, puis une hydrogénation en donnant une substance huileuse. En variante, une partie du caoutchouc vulcanisé est directement décomposée thermiquement en donnant des composés de bas poids moléculaire, puis hydro-
10 génée comme le montre la Figure 13. Ces réactions sont facilitées par l'addition d'oxydes ou sels métalliques.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la conversion de produits de caoutchouc vulcanisé en un mélange huileux principalement constitué d'hydrocarbures, caractérisé en ce
5 qu'il consiste à fournir un produit de caoutchouc vulcanisé par du soufre ou un peroxyde, ajouter un milieu aqueux au produit de caoutchouc, soumettre le mélange résultant à une décomposition dans les conditions surcritiques d'une température de 374 à 500°C et d'une pression d'au moins 22,0 MPa, pour obtenir ainsi une substance huileuse principalement constituée
10 d'hydrocarbures mélangés.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la température est comprise entre 400 et 500°C.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le produit de caoutchouc vulcanisé est un caoutchouc éthylène-propylène-diène à liaisons méthylène vulcanisé.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit milieu
20 aqueux est l'eau.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit milieu aqueux est un milieu aqueux basique.
- 25 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que lesdits hydrocarbures mélangés comprennent des hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques ayant 15 à 25 atomes de carbone.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit mélange
30 est traité à un coefficient de remplissage de 10 à 40%, un pourcentage en poids du caoutchouc vulcanisé de 30 à 70%, pendant un temps de réaction d'au moins 15 minutes lorsque ladite solution aqueuse basique est utilisée.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit mélange
35 est traité après addition d'un sel ou oxyde métallique.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que ledit sel ou oxyde métallique consiste essentiellement en oxyde de zinc.

5 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que ledit sel ou oxyde métallique consiste essentiellement en un mélange d'oxyde de zinc avec un autre oxyde ou sel métallique.

10 11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que ledit sel ou oxyde métallique est présent en une quantité d'au moins 5% en poids par rapport au caoutchouc vulcanisé.

FIG. 1

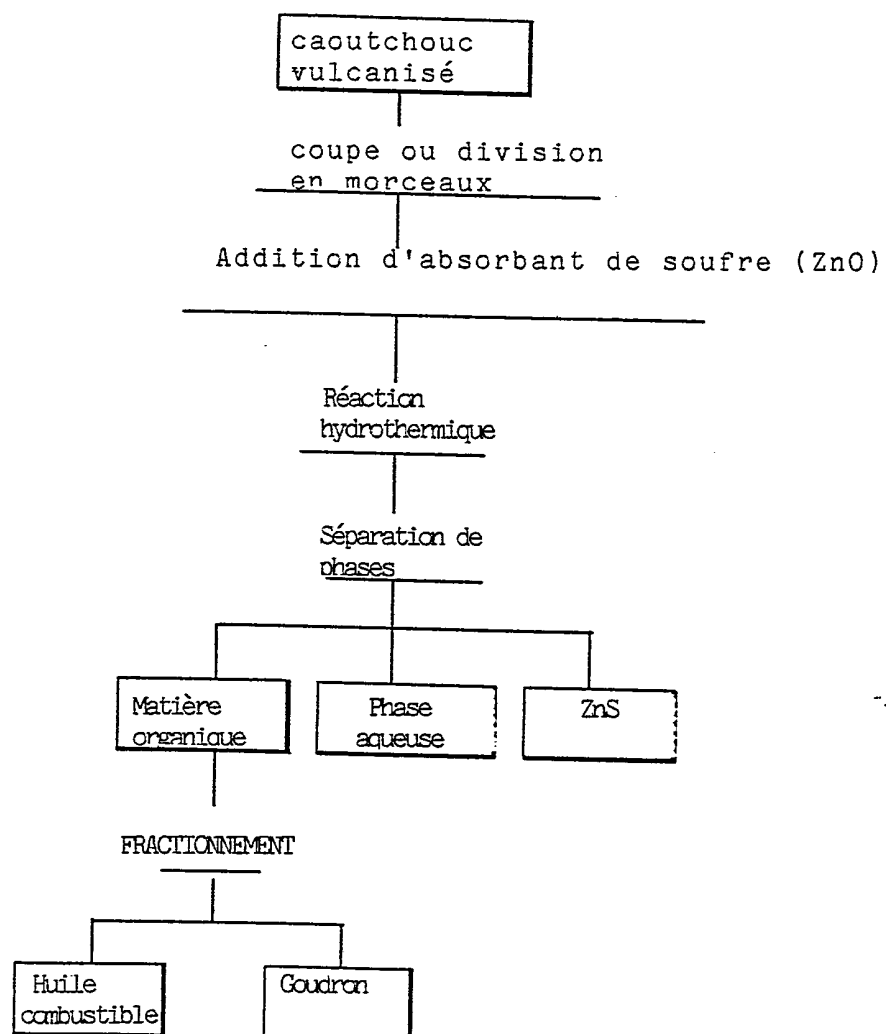


FIG. 2

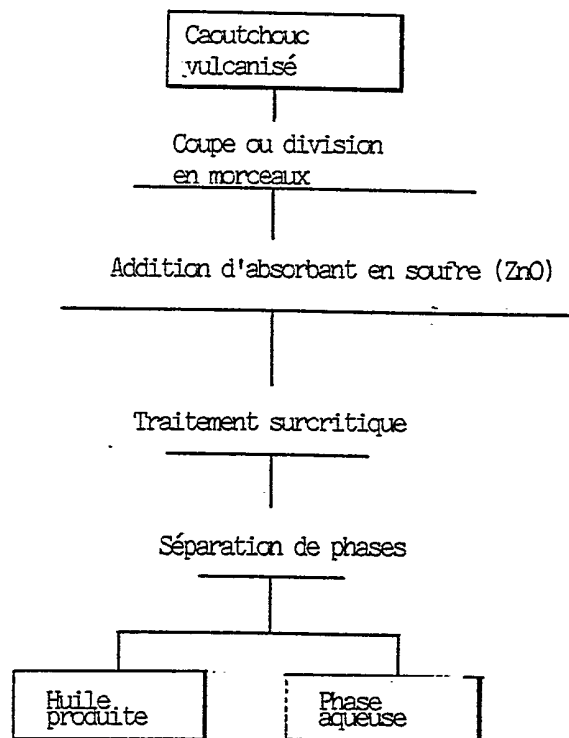


FIG. 3

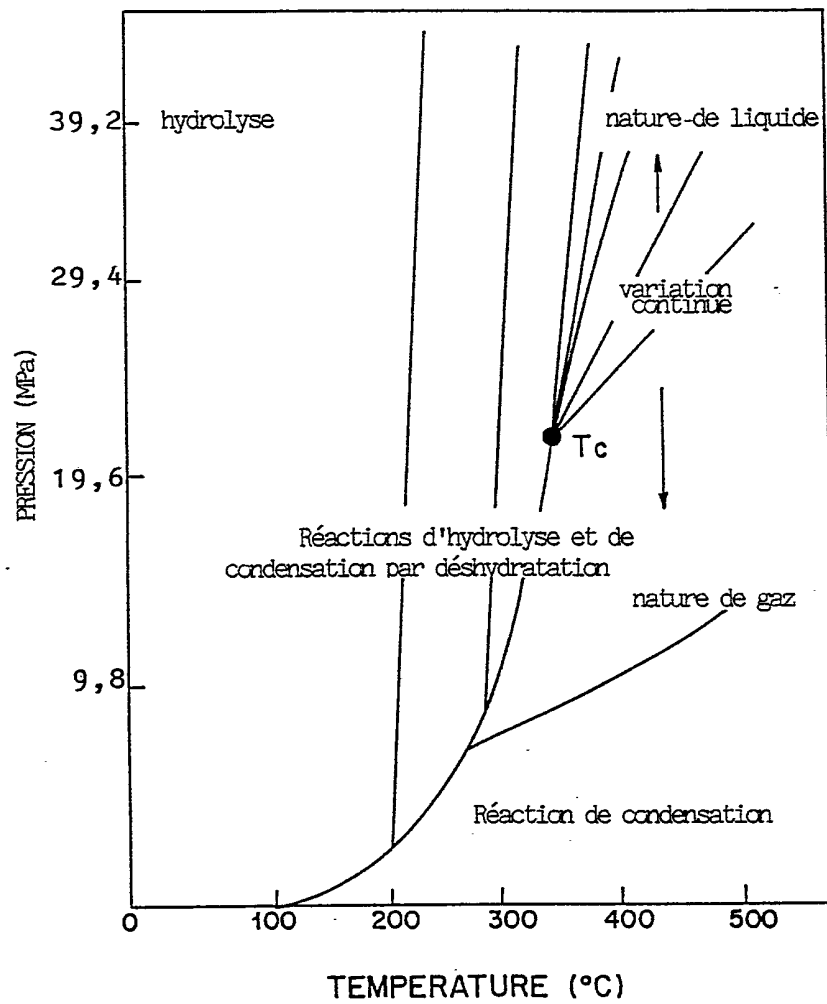
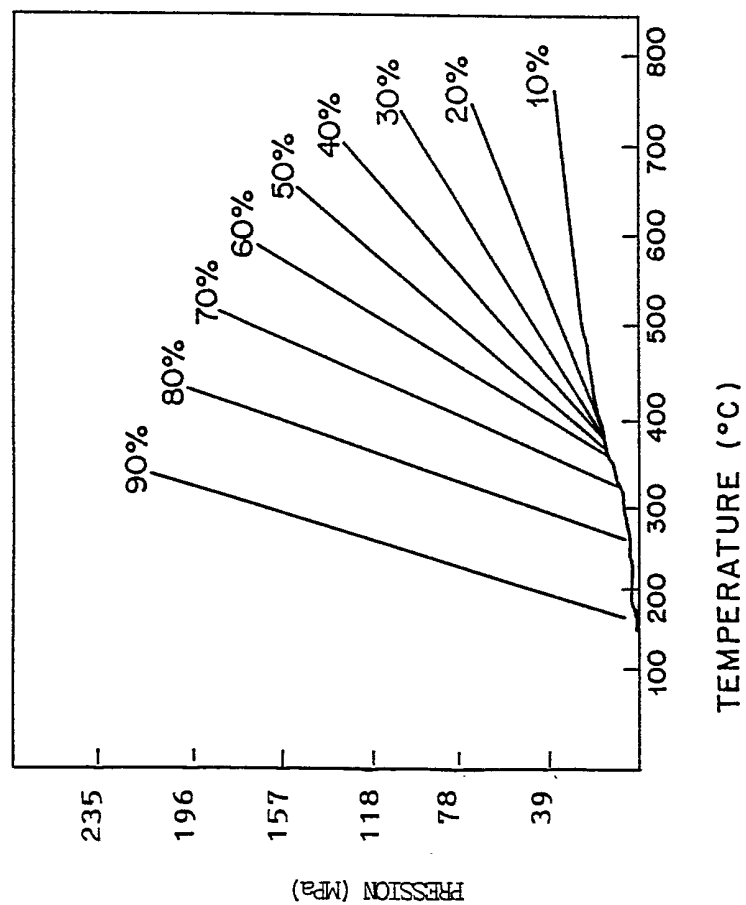


FIG. 4



Les nombres indiquent respectivement les coefficients de remplissage

FIG. 5

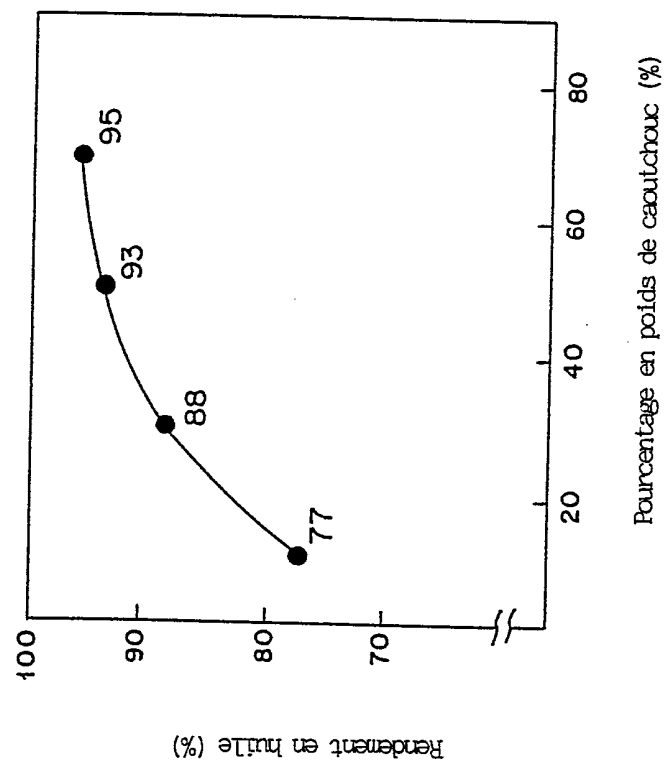


FIG. 6

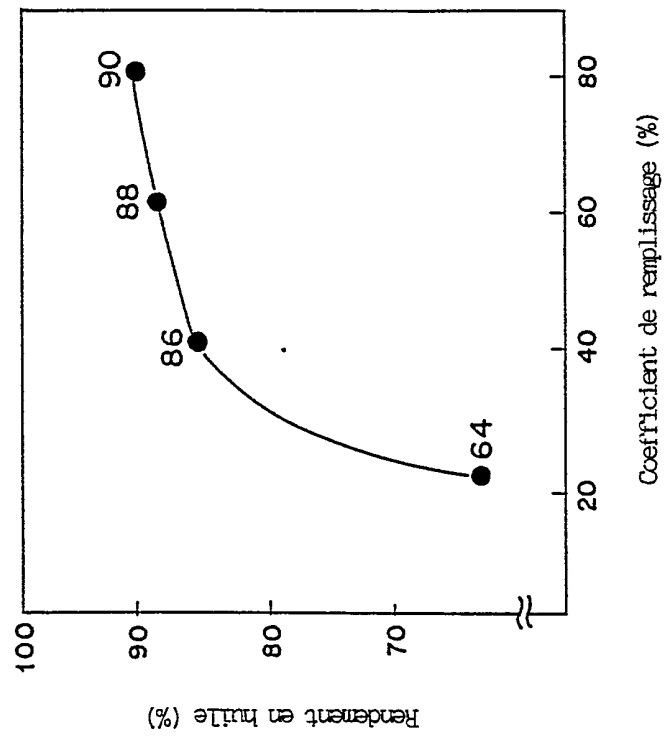


FIG. 7

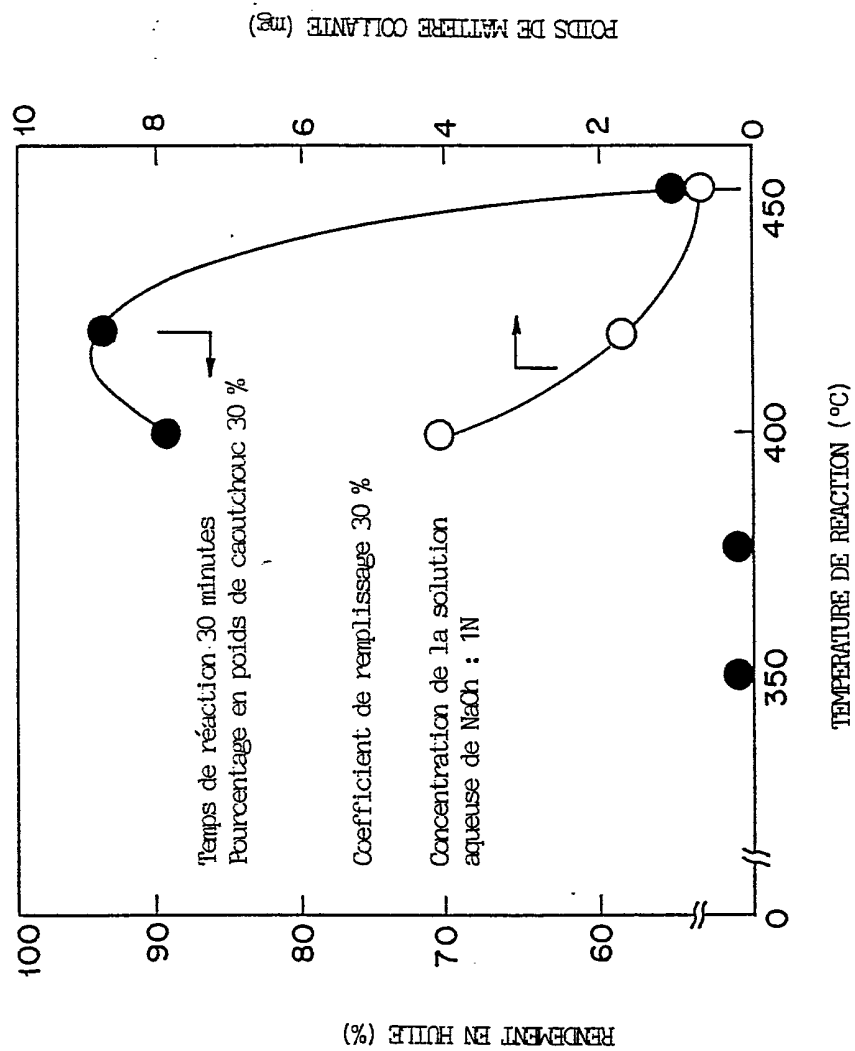


FIG. 8

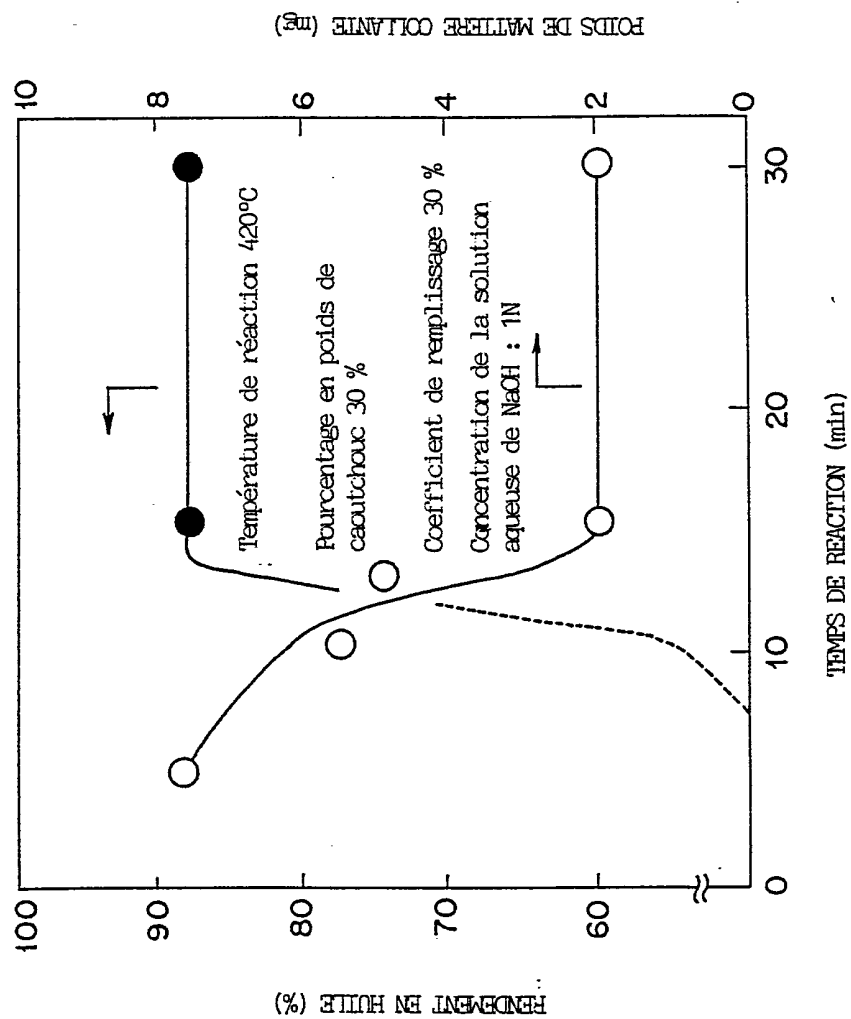


FIG. 9

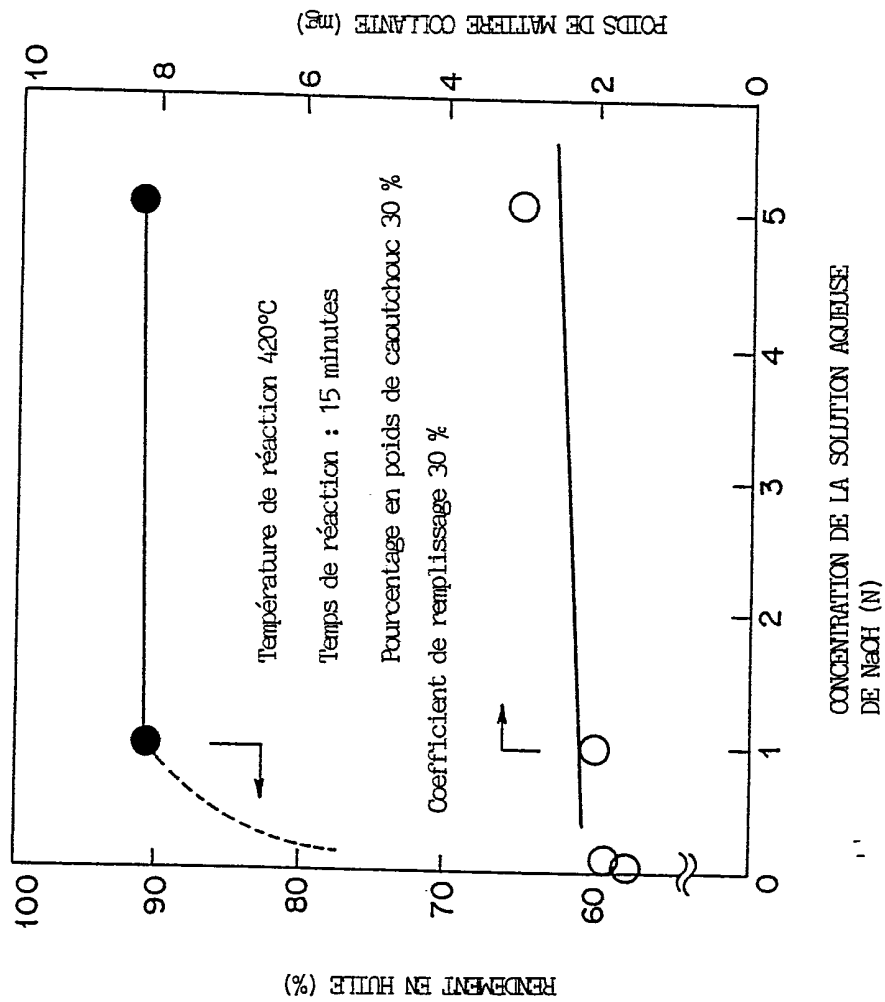


FIG. 10

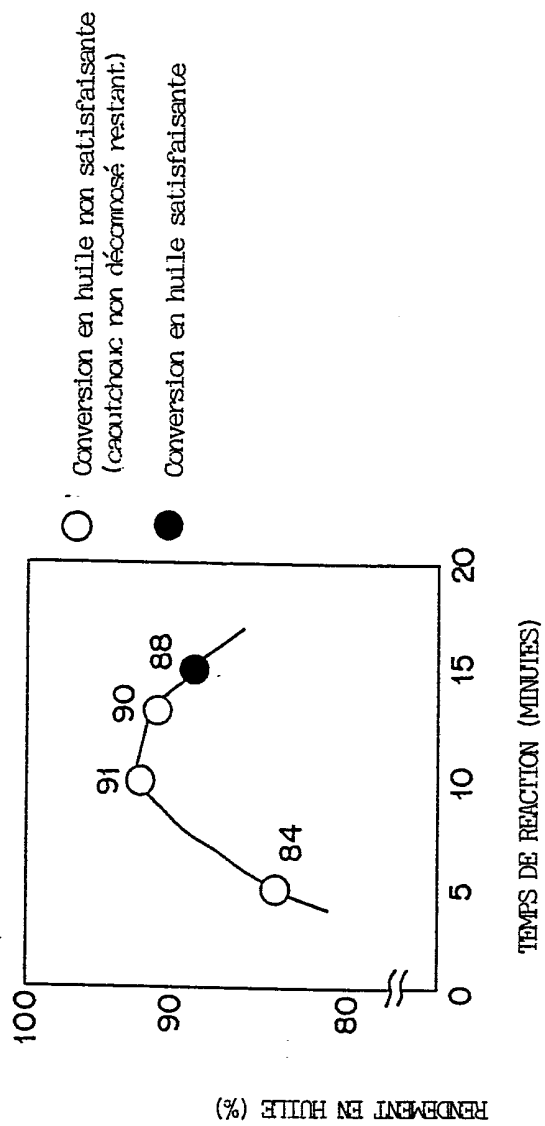


FIG. 11

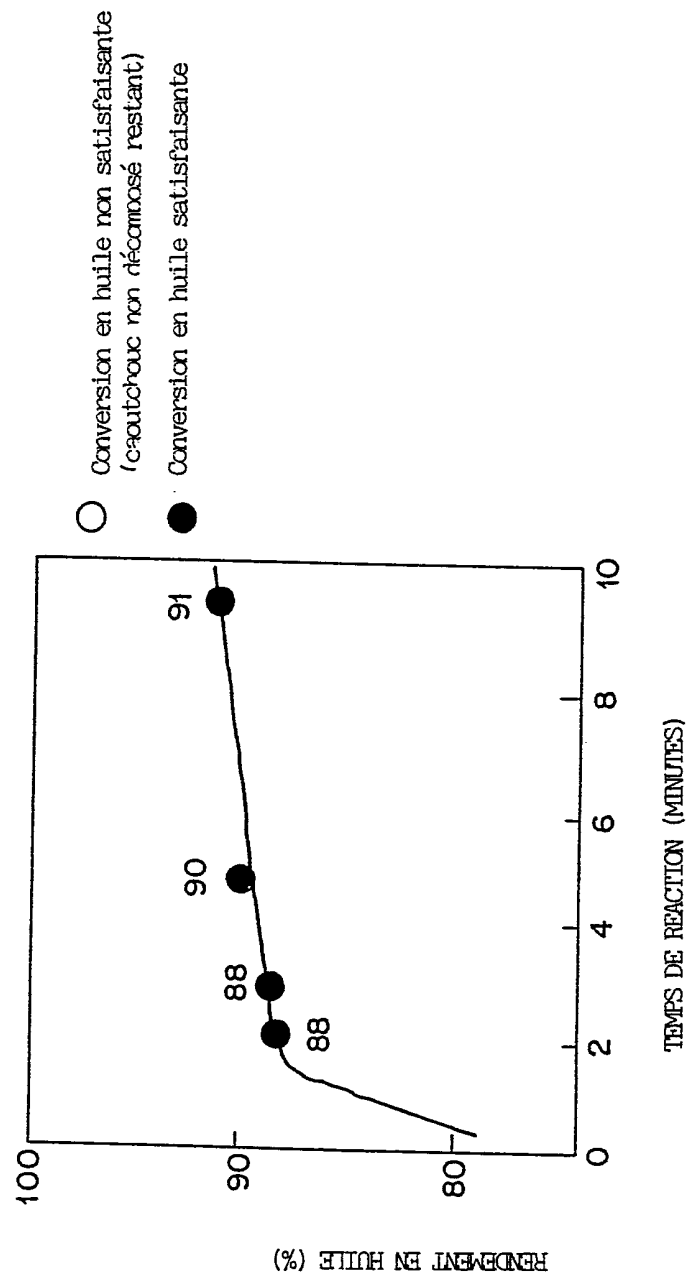


FIG. 12

