

VALORISATION DE DÉCHETS INDUSTRIELS PAR ÉLECTROCRAQUAGE

A. BOUASSIDA et R. CATUSSE

Ecole nationale d'ingénieurs de Sfax, B.P.W. 3038 Sfax (Tunisie)

RÉSUMÉ : Après avoir étudié l'électrocraquage de molécules modèles d'hydrocarbure nous avons appliqué cette technique sur les déchets industriels obtenus lors de la production de caoutchouc synthétique. Nos résultats montrent que ce procédé permet de traiter des charges légères ou lourdes avec de bons rendements en acétylène (jusqu'à plus de 80% en poids du gaz formé).

I. Introduction

L'activité chimique industrielle à partir d'oléfines a conquis une place très importante dans l'économie des pays fortement industrialisés. L'acétylène, longtemps seul composé de base, a été progressivement remplacé, dès les années 60, par divers alcènes légers, éthylène, propylène, butadiène, comme l'indiquent Lefebvre et Nodari [1]. Ces mêmes auteurs se posent la question : « peut-on envisager le remplacement de l'éthylène à moyen terme ? ».

La réponse plutôt négative en 1983 se radicalise avec la chute récente des prix du brut qui favorise l'éthylène. De plus les facteurs économiques et la consommation semblent actuellement être mieux maîtrisés ce qui devrait éviter toute nouvelle crise [2]. Toutefois même sans variation brusque, les prix du brut augmenteront d'une manière significative probablement, dès 1995 [3, 4], rendant économiquement possible et inéluctable le recyclage et la valorisation des produits lourds [5, 6, 7] y compris en acétylène.

Actuellement la production d'oléfines légères est essentiellement basée sur le vapocraquage d'hydrocarbures dont la technologie est maintenant bien au point et peu susceptible d'améliorations spectaculaires [7, 8].

Parmi les diverses autres techniques encore peu exploitées, susceptibles de traiter des produits lourds d'origine très diverse, l'électrocraquage a retenu notre attention. Connue depuis longtemps [9, 10, 11], cette technique continue à susciter de

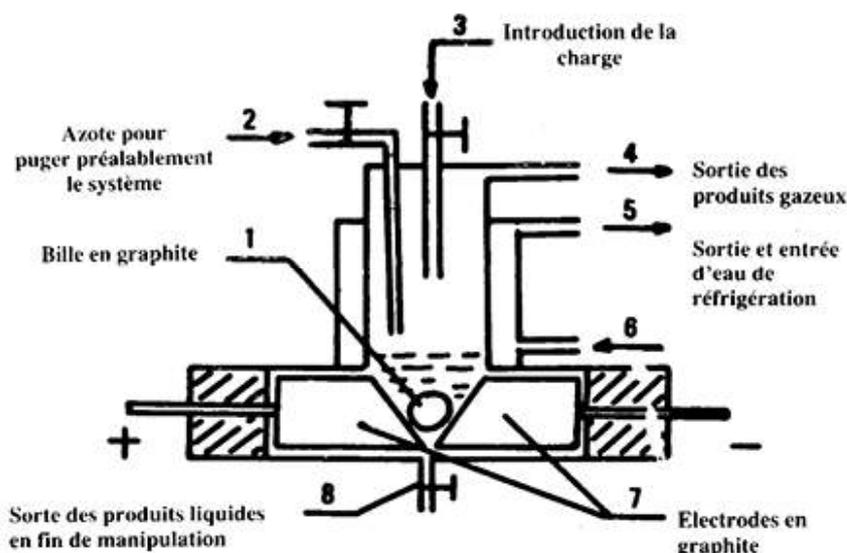
l'intérêt [12, 13]. Ses points forts sont les suivants :

- Obtention d'une température élevée durant un instant très bref.
- Création d'énergie *in situ* éliminant les problèmes de transfert thermique à travers une paroi.
- Trempe instantanée des produits formés par le liquide lui-même.

Dans le travail présenté ici nous avons d'abord étudié sur des modèles l'électrocraquage de façon à observer l'éventualité d'un rendement appréciable en oléfines et une corrélation entre la nature de la charge et la composition des gaz recueillis. Cette étude a été réalisée en présence de décharge intermittente à faible différence de potentiel. Nous avons ensuite analysé l'électrocraquage de déchets liquides de caoutchouc synthétique. La valorisation de ces produits liquides se justifie par une prise de conscience des problèmes de population que posent les usines en libérant des quantités énormes de déchets. Leur recyclage est donc une nécessité et l'électrocraquage très souple quant à la nature de la charge, de réalisation industrielle simple et peu onéreuse, pourrait être une réponse à ce problème.

II. Partie expérimentale.

Nous avons utilisé un réacteur d'électrocraquage produisant sous des différences de potentiel de 60 ou 120 volts, des étincelles électriques intermittentes, obtenues par contact d'une bille de graphite (5 à 6 mm de diamètre) avec deux électrodes en graphite distantes de 2 mm (fig. 1).



1) Description d'une expérience-type.

200 ml de la charge sont placés dans le réacteur préalablement purgé par circulation d'azote. Quand le circuit électrique est fermé on observe la formation intermittente d'étincelles et la production des gaz. Ces derniers en sortant du créateur passent dans un condenseur ($T = 206^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$) pour piéger d'éventuels produits de réaction, liquides sous ces conditions, et la charge qui aurait été entraînée par les gaz. Des échantillons gazeux sont prélevés pour analyse. (§, 3).

2) Produits utilisés.

(a) L'hexane, décane, hexane-1, nonène-1, cyclohexane, méthyl-cyclohexane, benzène et toluène sont des produits Fluka (Purum).

(b) Les résidus sont les déchets obtenus dans la fabrication du caoutchouc synthétique :

R₁ : Résidu obtenu à partir de la distillation du diméthylidioxane, lors de la production de l'isoprène à partir de l'isobutène et du formol. Ce produit est formé d'alcool et d'esters linéaires et cycliques.

R₂ : Résidu obtenu lors du recyclage du toluène; formé d'environ 5% de benzène, 45% toluène, de composés aromatiques à point d'ébullition élevé et de produits de polymérisation de l'isoprène.

R₃ : Résidu d'absorbant, renferme à côté du benzène, toluène et du xylène (45 - 50%), des hydrocarbures légers (10%) et des hydrocarbures lourds (40% - 45%).

R₄ et R₅ : Gourdons lourds et légers. Ces produits sont obtenus dans le processus de recyclage du

diméthylformamide, utilisé comme agent d'extraction de l'isoprène et de la fraction d'isoamylène. La composition de ces résidus est non identifiée.

R₆ : Pipérylène. Ce résidu se forme dans le premier stade de déshydrogénation de l'isopentane en isoamylène.

R₇ : Mélange de toluène et d'oligomères de divinyle. C'est le résidu obtenu lors du recyclage du toluène dans la production du caoutchouc polybutadiène. Il renferme 15% de dimère et de trimère de divinyle.

R₈ : Résidu de distillation du butadiène. Ce résidu renferme de l'ester éthylique des hydrocarbures en C₄ ou supérieurs.

R₉ : Résidu de la production des polydienes. Il renferme des chaînes courtes de polymères et d'oléfinnes C₅ - C₈.

3) Analyse des produits réactionnels.

L'hydrogène est dosé sur chromatographe Intersmat I.G.C. 12 M à catharomètre (colonne de gel de silice de 2 m, 1/8 de pouce, gaz vecteur argon température ambiante).

Les gaz : CO, méthane, éthane, éthylène, acétylène, propane, propylène sont analysés sur chromatographe Intersmat I.G.C. 120 ML à catharomètre, colonne 1/8 de pouce de 3 de squalane (10%) sur alumine 140 - 220 mesh + 2 m de squalane (20%) sur chromasorb P A W 80 - 100 mesh, gaz vecteur hélium 20 ml/min, température ambiante.

III. Résultats et interprétation.

1) Généralités.

Notons tout d'abord que notre système n'a produit, pour les molécules modèles, que des gaz et du carbone. Les quelques faibles traces de liquide parfois observées dans les condensateurs se sont révélées avoir la même composition que la charge. Par ailleurs, l'analyse par spectroscopie infrarouge a montré que l'électrocraquage dans ces conditions n'entraîne aucune modification de

la composition de la charge même si celle-ci a été consommée à plus de 50%. Le gaz le plus lourd recueilli est le propane et son pourcentage en poids est faible, parfois négligeable.

L'analyse des déchets industriels retenus étant en elle-même fort complexe il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la formation de produits liquides intermédiaires.

Dans les tableaux I et II sont visualisés nos résultats avec les molécules modèles respective-

Nature de la charge	Masse de gaz formé pour 1000 étincelles (g)	Pourcentage en poids							
		Alcanes				Alcènes			
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	Total Alcènes
n-hexane	0,23	8	7	1	1	52	27,5	3,5	83
Décane	0,18	10,5	6,5	1,5	1	64,5	13	3	80,5
Hexène-1	0,24	7,5	7,5	1	1	50	24	9	83
Nonène-1	0,20	9	2	1,5	1	65	19	2,5	86,5
Cyclohexane	0,18	10,5	4	1	-	63	18,5	3	84,5
Méthylcyclohexane	0,18	10,5	8	1	-	63	14,5	3	80,5
Benzène	0,15	13	2,5	-	-	81,5	3	-	84,5
Toluène	0,14	12	7	-	-	78,5	2,5	-	81

TABLEAU I : Composition des gaz formés en fonction de la nature de la charge sous une différence de potentiel de 60 volts.

Nature de la charge	Masse de gaz formé pour 1000 étincelles (g)	Pourcentage en poids							
		Alcanes				Alcènes			
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	Total Alcènes
n-hexane	2,5	8	7	1	2	53	26	3	82
Décane	2,4	12	7	1,5	1	65	12	1,5	78,5
Hexène-1	2,6	9,5	8	1,5	1,5	50	25,5	4	79,5
Nonène-1	2,3	10	5,5	1	1	59	18	5,5	82,5
Cyclohexane	2,3	11	5,5	1,5	-	62	18	2	82
Méthylcyclohexane	2,4	12	11,5	1	-	60	14	1,5	75,5
Benzène	1,8	14	2,5	-	-	80,5	3	-	83,5
Toluène	1,7	15	10	-	-	72,5	2,5	-	75

TABLEAU II : Composition des gaz formés en fonction de la nature de la charge sous une différence de potentiel de 120 volts.

	Pourcentage en poids									Masse de gaz formé pour 1000 étincelles (g)
			Alcanes			Alcènes				
	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	Total Alcènes	
R ₁	9,5	59	3,5	1	-	24	2	1	27	0,23
R ₂	11	-	3	1	-	79	5	1	85	0,20
R ₃	13	-	8	2	-	69	5	2	76	0,19
R ₄	14	-	10	1,5	0,5	65	7,5	1,5	74	0,17
R ₅	14	-	10	1,5	-	68	5	1,5	74,5	0,18
R ₆	10,5	-	10	1	-	66	11	1,5	78,5	0,18
R ₇	13	-	5	-	-	74,5	5,5	2	82	0,19
R ₈	8	5	10	1	-	58	15,5	2,5	76	0,24
R ₉	8	10	8	2	-	54	14	4	72	0,23

TABLEAU III : Composition des gaz formés à partir de déchets industriels de fabrication de caoutchouc synthétique

ment sous 60 et 120 volts. Le tableau III rassemble nos résultats sur des déchets liquides industriels.

La décomposition thermique conduit donc à la formation d'hydrogène, d'hydrocarbures légers et de monoxyde carbone. Ceci peut s'expliquer en admettant un mécanisme radicalaire déjà proposé par Rice en 1931 [14] et largement décrit dans la littérature [7, 15]. Le produit majoritaire dans les gaz formés est l'acétylène. Ce résultat ne doit pas surprendre car c'est le composé thermodynamiquement le plus stable parmi ceux envisagés pour des températures supérieures à 1200°C [7]. Cette température est largement atteinte lors des décharges électriques. La trempe immédiate des gaz formés interdit toute évolution ultérieure.

2) Influence de la nature de la charge.

Quel que soit le composé de départ le rendement global en oléfine approche ou dépasse, bien souvent, les 80% en poids du gaz formé. Le fait de modifier la longueur des chaînes aliphatiques (composés 1/3 et 3/4) ou encore d'introduire des doubles liaisons (composés 1/3, 5/7 et 6/8) n'apporte pas de corrélation significative. Par contre l'adjonction d'un groupement méthyl sur un cycle (composé 5/6 et 7/8) provoque une diminution sensible des rendements.

Toutefois, la différence la plus marquante de comportement est à établir entre, d'une part, des composés aliphatiques. et, d'autre part, des composés aromatiques. Ces derniers donnent naissance à moins de gaz mais avec une très bonne sélectivité en acétylène, sans trace d'éthane, de propane ou de propène, d'où une purification aisée. Par contre le bilan matière fait apparaître que la production de carbone de décomposition est environ quatre fois plus importante avec les composés aromatiques. Les composés aliphatiques polluant moins le réacteur présentent également l'avantage de produire des quantités non négligeables d'éthylène.

3) Influence de la différence de potentiel.

La comparaison des tableaux I et II montre que le fait de doubler la différence de potentiel multiplie, en moyenne, la masse de gaz formé par un facteur 12, par contre les rendements en alcènes ont diminué. La proportion d'hydrogène étant plus grande dans les produits saturés que dans leurs homologues oléfiniques il s'en suit, à travers le bilan matière que la proportion de coke formé est 2 à 3% plus grande quand la différence de potentiel est de 120 volts. La sélectivité en acétylène semble également être affectée (chute de 6%

pour les composés 4 et 8). La méthode semble donc particulièrement bien adaptée pour les différences de potentiel relativement peu élevées, la faiblesse du débit gazeux alors observée pouvant être compensée par la multiplication du nombre d'électrode.

4) Electrocrantage des résidus.

Pour l'étude de l'électrocrantage des résidus R_1 à R_9 nous avons utilisé une différence de potentiel de 60 volts. Il faut noter que quand la charge possède des composés contenant de l'oxygène, il y a formation du monoxyde de carbone. Ce composé est même largement majoritaire pour R_1 . Pour tous les autres résidus la proportion d'oléfine représente environ les 3/4 des gaz formés et à chaque fois l'acétylène est de loin le composé majoritaire. La présence d'oxygène dans les résidu à traiter diminue la sélectivité en acétylène au profit essentiellement de l'éthylène (R_8 et R_9).

La comparaison des tableaux I et III montre que les résidus ne contenant pas d'oxygène (R_2 à R_7) ont des comportements comparables à ceux de nos molécules modèles. En particulier les pourcentages d'acétylène sont intermédiaires entre ceux obtenus en série aliphatiques et ceux obtenus en série aromatique.

IV. Conclusion.

Nous nous étions proposés dans ce travail d'étudier l'électrocrantage de certains composés organiques modèles et d'en généraliser l'application sur des déchets industriels. Bien que le comportement des composés aromatiques et aliphatiques soit légèrement différents nous avons obtenu dans tous les cas des rendements importants en acétylène. Ce dernier est obtenu d'une manière plus sélective à partir des composés aromatiques. Par contre, la série aliphatique, moins polluante en carbone, donne des proportions non négligeables d'éthylène.

Nos essais sur des déchets industriels de compositions très variées indiquent que cette technique est généralisable et ce d'autant mieux que la matière à traiter ne contient pas ou peu d'oxygène. Elle pourrait facilement trouver une application industrielle pour résoudre notamment des problèmes de pollution.

Soumis en mars 1988 - Accepté en avril 1989

RÉFÉRENCES

1. Lefebvre G., Nodari T. - *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, 1983, **38**, 2:387.
2. Boby M. - *L'actualité chimique*, Janv.-fév. 1988, p.1.
3. Boy de la Tour X., Lacour J.L. - *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, 1986, **41**, 4:451.
4. "Perspectives énergétiques pour l'Europe". *Information Chimie*, 1987, 282:115.
5. Chaverot P., Berthelin M., Freund E. - *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, 1986, **41**, 4 : 529.
6. Charlot J.C. - *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, 1981, **36**, 1:35.
7. Blouri B. - *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, 1981, **36**, 1:65.
8. Kaiser V., Leroy M., Amouyal R. - *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, 1981, **37**, 5 : 651.
9. ESSO-Brevet RFA 1014248, 1957 (C.A. 1959, **53/16521 a**).
10. Ediger W. - Brevet RFA 925891, 1955 (C.A. 1958, **52/138 b**).
11. Kroepelin H., Klencz P. - Brevet RFA 1007457, 1956 (C.A. 1959, **53/16521 a**).
12. Al Madfaï S.H., Al Soufi H.H., Hamoudi N.A., Al Mutwali F.S., Sammarai E.A. - *Fuel Guldford*, 1986, **65**, 6:869.
13. Pechuro N.S., Pesin O. Yu., Zakgejm A. Yu., Belzlejkim D.N. & coll. - *Himiceskaja Promyslennost*, 1986, 1:17-18.
14. Rice F.O. - *J. Am. Chem. Soc.* 1931, **53**, 1959.
15. Billaud F, Ajot H., Freund E. - *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, 1983, **38**, 6:763.