



HAL
open science

Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus de plastique par craquage catalytique

Chantal Kassargy

► **To cite this version:**

Chantal Kassargy. Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus de plastique par craquage catalytique. Génie des procédés. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique; École doctorale des Sciences et de Technologie (Beyrouth), 2018. Français. NNT : 2018IMTA0077 . tel-01883636

HAL Id: tel-01883636

<https://theses.hal.science/tel-01883636>

Submitted on 28 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Chantal KASSARGY

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de L'Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique
Bretagne-Pays de la Loire - IMT Atlantique
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire
et du grade de Docteur de l'Université Libanaise*

École doctorale : *SPI*

Spécialité : *Energétique, Thermique et Combustion*
Unité de recherche : *GEPEA UMR CNRS 6144*

Soutenue le 22 Mai 2018
Thèse N° : 2018 IMTA 0077

Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus de plastique par craquage catalytique

Président du jury : **Tudor PRISECARU**
Rapporteurs : **Pascal STOUFFS**
Dominique SALAMEH
Examineurs : **Adel Mourtada**
Chantal MAATOUK
Directeur de Thèse : **Mohand TAZEROUT**
Co-directeur de Thèse : **Khalil KAHINE**
Co-encadrant : **Sary AWAD**

JURY

Professeur, Université Polytechnique de Bucarest
Professeur, Université de Pau et des pays de l'Adour
Professeur associé, Université Saint-Joseph de Beyrouth
Professeur, Université Libanaise
Maître-assistant, Université Saint-Joseph de Beyrouth
Professeur, IMT Atlantique
Professeur, Université Libanaise
Maître-assistant, IMT Atlantique

Bibliographie de l'auteur

I. Publications dans des revues à comités de lecture

1. KASSARGY C., AWAD S., BURNENS G., KAHINE K., TAZEROUT M., Experimental study of catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over USY zeolite and separation to gasoline and diesel-like fuels, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 127, 31-37.
2. KASSARGY C., AWAD S., BURNENS G., KAHINE K., TAZEROUT M., Gasoline and Diesel-like fuel production by continuous catalytic pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixtures over USY zeolite, *FUEL*, 2018, 224, 764-773.
3. KASSARGY C., AWAD S., BURNENS G., UPRETI G., KAHINE K., TAZEROUT M., Study of the effects of regeneration of USY zeolite on the catalytic cracking of polyethylene, (soumis).

II. Actes de congrès avec comité de lecture

1. KASSARGY C., AWAD S., BURNENS G., KAHINE K., TAZEROUT M., “Experimental study on the production of diesel-like fuel from waste high density polyethylene via non-catalytic pyrolysis” , Redec 2016, *International Conference on Renewable Energies for Developing Countries*, Louaize, Liban, 13-15 juillet 2016.
2. UPRETI G.K, AWAD S., BURNENS G., KASSARGY C., TAZEROUT M., “Experimental Investigation on the Reduction of Catalyst Costs in the Polyethylene Pyrolysis Process”, *2nd International Tropical Renewable Energy Conference (i-TREC) 2017*, Bali, Indonesia, Octobre 3-4 2017, IOP Conference Series Earth and Environmental Science 105(1):012122.
3. KASSARGY C., AWAD S., KAHINE K., TAZEROUT M., “Catalytic degradation of polyethylene and polypropylene wastes over USY zeolite into gasoline and diesel-like

fuels”, 7th *International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation (WasteEng) 2018*, Czech Republic, 2-5 Juillet 2018.

III. Communication par affiche dans un congrès international ou national

KASSARGY C., Milani H., AWAD S., TAZEROUT M., “Pyrolyse des déchets de matières plastiques pour la production d’un carburant valorisable”, *Avenir Energie PME 2016*, Minatec Grenoble, 28 septembre 2016.

REMERCIEMENTS

Cette thèse qui a relevé un grand défi était pleine de découvertes. Pour cela je souhaite remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à ce travail.

Mes remerciements vont tout d'abord à mon directeur de thèse Mohand TAZEROUT, mon co-directeur Khalil KAHINE et mon co-encadrant Sary AWAD, pour la confiance qu'ils m'ont accordée et leurs conseils dispensés tout au long de ces travaux.

J'adresse mes sincères remerciements à Pascal STOUFFS, Professeur à l'Université de Pau et des pays de l'Adour et Dominique SALAMEH, Professeur associé à l'Université Saint-Joseph de Beyrouth pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également tous les examinateurs du jury de thèse, Tudor PRISECARU, Adel MOURTADA, et Chantal MAATOUK.

Je remercie l'ensemble de l'équipe technique, Benoît TROUILLARD, Eric CHEVREL, Jérôme MARTIN, François-Xavier BLANCHET, Yvan GOURIOU, P. BRION qui m'ont beaucoup aidé durant cette thèse pour résoudre les problèmes techniques au niveau des appareils de mesure et à la réalisation des dispositifs expérimentaux. Ainsi que tous les personnels au sein du Département Systèmes Energétiques et Environnement de l'IMT-Atlantique.

Merci enfin à tous les collègues au sein de l'IMT-Atlantique surtout Victor, Thibault, Mouna, Rachid, Walid, Jenny, Henrietta et Mouheb avec qui j'ai partagé des moments divers, variés et enrichissants.

Je dois beaucoup de remerciements à tous mes amis avec qui j'ai passé de très beaux moments surtout Georges, Nasser et Lara.

Enfin, ce manuscrit et ce titre de docteur sont dédiés à mes parents que je remercie énormément pour leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et leur amour inestimable.

TABLE DE MATIERES

Introduction Générale	19
Chapitre 1 : Etat de l'art	25
1. Introduction	26
2. Structure et propriétés physico-chimiques des polymères	27
2.1. Polyéthylène (PE)	28
2.1.1. Polyéthylène à haute densité (PEHD)	29
2.1.2. Polyéthylène à basse densité (PEBD)	29
2.2. Polypropylène (PP).....	30
3. Méthodes de recyclage	31
3.1. Recyclage mécanique	31
3.2. Récupération de chaleur	32
3.3. Recyclage et valorisation thermochimiques	32
3.3.1. Dépolymérisation chimique	32
3.3.2. Gazéification	33
3.3.3. Pyrolyse	34
4. Pyrolyse non-catalytique	35
4.1. Cinétique de dégradation basée sur l'Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	37
4.2. Mécanisme de la dégradation thermique	37
5. Pyrolyse catalytique	41
5.1. Mécanisme du craquage catalytique	42
5.2. Types de catalyseurs	44
5.2.1. Les zéolithes	44
5.3. Régénération des catalyseurs	49
6. Facteurs influençant la pyrolyse	50
6.1. Température de craquage.....	51
6.2. Temps de séjour	51
6.3. Types de réacteurs	52
6.3.1. Réacteur batch et semi-batch.....	52
6.3.2. Réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé.....	53
6.3.3. Réacteur CSBR (Conical Spouted bed reactor)	56
6.3.4. Réacteurs à four à vis (Screw kiln reactor)	57
6.3.5. Autres réacteurs et technologies de pyrolyse	59
7. Produits pétrochimiques et hydrocarbures	60
8. Applications industrielles	63
9. Conclusions	65
Chapitre 2 : Matériels et Méthodes	69

1. Matière première.....	70
1.1. Plastiques.....	70
1.1.1. Origine et traitement.....	70
1.1.2. Caractérisation.....	70
1.2. Catalyseur : origine et caractéristiques.....	79
2. Réacteurs.....	80
2.1. Installation de pyrolyse en batch.....	80
2.1.1. Description.....	80
2.1.2. Mode opératoire pour la pyrolyse en batch.....	81
2.1.3. Régénération du catalyseur.....	81
2.2. Installation moteur.....	82
2.2.1. Description.....	82
2.2.2. Mode opératoire pour la pyrolyse en continu.....	83
3. Caractérisation physico-chimique des produits de pyrolyse	83
3.1. Caractéristiques communes.....	83
3.1.1. Analyse chromatographique.....	84
3.1.2. Caractéristiques de distillation.....	86
3.1.3. Densité.....	87
3.1.4. PCS/PCI.....	87
3.1.5. Corrosion de la lame de cuivre.....	88
3.2. Caractéristiques spécifiques à l'essence.....	88
3.2.1. Indice d'octane.....	88
3.2.2. La pression de vapeur.....	90
3.3. Caractéristiques spécifiques au diesel.....	92
3.3.1. Indice de Cétane.....	92
3.3.2. Viscosité cinématique et dynamique.....	93
3.3.3. Point éclair.....	94
3.3.4. La température limite de filtrabilité.....	94
4. Caractérisation du catalyseur régénéré	96
4.1. Propriétés texturales.....	96
4.2. Diffraction par Rayons X.....	97
5. Analyse d'erreur.....	97
6. Conclusions	98
Chapitre 3 : Etude de l'effet de la zéolithe USY sur la pyrolyse du PP et du PE en batch.....	101
1. Introduction	102
2. Etude de la dégradation catalytique et non catalytique du polypropylène et du polyéthylène par Analyse thermogravimétrique (ATG)	103
2.1. Analyse de la décomposition du polyéthylène, du polypropylène et leurs mélanges en absence de catalyseur.....	103

2.1.1. Détermination des paramètres cinétiques de la dégradation non catalytique du PE et du PP	105
2.1.2. Détermination des paramètres cinétiques et analyse de la décomposition des mélanges PP/PE	107
2.2. Analyse de la décomposition catalytique du polyéthylène et du polypropylène en présence de catalyseur	110
2.2.1. Stabilité thermique du catalyseur	110
2.2.2. Décomposition catalytique de PP et de PE	111
2.3. Synthèse de l'étude Thermogravimétrie	114
3. Etude expérimentale de la pyrolyse non-catalytique et catalytique du PP et PE dans le réacteur en batch	115
3.1. Etude de l'effet du rapport catalyseur/plastique sur la pyrolyse du PE	115
3.2. Rendements des produits de pyrolyse non-catalytique et catalytique du PP et du PE	116
3.3. Analyse GC-MS FID	119
3.4. Propriétés physico-chimiques des liquides de pyrolyse	124
4. Régénération du catalyseur	125
4.1. Effet de la régénération de la zéolithe sur le rendement du produit liquide	126
4.2. Effet de la régénération de la zéolithe sur la composition chimique de la fraction liquide	128
4.3. Caractéristiques de la zéolithe brute et des zéolithes récupérées à différents cycles de régénération	129
5. Conclusions	132
Chapitre 4 : Etude expérimentale de la pyrolyse catalytique en continu des mélanges de PP et de PE sur l'installation moteur	135
1. Introduction	136
2. Etude de l'effet de la zéolithe USY sur la pyrolyse des mélanges PP/PE	136
2.1. Rendements des produits de pyrolyse catalytique des mélanges PP/PE	137
2.2. Analyse GC-MS FID des produits de la pyrolyse catalytique du PP et du PE	138
2.3. Comportement de la pyrolyse catalytique des mélanges de PP/PE	140
3. Distillation fractionnée des liquides de pyrolyse et caractérisation physico-chimique des fractions	145
3.1. Etude de la séparation en deux fractions Essence/Diesel	145
3.2. Etude de la séparation en 3 fractions Essence/Kérosène/Diesel	150
3.3. Synthèse	152
4. Analyse énergétique	153
4.1. Bilan général du moteur	153
4.2. Bilan d'énergie des gaz d'échappement	154
4.3. Bilan de masse et d'énergie côté plastique	154

4.4.	Bilan de masse et d'énergie global	156
5.	Perspectives pour l'industrialisation	160
5.1.	Amélioration de l'échange entre les gaz d'échappement et le plastique	160
5.1.1.	Calcul du coefficient d'échange coté gaz d'échappement :	161
5.1.2.	Calcul du coefficient d'échange coté matière plastique	162
5.1.3.	Puissance absorbée par le plastique :	162
5.1.4.	Calcul et dimensionnement du nouvel échangeur de chaleur	163
5.2.	Récupération et régénération du catalyseur en continu	166
5.2.1.	Régénération du catalyseur mélangé avec le plastique	166
5.2.2.	Régénération du catalyseur placé en aval du réacteur de pyrolyse	167
5.3.	Séparation en continu des produits de pyrolyse	170
6.	Conclusions	171
	Conclusions et perspectives.....	175
	REFERENCES.....	180

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Production mondiale de matières plastiques.....	20
Figure 1. 1: polymérisation du monomère d'éthylène pour former une chaîne de polyéthylène	28
Figure 1. 2: polymérisation du monomère propylène pour former le polypropylène	30
Figure 1. 3 : Modèles isotactique et atactique du polypropylène.....	31
Figure 1. 4 : schéma de la réaction de scission aléatoire de la chaîne du polyéthylène.....	39
Figure 1. 5: Illustration de la réaction de β -scission en milieu de la chaîne	39
Figure 1. 6: Réaction de transfert d'hydrogène intramoléculaire.....	40
Figure 1. 7 : Réaction de transfert d'hydrogène intermoléculaire.....	40
Figure 1. 8 : Réactions de terminaison ou de recombinaison radicalaire.....	40
Figure 1. 9 : L'étape d'initiation du craquage catalytique	42
Figure 1. 10 : Réaction de cyclisation et d'aromatisation.....	44
Figure 1. 11 : Représentation schématique de: (a) silanol et (b) acide hydroxyl zéolithique Brønsted (Neves et al., 2007)	45
Figure 1. 12: Différents types de zéolithes.....	46
Figure 1. 13 : Illustration du réacteur batch avec un agitateur adaptée de (Anuar Sharuddin et al., 2016).....	52
Figure 1. 14 : Schéma de pyrolyseur à deux étapes	54
Figure 1. 15: Schéma d'un système de pyrolyse catalytique formé d'un réacteur à lit fluidisé	55
Figure 1. 16: schéma de principe du réacteur CSBR adapté de (Wong et al., 2015).....	57
Figure 1. 17 : Schéma du réacteur de four à vis adapté de (D.P. Serrano et al., 2001).....	58
Figure 2. 1 : Granulés de PP et PE	70
Figure 2. 2: Préparation de la matière première	70
Figure 2. 3: Appareil SETSYS Evolution 1750	71
Figure 2. 4 : Analyse TG-DTG	72
Figure 2. 5 : Détermination de l'enthalpie de fusion à partir de la DSC.....	75
Figure 2. 6 : Courbe du flux de chaleur obtenue à partir de l'analyse DSC	76
Figure 2. 7 : Analyseur élémentaire	77
Figure 2. 8: Bombe calorimétrique	78
Figure 2. 9 : Schéma descriptif de l'installation de pyrolyse en batch.....	80
Figure 2. 10 : L'installation moteur	82

Figure 2. 11 : Micro-GC.....	84
Figure 2. 12: GC-MS-FID.....	85
Figure 2. 13 : Distillateur automatique.....	87
Figure 2. 14 : Normes de corrosion de la bande de cuivre.....	88
Figure 2. 15: Moteur CFR.....	90
Figure 2. 16 : Analyseur Pression de vapeur.....	91
Figure 2. 17: Appareil de mesure de l'indice de cétane.....	92
Figure 2. 18 : Viscosimètre à vibration.....	93
Figure 2. 19 : Appareil de mesure du point d'éclair.....	94
Figure 2. 20 : Appareil de mesure de la température limite de filtrabilité.....	95
Figure 2. 21 : appareil utilisé pour l'adsorption/désorption de diazote.....	96
Figure 3. 1 : Analyse TG-DTG du (a) polypropylène (PP) et du (b) polyéthylène (PE)	103
Figure 3. 2 : Courbes de TG des mélanges (PP-PE) en différentes proportions à une vitesse de chauffe de 15°C.min ⁻¹	104
Figure 3. 3 : Courbes de DTG des mélanges (PP-PE) en différentes proportions à une vitesse de chauffe de 15°C.min ⁻¹	105
Figure 3. 4: Traçage de $\ln [-\ln (1-\alpha)/T^2]$ en fonction de 1/T pour le (a) PP et le (b) PE.....	106
Figure 3. 5 : Corrélations entre E et lnA en fonction de x_{PP}	108
Figure 3. 6 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées en utilisant les 2 corrélations pour tous les mélanges (a) mélange 0%PP ; (b) mélange PP-PE 20-80 ; (c) mélange PP-PE 50-50 ; (d) mélange PP-PE 80-20 ; (e) mélange 100% PP.....	110
Figure 3. 7: TG et DTG de la zéolithe USY.....	111
Figure 3. 8 : Analyse TG du (a) polypropylène (PP) et du (b) polyéthylène (PE) en présence et en absence de la zéolithe USY	112
Figure 3. 9: Traçage de $\ln [-\ln (1-\alpha)/T^2]$ en fonction de 1/T pour le (a) PP et le (b) PE.....	113
Figure 3. 10 : Rendement des produits en fonction de la teneur en zéolithe.....	116
Figure 3. 11 : Taux de conversion α en fonction du temps	118
Figure 3. 12 : Distribution du nombre de carbone du liquide dérivé de la pyrolyse catalytique et non catalytique du PP	119
Figure 3. 13 : Distribution du nombre de carbone du liquide dérivé de la pyrolyse catalytique et non- catalytique du PE	120
Figure 3. 14 : Distribution des aromatiques contenus dans le liquide obtenu à partir de pyrolyse catalytique du PP et du PE.....	123

Figure 3. 15 : Evolution relative du rendement liquide en fonction des cycles de régénération (erreur de 2%).....	127
Figure 3. 16 : Distribution du nombre de carbone du liquide dérivé de la pyrolyse catalytique du PE durant le 1 ^{er} , 8 ^{ème} et 14 ^{ème} cycle	128
Figure 3. 17: Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote pour la zéolithe brute et les zéolithes récupérées après le 1 ^{er} cycle et le 14 ^{ème} cycle de régénération	131
Figure 3. 18 : Diffractogrammes DRX de la zéolithe brute, la zéolithe récupérée après le 1 ^{er} cycle et le 14 ^{ème} cycle de régénération	132
Figure 4. 1 : Effet du catalyseur USY sur les rendements du mélange PP/PE.....	137
Figure 4. 2: Distribution du nombre de carbone des produits liquides et gazeux obtenus par la dégradation catalytique du PP et du PE	138
Figure 4. 3 : Comparaison de la distribution du nombre de carbone des produits liquides obtenus par la dégradation catalytique du PP en batch et en continu	140
Figure 4. 4: Comparaison entre la distribution du nombre de carbone des produits de pyrolyse des mélanges PP et PE et le mélange des produits de pyrolyse PP et PE: a) 80% PP- 20% PE b)50% PP- 50% PE et c) 20% PP- 80% PE	142
Figure 4. 5: Comparaison entre les courbes de distillation du produit liquide obtenu à partir de la pyrolyse catalytique du mélange de PP-PE et le produit du mélange des liquides obtenus à partir de pyrolyse catalytique de PP et de PE: a) 80% de PP- 20% de PE b)50% de PP- 50% de PE et c) 20% de PP-80% de PE.....	144
Figure 4. 6: Propriétés physico-chimiques de (a, b) la phase légère et (c, d) la phase lourde aux différentes températures de séparation	148
Figure 4. 7 : Essais sur le réacteur en batch afin de calculer l'énergie de réaction de pyrolyse	155
Figure 4. 8 : Bilan d'énergie global.....	157
Figure 4. 9 : Bilan de masse et d'énergie de la pyrolyse des déchets plastiques	158
Figure 4. 10 : Bilan d'énergie global après amélioration de l'échange entre les gaz d'échappement et le plastique	166
Figure 4. 11 : Régénération du catalyseur lorsqu'il est introduit en mélange avec le plastique	167
Figure 4. 12 : Schéma de l'installation en continue avec le catalyseur placé en aval du réacteur de pyrolyse non-catalytique.....	168

Figure 4. 13 : Procédé de pyrolyse en continu avec un système de régénération du catalyseur
..... 169

Figure 4. 14 : Schéma de l'unité de distillation en continu couplée à l'installation moteur... 171

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. 1 : Propriétés des fractions obtenues de la distillation du produit liquide obtenu de la pyrolyse catalytique du PEHD et du PP (Miskolczi et al., 2009)	62
Tableau 2. 1 : Caractéristiques des matières plastiques	79
Tableau 2. 2 : Propriétés texturales et acides de la zéolithe USY	79
Tableau 2. 3 : Classes de volatilité selon la norme EN228	91
Tableau 2. 4 : Caractéristiques de tenue au froid	95
Tableau 2. 5 : Les erreurs de mesure liées aux différentes analyses effectuées.....	98
Tableau 3. 1 : Paramètres cinétiques et températures caractéristiques de la pyrolyse non-catalytique du PP et du PE	106
Tableau 3. 2 : Paramètres cinétiques de la dégradation thermique des mélanges de PP/PE..	108
Tableau 3. 3 : Paramètres cinétiques et températures caractéristiques de la pyrolyse catalytique du PP et du PE	113
Tableau 3. 4 : Effet du catalyseur sur les rendements des produits et le temps de réaction...	117
Tableau 3. 5 : Caractéristiques des produits liquides obtenus à partir de pyrolyse non catalytique et catalytique de PE et de PP par rapport aux normes européennes.	124
Tableau 3. 6 : Propriétés de distillation des liquides de pyrolyse produits selon les limites de la norme EN 228 établie pour l'essence et les limites de la norme En 590 établie pour le diesel	124
Tableau 3. 7 : Composition du liquide obtenu aux différents cycles de régénération	129
Tableau 3. 8 : surface BET et le volume des pores de la zéolithe brute et les zéolithes récupérées après le 1 ^{er} et le 14 ^{ème} cycle de régénération	130
Tableau 4. 1 : Propriétés de distillation de la FE obtenue à la température de séparation 210°C et comparaison avec la norme EN 228.....	146
Tableau 4. 2 : Propriétés de distillation et propriétés physiques de la fraction légère obtenue après séparation à 170°C et comparaison avec la norme EN 228 établie pour l'essence	149
Tableau 4. 3 : Propriétés de distillation et propriétés physiques de la fraction lourde obtenue après séparation à 170°C et comparaison avec la norme EN 590 établie pour le diesel.....	149
Tableau 4. 4 : Propriétés de distillation des fractions essence obtenues à la température de séparation 160°C et des fractions essence obtenues à la température de séparation 220°C et comparaison avec les normes EN 228 et EN 590	150

Tableau 4. 5: Propriétés physico-chimiques de la fraction essence et de la fraction diesel obtenues après séparation à 160°C et 220 °C selon les normes EN228 et EN 590 établies respectivement pour l'essence et le carburant diesel	151
Tableau 4. 6 : Energies de réaction obtenues pour le PP et le PE	156
Tableau 4. 7 : PCI de chaque fraction	157
Tableau 4. 8 : Bilan obtenu après récupération de la chaleur résiduelle des gaz d'échappement	165

NOMENCLATURE

Variables

A	Facteur pré-exponentiel	[s ⁻¹]
A ₁ , A ₂	Surfaces d'échange entre le plastique et les gaz d'échappement	[m ²]
C _d	Consommation de carburant	[m ³ .h ⁻¹]
C _p	Capacité calorifique du milieu réactionnel	[J/(kg. K)]
C _{p,éch}	Chaleur spécifique des gaz d'échappement	[J/(kg. K)]
d _i	Diamètre intérieur de tube	[m]
d _e	Diamètre extérieur de tube	[m]
dH	Chaleur absorbée par la réaction	[kJ]
D _h	Diamètre hydraulique	[m]
E _a	Energie d'activation	[kJ.mol ⁻¹]
E _{éch}	Energie contenue dans les gaz d'échappement	[kJ]
E _d	Energie d'entrée fournie par le carburant diesel au moteur	[kJ]
h _e	Coefficient d'échange côté gaz d'échappement	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
h _{pl}	Coefficient d'échange côté plastique	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
k	Constante de vitesse	
L _{eau}	Chaleur latente de l'eau	[kJ.kg ⁻¹]
n	Ordre de la fonction de la cinétique de réaction	
Nu	Nombre de Nusselt	
m	Masse de l'échantillon	[kg]
ma	Masse de catalyseur avant le chauffage	[kg]
mb	Masse de catalyseur après chauffage	[kg]
mc	Masse initiale du catalyseur	[kg]
mi	Masse initiale de plastique	[kg]
M _i	Fraction massique de chaque phase récupérée	[kg]
P _m	Périmètre mouillé	[m]
P _s	Puissance à l'arbre moteur	[W]
Pr	Nombre de Prandtl	
PCI	Pouvoir calorifique inférieur	[MJ.kg ⁻¹]
PCS	Pouvoir calorifique supérieur	[MJ.kg ⁻¹]
Q _{ch}	Quantité de chaleur consommée par le plastique durant le chauffage	[kJ]
Q _{cr}	Chaleur consommée durant la réaction de craquage	[kJ]
Q _{éch}	Energie délivrée par les gaz d'échappement	[kJ]
Q _f	Quantité de chaleur consommée durant la fusion du plastique	[kJ]
Q _{inertie}	Energie consommée par l'inertie thermique	[kJ]
Q _{pertes}	Pertes d'énergie de transfert de chaleur	[kJ]
Q _{pl}	Energie consommée par le plastique durant la réaction de pyrolyse	[kJ]
Q _{totale}	Energie totale consommée	[kJ]
Re	Nombre Reynolds	
R	Constante des gaz parfaits	J. mol ⁻¹ .K ⁻¹
S	Section du tube	[m ²]
t	temps	[s]

T	Température	[K]
T _{ad}	Température d'admission	[K]
T _{éch}	Température des gaz d'échappement à la sortie du moteur	[K]
T _{éch,e}	Température à l'entrée du réacteur	[K]
T _{éch,s}	Température à la sortie du réacteur	[K]
T _c	Température de cristallisation	[K]
T _i	Température de début de la dégradation	[K]
T _f	Température de la fin de la dégradation	[K]
T _{fusion}	Températures de fusion	[K]
T _g	Température de transition vitreuse	[K]
T _{max}	Température de maximum de dégradation	[K]
T _{pl,e}	Température plastique à l'entrée du réacteur	[K]
T _{pl,s}	Température plastique à la sortie du réacteur	[K]
U	Coefficient d'échange global	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
ΔH _{réaction}	Chaleur de réaction absorbée par le plastique	[kJ.kg ⁻¹]
ΔT _{LM}	Différence de température moyenne logarithmique	[K]
ΔT	Variation de la température	[K]
m _a	Débit massique d'air à l'admission	[kg.s ⁻¹]
m _{éch}	Débit volumétrique des gaz d'échappement	[m ³ .s ⁻¹]
m _{pl}	Débit de plastique pyrolysé	[kg.s ⁻¹]

Abréviations

PE-BDL	Polyéthylène linéaire à basse densité
PE-MD	Polyéthylène à moyenne densité
PE-R	Polyéthylène réticulé
PE-RHD	polyéthylène réticulé à haute densité
PE-TBD	Polyéthylène à très basse densité
PEHD	Polyéthylène haute densité
PET	Polyéthylène téréphtalate
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
RON	Research octane number
TLF	Température limite de filtrabilité
Th	Thermocouple
USY	Ultrastable Y
ULMWPE	Ultra-low molecular weight polyethylene
UHMWPE	Ultra-high molecular weight polyethylene

Lettres grecques

α	Taux de conversion	[g/g]
β	Vitesse de chauffe	[°C.s ⁻¹]
η _{elec}	Rendement électrique du moteur	[%]
ρ _d	Masse volumique	[kg.l ⁻¹]
ε	Efficacité de l'échangeur	

ϕ	flux de chaleur	[W]
μ_e	Viscosité dynamique	[Pa.s]
λ_e	Conductivité thermique	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]

Introduction Générale

Le plastique joue un rôle essentiel dans l'amélioration de la qualité de vie de l'être humain depuis plus de 77 ans. Les plastiques sont devenus un élément indispensable dans le monde d'aujourd'hui en raison de leur polyvalence, leur faible densité, leur durabilité et leur faible coût de production par rapport à d'autres matériaux tels que le bois, le béton et les métaux. Avec la croissance mondiale de la population et l'utilisation des matériaux plastiques dans des applications diverses dans de nombreux secteurs, la production mondiale du plastique a augmenté de 1.5 millions de tonnes en 1950 à 322 millions de tonnes en 2015, avec une augmentation de 3,5% par rapport à 2014 (PlasticsEurope, 2016).

La Figure 1 présente les principaux pays producteurs de matières plastiques.

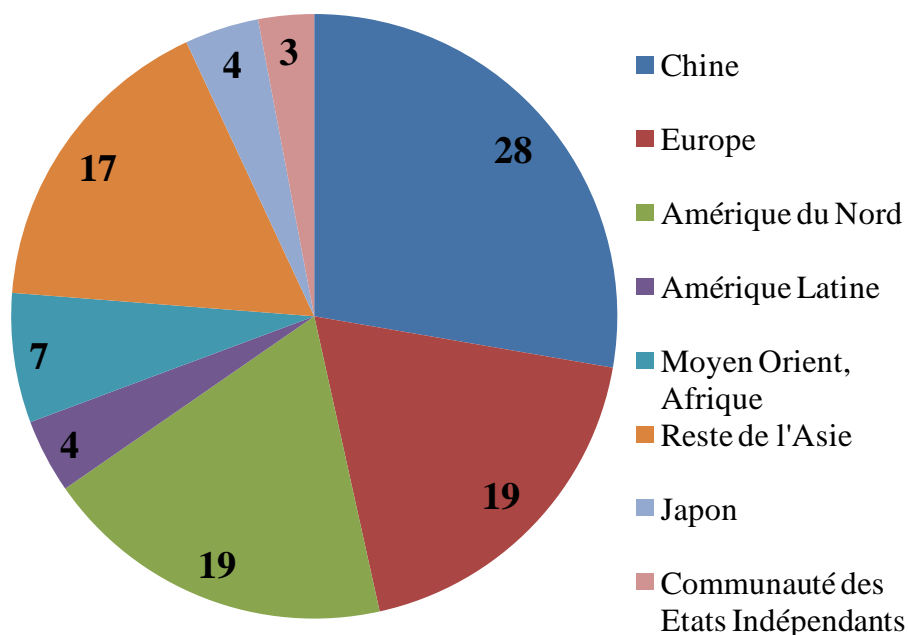


Figure 1 : Production mondiale de matières plastiques

La Chine produit la plus grande quantité de plastique, avec 28%, et l'Europe occupe la deuxième place, représentant 19% de la production mondiale. En 2015, la demande de matières plastiques en Europe était de 49 millions de tonnes dont 40% provenait du secteur de l'emballage, suivi du bâtiment et de la construction (20%) (PlasticsEurope, 2016).

L'augmentation continue de la demande de plastique a conduit à l'accumulation des déchets chaque année. En moyenne, 25 millions de tonnes de déchets plastiques sont générés en Europe par an. En 2014, 29,7% des déchets collectés ont été recyclés, 39,5% ont été envoyés à la valorisation énergétique et 30,8% ont été mis en décharge. En addition, les pays de l'Union européenne exportaient environ 50 % de leurs plastiques collectés et triés vers la Chine, qui, à partir de janvier 2018, a arrêté l'importation des déchets plastiques sur son

territoire. En 2016, la Chine a importé plus de 7,3 millions de tonnes de plastiques essentiellement d'Europe, du Japon et des Etats-Unis (www.sciencesetavenir.fr, 2018). Pour cela, la législation européenne récente appelle à des taux de récupération et de recyclage plus élevés pour les matériaux en fin de vie.

Bien que les plastiques aient largement contribué au développement de la société moderne, ils sont également responsables de nuisances environnementales. Étant donné que les plastiques traditionnels sont assez résistants à la dégradation, ils persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. D'où, l'enfouissement des matières plastiques n'est pas une option appropriée pour éliminer ces déchets. De plus, l'incinération des déchets plastiques entraîne des problèmes environnementaux dus à l'augmentation des émissions de composés nocifs. Par conséquent, il est nécessaire de trouver d'autres solutions plus durables que l'incinération ou le stockage dans les décharges.

Pour ces raisons, la valorisation de ces matières plastiques par craquage thermique et catalytique pour produire des combustibles liquides et des composés chimiques à haute valeur ajoutée peut être une technologie prometteuse pour la gestion des déchets plastiques. Cette technologie fonctionne sans flux d'air et ne génère aucun polluant puisqu'elle est conduite dans un système fermé.

Différentes technologies de valorisation de matières plastiques ont été appliquées à l'échelle industrielle mais qui sont le plus souvent basées dans des unités industrielles, relativement éloignées des zones urbaines, qui occupent un grand espace et dont le coût d'investissement est élevé. D'où, l'importance de concevoir un système décentralisé à faible et moyenne consommation, fonctionnant en continu et capable de convertir les déchets plastiques non-recyclables en carburant liquide (essence et diesel) et en un gaz de synthèse en plus de sa capacité à produire de l'électricité, qui soit rentable et dont le coût d'investissement n'est pas très élevé.

Plan de thèse

Dans ce contexte de valorisation des déchets plastiques par pyrolyse, des premiers travaux sur la pyrolyse des déchets plastiques au sein de l'IMT Atlantique ont été réalisés dans le cadre de la thèse de KUNC SER (2011). KUNC SER a étudié la pyrolyse de 6 types de thermoplastiques (PP, PE, PS, ABS, PMMA et Latex) dans un réacteur en batch. En plus, il a

mis en place un réacteur de pyrolyse chauffé par les gaz d'échappement d'un moteur où il a testé la pyrolyse des déchets thermoplastiques en présence de la zéolithe ZSM-5.

En vue de développer une installation autonome de production de carburants alternatifs, d'électricité et de chaleur par cogénération à partir de la pyrolyse catalytique des mélanges de PP et de PE étant les polymères les plus abondants et représentant la plus grande proportion des déchets plastiques dans les déchets municipaux et effectuer une analyse énergétique de la chaîne de valorisation des déchets, une thèse en cotutelle entre l'Institut Mines Télécom-Atlantique (IMT) et l'Université Libanaise (UL) a été réalisée. Le projet de recherche a été financé par le Conseil National de la Recherche Scientifique de la République Libanaise (CNRS-L), l'université Libanaise (UL) ainsi qu'ARMINES. Le financement de cette dernière étant fourni par l'Institut Carnot Mines dans le cadre du projet plastifuel par le biais de l'appel à projet Avenir Energie des Petites et Moyennes Entreprises (AVENE PME).

Ces travaux de thèse ainsi cherchent à atteindre 3 objectifs :

- Etudier le craquage catalytique des mélanges de PP et de PE en vue de la production des hydrocarbures légers
- Etudier la séparation de ces hydrocarbures afin d'obtenir des carburants valorisables dans des moteurs à combustion interne et conformes aux normes européennes EN228 et EN590.
- Effectuer une analyse énergétique du procédé et proposer des améliorations menant à l'industrialisation de la technologie.

Selon les objectifs précédemment exposés, le présent manuscrit comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre de la thèse est consacré à un état de l'art sur les polymères, et les différentes méthodes de recyclage, la pyrolyse non-catalytique et catalytique, les mécanismes de craquage, les différents facteurs influençant le procédé de pyrolyse et les différents types de réacteurs existants. Un focus sur les zéolithes et les techniques de régénération est effectué. Les caractéristiques physico-chimiques des produits de pyrolyse sont aussi évoquées et les travaux réalisés dans ce domaine à différentes échelles sont également présentés.

Le deuxième chapitre est une présentation de la matière première utilisée, notamment la matière plastique et le catalyseur et les différents appareils de caractérisation. En addition, les deux dispositifs expérimentaux utilisés dans l'étude de la pyrolyse, l'installation en batch ainsi que l'installation en continue, et leur mode opératoire sont décrits. Finalement, les

différents appareils et méthodes pour la caractérisation physico-chimique du produit de pyrolyse sont présentés.

Le troisième chapitre est divisé en trois parties. La première est consacrée à l'étude du comportement de dégradation thermique des mélanges de polyéthylène et de polypropylène par analyse thermogravimétrique, la détermination des paramètres cinétiques et l'analyse des interactions entre les différents composants du mélange. Ensuite, l'influence de l'utilisation de la zéolithe USY sur la dégradation du polyéthylène et du polypropylène est étudiée et les facteurs cinétiques sont calculés.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la dégradation catalytique et non-catalytique du PP et du PE sur l'installation en batch. Cette étude inclut une optimisation du rapport catalyseur/plastiques à adopter dans les expériences, une étude de l'influence de la zéolithe USY sur le rendement et la composition des liquides de pyrolyse et une caractérisation physico-chimiques des huiles pyrolytiques obtenues avec comparaison aux carburants conventionnels.

La troisième partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de la régénération de la zéolithe USY en comparant le rendement et la composition des liquides de pyrolyse après plusieurs cycles de régénération.

Le quatrième chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, il s'agit de l'étude de l'influence de la zéolithe USY sur le rendement et la composition des produits de pyrolyse issus de la dégradation catalytique des mélanges de PP et de PE sur l'installation en continu et d'évaluer l'effet de la composition initiale du mélange sur celle du produit final. Ensuite, une étude de la séparation des produits liquides de pyrolyse en deux fractions essence et diesel et en trois fractions essence, fraction intermédiaire et fraction diesel est réalisée avec une caractérisation physico-chimique des fractions essence et diesel et comparaison avec les normes européennes.

Dans la deuxième partie, un bilan énergétique global du procédé est présenté et des perspectives d'amélioration et d'industrialisations sont été également proposées.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1. Introduction

Depuis leur première synthèse au début des années 1900, les matières plastiques ont remplacé de nombreux types de matériaux tels que le bois, les métaux et la céramique dans la production de produits de consommation, car ils sont légers, durables et résistants à la corrosion par la plupart des produits chimiques (Wong et al., 2015).

Au cours des dernières années, la production et la consommation des matières plastiques ont considérablement augmenté dans le monde en raison de leur utilisation dans une large gamme d'applications telles que l'emballage, l'agriculture, l'automobile, la construction et une variété d'applications. Leur faible coût, la facilité de leur fabrication et leur polyvalence ont entraîné une croissance énorme de leur consommation, avec 311 millions de tonnes produites dans le monde en 2014, dont 62 millions de tonnes comptabilisées pour l'Europe et un taux de croissance annuel actuel d'environ 4% ("Plastics – the Facts," 2015). Selon la Banque mondiale, les déchets plastiques représentent 8 à 12% du total des déchets solides municipaux générés dans les différents pays du monde et ce pourcentage varie en fonction du niveau de revenu. La génération mondiale de déchets plastiques est estimée d'augmenter en 2025 jusqu'à 9-13% du total des déchets municipaux avec des variations selon les pays (Hoornweg and Bhada, 2012).

L'utilisation intensive des matières plastiques présente des risques environnementaux majeurs et des risques potentiels pour la santé des animaux aquatiques et terrestres lors de l'accumulation de ces matières dans les déchets solides municipaux en raison de leur nature non-biodégradable (Kunwar et al., 2016). De plus, environ 4% de produits pétroliers sont consommés chaque année dans la fabrication des matières plastiques et 4% sont utilisés pour alimenter les processus de fabrication de plastique (Gourmelon, 2015).

La crise énergétique présente un problème mondial additionnel au défi de gestion des déchets. Le transport consomme un tiers de l'énergie mondiale et les principales sources d'énergie sont les combustibles fossiles, le charbon, le pétrole et le gaz naturel, qui sont des sources d'énergie non renouvelables. Les combustibles fossiles sont également des sources majeures de la pollution environnementale et des gaz à effet de serre (Owen et al., 2010).

La production de carburants par pyrolyse des matières plastiques présente une méthode de gestion des déchets plastiques qui répond en même temps à la problématique d'approvisionnement en énergies. Un autre avantage à cette méthode réside dans le fait que

les hydrocarbures issus de la pyrolyse des matières plastiques peuvent être utilisés comme carburants sans avoir à modifier les moteurs à combustion interne.

2. Structure et propriétés physico-chimiques des polymères

Le plastique est un matériau de poids moléculaire élevé qui a été inventé par Alexander Parkes en 1862 (Gilbert M, 2017). Les plastiques sont également appelés polymères dont le terme signifie une molécule constituée par la répétition d'une simple unité appelée le monomère.

Les polymères sont divisés en deux classes distinctes, les thermoplastiques et les thermodurcissables qui sont différenciées en fonction de leur comportement en présence de la chaleur. La principale différence physique est que les thermoplastiques peuvent être refondus et mis en forme visqueux à une température supérieure à leur température de transition vitreuse (T_g). Tandis que les plastiques thermodurcissables restent toujours dans un état solide permanent et ne peuvent être mis en forme, qu'une seule fois, lors de leur synthèse (Swallowe, 1999).

Les matériaux thermoplastiques ont de faibles points de fusion, tandis que les plastiques thermodurcissables peuvent résister à des températures élevées sans perte d'intégrité. Près de 82,6% des polymères produits dans le monde sont des thermoplastiques et principalement des polyoléfinés tel que le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) qui sont les polymères les plus abondants et qui représentent généralement plus de 55% de la demande mondiale de matières plastiques (PlasticsEurope, 2015).

Le PE et le PP sont des polymères contenant uniquement du carbone et de l'hydrogène. L'absence d'oxygène et de l'humidité dans les carburants issus des matières plastiques rendent leurs pouvoirs calorifiques très élevés et en plus, le carburant présentera moins de problèmes d'acidité ou de corrosivité, contrairement à certains biocarburants (Sharma et al., 2014).

Donc en raison de leur dominance dans les déchets plastiques, le PE et le PP ont été utilisés en tant que matière première dans ce travail de recherche. Les conclusions de cette étude peuvent être utilisées comme base pour l'étendre sur des mélanges plus complexes.

2.1. Polyéthylène (PE)

Le polyéthylène (PE), appartenant à la famille des polyoléfines, est le polymère le plus simple et le plus répandu dans le monde avec une production à plus de 85 Mt/an et caractérisé par une masse volumique comprise entre 0,918-0,965 g/cm³ résultant en une gamme de dureté et de flexibilité (Hamad et al., 2013).

Ce matériau, qui a des usages aussi variés, possède une structure très simple résultant de la polymérisation des molécules d'éthylène (CH₂=CH₂) et dont la chaîne principale est formée d'atomes de carbone, avec deux atomes d'hydrogène attachés à chaque atome de carbone et qui est représentée par la Figure 1. 1 ci-dessous :

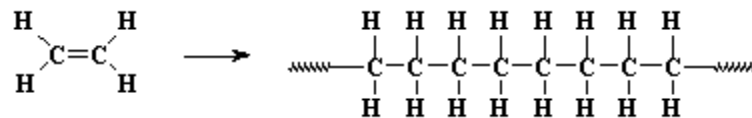


Figure 1. 1: polymérisation du monomère d'éthylène pour former une chaîne de polyéthylène

En fonction du point de fusion, le PE se divise en plusieurs catégories : basse, moyenne et haute densité ayant des applications industrielles spécifiques. Les polyéthylènes peuvent être linéaires ou ramifiés (branchés) et peuvent être classés selon :

- leur densité, qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires : le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène à très basse densité (PE-TBD), le polyéthylène linéaire à basse densité (PE-BDL), le polyéthylène à moyenne densité (PE-MD) et le polyéthylène haute densité (PEHD).
- leur masse molaire : généralement, la masse moléculaire du polyéthylène linéaire est de l'ordre de 200 000 à 500 000 g/mol, on trouve alors le polyéthylène à très basse masse molaire (ULMWPE). Cependant, le polyéthylène à poids moléculaire élevé (HMWPE) et le polyéthylène à poids moléculaire ultra élevé (UHMWPE) ont une masse moléculaire beaucoup plus élevée.
- leur taux de réticulation, reflétant la présence de liaisons covalentes entre chaînes créées par réactions chimiques après polymérisation : le polyéthylène réticulé (PE-R) et le polyéthylène réticulé à haute densité (PE-RHD).

Bien que les polyéthylènes soient recyclables, la plupart de leurs applications commerciales finissent dans les décharges. Le polyéthylène est très stable et non-

biodégradable, sauf s'il est exposé au rayonnement UV du soleil et ça nécessite plusieurs siècles afin qu'il soit efficacement dégradé. Le polyéthylène est un type de déchets très fréquemment accumulé en milieu urbain et représente environ 40% des déchets solides en matière plastique dans le flux total des déchets (Al-Salem et al., 2017).

Le PEHD et le PEBD sont les deux principales familles de PE.

2.1.1. Polyéthylène à haute densité (PEHD)

Le PEHD a une structure linéaire, avec peu ou sans ramification et une densité comprise entre 0,945 et 0,965 g/cm³ (Sharma et al., 2014). Des molécules de chaîne latérale courte et/ou longue existent avec les molécules de la chaîne longue principale du polymère. Plus la chaîne principale est longue, plus le nombre d'atomes est grand et, par conséquent, plus le poids moléculaire est élevé. Le poids moléculaire, la distribution des molécules et le degré de ramification déterminent la plupart des propriétés mécaniques et chimiques du produit final.

Le PEHD possède un degré de cristallinité élevé et un faible branchement ce qui le conduit à des propriétés de résistance élevée. En raison de ses propriétés de haute résistance, le PEHD est largement utilisé dans la fabrication de bouteilles de lait, des bouteilles de détergents, les réservoirs de carburant pour les véhicules, les tuyaux de distribution de gaz naturel, les conduites d'eau pour l'approvisionnement en eau domestique, les systèmes de tuyauterie résistant aux produits chimiques etc.

Le PEHD est le troisième type de plastique trouvé dans les déchets solides municipaux et dont les différentes applications contribuent environ à 15% des déchets plastiques (PlasticsEurope, 2015).

2.1.2. Polyéthylène à basse densité (PEBD)

Jusqu'à l'année 1950, le seul type de polyéthylène produit était le polyéthylène à basse densité (PEBD) qui a été produit à des pressions extrêmement élevées. Cette polymérisation à haute pression a créé du polyéthylène avec de nombreux branchements dus au transfert de chaîne intermoléculaire et intramoléculaire lors de la polymérisation.

Le PEBD ayant plus de ramification et une densité comprise entre 0,915 et 0,925 g/cm³ (Sharma et al., 2014), ceci entraîne une force intermoléculaire plus faible, ce qui réduit la résistance de traction et la dureté. Cependant, le PEBD a une meilleure ductilité que le PEHD car la branche latérale fait que la structure soit moins cristalline et facile à mouler. Il

présente une excellente résistance à l'eau et il est utilisé sous forme de sacs en plastique, des emballages, des sacs à ordures et d'autres. Tous ces articles sont couramment utilisés en vie quotidienne et, par conséquent, les déchets de PEBD ont été accumulés et ce qui a conduit le PEBD à devenir le deuxième plus grand déchet plastique (17,2%) dans les déchets municipaux après le PP (PlasticsEurope, 2016).

2.2. Polypropylène (PP)

Le polypropylène (PP), est une polyoléfine, similaire au polyéthylène, avec un groupe méthyle attaché seulement sur un carbone sur deux de la chaîne principale et de formule chimique $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$. Le polypropylène peut être fabriqué à partir du monomère propylène $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3)]$ par polymérisation Ziegler-Natta en présence de catalyseurs (Figure 1. 2).

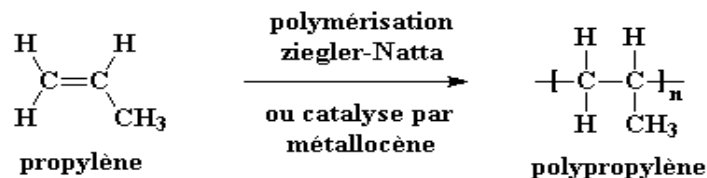


Figure 1. 2: polymérisation du monomère propylène pour former le polypropylène

Le polypropylène le plus souvent utilisé est isotactique qui est représenté par des groupes méthyle placés tous du même côté du squelette carboné, conduisant ainsi à la formation d'une hélice. L'empilement de ces hélices forme des cristaux de polypropylène qui donnent au polymère une grande rigidité à la flexion, caractéristique à la base de la plupart de ses propriétés. Cependant, on peut trouver aussi le polypropylène atactique dont les groupes méthyles sont placés aléatoirement de part et d'autre de la chaîne. En utilisant une catalyse spéciale par métallocène, des copolymères séquencés peuvent être créés et qui sont formés de séquences de polypropylène isotactique et de séquences de polypropylène atactique dans la même chaîne de polymère. La Figure 1. 3 présente les deux modèles isotactique et atactique du PP.

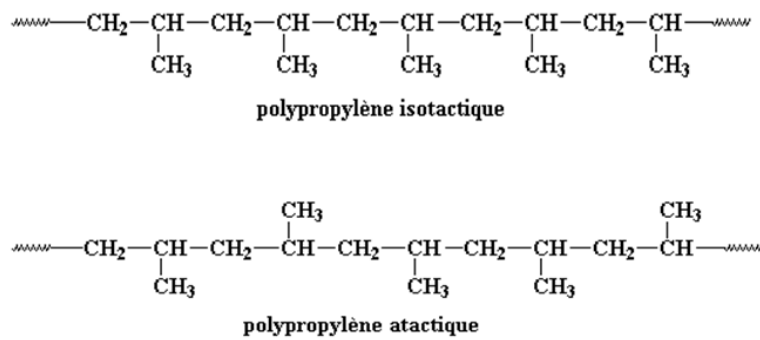


Figure 1. 3 : Modèles isotactique et atactique du polypropylène

Le PP est un polymère saturé avec une chaîne hydrocarbonée linéaire qui a une bonne résistance mécanique, une inertie à l'agression chimique et des températures d'utilisation supérieures à 100° C. Le PP a une densité inférieure à celle du PEHD mais a une dureté et une rigidité plus élevées qui le rend préférable dans l'industrie du plastique. Le PP contribue environ à 23% des déchets plastiques et qui représente la plus grande quantité de matières plastiques trouvées dans les déchets solides municipaux (PlasticsEurope, 2015). Les diverses applications comprennent des poteries, des réservoirs d'essence et de liquide de frein, des emballages alimentaires, des dossiers de bureau, des pare-chocs, des seaux, des tapis synthétiques, des meubles, des boîtes de rangement etc.

3. Méthodes de recyclage

Le recyclage des matières plastiques peut contribuer à résoudre les problèmes de pollution liés à la mise en décharge et à l'incinération des matières plastiques et plusieurs méthodes ont été proposées pour recycler les déchets plastiques.

3.1. Recyclage mécanique

C'est la méthode la plus répandue pour recycler les matières plastiques. En Europe, 30% des déchets plastiques ont été recyclés par des moyens mécaniques. Les matières thermoplastiques sont fondues et moulées sous une nouvelle forme, généralement après avoir été broyées ou granulées. En utilisant ce type de recyclage, les déchets plastiques peuvent être convertis en produits ayant un niveau de performance comparable à celui des produits originaux fabriqués à partir de plastiques vierges.

Cependant, ce processus peut être long et coûteux car il ne peut être effectué que sur un seul polymère ce qui nécessite la séparation des matières plastiques. En plus, les matières

plastiques doivent également être exemptées de tout contaminant avant d'être traités, ce qui peut nécessiter l'introduction d'une étape de lavage et de séchage car plus les déchets sont complexes et contaminés, plus il est difficile de les recycler mécaniquement (Singh et al., 2017).

3.2. Récupération de chaleur

En raison de l'absence d'autres possibilités de recyclage, l'incinération (combustion) visant à récupérer la chaleur résultante pour produire de l'électricité, est actuellement le moyen le plus efficace de réduire le volume de matière organique pouvant ensuite être mis en décharge. Actuellement en Europe, 40% des déchets plastiques sont éliminés par voie d'incinération (*Plastics – the Facts 2015*, 2015).

Les matières plastiques telles que le PS, PP et PE, sont des sources à haut rendement d'énergie, leur pouvoir calorifique supérieur est compris entre 42-47 MJ/kg nettement supérieur à celui du charbon (Sorum et al., 2001). Mais l'incinération présente plusieurs inconvénients telle que la génération des polluants toxiques dans l'air comme les dioxines et les furannes qui causent des problèmes environnementaux et des problèmes de santé, ainsi que la production de composés dangereux, tels que les cendres volatiles, qui sont difficiles à éliminer (Rowat, 2017).

3.3. Recyclage et valorisation thermochimiques

Le recyclage thermochimique consiste à convertir les polymères en molécules plus petites, généralement des liquides ou des gaz, qui peuvent être utilisés comme matières premières pour la production de nouveaux produits pétrochimiques et des plastiques (Mastellone et al., 2002). Le terme chimique est lié au fait qu'une modification va se produire à la structure chimique du polymère.

Ce type de recyclage comprend une gamme de procédés tels que la dépolymérisation chimique, et la décomposition thermique telle que la pyrolyse et la gazéification.

3.3.1. Dépolymérisation chimique

Les polymères sont divisés en deux groupes : (1) polymères de condensation et (2) polymères d'addition. Durant la dépolymérisation chimique, les matières plastiques sont chimiquement traitées ou dépolymérisées et transformées en monomères en utilisant des agents chimiques comme catalyseurs pour la dépolymérisation complète des résines plastiques (Garforth et al., 2004). Les polymères de condensation qui comprennent des matériaux tels que les

polyamides, les polyesters, les nylons et le polyéthylène téréphtalate (PET) peuvent être dépolymérisés par des réactions de synthèse réversibles à des initiaux diacides et diols ou à des diamines. Les réactions de dépolymérisation typiques telles que l'alcoololyse, la glycolyse et l'hydrolyse donnent une conversion élevée en leurs monomères bruts (Kumar et al., 2011).

3.3.2. Gazéification

Le procédé de gazéification peut convertir les plastiques en gaz de synthèse pouvant être utilisés dans la production d'électricité ou pour la fabrication de produits chimiques, d'hydrogène ou de carburants de transport. Son principal avantage est la possibilité de traiter des polymères hétérogènes et contaminés avec un prétraitement limité.

La gazéification ou l'oxydation partielle des déchets plastiques est généralement réalisée à des températures élevées (> 600 °C-800 °C). L'air (ou l'oxygène dans certaines applications) est utilisé comme agent de gazéification. Le réacteur de gazéification comprend une zone de pyrolyse des déchets (sans agent gazéifiant) et une zone de gazéification proprement dite (combustion des matières volatiles et réduction du coke) où l'agent gazéifiant est introduit. L'avantage de l'utilisation de l'air au lieu de l'oxygène comme gazéifiant est de simplifier le processus de gazéification et de réduire les coûts d'exploitation et de maintenance car la séparation de l'air pour obtenir de l'oxygène est un processus plus complexe et coûteux (Ragaert et al., 2017).

Le produit primaire issu de la gazéification est un mélange gazeux de monoxyde de carbone et d'hydrogène, avec des faibles pourcentages d'hydrocarbures gazeux. Ce mélange gazeux est connu sous le nom de gaz de synthèse et peut être utilisé comme substitut du gaz naturel ou dans l'industrie chimique en tant que matière première pour la production de nombreux produits chimiques (Belgiorno et al., 2003). Cependant, le gaz de synthèse produit contient également des impuretés telles que NH_3 , H_2S , NO_x , des métaux alcalins et des goudrons. Une attention particulière devrait être accordée à la présence potentielle de contaminants, car ceux-ci sont des poisons connus pour les processus de conversion catalytique. L'étape de purification est le principal contributeur aux coûts de production du gaz de synthèse.

Parmi toutes les technologies de gazéification des déchets, la fluidisation est la plus prometteuse, pour une série de raisons attrayantes. En particulier, la grande souplesse de fonctionnement des réacteurs à lit fluidisé permet d'utiliser différents agents de fluidisation, les températures du réacteur et le temps de séjour du gaz, et la capacité d'opérer avec ou sans

catalyseur. Des études sur la gazéification des plastiques ont été réalisées essentiellement dans des réacteurs à lit fluidisé avec un développement important dans les unités expérimentales, principalement des installations pilotes ou à l'échelle du laboratoire fonctionnant en régime continu, offrant des avantages économiques et environnementaux (Lopez et al., 2018).

Torrico et al. (2013) ont étudié la gazéification de PE et PP purs dans un gazéificateur à lit fluidisé bouillonnant, de capacité de 1 kg.h^{-1} . Les expériences ont été réalisées à une température de $750 \text{ }^\circ\text{C}$. La gazéification du PE et du PP purs a produit un rendement gazeux et une composition similaires avec un rendement en gaz de 90,8%. Le gaz obtenu à partir des déchets de plastique avait une teneur en goudron de 128 g Nm^{-3} . Xiao (2007) a analysé l'effet de différents paramètres de fonctionnement tels que le temps de résidence et la vitesse du gaz dans la gazéification à l'air de PP dans un gazéificateur à lit fluidisé bouillonnant de 4 kg h^{-1} . Le gaz combustible produit possédait une valeur calorifique comprise entre 5,2 et $11,4 \text{ MJ/Nm}^3$ et une faible teneur en goudrons (Xiao, 2007). Un procédé de gazéification à l'air de deux déchets de matières plastiques mixtes obtenus à partir d'un procédé industriel a été étudiée par (Arena and Di, 2014) avec un réacteur à lit fluidisé, ayant une puissance thermique maximale de 400 kW et une capacité de charge comprise entre 30 et 100 kg/h, en fonction du type de carburant utilisé. La température de la zone de réaction de gazéification variait entre 840 et $930 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui a permis une conversion efficace.

3.3.3. Pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermochimique d'une matière organique à haute température et en absence d'oxygène ou dans une atmosphère de gaz inertes. Par rapport à la combustion, la pyrolyse nécessite des températures de traitement inférieures et induit des émissions plus faibles de polluants atmosphériques. En outre, l'échelle des installations de pyrolyse est plus flexible que les installations d'incinération (Chen et al., 2015).

Du point de vue écologique, la pyrolyse offre une solution alternative à la mise en décharge, ne provoque pas de contamination de l'eau et réduit les gaz à effet de serre (GES). Sur le plan financier, la pyrolyse produit un carburant à haut pouvoir calorifique qui pourrait être facilement commercialisé et utilisé dans les moteurs à combustion interne pour produire de l'électricité et de la chaleur (Al-Salem et al., 2009).

La pyrolyse présente une flexibilité pour générer une combinaison de produits solides, liquides et gazeux dans des proportions différentes simplement en variant les paramètres de

fonctionnement tels que la température ou le taux de chauffage. Différents types de pyrolyse ont été développés : lente, rapide et catalytique (Czajczyńska et al., 2017).

- *La pyrolyse lente*

Ce type de pyrolyse est caractérisé par une vitesse de chauffe lente et un long temps de séjour. En pyrolyse lente, la matière est chauffée jusqu'à une température de l'ordre de 400 à 500°C avec une vitesse de chauffe d'environ 0,1 à 1° C/s pendant un temps compris entre 5 et 30 min. La pyrolyse lente favorise la formation de charbon, mais des produits liquides et gazeux sont également formés en petites quantités. Une vitesse de chauffe faible couplée avec un temps de séjour long entraînent des réactions secondaires ce qui aboutit finalement à une augmentation de la formation de char (Tripathi et al., 2016) .

- *La pyrolyse rapide*

Contrairement à la pyrolyse lente, au cours de la pyrolyse rapide, la charge du réacteur est chauffée rapidement avec des vitesses de chauffe élevés, et les vapeurs de pyrolyse sont immédiatement balayées hors de la zone chaude du réacteur et condensées. Le temps de rétention des vapeurs de pyrolyse est habituellement inférieur à 2 s en pyrolyse rapide pour limiter les réactions secondaires qui décomposent les hydrocarbures lourds (huiles) en hydrocarbures légers (gaz). La pyrolyse rapide est utilisée pour la production des combustibles liquides au détriment du charbon et du gaz (Xue et al., 2015).

La pyrolyse Flash peut être considérée comme une forme améliorée de la pyrolyse rapide. En pyrolyse rapide, la vitesse de chauffe est très élevée de l'ordre de 1000° C/s. La température atteinte dans la pyrolyse Flash peut dépasser 900°C et les temps de réaction sont très réduits (0,1-1 s). La vitesse de chauffe élevée combinée à une haute température et à un faible temps de séjour des vapeurs pyrolytiques conduit à un rendement de liquide élevé et réduit la formation de charbon (Tripathi et al., 2016).

Les trois voies de pyrolyse sont le craquage thermique, le craquage catalytique et l'hydrocraquage.

4. Pyrolyse non-catalytique

La pyrolyse non-catalytique ou pyrolyse thermique des polyoléfinés est un processus de dégradation thermique des polymères à longues chaînes carbonées en molécules plus petites et moins complexes à des températures élevées (300-600°C) et en absence d'oxygène

(Miandad et al., 2017). Les trois principaux produits obtenus lors de la pyrolyse sont un mélange de gaz légers non-condensables, un mélange d'hydrocarbures légers et lourds et du charbon. La proportion de chaque fraction et leurs compositions dépendent principalement de la nature des déchets plastiques, ainsi que des conditions du processus.

La majorité des études publiées ont étudié la pyrolyse des polyoléfines, du fait que ces polymères constituent la plus grande partie des déchets plastiques et qu'ils sont les plastiques les plus adaptés à la production de carburants liquides.

Les principaux problèmes associés au craquage non-catalytique des polyoléfines sont (Butler et al., 2011) :

- La dégradation thermique exige des températures relativement élevées et la conversion de la matière plastique est limitée à des basses températures de pyrolyse.
- Les produits issus de la pyrolyse non-catalytique se caractérisent par un poids moléculaire élevé et une très large distribution de la chaîne carbonée allant de C_5 à C_{28} , ce qui nécessite un traitement ultérieur pour que leur qualité soit améliorée.

La pyrolyse non-catalytique des polyoléfines a été largement étudiée. Un grand nombre de ces études a traité le PE et le PP. Obeid et al. (2014) ont étudié la pyrolyse non-catalytique du PEHD dans un réacteur à lit garni à 450°C. En absence de matériau de lit dans le réacteur, la pyrolyse non-catalytique du PEHD a produit un mélange d'hydrocarbures lourds ayant une haute température de fusion et une haute viscosité. Kumar and Singh (2011) ont trouvé que le produit majoritaire issu de la pyrolyse thermique du PEHD à 500°C et 550°C est un liquide visqueux (gel) avec un rendement de 50,38% et 71,22% respectivement alors qu'à des températures plus basses de 400 et 450°C, le produit gazeux est majoritaire avec un rendement de 84,2% et 72,24%, respectivement. La dégradation non-catalytique de quatre types de PE a été rapportée par (Uddin et al., 1997) dans un réacteur batch à 430°C. Le rendement en gel obtenu variait entre 58 et 77%. (Kuncser, 2011) a obtenu un rendement de 83% de gel et 89% de liquide en étudiant la pyrolyse non-catalytique du PE et du PP respectivement dans une plage de température comprise entre 400 et 800°C.

Sakata et al., (1999) ont exploré la pyrolyse non-catalytique du PP à une température de 380°C dans un réacteur batch. Dans leur étude, la dégradation non-catalytique du PP a produit majoritairement du liquide avec un rendement de 80,1% tandis que le rendement de gaz était de 6,6% et 13,3% de résidu solide a été récupéré. FakhrHoseini et Dastanian, (2013) ont obtenu un rendement liquide d'environ 82,12% lors de la pyrolyse non-catalytique de PP

réalisée à 500 °C. Néanmoins, l'augmentation de la température au delà de 500 °C a réduit le rendement du liquide collecté. Ceci a été prouvé par (Demirbas, 2004) qui a effectué la pyrolyse thermique du PP à une température extrême de 740°C dans un réacteur en batch qui a produit 48,8% de liquide, 49,6% de gaz et 1,6% de charbon.

4.1. Cinétique de dégradation basée sur l'Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La compréhension de la cinétique de la réaction de dégradation de la pyrolyse des plastiques est une nécessité pour déterminer les principaux paramètres qui régissent la réaction se déroulant dans le réacteur de pyrolyse. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est le moyen le plus populaire de mener ce type de travail, et qui est effectuée dans des conditions non-isothermes (dynamiques). La Confédération Internationale pour l'Analyse Thermique et Calorimétrique (ICTAC) régit les normes pour ce type d'analyse, en définissant les méthodes acceptables d'analyse (modèle libre) et les méthodes d'ajustement de modèle utilisées dans les calculs cinétiques (Vyazovkin et al., 2014, 2011).

Essentiellement, ces modèles cinétiques sont basés sur l'analyse des courbes de perte de masse obtenues lors de l'analyse gravimétrique thermique des échantillons de polymères. La perte de masse est déterminée en fonction de la température dans la configuration thermique pour effectuer une évaluation cinétique supplémentaire.

L'énergie d'activation (E) et le facteur pré-exponentiel (A) peuvent être déterminés à partir de l'étude cinétique. Généralement, il est tout à fait reconnu que les matières plastiques se dégradent en une réaction de premier ordre à l'exception du PVC (Grammelis et al., 2009). Divers auteurs ont rapporté l'énergie d'activation apparente (E_a) de la pyrolyse du PE après avoir effectué des calculs cinétiques, et qui est le principal paramètre estimé dans les études de réaction de dégradation thermique et catalytique. L' E_a pour le PEHD varie entre 220 et 445 kJ mol⁻¹, tandis que pour le PEBD, l' E_a était comprise entre 163 et 341 kJ mol⁻¹. Le PP a également été étudié pour sa cinétique de dégradation par divers auteurs et l' E_a variait entre 99 et 337 kJ mol⁻¹ selon les expériences menées (Westerhout et al., 1997), (Sorum et al., 2001).

4.2. Mécanisme de la dégradation thermique

La dégradation thermique des polymères consiste en deux réactions distinctes de craquage qui se produisent simultanément dans le réacteur :

La scission aléatoire

La scission aléatoire implique la formation d'un radical libre à un certain point sur le squelette du polymère, ce qui provoque une fragmentation de la macromolécule en molécules plus petites de différentes longueurs de chaîne. Les polyoléfines telles que le polyéthylène et le polypropylène se dégradent généralement par scission aléatoire.

Lorsqu'un radical libre est formé le long de la chaîne du polyéthylène ou du polypropylène, la scission de la chaîne prend lieu, produisant une molécule avec une extrémité non saturée et une autre avec un radical libre. Ce radical libre peut prendre un hydrogène à partir d'un carbone voisin, produisant une extrémité saturée et un nouveau radical, ou se combiner avec un autre radical libre pour former un alcane. Les clivages multiples produisent des molécules suffisamment petites pour être volatiles avec un poids moléculaire plus faible. Comme la scission est aléatoire, les molécules sont produites avec une grande variété de longueurs de chaîne.

La scission en bout de chaîne

Quand le plastique est chauffé au-delà de sa température de décomposition, le polymère peut se séparer en groupes terminaux. Ce type de voie de dégradation est également connu sous le nom de réaction de dépolymérisation, qui implique la libération successive d'unités de monomères à partir des extrémités de la chaîne. Lorsque la stabilité des liaisons C-C dans les chaînes est uniforme, les chaînes se séparent au niveau des extrémités en raison de la violence des mouvements moléculaires, qui est favorisée par l'augmentation de la température. Aux températures plus élevées, les mouvements des molécules sont plus violents et, par conséquent, les chaînes d'extrémité plus courtes se sépareront des chaînes C-C principales. Cela explique la raison pour laquelle la température de réaction élevée favorise le rendement de produits à chaînes hydrocarbonées plus courtes.

Le mécanisme de scission de chaîne implique trois étapes, telles que l'initiation, la propagation et/ou le transfert de radicaux libres, et la terminaison qui se produisent consécutivement (Marcilla et al., 2009). Puisque le PE et PP se décomposent selon un processus de dépolymérisation simple, les mêmes étapes de réaction illustrent le processus de pyrolyse des deux polymères. Ainsi pour simplifier, le mécanisme réactionnel de la dégradation du polyéthylène sera représenté.

➤ Réactions d'initiation :

Les réactions d'initiation craquent la chaîne carbonée du polymère et forment des radicaux libres et des molécules plus petites. Les réactions d'initiation se produisent par une scission aléatoire de la chaîne du polymère en radicaux primaires (Figure 1. 4).

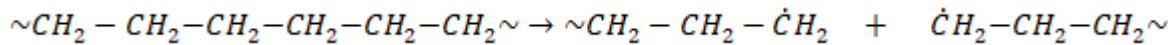


Figure 1. 4 : schéma de la réaction de scission aléatoire de la chaîne du polyéthylène

➤ Réactions de propagation

La propagation est la scission des radicaux libres générés par les réactions d'initiation, qui sont des réactions intermédiaires pendant le processus de pyrolyse. La β -scission est la réaction de propagation principale qui comprend également des réactions de scission aléatoire en milieu de chaîne et des réactions de scission en bout de chaîne. Les produits issus des réactions de propagation sont principalement des 1-alcènes.

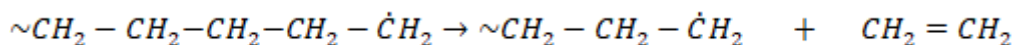


Figure 1. 5: Illustration de la réaction de β -scission en milieu de la chaîne

Les réactions de propagation craquent les grands radicaux libres générés par les réactions d'initiation et produisent des molécules d'alcènes et des radicaux libres plus petits. A l'échelle macroscopique, les radicaux libres à chaîne longue en phase vapeur sont encore craqués en produits plus petits à travers les réactions de propagation. Cette théorie peut être appliquée pour expliquer le rapport entre le temps de séjour et le poids moléculaire des produits de pyrolyse.

➤ Réactions de transfert de chaîne d'hydrogène

Le transfert de chaîne d'hydrogène est le transfert de protons vers d'autres sites. Ce type de réactions diminue le poids moléculaire du polymère. Les réactions de transfert de chaîne d'hydrogène comprennent la réaction de transfert intermoléculaire et la réaction de transfert intramoléculaire. Les réactions de transfert intramoléculaire (Figure 1. 6), transfèrent le proton d'hydrogène libre de la fin au milieu des radicaux libres. Cette réaction favorise la production d'isomères dans le processus de pyrolyse.

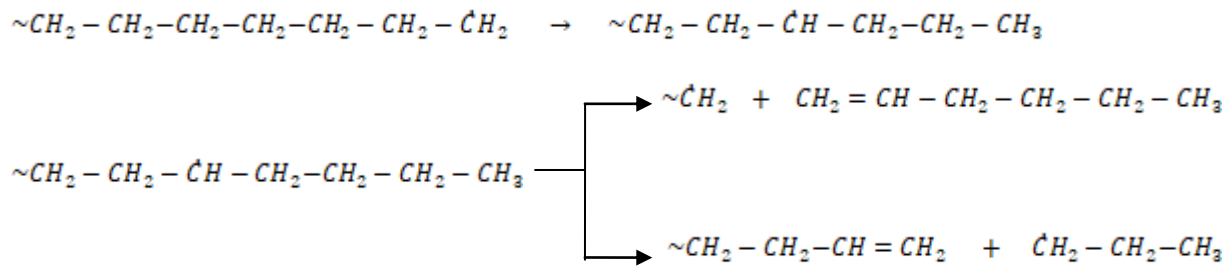


Figure 1. 6: Réaction de transfert d'hydrogène intramoléculaire

Au contraire, la réaction de transfert intermoléculaire (Figure 1. 7) consiste à l'extraction d'un atome d'hydrogène d'une molécule voisine, formant un alcane stable saturé et un radical secondaire au milieu de la molécule voisine. Les molécules d'hydrocarbures saturés sont formées à partir des radicaux correspondants.

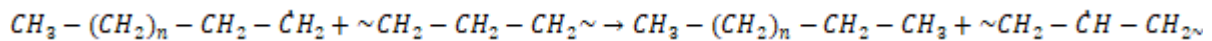


Figure 1. 7 : Réaction de transfert d'hydrogène intermoléculaire

➤ Réactions de terminaison

La réaction de terminaison (Figure 1. 8) se produit par dismutation des radicaux libres ou par combinaison de deux radicaux libres. Cette réaction affecte directement la longueur de la chaîne du produit.

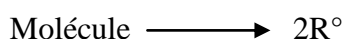


Figure 1. 8 : Réactions de terminaison ou de recombinaison radicalaire

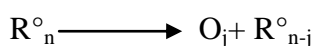
Selon les réactions ci-dessus dans la pyrolyse de plastique, les alcènes et les diènes (doubles liaisons) sont produits dans des réactions de β -scission (propagation) alors que la réaction de transfert intermoléculaire produit des alcanes (Bockhorn et al., 1999).

Les réactions ci-dessus peuvent également être décrites comme la formule de réaction suivante :

Réaction d'initiation :



Réaction de propagation (β -scission) :



Réaction de terminaison :

$2R^\circ \longrightarrow$ produits

Où R_n° est un radical libre avec une longueur de chaîne n . O_j est un alcène (oléfine) avec une longueur de chaîne j .

5. Pyrolyse catalytique

Afin de développer le processus de pyrolyse des matières plastiques, des catalyseurs peuvent être utilisés. Par rapport à la pyrolyse non-catalytique, l'addition de catalyseurs dans la dégradation des polyoléfines présente plusieurs avantages :

- Elle réduit considérablement la température optimale de pyrolyse. Le processus a montré un potentiel élevé pour la conversion des déchets plastiques avec une qualité améliorée du produit liquide à des températures et des temps de réaction plus bas par rapport à la pyrolyse thermique (Ratnasari et al., 2016), surtout que le processus de pyrolyse nécessite une énergie élevée (fortement endothermique). Ces facteurs peuvent économiser l'énergie et optimiser le processus global de pyrolyse (Manos et al., 2002).
- L'utilisation d'un catalyseur ayant une acidité et une sélectivité de forme appropriées, favorise la production d'une distribution restreinte de composés et augmente ainsi la sélectivité du produit (Elordi et al., 2011a). Par conséquent, la dégradation catalytique est particulièrement intéressante pour obtenir un produit présentant un intérêt commercial tel que les oléfines légères (C_2-C_4), l'essence et le diesel (Elordi et al., 2009).
- L'utilisation d'un catalyseur affecte les propriétés physiques du liquide de pyrolyse telles que la viscosité, la densité, le point éclair, la plage d'ébullition et le pouvoir calorifique supérieur (PCS) du liquide (Miandad et al., 2016).
- Le craquage catalytique en présence de catalyseurs tels que les zéolithes diminue la fraction lourde présente dans la fraction liquide et augmente la fraction d'essence (C_5-C_{12}), en réduisant ainsi la nécessité d'une amélioration supplémentaire (Seo et al., 2003). Les zéolithes augmentent la formation d'hydrocarbures ramifiés et aromatiques et diminuent la formation de paraffines linéaires et des oléfines (Madon, 1991).

- L'utilisation d'un catalyseur augmente la production de gaz et diminue en contrepartie le rendement en liquide mais améliore sa qualité. (Miskolczi et al., 2009) ont rapporté que l'utilisation de la zéolithe ZSM-5 a produit des gaz contenant principalement des C₃ provenant de PP, tandis que des C₂ et C₄ ont été produits à partir du PE.

5.1. Mécanisme du craquage catalytique

Le craquage catalytique des hydrocarbures est une réaction en chaîne qui est censée suivre la théorie des ions carbénium. Ce mécanisme de chaîne comporte trois étapes élémentaires : initiation, propagation et terminaison (Kumar et al., 2011).

➤ Réaction d'initiation

La réaction d'initiation est représentée par l'attaque d'un site actif sur la chaîne du polymère. Le craquage catalytique est considéré se produire par l'abstraction d'un ion hydrure de polymère ou l'addition de proton sur la macromolécule du polymère dans l'étape initiale de la réaction comme indiqué dans la Figure 1. 9.

En présence de catalyseurs, le début du craquage des liaisons C-C des macromolécules de polymère se produit à une température plus basse qu'en l'absence de catalyseurs. Ce phénomène pourrait être expliqué par les sites acides des catalyseurs qui aident à la formation d'un plus grand nombre de fragments moléculaires instables à basse température.

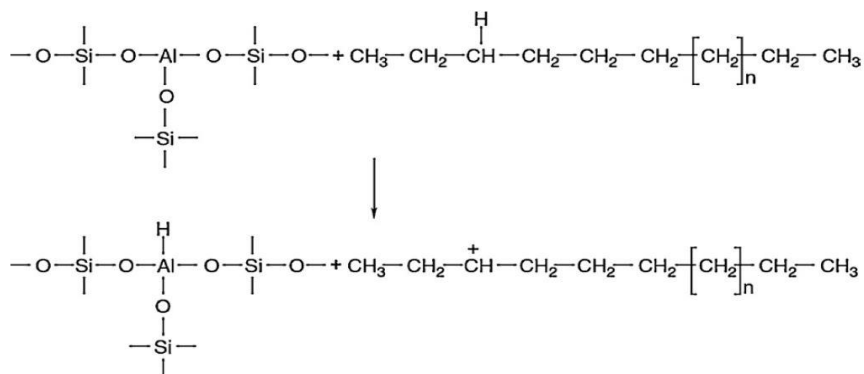


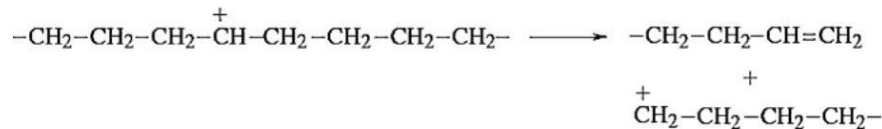
Figure 1. 9 : L'étape d'initiation du craquage catalytique

➤ Réaction de propagation

La réaction de propagation de la chaîne est représentée par le transfert d'un ion hydrure d'une molécule réactive à un ion carbénium adsorbé. La propagation fait intervenir le réarrangement et/ou la β -scission des ions carbéniums formés mais aussi une étape très importante, le

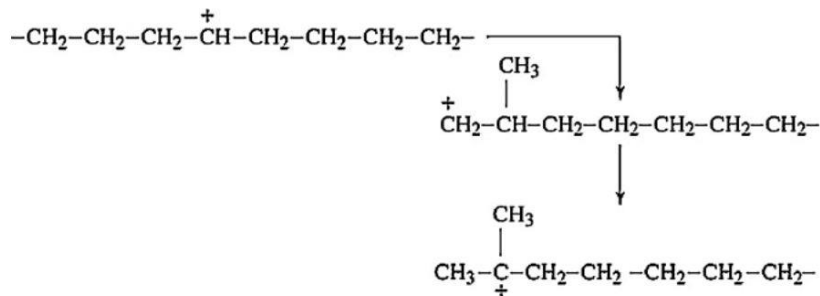
transfert intermoléculaire d'hydrure entre les ions carbéniums résultant de l'isomérisation ou du craquage et les molécules de réactif avec régénération d'un ion carbénium. Ainsi des paraffines et des oléfines ramifiées de poids moléculaire plus bas sont formées. Les différentes réactions qui se produisent dans l'étape de propagation sont indiquées ci-dessous.

A. β -scission :

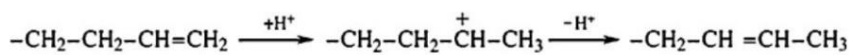


B. Réactions d'isomérisation :

Isomérisation de l'armature de carbone

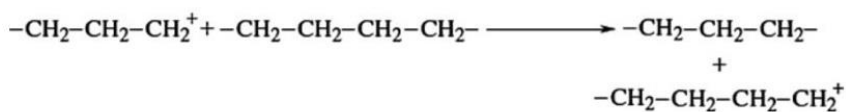


Isomérisation de la double liaison



C. Réactions de transfert d'hydrogène :

Réactions de transfert d'hydrogène intermoléculaire



Réactions de transfert d'hydrogène intramoléculaire



➤ Réaction de terminaison :

Enfin, l'étape de terminaison correspond au réarrangement des ions intermédiaires entraînant la fin de la réaction de dépolymérisation. A la suite de la recombinaison, le poids moléculaire et la ramification des produits pourraient être significativement augmentés.

La cyclisation, l'aromatisation ou la polycondensation sont d'autres voies de terminaison (Figure 1. 10). Des alcènes essentiellement cycliques, des alcènes ou du coke sont formés dans ces réactions. Les réactions de terminaison sont principalement contrôlées par les propriétés des polymères et la température.

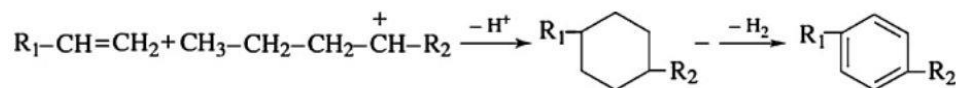


Figure 1. 10 : Réaction de cyclisation et d'aromatisation

5.2. Types de catalyseurs

Les catalyseurs sont largement utilisés dans la pyrolyse des polyoléfines afin d'améliorer la qualité du produit et la performance globale du processus de pyrolyse.

Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans la pyrolyse des polyoléfines sont les zéolithes telles que la HZSM-5, HUSY et H β (Elordi et al., 2009), la silice-alumine et le MCM-41 (Aguado et al., 2007). Cependant, d'autres catalyseurs ont été utilisés dans les études de pyrolyse catalytique des polyoléfines tels que l'argile (Liu et al., 2014), les oxydes métalliques (Li et al., 2017), l'oxyde de calcium (CaO) et l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ (Kumagai et al., 2015). Les résultats rapportés dans la littérature montrent que la capacité de craquage des catalyseurs dépend à la fois de leurs caractéristiques physiques (propriétés texturales) et chimiques (sites acides). Pour cette raison, la zéolithe s'est avérée être l'un des meilleurs catalyseurs dans la dégradation de la polyoléfine, en raison de sa forte acidité et de sa sélectivité de forme, cette dernière dépendant des propriétés texturales particulières (structure et taille des pores) de chaque zéolithe. Ces propriétés particulières favorisent le craquage des liaisons C-C et déterminent la longueur de chaîne des produits obtenus (Miandad et al., 2016)

5.2.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont décrites comme des tamis aluminosilicate cristallins, naturelles ou synthétiques ayant des pores ouverts et des capacités d'échange d'ions. Ces matériaux ont été découverts par A.F. Crönsted en Suède en 1756 et furent des minéraux de collection des musées d'histoire naturelle pendant plus de deux cents ans jusqu'aux années 1950 où leur synthèse artificielle s'est développée pour leurs propriétés d'adsorption spécifique, de catalyse et d'échange ionique (Michel Guisnet and Ribeiro, 2006).

Sous l'effet de la chaleur, ces matériaux libèrent une grande quantité d'eau, d'où l'origine grecque du nom "zéolithe = pierre qui bout". La structure des zéolithes est basée sur un arrangement tridimensionnel de tétraèdres TO₄ ([SiO₄]⁴⁻ et [AlO₄]⁵⁻) liés par leurs atomes d'oxygène.

Les différents processus intervenant en adsorption, catalyse et échange d'ions se produisent dans ses pores de tailles voisines de celles des molécules. Selon son type, la zéolithe est construite par différents rapports de SiO₂/Al₂O₃ qui déterminent sa réactivité et qui affectent le produit final de la pyrolyse (Arthur W. Chester and G. Derouane, 2009).

5.2.1.1. Caractéristiques de la zéolithe

Le craquage catalytique en présence de catalyseurs acides s'effectue avec la formation de carbocations nécessitant des sites d'acides forts. L'acidité, la taille et la géométrie des pores, le rapport Si/Al, les propriétés de la texture et la stabilité thermique sont les principales caractéristiques des catalyseurs acides (Miandad et al., 2016).

L'acidité du catalyseur joue un rôle essentiel dans la pyrolyse catalytique. Il existe deux types d'acidité, l'acidité de Brønsted et l'acidité de Lewis qui sont pris en compte lors de la mesure de l'acidité des catalyseurs. Un acide de Brønsted (AB) est défini comme étant capable de libérer un proton. Il consiste en hydrogène lié à un atome d'oxygène qui se connecte aux cations tétraédriques des cations Si⁴⁺ et Al³⁺ (Figure 1. 11.b). Ces sites sont responsables du fort comportement catalytique acide. D'autre part, un acide de Lewis (AL) est un récepteur de doublet électronique. Les groupes de silanol (Figure 1. 11.a) observés dans les zéolithes sont des sites acides de Lewis avec une force faiblement acide. Les structures sont présentées dans la Figure 1. 11 ci-dessous :

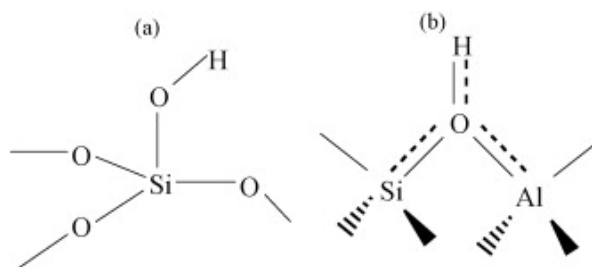


Figure 1. 11 : Représentation schématique de: (a) silanol et (b) acide hydroxyl zéolithique Brønsted (Neves et al., 2007)

La porosité est une autre caractéristique de catalyseur qui affecte l'activité catalytique par un mécanisme d'adsorption sélectif. Un catalyseur microporeux avec une structure cristalline interne élevée favorise le processus catalytique, produit plus de gaz et diminue le rendement

en liquide mais améliore sa qualité. Alors qu'un catalyseur avec un volume macroporeux affecte moins la quantité de liquide produite, car il produit des composés à longues chaînes de carbone (Miandad et al., 2016).

La stabilité thermique d'un catalyseur est très importante pour le processus de pyrolyse. Différentes études ont montré que l'activité du catalyseur s'améliore avec l'augmentation de la température du procédé. Cependant, avec le temps, l'activité du catalyseur diminue en raison du dépôt de coke ou des impuretés présentes dans la matière première ce qui réduit la force des sites acides.

5.2.1.2. *Types de zéolithe*

Les différents types de structure sont classés par la Commission des Structures Zéolithiques au sein de l'Association Internationale des Zéolithes (IZA) suivant un code de trois lettres.

La plupart des zéolithes peuvent être classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes (8, 10 ou 12 atomes) illustré dans la Figure 1. 12.

- Zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes. Exemple structure LTA (Zéolithe A)
- Zéolithes de taille de pore intermédiaire : ouvertures à 10 atomes. Exemple structure MFI (ex : zéolithe ZSM-5)
- Zéolithes à larges pores : ouvertures à 12 atomes. Exemple structure FAU (ex : zéolithe Y)

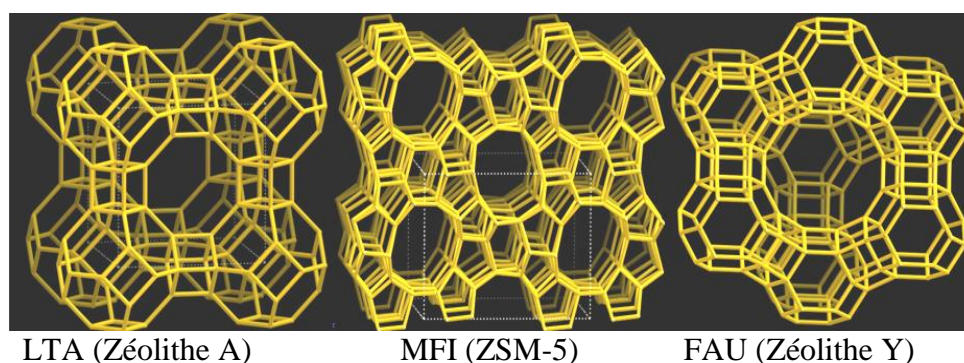


Figure 1. 12: Différents types de zéolithes

Le réseau de la structure faujasite (FAU) est composé de cages sodalites connectées entre elles par un prisme hexagonal. Cet agencement forme un système de canaux 3D dont les ouvertures sont délimitées par un cycle à 12 tétraèdres de 7.4 Å. La jonction de ces canaux donne naissance à une cavité plus grande appelée supercage. Les zéolithes X et Y sont les deux types principaux de formes synthétiques de la structure de la zéolithe FAU. La zéolithe X désigne des zéolithes avec des rapports Si/Al entre 1 et 1,5 et la Zéolithe Y désigne des zéolithes avec des rapports Si/Al supérieurs à 1,5 (Dehghan and Anbia, 2017).

Plusieurs types de zéolithe ont été utilisés pour catalyser la pyrolyse catalytique des polyoléfines. Seo et al. (2003) ont étudié l'effet de HZSM-5 dans la pyrolyse du PEHD avec un rapport catalyseur/polymère de 20% à 450°C. Ils ont observé que HZSM-5 produisait très peu de liquide (autour de 35%), mais par contre une production plus élevée de gaz (63,5%) a été constatée. M. del R. Hernández et al. (2007) ont obtenu un rendement de liquide encore plus bas, d'environ 4,4% et 86,1% de produit gazeux lors de la pyrolyse du PEHD à 500°C avec le même rapport catalyseur/polymère utilisé par (Seo et al., 2003). (Garforth et al., 1998) a étudié l'efficacité de différents catalyseurs de zéolithe HZSM-5, HUSY et HMOR dans la pyrolyse du PEHD avec un rapport polymère/catalyseur de 40% en masse dans un réacteur à lit fluidisé dans une plage de température de 290-430°C. Dans leurs études, HUSY a donné un produit saturé avec une large distribution du nombre de carbone. Une grande sélectivité du produit a été observée avec HZSM-5 comme catalyseur avec plus de 80% du produit dans la gamme de C₃-C₅. Les zéolithes à larges pores (HUSY et HMOR) ont montré une désactivation rapide contrairement à la HZSM-5.

5.2.1.3. *La zéolithe Ultrastable Y*

La zéolithe USY est la contrepartie ultrastable de la zéolithe Y, et a été obtenue par traitement à la vapeur de la zéolithe Y. Cette zéolithe a commencé à être utilisée à la fin des années 1970 afin d'améliorer l'indice d'octane des produits de raffinage de pétrole (Arthur W.Chester and G.Derouane, 2009).

Pour obtenir une zéolithe Y hautement siliceuse, il est nécessaire d'avoir un traitement post-synthèse (désalumination), dans lequel l'atome d'Al est expulsé du réseau de zéolithe. En conséquence, des espèces extra-structurelles de l'Al sont formées. La mise en œuvre peut être effectuée par des traitements thermiques ou hydrothermiques, des traitements chimiques et lixiviation des acides. Les matériaux résultants, les zéolithes USY, modifiées dans le rapport Si/Al, structure et acidité, présentent habituellement une réactivité, une sélectivité et un

comportement de cokéfaction améliorés pour une réaction catalytique, ce qui est d'un grand intérêt pour l'industrie pétrolière.

Il a été suggéré que la quantité d'espèces Al non-structurales, formée au cours du processus de désalumination, est l'un des facteurs clés qui influencent l'activité catalytique de manière significative vis à vis des hydrocarbures (Pu et al., 2015). Dans ces zéolithes, l'activité catalytique dépend de la diminution du contenu d'Al et l'augmentation de la force des sites acides de Brønsted résiduels surtout que la force acide d'un site donné augmentera quand il y aura une diminution du nombre d'espèces d'aluminium dans les positions voisines les plus proches de l'aluminium qui porte le site acide (Neves et al., 2007).

De nombreuses études de pyrolyse catalytique en présence de la zéolithe Y ont été menées. Manos et al. (2000) ont étudié la dégradation catalytique du PEHD en présence de la zéolithe USY dans un réacteur semi-batch à différents taux de chauffage et températures de réaction. La dégradation catalytique a produit plus de composés dans la gamme de l'essence, surtout des isoparaffines avec un haut indice d'octane. Le produit le plus lourd détecté sur la chaîne carbonée était le C₁₅.

Marcilla et al. (2009) ont comparés les produits obtenus à partir de la pyrolyse catalytique du PEHD et PEBD en utilisant deux types de zéolithes HZSM5 et HUSY avec un rapport matière/catalyseur de 10% en masse dans un réacteur en batch. La quantité de gaz générée a augmenté considérablement lorsque HZSM5 a été utilisée, tandis que les liquides ont été plus abondants avec HUSY. Les oléfines, les paraffines et les aromatiques, ont été les principaux composés obtenus lors du processus catalytique avec HUSY, qui en outre, présentaient des poids moléculaires plus élevés qu'avec le catalyseur HZSM-5 (C₃ à C₁₂ pour HUSY et C₃ à C₆ pour HZSM5). La même tendance de sélectivité des produits a également été rapportée par (Lin and Yen, 2005) dans la pyrolyse de PP en utilisant les zéolithes HZSM-5 et HUSY.

Akpanudoh et al. (2005) ont étudié l'effet de l'acidité de la zéolithe HUSY sur les rendements en produits liquides au cours de la pyrolyse du polyéthylène. Ils ont varié l'acidité du système en faisant varier la quantité des sites acides présents dans le catalyseur et en faisant varier le rapport catalyseur/polymère. Ils ont observé une forte augmentation du rendement du produit liquide avec le contenu d'acidité au début suivi d'un déclin au-delà d'un point maximum. Ils ont conclu qu'une acidité élevée conduit à un sur-craquage qui conduit à la formation de molécules beaucoup plus légères et à un rendement en produits gazeux accru. Cela s'est également reflété sur la qualité du carburant liquide, car une acidité plus élevée a

déplacé la distribution des points d'ébullition du liquide formé vers des hydrocarbures liquides plus légers.

5.3. Régénération des catalyseurs

L'utilisation de catalyseurs accorde à la pyrolyse une valeur ajoutée, car un catalyseur adéquat peut améliorer la qualité des produits et conduire le processus vers une bonne sélectivité à des produits plus valorisables, même à des températures inférieures à celles de la pyrolyse thermique. Cependant, les catalyseurs sont coûteux et leur utilisation peut affecter l'économie du procédé, en raison des hautes proportions nécessaires au bon fonctionnement (López et al., 2011a).

De plus, en utilisant des catalyseurs tels que les zéolithes, les produits obtenus sont de haute qualité et dans la gamme des carburants conventionnels surtout dans la gamme de l'essence réduisant ainsi la nécessité d'une mise à niveau ultérieure (Al-Salem et al., 2017). Les catalyseurs zéolithiques à base acide tels que la zéolithe ZSM-5 et la zéolithe USY) sont plus efficaces dans la pyrolyse des déchets plastiques que les catalyseurs moins acides comme la silice-alumine et le MCM-41 mésoporeux surtout que le catalyseur acide augmente les hydrocarbures dans la gamme de l'essence (López et al., 2011b). Pour cette raison, l'étude de la régénération et la réutilisation des catalyseurs est du plus grand intérêt d'un point de vue de la mise en œuvre industrielle.

Durant la dégradation catalytique des plastiques en présence des catalyseurs, notamment des zéolithes, des dépôts carbonés se forment et couvrent les sites actifs et bloquent les pores du catalyseur, ce qui conduit à sa désactivation dans de courtes périodes (Marcilla et al., 2008a). En raison du prix élevé de la zéolithe, le recyclage et la réutilisation de catalyseurs dans un système d'exploitation en continu est nécessaire pour sa viabilité économique (Wang et al., 2016).

La désactivation et la régénération des zéolithes durant le craquage des polymères ont été étudiées par plusieurs auteurs. (Lin et al., 1997) ont étudié la désactivation de la zéolithe USY durant la pyrolyse catalytique du polyéthylène haute densité et ont constaté que l'activité diminue exponentiellement avec la teneur en coke. De plus, la zéolithe USY pourrait être régénérée à plusieurs reprises avant de perdre considérablement son activité. (Marcilla et al., 2008b) ont étudié l'influence de la température finale de craquage sur le comportement de régénération et l'emplacement possible du coke obtenu durant la pyrolyse catalytique du LDPE en présence de zéolithes HZSM-5 et USY. Ils ont rapporté que le processus de

régénération des zéolithes cokéfiées dépend fortement de la teneur du coke en matière insoluble (présence de composés polyaromatiques volumineux) et de la structure zéolithique.

La régénération des catalyseurs zéolithiques cokéfiées est généralement réalisée par simple combustion du coke sous courant d'air à une température supérieure à 400°C (Khangkham et al., 2013). Cependant, le choix des conditions opératoires est particulièrement important. Dans le procédé FCC (Fluid cracking catalyst), où le catalyseur est fixé sur un lit et en contact avec les vapeurs de pyrolyse, le coke est oxydé dans un lit fluidisé fonctionnant en continu. La combustion du coke forme initialement de l'eau puis du CO₂ ou du CO et l'eau produite par combustion provoque la dégradation de la structure zéolithique à une température élevée. Afin d'éviter la dégradation thermique de la zéolithe, la première solution consiste à maintenir une basse température suffisante pour brûler les atomes d'hydrogène et une partie des atomes de carbone, tandis que la deuxième étape consiste à maintenir à une température plus élevée (680 –760°C) pour éliminer le coke résiduel plus stable. Une autre solution pour limiter la température d'oxydation et le temps de régénération consiste en ajouter une faible quantité de métal noble tels que la platine ou le palladium aux catalyseurs zéolithes cokéfiées, assurant ainsi une élimination plus facile du coke et une combustion totale (pas de CO produit) (Jia et al., 2017).

Des agents oxydants plus coûteux tels que l'ozone ont été utilisés par (Khangkham et al., 2013) pour éliminer le coke des zéolithes. L'utilisation de l'oxygène enrichi en ozone permet une oxydation du coke à une température inférieure à 250°C sans risque de dégradation hydrothermique. Cependant, l'utilisation de l'ozone dans les procédés industriels est proscrite car il fait partie des polluants atmosphériques strictement contrôlés (limite d'émissions < 75 ppb). Le N₂O est également un agent oxydant potentiel, moins cher que l'O₃. Cependant, des températures relativement élevées (427 à 527°C) sont nécessaires pour l'élimination du coke par l'oxyde nitreux (Sánchez-Galofré et al., 2007).

6. Facteurs influençant la pyrolyse

Le rendement et la composition des produits de pyrolyse sont affectés par les facteurs opérationnels du procédé de pyrolyse, y compris le type de réacteur, le temps de séjour, la température de fonctionnement et le type de catalyseur utilisé. Les paramètres les plus importants sont discutés dans la partie suivante.

6.1. Température de craquage

La température est l'une des variables les plus importantes dans le procédé de pyrolyse, puisque la température contrôle le comportement de décomposition principal des polymères. La température contrôle également la réaction de craquage des plastiques où la force de Van der Waals entre les molécules s'effondre en raison de l'augmentation de la vibration des molécules qui, d'autre part, tend à les évaporer et aboutit à la rupture de la chaîne du carbone (Al-Salem et al., 2017). Par conséquent, la température présente un effet très important sur les produits de pyrolyse et sur les réactions secondaires.

A basse température, des hydrocarbures à longues chaînes sont produits, tandis qu'une augmentation de la température favorise la production des composés à courtes chaînes en raison du craquage des liaisons C-C.

(Lopez et al., 2011) ont étudié l'influence de la température sur la distribution des produits issus de la pyrolyse des déchets plastiques. Ils ont trouvé qu'à 460°C, une grande proportion de liquides extrêmement visqueux à forte teneur en chaînes longues carbonées est obtenue, tandis qu'à 600°C, une faible proportion de liquides ayant fortes teneurs en aromatiques a été produite.

(M. del R. Hernández et al., 2007) ont étudié l'effet de la température sur les réactions primaires et secondaires durant la pyrolyse thermique et catalytique du PEHD dans une gamme de température de 500-800°C. Ils ont observé que les hydrocarbures ramifiés proviennent principalement des réactions secondaires qui se produisent en augmentant la température.

6.2. Temps de séjour

La définition du temps de séjour varie selon les études. Pour une pyrolyse rapide ou un processus de pyrolyse en continu, le temps de séjour représente le temps de contact du plastique avec la surface chaude du réacteur. Cependant, en pyrolyse lente ou en processus batch, le temps de séjour signifie la durée entre le début de chauffage de la matière première la fin de réaction où la totalité des produits est récupérée. Un temps de séjour plus long améliore la conversion des produits primaires en raison du craquage secondaire, ce qui donne plus de produits thermiquement stables tels que les hydrocarbures de poids moléculaire léger et les gaz non condensables (Hernández et al., 2006).

(Mastral et al., 2002) ont étudié l'effet du temps de séjour sur la composition des produits du craquage thermique du PEHD dans un réacteur à lit fluidisé à cinq températures différentes

variant entre 650 et 850°C avec un temps de séjour variant de 0,64 à 2,6 s. Ils ont constaté que le temps de séjour a eu une grande influence sur la composition des produits de pyrolyse. Un rendement de liquide plus élevé a été obtenu à un temps de séjour plus long (2,57 s) pour une température inférieure à 685°C. Cependant, le temps de séjour a eu moins d'influence sur le rendement liquide et gazeux à une température supérieure à 685°C.

6.3. Types de réacteurs

6.3.1. Réacteur batch et semi-batch

Un réacteur en batch (Figure 1. 13), consiste en un système fermé sans entrée ou sortie de réactifs ou de produits durant la réaction. Une conversion élevée de la matière dans un réacteur en batch peut être obtenue en prolongeant le temps de séjour, ce qui en est l'un de ses avantages. En revanche, un réacteur semi-batch permet l'ajout de réactifs ou l'élimination du produit en continu. La flexibilité d'ajouter des réactifs dans le temps est un avantage supplémentaire du réacteur semi-batch.

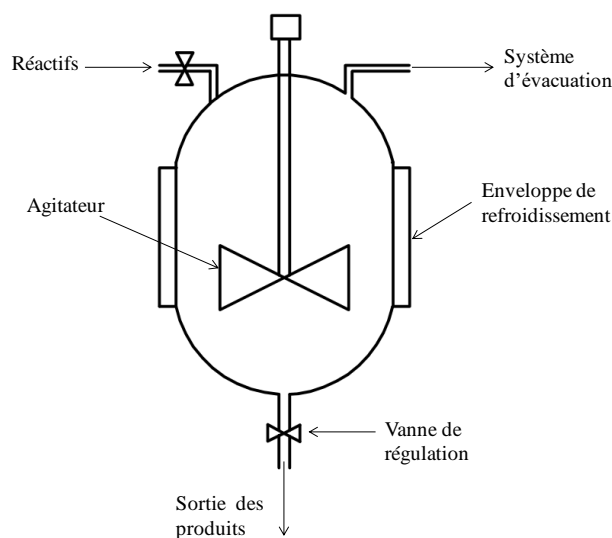


Figure 1. 13 : Illustration du réacteur batch avec un agitateur adaptée de (Anuar Sharuddin et al., 2016)

Cependant, les inconvénients du réacteur en batch et semi-batch sont la variabilité du produit d'un réacteur à un autre, les coûts de main-d'œuvre élevés par batch et la difficulté de la production à grande échelle.

D'après la littérature, les réacteurs batch ou semi-batch ont été largement adoptés dans la pyrolyse du plastique en raison de la simplicité de la conception et la facilité de contrôler les paramètres d'exploitation. (Sakata et al., 1999) ont étudié la pyrolyse catalytique et non

catalytique du PP et du PE à 380°C et 430°C respectivement dans un réacteur batch. (Van Grieken et al., 2001) ont étudié la pyrolyse catalytique et non-catalytique du PE (PEHD et PEBD) en utilisant un réacteur batch, équipé d'un agitateur, à trois températures (380, 400 et 420°C) et différents temps de réaction (0-360 min) et sous flux d'azote. D'autres études ont été réalisées sur des réacteurs semi-batch avec agitateur par (Abbas-Abadi et al., 2013) et (Lee, 2008). Ils ont observé que l'agitateur dans le réacteur batch a contribué à améliorer le rendement en liquide en améliorant le mélange entre les catalyseurs et les plastiques à l'intérieur du réacteur.

6.3.2. Réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé

Dans le réacteur à lit fixe, le catalyseur est généralement sous forme palettisée et emballé dans un lit statique. Ce type de réacteurs est facile à concevoir, mais il existe des contraintes telles que la taille et la forme irrégulières des particules de matières plastiques qui causeraient un problème lors du processus d'alimentation. En outre, la surface du catalyseur disponible à la réaction est également limitée. Plusieurs chercheurs ont choisi d'utiliser un réacteur à lit fixe pour étudier la pyrolyse de plastique tels que (Onu et al., 1999) qui ont étudié la décomposition catalytique du PE et du PP en utilisant la zéolithe PZSM-5 et la zéolithe HZSM-5. Pour les deux catalyseurs, la quantité et le taux d'évolution des produits gazeux sont plus élevés et les rendements en liquide étaient de 34,6% pour le PE et 43,3% pour le PP contenant une forte proportion d'hydrocarbures aromatiques.

Dans certaines conditions, les réacteurs à lit fixe sont simplement utilisés comme réacteur de pyrolyse secondaire afin de craquer la fraction lourde issue de la pyrolyse. Dans une telle conception, le fond consiste en un réacteur en batch où la matière plastique est placée en vue de la craquer thermiquement. Ensuite, le gaz ainsi généré est transporté vers le deuxième pyrolyseur pour réagir avec le catalyseur placé sur le réacteur à lit fixe.

Un système de pyrolyse en deux étapes a été conçu par (Aguado et al., 2007), illustré dans la Figure 1. 14, afin d'étudier la pyrolyse thermo-catalytique de 5g de PEBD en utilisant 0,5g de catalyseurs zéolithiques, le HZSM-5 et le MCM-41 à des températures comprises entre 425 et 475° C.

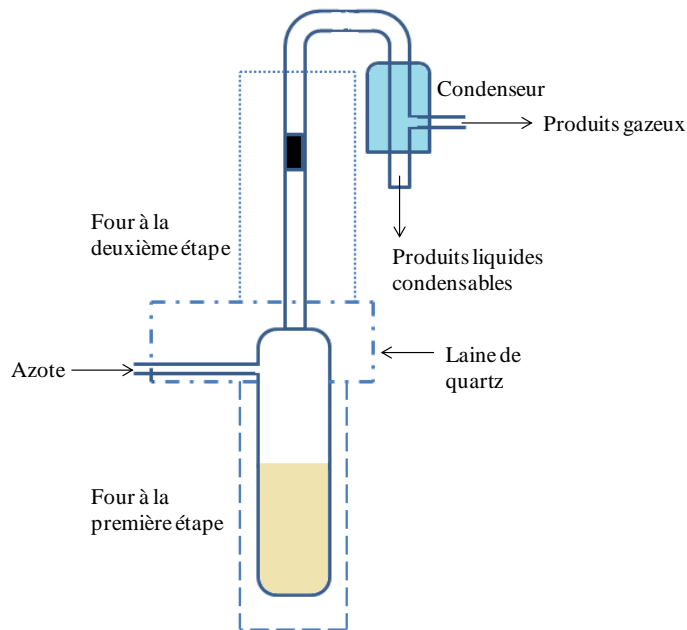


Figure 1. 14 : Schéma de pyrolyseur à deux étapes

(Aguado et al., 2007) ont trouvé que dans une telle conception et lorsque la réaction a été conduite en absence de catalyseur à 425°C, seulement 53-55% du plastique a été converti. Les 45-47% restants étaient incapables de traverser le système de réaction et restaient dans le premier réacteur. Une augmentation marquée des valeurs de conversion a été observée à des températures plus élevées (450 et 475°C). Par contre, en présence de catalyseur, la totalité du plastique a été convertie avec une formation élevée de produits gazeux (le rendement en gaz s'élevait à 73,5% en présence de n-HZSM-5 et 58% en présence d'Al-MCM-41).

La décomposition d'un mélange de polymères en présence des catalyseurs zéolithiques HZSM-5 et PZSM-5 a été étudiée dans un système de pyrolyse en deux étapes par (Vasile et al., 2001) dans une plage de température comprise entre 420 et 480°C. D'après leur étude, la pyrolyse non catalytique a conduit à un rendement élevé de gel avec un pourcentage de 87,3% et 11,7% de gaz. Alors qu'en présence des deux catalyseurs HZSM-5 et PZSM-5, la décomposition du mélange de polymères a produit du liquide avec un rendement compris respectivement entre 45-52%, avec 23-36% de gaz et un dépôt élevé de coke ayant un rendement compris entre 16 et 24%.

Malgré que ce type de réacteur résout quelques problèmes tels que la difficulté de récupération du catalyseur après le procédé de pyrolyse et la désactivation rapide du catalyseur lorsqu'il est mis en contact avec le plastique fondu, cette configuration est très peu appliquée en grande échelle, d'une part car elle n'est pas rentable en terme de coût et d'autre

part car les résultats obtenus sont tout à fait comparables à ceux d'un processus en une seule étape (Anuar Sharuddin et al., 2016).

Les réacteurs à lits fluidisés sont utilisés pour réaliser une pyrolyse rapide (Mastral et al., 2002). Les réacteurs à lit fluidisé sont caractérisés par un taux de chauffage élevé et un bon mélange de la matière première. Le catalyseur dans un réacteur à lit fluidisé repose sur une plaque de distributeur où le gaz de fluidisation, le plus souvent l'azote (Lin and Yen, 2005) le traverse et les particules sont transportées à l'état fluide comme le montre la Figure 1. 15.

Par conséquent, il y a un meilleur accès au catalyseur puisqu'il est bien mélangé avec le fluide et fournit ainsi une plus grande surface pour que la réaction se produise. Cela réduit la variabilité des conditions de processus avec un bon transfert de chaleur.

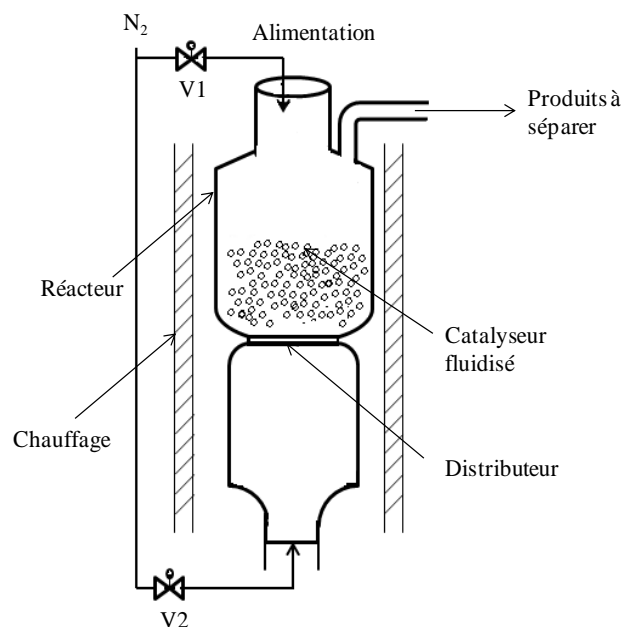


Figure 1. 15: Schéma d'un système de pyrolyse catalytique formé d'un réacteur à lit fluidisé

Plusieurs études ont été réalisées en utilisant un réacteur à lit fluidisé. La pyrolyse du polyéthylène à basse densité dans un réacteur à lit fluidisé a été rapportée par (Williams and Williams, 1999). Un produit d'hydrocarbures lourds qui se solidifie à une température ambiante (gel) est le produit majoritaire obtenu à une température de 500°C . Avec l'augmentation de la température jusqu'à 700°C , il y a eu une diminution marquée de la fraction liquide et du gel et une augmentation marquée de la fraction gazeuse avec un rendement de 71%. La pyrolyse catalytique du PEHD en présence de HZSM-5 et HUSY a été étudiée par (M. D. R. Hernández et al., 2007) dans un réacteur à lit fluidisé à quatre

températures différentes (entre 500 et 800 °C). Ils ont trouvé que le rendement en gaz était presque indépendant de la température et des rendements aussi élevés que 88,3% avec HZSM-5 ou 83,4% avec HUSY ont été obtenus à 500 °C.

Cependant, l'application industrielle des réacteurs à lit fluidisé n'est pas courante pour la pyrolyse des déchets plastiques car il faut prendre soin d'éviter la dé-fluidisation du lit, car cela peut facilement prendre lieu lorsque le plastique fondu se colle sur le lit fluidisé (Predel and Kaminsky, 2000). La matière première fournie au réacteur doit être de fine granulométrie, de sorte qu'elle puisse flotter dans le fluide. (Luo et al., 2000) ont utilisé dans leur étude des particules fines de PP et PE ayant une taille moyenne de 100 µm, alors que la taille des particules de PE utilisées dans l'étude de (M. D. R. Hernández et al., 2007) était entre 210 et 500 µm. De plus, il y a un sérieux problème de séparation entre le char et le matériau du lit, ainsi que le système de chauffage externe et sa recirculation, est compliquée. Pour cela, ce type de réacteur est rarement utilisé dans des installations à grandes échelles (Chen et al., 2015).

6.3.3. Réacteur CSBR (Conical Spouted bed reactor)

Ce type de réacteurs fournit un bon transfert de chaleur entre les phases et résout le problème de défluidisation et l'encombrement du lit qui surviennent dans les réacteurs fluidisés quand des matériaux de différentes tailles et/ou densité sont manipulés (Aguado et al., 2005).

Certains chercheurs ont utilisé le CSBR pour étudier le craquage non-catalytique et catalytique des polyoléfines et le schéma de principe du réacteur CSBR est représenté dans la Figure 1. 16. La pyrolyse non-catalytique du PE et du PP a été étudiée par (Arabiourrutia et al., 2012) dans un CSBR à 3 différentes températures (450, 500 et 600°C). Ils ont trouvé qu'en fonctionnant à des températures de 450 °C, la défluidisation du lit peut se produire et une quantité importante de gel a été récupérée (80% pour le PE et 92% pour le PP). De plus, le craquage était sévère au-dessus de 600 °C et le rendement en gel a diminué considérablement jusqu'à 50%. (Elordi et al., 2011b) ont étudié la pyrolyse du PE et du PP en utilisant la zéolithe HZSM-5 comme catalyseur dans un réacteur CSBR en mode continu. Ils ont trouvé que 500 °C est la température optimale pour ne pas avoir des problèmes de défluidisation et que la désactivation du catalyseur est très faible. Les rendements des produits obtenus pour la pyrolyse catalytique du PE sont les suivants : 60% en masse d'oléfines (C₂-

C₄), 15% en masse d'hydrocarbures non-aromatiques en C₅-C₁₁, 10% en masse d'aromatiques et 14% en masse d'alcanes en C₄.

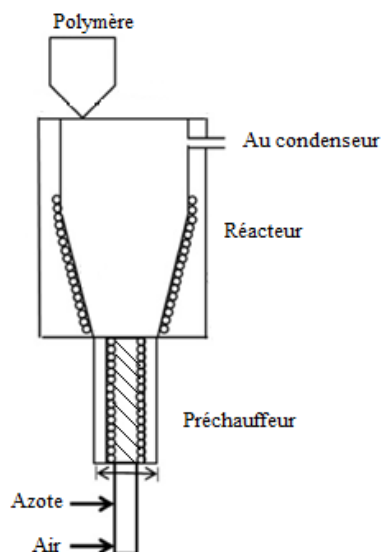


Figure 1. 16: schéma de principe du réacteur CSBR adapté de (Wong et al., 2015)

Dans ce type de réacteurs, les déchets plastiques fondent une fois introduits dans le réacteur et fournissent un revêtement uniforme autour des particules de sable en raison de leur mouvement cyclique. En outre, il est très important de garder un temps de séjour très court (20 ms) pour éviter les réactions secondaires qui favorisent la formation du char (Wong et al., 2015). Cependant, une variété de défis techniques a été rencontrée pendant le fonctionnement de ce réacteur tel que l'alimentation en catalyseur, l'entraînement du catalyseur et la collecte de produits (solides et liquides) qui le rendent moins favorable. En plus, c'est une conception compliquée qui nécessite l'utilisation de nombreuses pompes dans le système, ce qui rend le coût d'exploitation élevé (Anuar Sharuddin et al., 2016).

6.3.4. Réacteurs à four à vis (Screw kiln reactor)

Les fours à vis sont constitués d'un réacteur tubulaire et un transporteur à vis. Les principaux avantages de ces réacteurs sont liés à la facilité de la manipulation du polymère et leur flexibilité et sa capacité à pyrolyser en continu les déchets (Czajczyńska et al., 2017, Wallis et al., 2008). En outre, le temps de séjour du polymère peut être contrôlé en faisant varier la vitesse de rotation de la vis, en plus, un meilleur transfert de chaleur et un contrôle de la température de pyrolyse peuvent être atteints dans ces réacteurs (Vasile et al., 2001).

D.P. Serrano et al. (2001) ont développé un système à four à vis en continu à l'échelle laboratoire pour étudier la pyrolyse du PEBD, et ils ont étudié l'effet de l'alimentation du

catalyseur MCM-41 en mélange avec le plastique. Le schéma du procédé est illustré dans la Figure 1. 17.

Ce système consiste en une trémie chauffée sous un débit d'azote où le mélange de plastique et de catalyseur est introduit puis transporté par la vis au réacteur qui est divisé en deux zones de réaction chauffées à deux températures différentes. Une fois que le système a atteint l'état d'équilibre, les produits sont séparés à la sortie en produits gazeux et en produits condensables à l'aide d'un système de condensation.

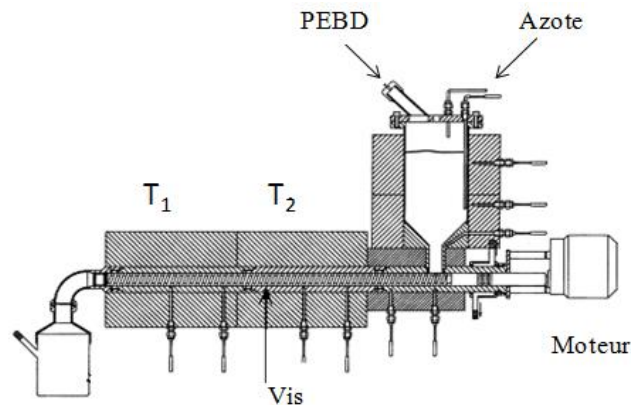


Figure 1. 17 : Schéma du réacteur de four à vis adapté de (D.P. Serrano et al., 2001)

D.P. Serrano et al. (2001) ont trouvé qu'en présence du catalyseur et à une température de 450°C, une meilleure conversion de la matière et une sélectivité légèrement plus élevée ont été obtenues avec des hydrocarbures dans la gamme de l'essence (C₅-C₁₂). Le réacteur à four à vis utilisé par (Vasile et al., 2001) fonctionne également en régime continu, mais le catalyseur a été placé dans un réacteur à lit fixe en aval du four à vis.

Donc contrairement aux autres systèmes réactifs, ce réacteur n'est pas confronté aux problèmes habituels de viscosité des polymères car l'extrudeuse est utilisée pour déplacer les plastiques, de sorte que les plastiques purs peuvent être alimentés sans problème d'écoulement. Ceci est un avantage significatif par rapport aux réacteurs conventionnels à lit fixe qui sont majoritairement alimentés par gravité. Comparé à un réacteur en batch, le réacteur à four à vis limite la formation plus des produits gazeux et réduit le sur-craquage des fractions les plus lourdes. De plus, toutes les fractions d'hydrocarbures présentent des temps de séjour similaires dans le réacteur à four à vis, ce qui conduit également à une distribution étroite de produits (J. Scheirs and W. Kaminsky, 2006).

6.3.5. Autres réacteurs et technologies de pyrolyse

Plusieurs conceptions de réacteurs non classiques ont été développées au cours des dernières décennies pour la pyrolyse des déchets plastiques, dans le but de faciliter la manipulation du matériau et d'améliorer le transfert de chaleur au polymère :

La pyrolyse assistée par micro-ondes (Microwave-assisted pyrolysis-MAP), est une méthode prometteuse pour réaliser un transfert de chaleur efficace aux déchets plastiques tout au long de sa dégradation thermique. Une caractéristique distinctive de MAP est l'application de la puissance de micro-ondes sur les polymères, qui est convertie en chaleur très rapidement. Il est possible d'augmenter la température de réaction jusqu'à 1000 °C dans une courte période dans le MAP en utilisant un absorbeur de micro-ondes, généralement du carbone. En outre, cette technique permet un chauffage rapide et sélectif et un contrôle facile des conditions de réaction (Hussain et al., 2012). La pyrolyse par micro-ondes du PEHD et du PP a été récemment étudiée par (Undri et al., 2014) en utilisant les pneus et le carbone comme absorbeurs de micro-ondes. Le PEHD a été converti en gel lorsqu'un chauffage standard a été utilisé. Cependant le PEHD a été transformé en une fraction à faible viscosité en utilisant une très faible puissance de micro-ondes. Tandis que la dégradation du PP a donné un liquide de faible viscosité dans toutes les conditions de pyrolyse.

Malgré les avantages du chauffage par micro-ondes, il existe également une limitation majeure qui empêche cette technologie d'être explorée à l'échelle industrielle, comme l'absence de données suffisantes pour quantifier les propriétés diélectriques du flux des déchets traités, donnée essentielle pour évaluer l'efficacité du chauffage. Par exemple, les plastiques ont une faible constante diélectrique et le mélange avec du carbone en tant qu'absorbeur de micro-ondes pendant la pyrolyse peut améliorer l'énergie absorbée pour être convertie en chaleur en un temps plus court et par conséquent, l'efficacité du chauffage peut différer pour chaque matériau (Lam and Chase, 2012).

(Miskolczi et al., 2004) ont développé un processus en continu basé sur un dispositif d'alimentation à vis et un réacteur tubulaire horizontal afin d'améliorer la distribution du produit et d'alimenter un catalyseur acide avec le plastique. (Westerhout et al., 1998) ont proposé un procédé en continu basé sur un réacteur à cône rotatif. Ce procédé consiste en un réacteur à lit fluidisé bouillonnant (BFB) pour chauffer du sable, et une colonne ascendante pour transporter le sable de nouveau au cône. Le sable doit être chauffé en continu pour fournir de la chaleur nécessaire à la réaction de pyrolyse.

Un réacteur tubulaire avec un lit en métal fondu a été proposé par Stelmachowski (Stelmachowski, 2014) pour étudier la pyrolyse des matières plastiques. Le contact direct entre le polymère et le métal fondu améliore le transfert de chaleur et évite l'utilisation de tout dispositif mécanique d'agitation. Un réacteur à sphères circulantes a été développé par (Bockhorn et al., 1998). Dans ce procédé formé par une cascade de trois réacteurs bien agités, le mouvement cyclique des sphères d'acier favorise un bon mélange et, en même temps, assure des taux de transfert de chaleur élevés. Ce processus est capable de fonctionner en régime continu avec une alimentation en plastique maximale de 3 kg.h^{-1} .

7. Produits pétrochimiques et hydrocarbures

Les produits issus de la pyrolyse des matières plastique sont principalement des hydrocarbures liquides et gazeux. Les liquides peuvent être soit brûlés pour la production de chaleur, soit subir un raffinage supplémentaire pour produire des carburants de haute qualité. A partir de la fraction liquide, on peut récupérer des hydrocarbures dans la gamme de l'essence (C_4 - C_{12}), du kérosène (C_{10} - C_{18}), du diesel (C_{12} - C_{23}), et d'huile moteur (C_{23} - C_{40}) (Almeida and Marque, 2015). Les gaz peuvent être liquéfiés sous forme de carburants ou utilisés comme combustibles pour chauffer le réacteur de pyrolyse.

Différentes études ont été réalisées pour l'utilisation du liquide de pyrolyse comme carburant de transport. Le liquide de pyrolyse a été mélangé avec du diesel avec différentes proportions et utilisé dans différents types de moteurs diesel dans diverses études. Les objectifs de ces études étaient d'examiner l'effet du mélange du liquide de pyrolyse avec du diesel conventionnel sur la performance du moteur et les émissions d'échappement.

Une étude expérimentale a été menée par (Kalargaris et al., 2017) pour analyser les performances de combustion et les caractéristiques d'émission d'un moteur diesel fonctionnant avec le liquide issu de la pyrolyse du polyéthylène basse densité à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (LDPE700) à 75% et 100% de la charge. Ils ont trouvé que le LDPE700 a décrit un profil de pression maximale dans le cylindre similaire à celui du diesel, un délai d'allumage presque identique avec le diesel, des valeurs de pic de dégagement de chaleur inférieures à celles du diesel pour les deux charges et a produit moins de NO_x , de CO et de CO_2 que le diesel.

(Kaimal and Vijayabalan, 2015) ont rapporté que les mélanges de (liquide pyrolytique/diesel conventionnel) ayant des proportions supérieures à 25/75%, ont un délai d'allumage plus long, une pression maximale dans le cylindre plus élevée et un taux de

dégagement de chaleur plus élevé en raison de l'indice de cétane inférieur à celui du diesel conventionnel. Le rendement thermique du moteur a diminué de 3-4% lorsque les mélanges de liquide pyrolytique/diesel conventionnel ont été utilisés en comparaison avec le diesel. Toutes les émissions mesurées ont augmenté avec l'augmentation du ratio de mélange. Ils ont suggéré que le mélange 25% liquide pyrolytique/diesel peut être considéré comme un remplacement efficace du diesel dans les moteurs à allumage par compression sans aucune modification.

Kuncser (2011) a comparé les émissions polluantes ainsi que les performances du moteur lorsqu'il est alimenté par du diesel conventionnel et lorsqu'il est alimenté par les liquides issus de la pyrolyse du polyéthylène, du polypropylène et de leur mélange 50/50 à différentes charge de 20% jusqu'à 100%. Il a rapporté que la combustion du diesel et des carburants formulés se comportent de la même manière avec une réduction de la consommation spécifique de carburant. Le rendement thermique du moteur est supérieur lorsqu'il est alimenté par les liquides de pyrolyse dans le cas du mélange à 10%, à celui obtenu lorsque le moteur fonctionne au diesel. Les émissions d'hydrocarbures sont plus élevées pour les carburants formés par rapport au diesel à faible et pleine charge. Le combustible provenant du mélange PP-PE 50%-50% présente la meilleure combustion et émet le moins de NOx et de particules alors que le combustible provenant de la pyrolyse du polypropylène émet le plus de NOx. A faibles et moyennes charges, les émissions de monoxyde de carbone sont faibles pour tous les carburants testés mais augmentent fortement à fortes charges du moteur.

Concernant la composition des produits liquides de pyrolyse, (Williams and Williams, 1999) ont rapporté que le composé aliphatique composé d'alcane, d'alcène et d'alcadiène était le principal composé trouvé dans le liquide dérivé de la pyrolyse non-catalytique du PEBD. (Panda et al., 2010) ont rapporté que le polyéthylène et le polypropylène se décomposent en une gamme de paraffine et d'oléfine et le rapport de paraffine/oléfine diminue avec l'augmentation de la température et du temps. (Manos et al., 2000) ont rapporté que la dégradation catalytique du PE en présence de la zéolithe Y produisait plus de composés dans la gamme essence, principalement les isoparaffines branchés avec des indices d'octane élevés. La pyrolyse du polyéthylène favorise principalement la formation de paraffines; cependant, en augmentant la teneur en polypropylène, le rendement des alcènes augmente améliorant ainsi l'indice d'octane. Ainsi les produits finaux désirés peuvent être obtenus par un mélange adéquat de ces deux plastiques (Pinto et al., 1999).

Kuncser (2011) a trouvé que le liquide provenant de la pyrolyse de PP et de PE avait des viscosités respectives de 0,73 et 1,6 mPa.s et un point d'éclair de -3°C. Après une distillation des liquides de pyrolyse, la fraction gasoil provenant du PP et du PE avait des viscosités respectives de 1,4 et 1,8 mPa.s et des points éclair respectifs de 50 et 58°C.

D'après (Miskolczi et al., 2006), l'utilisation d'un catalyseur améliore la qualité du produit liquide. L'utilisation d'un catalyseur affecte les propriétés physiques du liquide de pyrolyse telles que la viscosité. Le produit liquide provenant de la pyrolyse catalytique de PE et de PP avait des viscosités respectives de 2,32 et 2,18 mm²/s en utilisant la zéolithe Y (Syamsiro et al., 2014).

Miskolczi et al. (2009) ont trouvé après distillation du produit liquide obtenu de la pyrolyse du PEHD et du PP en présence de la zéolithe ZSM-5, que les fractions essence et diesel avaient des bonnes propriétés pour une utilisation ultérieure comme carburant. Le Tableau 1. 1 résume les propriétés des fractions obtenues. Le pouvoir calorifique du PEHD et du PP est supérieur à 40 MJ/kg et considéré comme élevé pour l'utilisation de l'énergie.

Propriétés physico-chimiques des liquides dérivés de la pyrolyse du PE et du PP			
Paramètres	Fractions obtenues	PEHD	PP
Densité (g/cm ³)	Fraction Essence	0,758	0,745
	Fraction Diesel	0,821	0,819
	Diesel conventionnel	0,82-0,85	
	Essence conventionnel	0,72-0,78	
viscosité (mm ² /s)	Fraction Diesel	2,22	2,12
	Diesel conventionnel	2-4,5	
Point d'éclair (°C)	Fraction Diesel	90	82
	Diesel conventionnel	>55	
RON	Fraction Essence	85	88
	Essence	>95	
Indice de cétane	Fraction Diesel	62	63
	Diesel conventionnel	>46	
Plage de points d'ébullition (°C)	Fraction Essence	25-211	24-210
	Fraction Diesel	113-353	107-359

Tableau 1. 1 : Propriétés des fractions obtenues de la distillation du produit liquide obtenu de la pyrolyse catalytique du PEHD et du PP

8. Applications industrielles

Plusieurs recherches ont été menées sur la pyrolyse catalytique des plastiques à l'aide de différents catalyseurs et le processus a également été concrétisé dans différents pays.

Au début des années 1990, BP Chemicals a d'abord testé la technologie pour le recyclage des matières plastiques, en utilisant un procédé de craquage en lit fluidisé. La recherche à l'échelle laboratoire a été suivie en 1994 par une démonstration à l'échelle pilote en continu (50 kg/h) sur le site de BP à Grangemouth, en utilisant des plastiques d'emballage de déchets mélangés.

Il existe plusieurs entreprises qui exploitent des usines dans le monde pour produire des carburants à partir de matières plastiques. Les installations de production de carburant à partir des matières plastiques remontent à l'an 2000 (Klean Industries au Japon) et le plus récent en 2015 (Vadxx aux États-Unis).

Klean Industries possède trois installations en activité au Japon, en Allemagne et au Canada. Klean Industries a établi en 2000 au Japon une usine de pyrolyse de plastique entièrement commerciale, Sapporo Plastic Recycling ("SPR"), capable de recycler plus de 50 tonnes par jour de mélanges de déchets plastiques contenant de fortes charges de PET et de PVC (20% en masse) et qui sont considérées comme des contaminants dans d'autres installations. SPR a développé un système de recyclage en cascade, où le plastique du flux de déchets solides municipaux peut être mélangé avec les rejets et résidus d'autres opérations de recyclage mécanique ou matériel, qui représentent généralement 40 ou 50% de leur débit. Plus de 100 000 tonnes de plastique ont depuis été recyclées et SPR a un excellent bilan de sécurité et produit régulièrement des produits de qualité supérieure. Cette installation est capable de produire 4 MW d'électricité, 8,75 millions de litres de carburant liquide et 4 MW d'énergie thermique et 3000 tonnes par an de résidus solides et 150 tonnes par an d'acide chlorhydrique.

Agilyx a été fondée en 2004 et est en train de procéder à la construction d'une installation de production de 10 tonnes par jour près de Portland, Oregon, qui convertira les différents types de déchets de polystyrène en monomère de styrène et qui peut être mélangé dans le cycle de fabrication de styrène vierge. La société a également commercialisé une technologie qui convertit les mélanges de plastiques en pétrole brut synthétique. Son système de base actuel peut produire environ 2400 gallons d'huile par jour sur 10 tonnes de plastique. Waste Management était l'une des six sociétés qui ont fourni à Agilyx un financement total de 22 millions de dollars, selon lequel elle a pu produire plus de 120 000 gallons de pétrole brut.

Recycling Technologies (Plaxx™) a développé un réacteur à lit fluidisé avancé, le RT7000, qui utilise la dégradation thermique pour convertir les déchets plastiques résiduels des installations de recyclage de matériaux et d'autres sources en hydrocarbures à faible teneur en soufre appelé Plaxx™ avec un rendement de 75%. Le système est capable de traiter jusqu'à 7 000 tonnes de déchets plastiques par an. Plaxx™ est un produit hydrocarboné qui peut être utilisé comme une huile légère (Plaxx-8), fioul lourd à faible teneur en soufre (Plaxx-16), huile de base (Plaxx-30) et de la cire (Plaxx-50). Recycling Technologies possède une usine située dans une zone industrielle juste à l'extérieur de Swindon, au Royaume-Uni. L'usine est à environ 400 m du quartier résidentiel le plus proche.

Cynar, une société britannique créée pour commercialiser sa technologie de pyrolyse et de distillation afin de convertir les déchets plastiques non recyclables en carburants liquides, a construit la première usine entièrement opérationnelle du Royaume-Uni pour convertir les déchets plastiques en carburant diesel. L'usine est située dans un parc à Avonmouth et devenue opérationnelle en juillet 2013. L'usine d'Avonmouth a une capacité d'entrée de 6 000 tonnes par an de plastiques usés et une capacité de production de carburant d'environ 5,7 millions de litres par année. L'installation de *Cynar*, représente un investissement en capital d'environ £39 millions et elle est située dans une zone industrielle à Avonmouth, Bristol, à environ 1 500 m du quartier résidentiel le plus proche. Les charges d'alimentation en plastique acceptables sont le PEHD, le PEBD, le PP et le PS. Les matières plastiques sont chauffées et pyrolysées en absence d'oxygène à une température comprise entre 370-420°C, produisant des vapeurs d'hydrocarbures. Chaque tonne de plastique produit environ 700 litres de diesel, 200 litres de fraction légère, 100 litres de kérosène et 5% de char. Un gaz synthétique est produit comme sous-produit. Ceci est manipulé et ensuite nettoyé avant l'utilisation dans les fours qui chauffent les réacteurs de pyrolyse, ce qui rend le système un processus en boucle fermée et ce qui améliore l'efficacité du processus (Ricardo-AEA, 2013).

La technologie de *Vadxx* est basée sur un processus continu de pyrolyse thermique de dépolymérisation. Les matières premières acceptées sont des plastiques non dangereux et non recyclables tels que les plastiques propres, déchiquetés, post-industriels et post-consommation. L'usine récemment construite (2015) à Akron, en Ohio, pourra consommer jusqu'à 25 000 tonnes par an de plastiques. Vadxx (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) est située sur le bord d'une zone industrielle à Akron, États-Unis. L'usine de 20 millions de dollars, est située à environ 300 m du ménage domestique le plus proche avec une partie de

l'équipement à l'extérieur du bâtiment, avec l'entrepôt utilisé par exemple pour stocker les matières premières.

Le procédé de gazéification Texaco à l'échelle pilote (10 tonnes/jour) a été réalisé aux États-Unis. Le procédé consiste en deux parties, une étape de dépolymérisation et un gazéifieur à lit entraîné. Tout d'abord, les déchets plastiques subissent une légère dégradation thermique (dépolymérisation) en huile lourde synthétique et certaines fractions de gaz condensables et non condensables. Les gaz non condensables sont réutilisés comme combustible (en mélange avec du gaz naturel). L'huile et le gaz condensé produits sont injectés dans le gazéifieur entraîné. La gazéification est réalisée en présence de l'oxygène et de la vapeur d'eau à une température comprise entre 1200 °C et 1500 °C. Après un certain nombre de processus de purification, un gaz de synthèse propre et sec est produit et qui contient principalement de CO et de H₂, avec des faibles teneurs en CH₄, CO₂, H₂O et certains gaz inertes (Brems et al., 2013)

Ces installations produisant du carburant à partir de matières plastiques sont le plus souvent basées dans des unités industrielles, relativement éloignées des zones urbaines et occupent un grand espace. Ceci augmente le prix de transport des déchets jusqu'à ces unités ainsi que le coût d'investissement qui est élevé. D'où, il est important de concevoir un système décentralisé à faible et moyenne consommation, fonctionnant en continu et capable de convertir les déchets plastiques non-recyclables en carburant liquide (essence et diesel) et en un gaz de synthèse en plus que sa capacité à produire de l'électricité, qui soit rentable et dont le coût d'investissement n'est pas très élevé. Ce système pourra être utile pour les industries qui génèrent des déchets plastiques, les zones agricoles et les régions isolées telles que les îles surtout qu'après l'arrêt de l'importation des déchets plastiques par la Chine ceci a mis en émoi les industriels du secteur dans de nombreux pays.

9. Conclusions

Le taux rapide de consommation de plastique dans le monde a entraîné une augmentation de plus en plus importante de déchets, ce qui pose de grandes difficultés pour leur élimination. Les déchets plastiques ménagers et industriels sont reconnus comme un problème environnemental majeur. En général, les déchets plastiques ont été principalement éliminés par enfouissement ou incinération, mais ces procédés peuvent contribuer à des problèmes

sanitaires et environnementaux en provoquant des émissions toxiques nocives et ne sont pas totalement acceptables en vertu de la politique internationale actuelle, qui met l'accent sur la récupération efficace des matières premières et de l'énergie. D'où afin de réduire les menaces causées par les déchets plastiques, ils doivent être recyclés et valorisés.

La pyrolyse est une alternative prometteuse de valorisation des déchets plastiques. En utilisant le procédé de pyrolyse, les déchets plastiques sont convertis en produits liquides, résidus solides (char) et gaz à haute température. La pyrolyse non-catalytique nécessite une température et un temps de réaction élevés et les produits liquides provenant de la pyrolyse thermique sont répartis sur une large gamme de nombres de carbone ce qui nécessite un traitement afin d'améliorer leurs qualités. D'où, la pyrolyse catalytique offre le potentiel de résoudre ces problèmes. L'utilisation d'un catalyseur approprié contrôle le rendement des produits et la distribution des composants et réduit significativement les températures de pyrolyse et le temps de réaction, conduisant à un procédé plus rentable avec des produits de plus grande valeur.

Le polyéthylène (PEHD et PEBD) et le polypropylène (PP) sont les deux principaux constituants de matériaux plastiques qui se trouvent dans les déchets municipaux. Comme il a été démontré dans la littérature, l'emploi des catalyseurs dans la dégradation de PE et PP est nécessaire pour aborder une conversion efficace, de haute qualité et une sélectivité dans les produits. Ainsi, l'un des objectifs est d'étudier l'effet d'utilisation d'un catalyseur sur la dégradation de ces deux types de plastique.

Généralement, le niveau d'activité du catalyseur dans la pyrolyse de polyoléfines augmente avec le nombre croissant de sites acides. Ainsi, les catalyseurs à base de zéolithe réalisent une conversion plus élevée que les catalyseurs non zéolithiques. Des conversions élevées et des distributions de produits intéressantes sont obtenues lorsque les plastiques sont craqués sur des zéolithes, conduisant à des rendements élevés en termes de produits gazeux. Cependant, pour obtenir un rendement en produit liquide plus élevé et des hydrocarbures dans la gamme de l'essence, des catalyseurs qui présentent des larges pores et une force acide plus faible tels que la zéolithe ultra-stable Y (USY) sont favorables. Pour cela, la zéolithe USY sera employée comme catalyseur dans notre étude sur la dégradation catalytique du PE, PP et leurs mélanges.

La désactivation du catalyseur, est un problème et une préoccupation dans les processus catalytiques industriels fonctionnant en continu. Même si les zéolithes produisent moins de coke que d'autres matériaux, il s'agit toujours d'une caractéristique commune qui nécessite des

techniques de régénération efficaces et peu coûteuses pour l'économie du procédé. Le dépôt de résidus carbonés bloque l'accès des pores aux molécules réactives et/ou empoisonne les sites catalytiques acides actifs. Pour cela, la régénération des catalyseurs est importante du point de vue économique et environnemental.

Différentes applications de la valorisation des matières plastiques par pyrolyse ont été réalisées à l'échelle industrielle. Cependant, le coût d'investissement est très élevé et ces installations sont relativement éloignées des zones urbaines ce qui augmente le prix de transport des déchets. Pour cela, une installation fonctionnant à faible et moyenne puissance et qui convertit les déchets plastiques en carburant liquide et en un gaz de synthèse en plus que sa capacité à produire de l'électricité présente une bonne solution pour les industries générant des déchets plastiques ainsi que pour les régions isolées.

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

1. Matière première

1.1. Plastiques

1.1.1. Origine et traitement

Dans les expériences de pyrolyse effectuées en batch, la matière première consistait en granulés de polyéthylène et du polypropylène vierge, ainsi la variabilité du matériau peut être éliminée. La granulométrie des granulés variait entre 1,8 mm à 4,5 mm (Figure 2. 1).



Figure 2. 1 : Granulés de PP et PE

En revanche, dans le procédé en continu, Les échantillons de PP et PE ont été prélevés des installations de collecte des déchets municipaux. La charge a été broyée en petits morceaux (entre 2,2 et 4 mm) en utilisant un broyeur afin d'obtenir un mélange homogène (Figure 2. 2).



Figure 2. 2: Préparation de la matière première

1.1.2. Caractérisation

1.1.2.1. ATG (*Analyse Thermogravimétrique*)

L'ATG est une technique dans laquelle la masse de l'échantillon est mesurée en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est programmée, dans une atmosphère contrôlée. Cette analyse permet de détecter des

changements dans la masse d'un échantillon (gain ou perte), d'évaluer les changements progressifs dans la masse (généralement en pourcentage de la masse initiale de l'échantillon) et de déterminer les températures qui caractérisent les paliers de perte ou de gain de masse.

L'appareil **SETSYS Evolution 1750** développé par SETARAM (Figure 2. 3) a été utilisé dans l'analyse thermogravimétrique. Il est composé d'une structure intégrant : le contrôleur, le four, les circuits gaz et leurs pilotages et les éléments de sécurité. La structure intègre divers modes de mesure (TG, DSC, TG-DSC, DTA...) et un logiciel multitâche pilotant un ou plusieurs appareils. La lecture des signaux et la programmation des expérimentations sont effectuées par le logiciel Setsoft.



Figure 2. 3: Appareil SETSYS Evolution 1750

En vue de l'utilisation en version TG seule, l'échantillon est analysé grâce à une thermobalance. L'échantillon est placé dans une nacelle suspendue à la balance dans une enceinte chauffante qui permet de maîtriser et de gérer la température sous une atmosphère inerte. Le poids de l'échantillon est mesuré grâce à une microbalance ayant une précision de 1 μg dont dispose l'appareil. Le poids de l'échantillon à analyser ne doit pas excéder 200 mg, et il est placé dans des nacelles en platine, pouvant supporter des températures jusqu'à 1750°C.

Dans toutes les expériences menées sur l'analyseur thermogravimétrique afin d'étudier la décomposition du PP, PE et des mélanges en absence et en présence du catalyseur, les échantillons ont été placés dans le creuset avec une masse de 10 ± 2 mg. L'hélium a été utilisé comme gaz de protection et un débit de 100 ml/min d'azote comme gaz de balayage afin d'entraîner la fraction gazeuse à travers la colonne et garder une atmosphère inerte pendant la durée du processus. La programmation des températures pour la pyrolyse est réalisée en 2

étapes, un palier de 5 min à 20 °C, pour éliminer les perturbations au début du chauffage et une rampe de chauffage de 30 °C à 500 °C avec une vitesse de chauffe de 15 °C/min.

La masse de l'échantillon est mesurée au cours du chauffage permettant ainsi de déterminer la perte de masse et les températures correspondant au début de la dégradation de masse de l'échantillon (T_i), la fin de la dégradation (T_f) ainsi que la température de maximum de dégradation (T_{max}).

Pour les deux types de plastique utilisés, la transformation thermique se traduit par une perte de masse. La méthode utilisée pour déterminer la variation de masse et les températures caractéristiques de la dégradation de ces polymères est en accord avec les normes internationales ISO établies.

Soit m_i , la masse initiale de l'échantillon et m_f la masse finale de l'échantillon, la variation de masse Δm , exprimé en pourcentage, est égal à :

$$\Delta m = \frac{m_i - m_f}{m_i}$$

Les températures caractéristiques de perte de masse sont déterminées à partir des graphes de perte de masse (TG) et de la dérivée de perte de masse (DTG) figurant dans la Figure 2. 4.

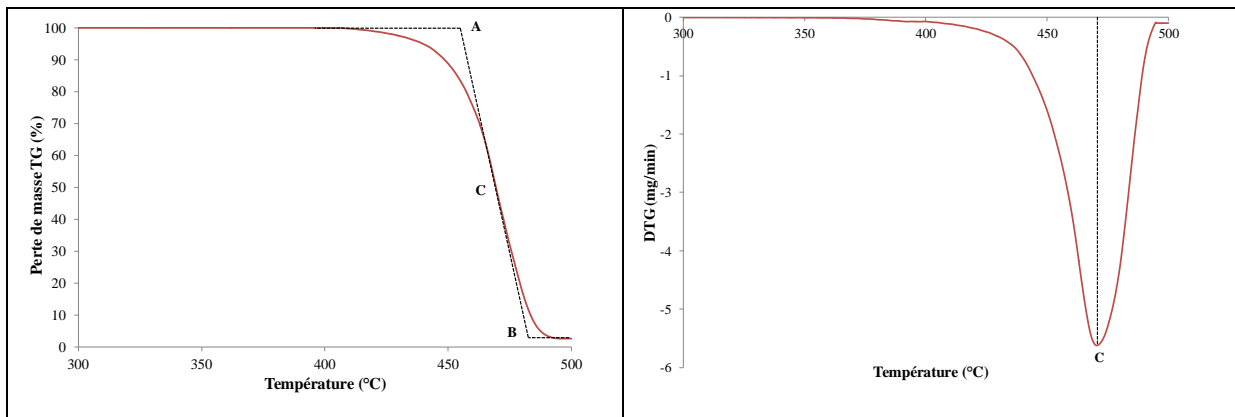


Figure 2. 4 : Analyse TG-DTG

D'après les deux graphes, trois points (A, B et C) ont été caractérisés et qui correspondent respectivement à T_i , T_f et T_{max} (Sichina, 2000):

- A est le point de départ de la variation de masse obtenu à partir de l'intersection de la ligne de base initiale et de la tangente à la courbe TG au cours de la variation de masse.

- B est le point de fin de la variation de masse obtenu à partir de l'intersection de la ligne de base finale obtenue après la dégradation, et de la tangente à la courbe TG au cours de la variation de masse.
- C est le point milieu de la variation de masse obtenu à partir de l'intersection de la courbe TG et de la parallèle à l'axe des abscisses mené au point milieu entre A et B, et qui correspond au pont d'inflexion sur la courbe TG et le sommet du pic sur la courbe de DTG.

Une exploitation des données de l'ATG et DTG conduit à la détermination de paramètres cinétiques caractéristiques des réactions de dégradation thermique.

L'analyse est basée sur le fait que les décompositions de polymères sont typiquement des réactions hétérogènes (à l'état solide) et donc le taux de conversion ou la perte de masse (α) de la décomposition non isotherme est une fonction linéaire de la constante de vitesse, k , dépendant de la température. Si t est le temps et la réaction est de premier ordre, la fonction de perte de masse $f(\alpha)$ peut être décrite comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

Si α est la fraction convertie, elle est définie par :

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (2)$$

Où m , m_i et m_f représentent les masses de l'échantillon à un instant donné (t), au début et à la fin de la réaction, respectivement. La constante de vitesse k est exprimée en termes de l'équation d'Arrhenius (Ansah et al., 2016) :

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

Avec :

A : facteur pré exponentiel

E : énergie d'activation (J. mol^{-1})

T : température (K)

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

La fonction $f(\alpha)$ peut être écrite comme suit :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

Ainsi, l'équation 1 devient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1 - \alpha)^n \quad (5)$$

Pour une vitesse de chauffe constante $\beta = \frac{dT}{dt}$, l'équation (5) peut être réarrangée à l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{1}{\beta}\right)A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1 - \alpha)^n \quad (6)$$

En intégrant l'équation (6) en utilisant la méthode intégrale basée sur l'équation de Coats et Redfern (Oyedun et al., 2014), l'équation devient :

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{RT} \quad \text{Si } n=1 \quad (7)$$

Ou

$$\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n) \times T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{RT} \quad \text{Si } n \neq 1 \quad (8)$$

Dans la plupart des cas, $2RT/E$ est très petit et, par conséquent, les deux équations peuvent être approchées par :

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad \text{Si } n=1 \quad (9)$$

$$\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n) \times T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad \text{Si } n \neq 1 \quad (10)$$

La réaction pyrolytique est supposée suivre la cinétique de réaction du premier ordre avec $n = 1$ (Ansah et al., 2016).

D'où l'équation (9) est utilisée et le tracé de $\ln [-\ln(1-\alpha)/T^2]$ en fonction de $1/T$ donne une ligne droite. Le bon coefficient de corrélation (R^2) indique que le modèle de réaction de premier ordre correspond parfaitement aux données expérimentales.

L'énergie d'activation peut être déterminée à partir de la pente ($-E/R$), et le facteur pré-exponentiel A peut être calculé en utilisant l'énergie d'activation et l'ordonnée à l'origine.

1.1.2.2. DSC (Differential Scanning Calorimetry)

En vue d'effectuer une analyse énergétique, la mesure de la variation de masse est associée à la mesure de l'effet thermique correspondant. Pour cela, un dispositif DSC plateau accroché à la balance est fourni par SETSYS Evolution.

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. Elle permet de déterminer la capacité calorifique (C_p), la température de transition vitreuse (T_g) des polymères, les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) ainsi que les enthalpies de réactions (ΔH).

Le principe de la DSC consiste à mesurer la différence de flux thermique entre un creuset contenant l'échantillon de polymère (P) et un creuset référence (R) (vide ou non) lors de l'évolution de la température du four.

Les effets thermiques des échantillons ont été étudiés en utilisant la canne DSC plateau ($-50^\circ\text{C}/800^\circ\text{C}$) ayant la sensibilité la plus élevée. Elle est recommandée pour les expérimentations à moyenne température et la mise en évidence de faibles effets thermiques. La canne DSC se compose d'un plateau métallique usiné comportant deux logements pour les creusets mesure et référence, d'un thermocouple de régulation dans la partie centrale du plateau, et d'une hampe céramique quadrifilaire recevant les différents thermocouples (mesure, référence, régulation).

Le pic de fusion permet de calculer la chaleur et la température de fusion. L'enthalpie de fusion (ΔH) est la surface délimitée par l'allure du pic et la ligne de base déterminée par la droite reliant les deux points du début et de fin du pic (Figure 2. 5).

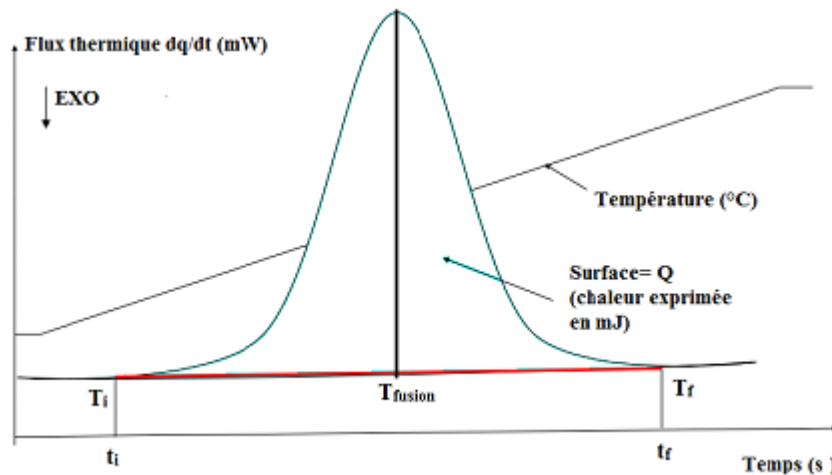


Figure 2. 5 : Détermination de l'enthalpie de fusion à partir de la DSC

La capacité calorifique est calculée par l'équation (11) à partir de la valeur du flux de chaleur et la vitesse de chauffage:

$$C_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{dH}{dT} = \frac{1}{m} \cdot \frac{dH/dt}{dT/dt} = \frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta H}{\beta} \quad (11)$$

Avec :

C_p : la capacité calorifique du milieu réactionnel [J/ (g.°C)];

ΔT : la variation de la température [°C];

m : la masse de l'échantillon [mg];

dH : La chaleur absorbée par la réaction [mJ] ;

ΔH : Flux de chaleur [mW];

β : le taux du chauffage du milieu réactionnel [°C/s].

L'analyse DSC d'un échantillon de PP et de PE présente deux grands pics dans la courbe de flux de chaleur (Figure 2. 6), avec le premier pic correspondant à la fusion de la matière plastique et le second correspondant à la réaction de craquage. Lors de l'intégration de la courbe entre deux points sélectionnés, l'énergie nécessaire à l'ensemble du processus de pyrolyse, la fusion de matière plastique ou de son craquage peut être évaluée.

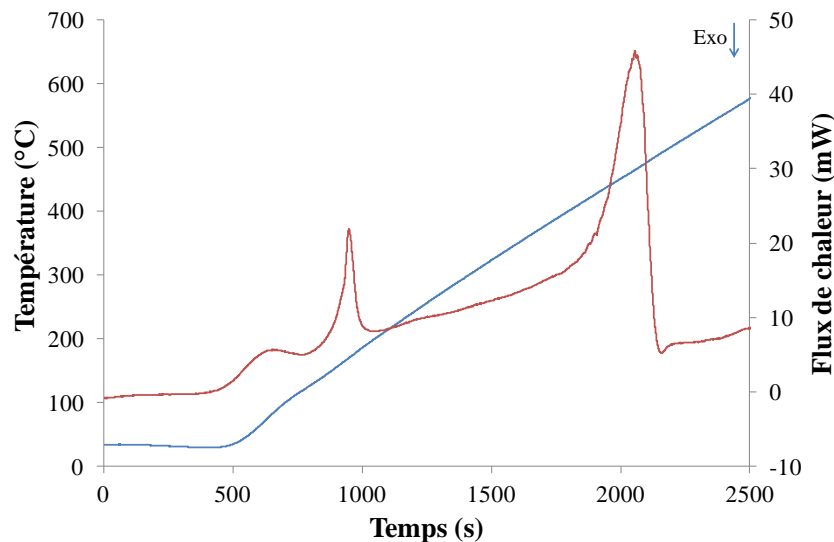


Figure 2. 6 : Courbe du flux de chaleur obtenue à partir de l'analyse DSC

L'énergie consommée par le plastique durant la réaction de pyrolyse non-catalytique a été déterminée en utilisant l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Au cours d'un procédé de pyrolyse, la matière plastique subit plusieurs changements de phases. Tout d'abord, le plastique doit être chauffé, fondu, puis craqué. Toutes ces phases nécessitent de l'énergie pour se produire. Donc, on peut écrire :

$$Q_p = Q_{ch} + Q_f + Q_{cr}$$

Q_{ch} est la quantité de chaleur consommée par le plastique durant le chauffage, Q_f la quantité de chaleur consommée durant la fusion du plastique et Q_{cr} la chaleur consommée durant le craquage. Q_p , Q_{ch} , Q_f et Q_{cr} sont exprimés en Joules (J).

Vu que la température de l'échantillon dans l'appareil DSC varie linéairement avec le temps, le flux d'énergie varie linéairement avec le temps. En raison de changement de phase ou d'une réaction chimique, ceci nécessite de l'énergie supplémentaire pour maintenir le taux de chauffe.

D'après l'analyse DSC, la chaleur de fusion du PP est égale à 82 kJ.kg^{-1} et la chaleur de craquage est de 545 kJ.kg^{-1} . Ce qui correspond au total à 1501 kJ/kg pour effectuer une pyrolyse de plastique en partant d'un PP à température ambiante.

Concernant le PE, la chaleur de fusion est égale à 123 kJ.kg^{-1} et celle du craquage est de 650 kJ.kg^{-1} ce qui correspond à 1955 kJ/kg pour transformer le PE en hydrocarbures en partant de la température ambiante.

1.1.2.3. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires permettent de déterminer le pourcentage massique, principalement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène mais aussi des composés comme l'azote et le soufre.

L'analyse élémentaire consiste à brûler un échantillon d'environ 1 mg sous une atmosphère d'oxygène à 1000°C . Les compositions élémentaires (C, H, N, S, O) de la matière première (PE et PP) ont été analysées par un analyseur élémentaire du type **Thermo Electron flash EA 1112** (Figure 2. 7). Pour chaque échantillon, trois essais ont été effectués.



Figure 2. 7 : Analyseur élémentaire

1.1.2.4. *Pouvoir calorifique supérieur (PCS) et inférieur (PCI)*

Les pouvoirs calorifiques supérieurs (PCS) des échantillons de PP et PE ont été mesurés à l'aide d'une bombe calorimétrique de type **Parr 6200 CALOREMETER** (Figure 2. 8). La masse des échantillons à analyser ne doit pas générer une quantité d'énergie excédant les 33,44 MJ. L'acide benzoïque dont le PCS est de 26,41 MJ.kg⁻¹ est utilisé afin d'étalonner l'appareil.



Figure 2. 8: Bombe calorimétrique

Le pouvoir calorifique supérieur de l'échantillon analysé est déduit en fonction de la variation de la température de l'eau. En effet, la quantité d'énergie émise par la combustion de la matière ($m \cdot PCI_{\text{échantillon}}$) est égale à la quantité d'énergie reçue par l'eau dans laquelle la bombe est plongée ($m \cdot C_p \cdot \Delta T_{\text{eau}}$).

Le pouvoir calorifique inférieur a été calculé en utilisant la formule suivante :

$$PCI_{\text{échantillon}} = PCS_{\text{échantillon}} - 9 \times (\% H) \times (L_{\text{eau}}/100)$$

Avec L_{eau} est la chaleur latente de l'eau égale à 2250 kJ/kg à la pression atmosphérique.

1.1.2.5. *Tableau des caractéristiques*

Tableau 2. 1 représente les caractéristiques du PP et du PE obtenus en utilisant les différents appareils de mesure et d'analyse décrits dans la partie précédente :

	Analyse élémentaire					PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)		
PE	86,23 ± 0,8	14,43 ± 0,8	-	-	-	46,4	43,5
PP	86,44 ± 0,8	14,46 ± 0,8	-	-	-	46,4	43,5
ATG (± 1°C)			DSC				
	T _i	T _f	T _{max}	ΔH fusion (kJ/kg)	ΔH craquage (kJ/kg)	Cp (kJ/kg.K)	
PE	454	485	470	123	650	2,7	
PP	420	465	450	82	545	2,3	

Tableau 2. 1 : Caractéristiques des matières plastiques

1.2. Catalyseur : origine et caractéristiques

Le catalyseur utilisé durant les expériences de pyrolyse était une zéolithe commerciale Ultrastable Y (USY) fournie par **TOSOH Corporation** et ses principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2. 2.

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)	15
Surface BET (m ² g ⁻¹)	700
Na ₂ O (wt%)	0,05
Volume de micropores (MPV) (cm ³ g ⁻¹)	0,1
Taille de cristaux (μm)	0,7-1
Acidité totale (mmol NH ₃ g ⁻¹)	0,1

Tableau 2. 2 : Propriétés texturales et acides de la zéolithe USY

Le catalyseur a été séché dans un four pendant 24h à 105°C afin d'éliminer l'humidité, puis a été tamisé pour avoir une granulométrie comprise entre 200 et 800 μm.

2. Réacteurs

2.1. Installation de pyrolyse en batch

2.1.1. Description

Afin d'étudier la pyrolyse catalytique et non-catalytique des deux types de plastique, séparément, les réactions de pyrolyse ont été menées dans un réacteur en batch à l'échelle de laboratoire, développé par **Pyrum Innovations** (Figure 2. 9).

Le réacteur (1) cylindrique en acier de 200 mm de hauteur et de 90 mm de diamètre permet de chauffer la charge placée à l'intérieur (2) jusqu'à des températures avoisinant les 700°C à l'aide d'une résistance électrique (3) d'une puissance maximale de 1100 W contrôlée à l'aide d'un système de régulation PID. Afin d'assurer une atmosphère de réaction inerte, le réacteur est pourvu d'un système d'injection d'azote (8).

Le réacteur est thermiquement isolé avec une chemise de laine de céramique (4). Un thermocouple (Th_1) permet de contrôler la température du processus en temps réel qui est enregistrée à l'aide d'une unité d'acquisition. Un condenseur refroidi à l'eau est raccordé à la sortie du réacteur (5) et dont la température est ajustable à l'aide d'une batterie froide. Le condenseur débouche dans un récipient (7) gradué pour recevoir et mesurer le débit des condensables. Les produits non condensables (6) seront évacués à l'aide d'un tuyau vers la centrale de traitement d'air du laboratoire.

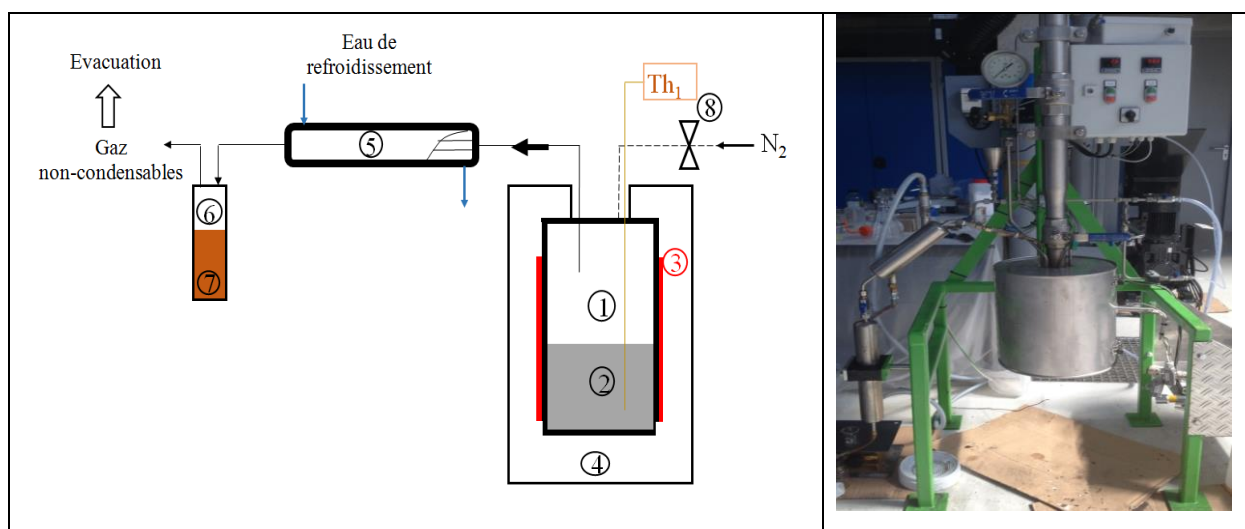


Figure 2. 9 : Schéma descriptif de l'installation de pyrolyse en batch

2.1.2. Mode opératoire pour la pyrolyse en batch

Au début de chaque expérience, le système a été purgé pendant 15 minutes avec de l'azote (N₂) à une température ambiante pour assurer une atmosphère inerte, puis 2 séries d'expériences ont été réalisées.

Dans la première série, 100 g de PP et de PE ont été chargés individuellement sans aucun catalyseur dans le réacteur, tandis que dans la seconde série; 100 g de PP et de PE ont été mélangés individuellement avec 10 g de catalyseur et chargés dans le réacteur. La température du réacteur a ensuite été élevée de la température ambiante jusqu'à 450 °C. Ensuite, les gaz de pyrolyse traversent un condenseur en acier inoxydable refroidi avec de l'eau du robinet à 15 °C, puis le condensat est recueilli dans un récipient. Les gaz non condensés sont évacués par un tuyau d'évacuation, tandis que les résidus restent au fond du réacteur et sont récupérés à la fin de la réaction. Les produits de dégradation ont été classés en trois groupes: les produits liquides, les produits gazeux et les résidus. La fraction liquide a ensuite été caractérisée afin d'être utilisée comme carburant alternatif.

2.1.3. Régénération du catalyseur

Une expérience préliminaire d'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée afin de trouver la température optimale pour l'élimination du coke. Cette dernière a été trouvée de 500 °C.

La régénération de la zéolithe USY a été effectuée dans un four à moufle. Le résidu solide récupéré après chaque expérience de pyrolyse dans un bol en céramique a été chauffé en présence d'air. Le programme de température comprend une rampe de 10°C. min⁻¹ jusqu'à 500°C et ensuite cette température a été maintenue pendant 3 heures.

Afin de calculer la quantité de coke déposée, l'équation (1) a été utilisée:

$$\text{Pourcentage de coke (\%)} = \frac{m_a - m_b}{m_a} \times \frac{m_c}{m_i} \quad (1)$$

Avec:

ma: masse de catalyseur avant le chauffage

mb: masse de catalyseur après chauffage

mc: masse initiale du catalyseur

mi: masse initiale de plastique

La quantité de coke calculée est de (≈1% en masse) qui a été vérifiée par l'ATG.

Pour étudier l'activité du catalyseur, 20g du catalyseur régénéré ont été mélangés avec 200g de PE et cette quantité a été fixée à la même valeur dans toutes les expériences. Après chaque cycle de régénération, une quantité de zéolithe a été perdue. Pour cela, cette même quantité a été compensée par de la zéolithe neuve.

2.2. Installation moteur

2.2.1. Description

Afin de produire du carburant en continu et étudier les mélanges de plastique PP-PE en différentes proportions, un système de pyrolyse en continu a été utilisé qui a été conçu et construit dans les laboratoires de l'IMT-Atlantique. L'unité de pyrolyse est représentée dans la Figure 2. 10.

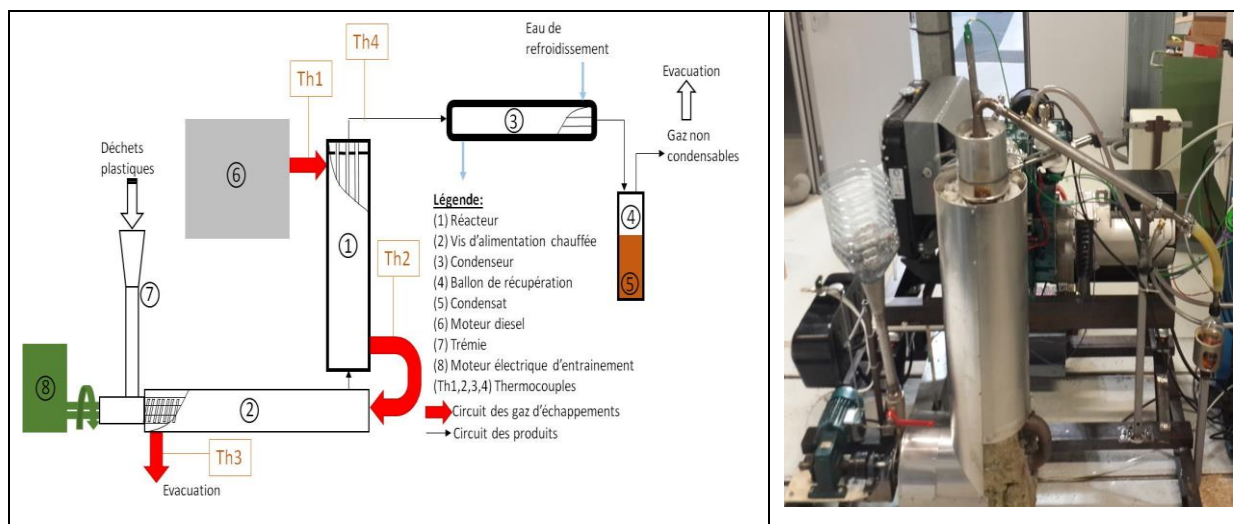


Figure 2. 10 : L'installation moteur

Cette unité est constituée d'un moteur diesel à deux cylindres de la marque **Lister Petter de 14,7 kW**, un alternateur du type **ET20F-200** de la marque **MECCALTE** accouplé au moteur en vue de convertir l'énergie mécanique générée par ce moteur en électricité qui peut être transmise directement au réseau, une vis de 46mm de diamètre et 340 mm de longueur, dont la vitesse de rotation est réglable de telle sorte à obtenir des débits variant entre 1,7 et 12,8 kg.h⁻¹. Le réacteur de pyrolyse est composé d'un four à vis suivi d'un échangeur vertical multitubulaire gaz/gaz de 800 mm de longueur et 104 mm de diamètre extérieur alimenté par les gaz d'échappement, un condenseur à contre-courant refroidi à l'eau du réseau de 550 mm de longueur et de 35 mm de diamètre placé à la sortie du réacteur, les gaz condensables sont collectés dans un récipient gradué pour recevoir et mesurer le débit des condensables et les

gaz non condensables sont évacués à l'aide d'un tuyau vers la centrale de traitement d'air du laboratoire.

Les données sur la pression, les températures, la puissance électrique du moteur en temps réel sont récupérées à l'aide d'un système d'acquisition. Des thermocouples (Th_1 , Th_2 , Th_3 , Th_4) ont été placés aux différents points d'écoulement de plastique et de gaz d'échappement :

Th_1 : Mesure la température des gaz d'échappement à l'entrée du réacteur vertical

Th_2 : Mesure la température des gaz d'échappement à la sortie du réacteur vertical

Th_3 : Mesure la température des gaz d'échappement à la sortie de la vis vers l'évacuation

Th_4 : Mesure la température des gaz de pyrolyse à la sortie du réacteur vertical

2.2.2. Mode opératoire pour la pyrolyse en continu

Tout d'abord, le système est purgé avec l'azote pour assurer une atmosphère inerte. Ensuite, les déchets plastiques mélangés avec la zéolithe USY avec un rapport matière/catalyseur de 10/1, ont été alimentés par gravité dans un convoyeur à vis chauffée pour atteindre la température de craquage du plastique. Dès que les vapeurs de pyrolyse sont produites dans la vis, elles traversent le réacteur vertical, puis elles sont refroidies par le condenseur et le condensat est recueilli dans un récipient. Des échantillons de gaz ont été collectés avant d'être évacués vers la centrale de traitement d'air du laboratoire, afin de les analyser par un chromatographe en phase gazeuse (micro-GC).

Deux séries d'expériences ont été réalisées sur ce pilote: une série pour observer l'influence du catalyseur sur le rendement et les propriétés physico-chimiques des produits de pyrolyse issus de la dégradation catalytique de chaque déchet PP et PE séparément, et une série pour étudier le comportement des mélanges de PP et de PE à différentes proportions (80-20 ; 50-50 et 20-80).

3. Caractérisation physico-chimique des produits de pyrolyse

3.1. Caractéristiques communes

Les produits de pyrolyse ont été analysés pour déterminer leurs propriétés physico-chimiques en utilisant différentes méthodes et appareils d'analyse.

3.1.1. Analyse chromatographique

3.1.1.1. *La chromatographie en phase gazeuse (micro-GC)*

La chromatographie en phase gazeuse est utilisée pour déterminer la composition molaire (ou volumique) des gaz de synthèse produits durant la pyrolyse.

Les produits gazeux ont été analysés à l'aide d'un chromatographe à gaz micro-GC **AGILENT** technologie 3000 A (Figure 2. 11), équipé de deux modules analytiques afin d'analyser toutes les espèces présentes dans l'échantillon de gaz. Chaque module comprend: un régulateur électronique de pression, un ensemble pneumatique d'électrovannes à micro-injection, un injecteur, une colonne capillaire et un détecteur de conductivité thermique (TCD). Les colonnes du micro-GC sont confinées dans une enceinte étanche et fonctionnent en température isotherme de 30 à 180°C et des mélanges standards certifiés ont été utilisés pour calibrer l'analyse.



Figure 2. 11 : Micro-GC

La première colonne est une colonne [10 m x 0,32 mm ID x 12 μ m] de tamis moléculaire 5A (MS5A) avec un détecteur TCD à 100°C sous un gaz porteur d'argon permettant d'identifier l' O₂, H₂, N₂, CO et CH₄, tandis que la deuxième colonne est une colonne PoraPLOT Q (PPQ) de [8 m x 0,32 mm ID x 10 μ m] avec un détecteur TCD à 75°C et sous gaz d'hélium pour identifier le CO₂ et les hydrocarbures.

Le gaz a été injecté pendant 50 ms à l'entrée de l'échantillon, où les injecteurs des deux modules ont été chauffés à une température de 90°C.

3.1.1.2. *La chromatographie en phase gazeuse (GC-MS-FID)*

Afin de quantifier les composés chimiques dominants dans les huiles pyrolytiques produites, un chromatographe en phase gazeuse (GC) de type **Perkin Elmer Clarus 680** couplé avec un spectromètre de masse (MS) type **Perkin Elmer Clarus 600S** et un détecteur d'ionisation de flamme (FID) a été utilisé et qui est représenté dans la Figure 2. 12.



Figure 2. 12: GC-MS-FID

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse permet de séparer, détecter et identifier les composés d'un échantillon en fonction de leur rapport masse sur charge. Un échantillon de 1 μl avec un split de 40 est introduit tout d'abord en tête de la colonne dans l'injecteur par une micro seringue. Une colonne de type Agilent SLB-5MS de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre intérieur et de 0,25 mm d'épaisseur du film a été utilisée avec un débit d'hélium de 1 ml/min afin de séparer les molécules constituant l'échantillon à analyser. Le programme de température de la colonne GC comprend un palier isotherme de 10 min à 40 °C, d'une rampe jusqu'à 170 °C sous 3°C/min, d'une rampe jusqu'à 340 °C sous 10°C/min et d'un palier isotherme de 6 min à 340 °C.

Les molécules prennent différents temps de rétention pour sortir du chromatographe en phase gazeuse, ce qui permet au spectromètre de masse en aval de capturer, ioniser, accélérer, dévier et de détecter les molécules ionisées séparément. Le spectromètre de masse brise pour cela chaque molécule en fragments ionisés et détecte ces fragments en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Celui-ci a été réglé à une tension ionisante de 70 eV et une plage de masse de m/z 30-450. La température de la source est de 220°C. L'identification des pics chromatographiques a été établie à partir des données MS.

Cependant, le détecteur à ionisation de flamme (FID) servait à détecter et quantifier les différents composants de l'échantillon à analyser. Le FID utilise une flamme ayant une température de 275°C, alimentée par un mélange de 50 ml.min⁻¹ d'hydrogène et de 350 ml.min⁻¹ d'air dans laquelle l'échantillon est passé pour oxyder les molécules organiques et produire des ions. Ces ions sont collectés et provoquent un signal électrique qui est ensuite mesuré. Le courant est transformé en une tension qui sera enregistrée et affichée sur le chromatogramme.

3.1.2. Caractéristiques de distillation

Afin de déterminer les caractéristiques de distillation du liquide de pyrolyse et séparer les différentes fractions qui le composent, une distillation fractionnée a été conduite qui permet de séparer les différents constituants d'un mélange de liquides miscibles, possédant des températures d'ébullition différentes.

Un distillateur automatique **Normalab NDI 440** (Figure 2. 13) a été utilisé. Les principaux éléments de cet appareil sont les suivants :

- Résistance de chauffage de 1000 W
- Un ballon de 200 mL
- Un capteur de pression barométrique
- Un injecteur d'azote avec bouteille attenante pour l'extinction de feux accidentels
- Groupes frigorifiques et thermique
- Une éprouvette de 100 mL
- Un suiveur de niveau
- Un thermocouple, une sonde, une pince et un bouchon pour le ballon
- Un écran vidéo pour la visualisation des résultats

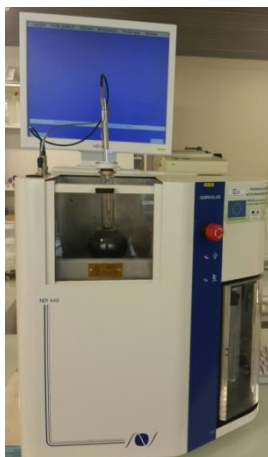


Figure 2. 13 : Distillateur automatique

Afin d'obtenir les caractéristiques de distillation du liquide de pyrolyse, 100 mL d'échantillon sont placés dans le ballon de distillation ainsi que quelques grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition. Une fois l'échantillon chauffé, la vapeur est formée et ensuite refroidie dans la conduite du condenseur et le condensat est recueilli dans une éprouvette graduée. Pendant le test, le volume de condensat récupéré a été mesuré avec précision avec un capteur de volume numérique et enregistré avec les mesures de température des vapeurs et du temps. Les courbes de distillation (température de distillation en fonction du volume récupéré) ont été obtenues après correction des relevés de température à la pression atmosphérique de 101,3 kPa, et la perte de volume après la mesure du volume de résidu, selon ASTM-D86 (American Society for Testing and Materials, 2007). Le liquide restant dans le ballon en fin de distillation correspond au résidu.

3.1.3. Densité

La mesure de densité des liquides de pyrolyse ainsi que des fractions obtenues après distillation a été effectuée à l'aide d'un densimètre de précision de 0,001 g/l.

3.1.4. PCS/PCI

Les pouvoirs calorifiques supérieurs (PCS) des liquides de pyrolyse ont été déterminés à l'aide de la bombe calorimétrique décrite dans la partie (1.1.2.4). En raison de la volatilité du produit et afin d'augmenter la précision de mesure, un adsorbant **CHROMOSORB WAW** a été employé.

3.1.5. Corrosion de la lame de cuivre

Cette méthode d'essai couvre la détermination de la corrosivité de l'essence, du carburant diesel ou d'autres hydrocarbures ayant une pression de vapeur ne dépassant pas 124 kPa à 37,8 °C sur la lame de cuivre.

Une bande de cuivre est immergée dans un volume de 30 ml de l'échantillon à tester et placée dans un récipient sous pression en acier inoxydable. Ensuite, le récipient est chauffé dans un bain-marie à des conditions de température et de temps spécifiques à la classe du produit à tester (40°C maintenue pour 3h5min pour l'essence et 50°C maintenue pour 3h5min pour le diesel). À la fin de la période de chauffage, la bande de cuivre est enlevée, lavée et la couleur et le niveau de ternissement sont évalués par rapport à la norme de corrosion de la lame de cuivre ASTM (Figure 2. 14).



Figure 2. 14 : Normes de corrosion de la bande de cuivre

3.2. Caractéristiques spécifiques à l'essence

3.2.1. Indice d'octane

L'indice d'octane détermine la qualité de combustion des essences ordinaires et des supercarburants.

Dans certaines conditions de fonctionnement, une partie de la charge non brûlée subit une auto-inflammation et brûle instantanément. Ceci conduit à une augmentation locale de pression, suivie de vibrations de la masse gazeuse qui s'atténuent jusqu'à l'égalisation de la pression en tout point de la chambre de combustion et l'apparition d'un bruit caractéristique évoquant un cognement métallique appelé cliquetis. Ce cliquetis correspond à une auto-inflammation en milieu homogène et a des conséquences mécaniques et thermiques négatives.

L'indice d'octane caractérise les propriétés antidétonantes du carburant (résistances au cliquetis). Il est représenté par un nombre sans dimension compris entre 0 et 100. Ces valeurs correspondent respectivement aux deux hydrocarbures purs connus pour leurs propriétés extrêmes : le n-heptane qui s'auto-enflamme facilement ayant un indice de 0 et l'isooctane qui est résistant à l'auto-inflammation et son indice est de 100. Pour un taux de compression donné, plus l'indice d'octane est élevé, moins il y aura de risque de cliquetis. Selon le type des hydrocarbures, l'indice d'octane augmente dans l'ordre suivant : alcanes linéaires à chaîne longue (paraffines) < alcanes linéaires à chaîne courte (paraffines) < alcènes (oléfines) et cycloalcanes (naphtènes) < alcanes ramifiés (isoparaffines) et hydrocarbures aromatiques.

Il existe deux procédures normalisées : la méthode « Recherche » et la méthode « Moteur », les indices d'octane correspondants étant désignés par les symboles RON (*Research Octane Number*) et MON (*Motor Octane Number*).

Un moteur CFR (Cooperative Fuel Research) fabriqué par la société WAUKESHA et qui est représenté dans la Figure 2. 15, a été utilisé pour mesurer l'indice d'octane RON. Les principaux composants du moteur CFR sont :

- Le moteur thermique
- Le système de contrôle de l'alimentation en carburant
- Le moteur électrique d'entraînement
- Le système de mesure de l'intensité de cliquetis
- Les méthodes normalisées de mesure d'indice d'octane (ASTM D 2699 pour la méthode « Recherche »).

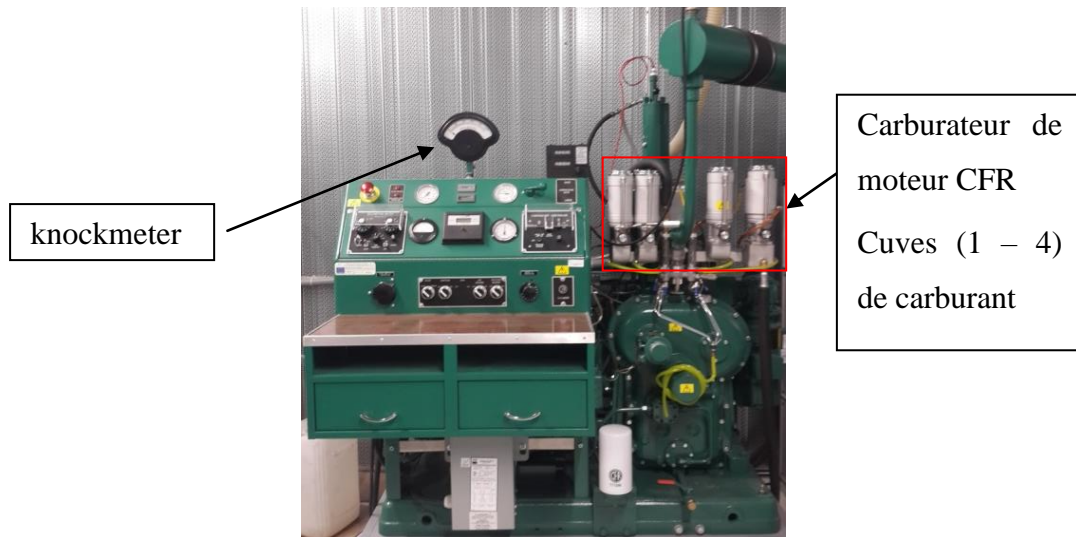


Figure 2. 15: Moteur CFR

Sur le moteur CFR, les cliquetis sont décelés par un capteur à magnétostriction : l'élévation brusque de pression dans la chambre de combustion provoque le déplacement d'une membrane qui génère un faible courant électrique, via un noyau et une bobine, intégrés dans le capteur. Ce courant est ensuite traité et amplifié puis retransmis sur un indicateur de cognement, appelé « knockmeter », instrument essentiel pour effectuer la mesure de l'indice d'octane. Le calcul final de l'indice d'octane est effectué par interpolation linéaire, en comparaison de deux carburants de référence purs, d'indices d'octane connus, composés d'un mélange, en proportion, de n-heptane et l'isooctane ayant des valeurs d'indice d'octane de 0 et de 100 respectivement.

3.2.2. La pression de vapeur

La principale caractéristique de l'essence est la volatilité qui désigne sa tendance à se vaporiser. L'essence doit se vaporiser facilement pour permettre à un moteur froid, en période hivernale par exemple, de démarrer rapidement et de se réchauffer doucement. Mais en même temps, cette vaporisation doit être maîtrisée afin d'éviter le blocage des canalisations de carburant par la vapeur et les fuites pendant la période estivale. Pour cela, les normes en vigueur exigent un niveau minimal et un niveau maximal de la pression de vapeur.

En Europe, le Comité Européen de Normalization (CEN), contrôle la volatilité de l'essence grâce à l'EN 228. La spécification définit des limites pour la pression de vapeur, la distillation (pourcentage évaporé à trois températures), le point d'ébullition final (FBP), le résidu de distillation et le VLI (Indice de verrouillage de vapeur). En outre, il utilise six

classes de volatilité qui sont attribuées par pays pour les périodes d'hiver, d'été et de transition (Tableau 2. 3).

Volatilité	Unité	Classe A	Classe B	Class C/C1	Class D/D1	Class E/E1	Class F/F1
Pression de vapeur	kPa	45 – 60	45 –70	50 – 80	60 – 90	65 – 95	70 – 100

Tableau 2. 3 : Classes de volatilité selon la norme EN228

Un Analyseur de Pression Vapeur **ERAVAP** de la marque NORMALAB (Figure 2. 16), a été utilisé pour mesurer la pression de vapeur en utilisant la méthode ASTM D6378.



Figure 2. 16 : Analyseur Pression de vapeur

La méthode d'essai ASTM D6378 mesure la pression de vapeur absolue des hydrocarbures. Cet appareil détermine la pression de vapeur absolue sans la pression partielle de gaz dissous. La norme ASTM D6378 peut être appliquée pour tester des échantillons ayant des points d'ébullition supérieurs à 0 °C qui exercent une pression de vapeur comprise entre 7 et 150 kPa à 37,8 °C avec un rapport vapeur-liquide de 4:1.

À la fin de la mesure, la pression de vapeur totale est convertie en un équivalent de pression de vapeur sèche (DVPE). Cette méthode repose sur le calcul du DVPE en utilisant une formule de corrélation développée de manière empirique, et validée pour l'essence analysée à 37,8°C.

Avec $DVPE = P_{abs} - 1,005 \text{ kPa}$

Un DVPE élevé signifie que l'essence est plus volatile.

Le Pentane a été utilisé pour étalonner l'appareil. ($DVPE = 105.1 \pm 1.2 \text{ kPa}$).

3.3. Caractéristiques spécifiques au diesel

3.3.1. Indice de Cétane

L'indice de cétane est une propriété essentielle pour un carburant diesel, décrivant la capacité du carburant à s'auto-enflammer et à déclencher le processus de combustion.

Dans un cycle moteur à 4 temps, la compression d'air se fait au cours du second temps et elle provoque son échauffement. Le carburant est alors injecté sous haute pression dans la chambre de combustion où il est mélangé à l'air comprimé et la combustion démarre par auto-inflammation. Il est représenté sur une échelle qui varie de 0 à 100 de telle sorte qu'un carburant à haut indice de cétane est caractérisé par sa facilité à s'auto-allumer. L'indice de cétane d'un gazole commercial varie entre 40 et 60 selon le pays où il est distribué.

L'indice de cétane des échantillons a été mesuré à l'aide d'un **FIT** (Fuel Ignition Tester) de la marque **DRESSER** montré dans la Figure 2. 17. Le FIT utilise la méthode de chambre de combustion à volume constant qui est chauffée sous pression et dans laquelle le carburant est injecté. Le but de l'unité FIT est de mesurer le délai d'allumage d'un carburant diesel dans des conditions prescrites et de déterminer un numéro de cétane dérivé.



Figure 2. 17: Appareil de mesure de l'indice de cétane

En utilisant des capteurs pour déterminer le temps de début de l'injection et le temps de début de la combustion, le logiciel mesurera le délai d'allumage du carburant et calculera ainsi l'indice de cétane. En comparant le délai d'allumage moyen de plusieurs injections de

carburant unique avec les délais d'allumage de carburants de référence d'indice de cétane connu, l'indice de cétane peut être déterminé. L'unité est capable de déterminer l'indice de cétane dérivé (DCN) dans un intervalle compris entre 30 et 80. L'indice de cétane est basé sur la moyenne d'une série de 25 injections.

Les principaux composants de l'unité FIT sont :

- Un réservoir d'échantillon de carburant
- Une unité d'injection avec une pompe à carburant et un actuateur pneumatique
- Une chambre de combustion
- Des capteurs de température et de pression
- Carte électronique pour le contrôle du processus, l'acquisition de données et le traitement de données

3.3.2. Viscosité cinématique et dynamique

La viscosité cinématique est une propriété importante pour le diesel, c'est le quotient de la viscosité dynamique du liquide par sa masse volumique. Elle est exprimée en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Selon la norme européenne (Norme Diesel EN 590), la mesure de la viscosité cinématique des carburants diesel se fait à 40 °C en utilisant la méthode d'essai (EN ISO 3104). Elle doit être comprise entre 2 et 4.5 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La viscosité dynamique, exprimée en Pa.s, des huiles de pyrolyse obtenues ainsi que celle de la fraction lourde après séparation est déterminée à l'aide d'un viscosimètre à vibration type **SV-10** de la marque **AND** (Figure 2. 18).



Figure 2. 18 : Viscosimètre à vibration

3.3.3. Point éclair

L'une des principales différences entre le carburant diesel et l'essence est la volatilité. Alors que l'essence se vaporise facilement, le carburant diesel a une très faible pression de vapeur. Ainsi, l'essence est considérée comme «inflammable», alors que le carburant diesel est classé comme «combustible». Les liquides inflammables sont facilement mis à feu avec une étincelle, tandis que les matériaux combustibles ne sont pas aussi réactifs.

A des températures élevées, un carburant diesel commence à se vaporiser et à produire des vapeurs inflammables. La température la plus basse à laquelle les vapeurs deviennent inflammables en présence d'une source d'énergie (étincelle ou flamme) est le point d'éclair du carburant. Le point éclair de la fraction lourde a été déterminé à l'aide de l'appareil de **Pensky Martens NORMALAB** (Figure 2. 19).



Figure 2. 19 : Appareil de mesure du point d'éclair

Selon la norme européenne (Norme Diesel EN 590) et en utilisant la méthode d'essai (EN ISO 2719), le point d'éclair doit être supérieur à 55°C et inférieur à 120°C.

3.3.4. La température limite de filtrabilité

La température limite de filtrabilité (TLF) est la température en deçà de laquelle un carburant diesel colmate le filtre de carburant.

La TLF des échantillons a été mesurée par un **NTL 450** de la marque **NORMALAB** (Figure 2. 20). Cet appareil comprend un bain double paroi avec isolation, une chemise de

fluide caloporteur, un tube à essai, un anneau isolant et des cales annulaires, un bouchon 3 trous, une pipette, un ensemble de filtration complet, 1 thermomètre ASTM 5C et 2 thermomètres 6C. Il est refroidi grâce à un groupe frigorigène et toutes les données sont accessibles grâce à un logiciel facile à utiliser accessible par un écran digital.



Figure 2. 20 : Appareil de mesure de la température limite de filtrabilité

Les résultats obtenus permettent d'évaluer la température la plus basse jusqu'à laquelle le combustible analysé pourra s'écouler librement. Plus la TLF est basse, moins il y a de risque de colmatage du filtre par grand froid.

Il existe six classes de gazole en fonction de leur TLF dans les régions à climat tempéré d'Europe dont la France en utilise trois ("Arrêté du 22 juillet 2016," n.d.) et qui sont présentés dans le Tableau 2. 4:

Saison	Date	Classe	Température limite de filtrabilité (°C, MAX)
Eté	1er avril-31 octobre	B	0° C
Hiver	1er novembre-31 mars	E	-15° C
Gazole grand froid	1er janvier-31 décembre	F	-20° C

Tableau 2. 4 : Caractéristiques de tenue au froid

4. Caractérisation du catalyseur régénéré

4.1. Propriétés texturales

La mesure des surfaces spécifiques, des volumes microporeux et mésoporeux des matériaux et les isothermes d'adsorption a été réalisée par adsorption/désorption d'azote à 77 K à l'aide d'un appareil volumétrique **Micromeritics ASAP 2020** (Figure 2. 21).



Figure 2. 21 : appareil utilisé pour l'adsorption/désorption de diazote

La zéolithe USY brute et régénérée a été placée au fond d'une cellule de mesure avec une masse de l'ordre de 50 mg. Ensuite, la cellule contenant l'échantillon est placée dans la station de dégazage. Le dégazage de la zéolithe est réalisé sous un vide d'environ 40 mmHg afin d'éliminer la plupart des impuretés adsorbées (eau notamment) et chauffée de la température ambiante jusqu'à 350°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min durant au moins 48 heures.

Une fois le dégazage réalisé, l'ensemble (cellule+ échantillon) est refroidi à la température ambiante et pesé une nouvelle fois avant de démarrer le test d'adsorption/désorption pour tenir compte des impuretés évacuées lors du prétraitement. La cellule est ensuite placée dans la station d'analyse et la température est abaissée à 77K en utilisant le diazote liquide. L'adsorption de diazote est réalisée par pas successifs pour des valeurs de pressions relatives P/P_0 s'étendant entre 4×10^{-5} et 0.995, alors que la désorption est étudiée pour des pressions allant de 0.995 à 0.1.

A partir d'une isotherme d'adsorption/désorption de N_2 à 77K, plusieurs données peuvent être extraites afin de décrire les propriétés texturales de l'adsorbant à analyser. La structure des matériaux est aussi caractérisée par sa surface spécifique S_{sp} . Celle-ci désigne la surface développée par l'ensemble des pores pour un gramme de matériau. Les surfaces

spécifiques des échantillons de zéolithe ont été déterminées par la méthode BET (Brunauer, Emmer et Teller) permettant de décrire les phénomènes d'adsorption multicouche dont les informations sont généralement obtenues à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K.

4.2. Diffraction par Rayons X

Chaque structure zéolithique possède un spectre souvent bien spécifique. L'intensité des pics de diffraction peut être utilisée afin de déterminer le degré de cristallinité d'un échantillon. Pour cela, l'intensité d'un pic choisi (ou d'une série de pics) est comparée à l'intensité du même pic (ou des mêmes pics) d'un échantillon de référence.

La cristallinité C_{RX} est alors désignée comme étant le rapport entre la somme des intensités des pics pour l'échantillon et pour la référence. Ainsi la cristallinité est déterminée d'après la méthode ASTM D3906-80 pour les zéolithes FAU (Michel Guisnet and Ribeiro, 2006).

L'analyse par DRX (Diffraction par Rayons X) a été réalisée afin de vérifier la structure cristalline de la zéolithe brute et les zéolithes récupérées après le 1^{er} et le 14^{ème} cycle de régénération. L'analyse a été établie en utilisant un Diffractomètre D5000 de la marque SIEMENS avec un pas de 0,02, une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. La plage de balayage de 2θ était de 5° à 70° avec un taux de balayage de 2 sec.

5. Analyse d'erreur

Lors des essais expérimentaux, les erreurs de mesure sont inévitables et qui peuvent être reliés aux appareils de mesure ou au facteur humain. En vue d'évaluer ces erreurs, une analyse d'erreur a été effectuée et qui comprend :

- Une étude de répétabilité à partir de l'Ecart-type entre des mesures effectuées 3-5 fois et qui varie selon l'analyse expérimentale
- Les marges d'erreur fournies par les constructeurs des appareils de mesure

Le Tableau 2. 5 résume les erreurs de mesure des différentes analyses effectuées :

Paramètre	Erreur
Analyse élémentaire	$\pm 0,8\%$
Analyse thermogravimétrique	$\pm 1^\circ\text{C}$
Analyse chromatographique	$\pm 8\%$
Pouvoir calorifique	$\pm 0,25\%$ de la valeur mesurée
Viscosité	$\pm 3\%$ de la valeur mesurée
Densité	$\pm 0,1\%$ de la valeur mesurée
Pression de vapeur	$\pm 0,7\%$ de la valeur mesurée
Point éclair	$\pm 1\%$ de la valeur mesurée
Rendement massique des produits de pyrolyse	$\pm 2\%$ de la valeur mesurée

Tableau 2. 5 : Les erreurs de mesure liées aux différentes analyses effectuées

6. Conclusions

Au début de ce chapitre, les caractéristiques des plastiques et du catalyseur utilisés dans les expériences ainsi que les installations de pyrolyse ont été présentées.

Un analyseur thermogravimétrique exigeant de faible quantité de matière première a été employé afin d'étudier la décomposition de chaque type de plastiques et de leurs mélanges en absence et en présence de catalyseur. Cet analyseur fournit les températures de dégradation, la nature de processus, les enthalpies de réaction ainsi que les données pour déterminer les paramètres cinétiques. Une installation, à l'échelle de laboratoire, a été utilisée afin d'étudier la pyrolyse catalytique et non-catalytique des deux types de plastiques séparément dans un réacteur en batch. En addition, l'étude de l'activité du catalyseur régénéré avec le PE a été testée en utilisant cette configuration. Enfin, l'installation pilote, composée d'un réacteur chauffé par les gaz d'échappement d'un moteur diesel a été conçue et développée pour produire du carburant en continu à partir des mélanges de plastique.

Différents appareils de mesure ont été employés afin de caractériser les produits de pyrolyse liquides et gazeux (chromatographie en phase gazeuse et spectroscopie de masse, analyse élémentaire, distillation, pouvoir calorifique, densité). D'autres appareils pour

caractériser les différentes fractions essence (indice d'octane, pression de vapeur) et diesel (indice de cétane, viscosité, point éclair et limite de filtrabilité) ont aussi été présentés.

Finalement, différentes techniques (BET, DRX) ont été utilisées afin de vérifier la structure cristalline de la zéolithe et analyser les caractéristiques du catalyseur régénéré au cours de différents cycles.

Chapitre 3 : Etude de l'effet de la zéolithe USY sur la pyrolyse du PP et du PE en batch

1. Introduction

L'analyse thermogravimétrique (ATG) dans une atmosphère inerte est signalée comme étant une des meilleures techniques pour la caractérisation et l'analyse des polymères, ainsi que pour déterminer les paramètres cinétiques de leur décomposition.

Pour cela, dans la première partie de ce chapitre, cette technique a été employée afin d'étudier la cinétique de décomposition thermique du PP et PE ainsi que leurs mélanges à différentes proportions avec un taux de chauffage de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ allant de la température ambiante jusqu'à 500°C . A partir des données de décomposition, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel ont été calculés et les éventuelles interactions entre les deux polymères en cours de décomposition ont été analysées. Ensuite, l'influence de la présence de la zéolithe USY sur la cinétique de dégradation du PP et du PE a été étudiée et l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel ont été calculés.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, une étude expérimentale sur la dégradation catalytique et non-catalytique du PP et du PE sur le réacteur en batch a été réalisée. Tout d'abord, une optimisation du rapport catalyseur/plastiques a été effectuée et ce rapport a été adopté dans toutes les expériences. Ensuite, l'influence de la zéolithe USY sur le rendement et la composition des liquides de pyrolyse dérivés du craquage catalytique du PP et du PE a été étudiée et comparée à ceux obtenus durant la pyrolyse non-catalytique du PP et du PE. En addition, les propriétés physico-chimiques et les caractéristiques de distillation des liquides de pyrolyse obtenus ont été mesurées et comparées aux normes européennes du diesel et de l'essence.

Finalement, une étude de la régénération et de la réutilisation de la zéolithe USY a été présentée à la fin de ce chapitre. L'influence de la régénération de la zéolithe USY sur le rendement et la composition des liquides de pyrolyse durant plusieurs cycles de régénération a été étudiée et une comparaison entre les caractéristiques de la zéolithe régénérée et celles de la zéolithe brute a été effectuée.

2. Etude de la dégradation catalytique et non catalytique du polypropylène et du polyéthylène par Analyse thermogravimétrique (ATG)

2.1. Analyse de la décomposition du polyéthylène, du polypropylène et leurs mélanges en absence de catalyseur

L'étude du comportement et de dégradation des mélanges de PE et de PP a été réalisée afin de mettre en évidence certains aspects qui n'ont pas été suffisamment traités dans la littérature. En effet, les études menées sur la cinétique de dégradation des mélanges de ces polyoléfines par différents chercheurs ont donné lieu à certaines disparités dans les résultats. Tandis que Chowlu et al. (2009) ont détecté un effet synergique pour toutes les compositions de mélange (PEBD/PP) avec un effet plus marqué pour des fractions massiques de PP supérieures à 40%, les études menées par Costa et al. (2010) et Predel & Kaminsky (2000) n'ont démontré aucune évidence d'interaction pour les mêmes mélanges .

Afin de mettre en évidence les interactions entre les mélanges de plastique lors de la décomposition thermique, une ATG a été menée sur des mélanges binaires contenant 0%, 20%, 50%, 80% et 100% de PP.

Les courbes de perte de masse (TG) et la dérivée de perte de masse (DTG) du PP et du PE sont présentées dans la Figure 3. 1. Les courbes révèlent les températures de début et de fin de la pyrolyse ainsi que les plages de température dans lesquelles la majeure partie des dégradations s'est produite.

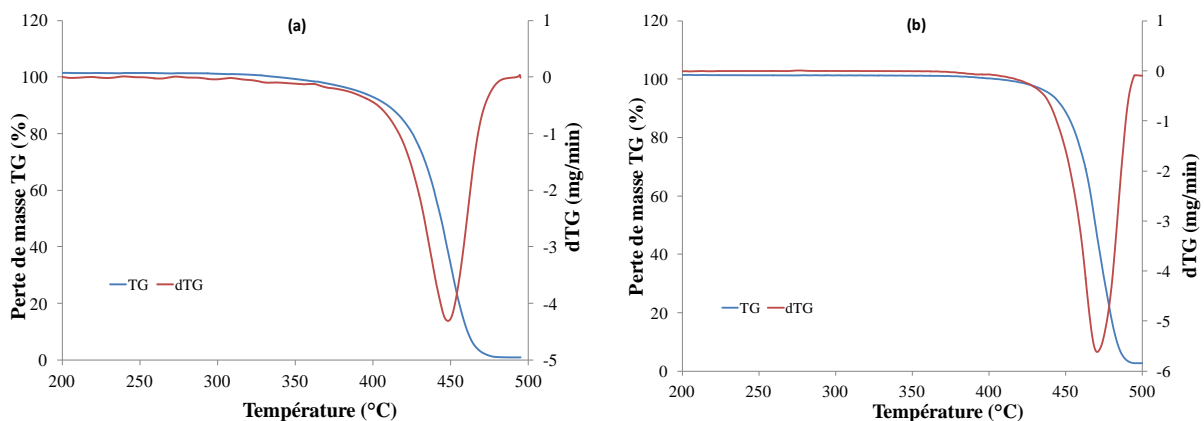


Figure 3. 1 : Analyse TG-DTG du (a) polypropylène (PP) et du (b) polyéthylène (PE)

D'après la Figure 3. 1, on peut remarquer que le polypropylène se dégrade dans une plage de température comprise entre 420 et 465°C avec un taux de dégradation maximal à 450°C, tandis que le polyéthylène se dégrade dans une plage de température comprise entre 454 et 485°C avec un taux de dégradation maximal situé à 470°C. La plus faible température de dégradation du PP par rapport au PE est due aux carbones tertiaires du premier (Costa et al., 2010).

Les courbes TG et DTG pour la dégradation thermique des mélanges de (PE/PP) à différentes proportions à une vitesse de chauffe de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sont représentées dans la Figure 3. 2 et la Figure 3. 3. On constate que, comme le PP et le PE purs, la dégradation thermique des mélanges de polyoléfine (PE/PP) peut être considérée comme un processus en une seule étape, qui peut être conclu par l'apparition d'un seul pic dans les courbes de DTG.

Cette tendance peut être expliquée par les plages de dégradations très proches et le faible écart entre les pics de DTG de ces deux produits.

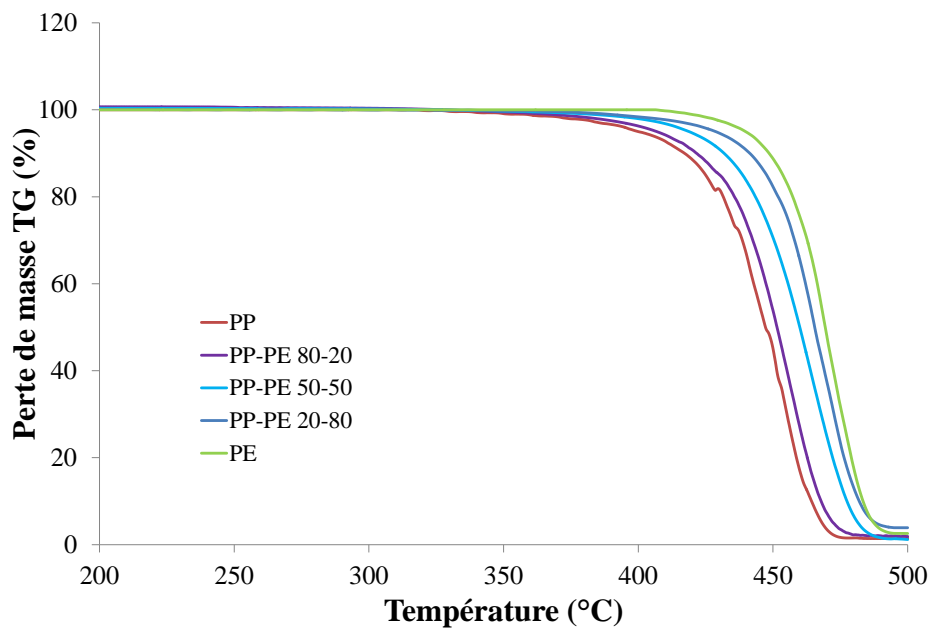


Figure 3. 2 : Courbes de TG des mélanges (PP-PE) en différentes proportions à une vitesse de chauffe de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

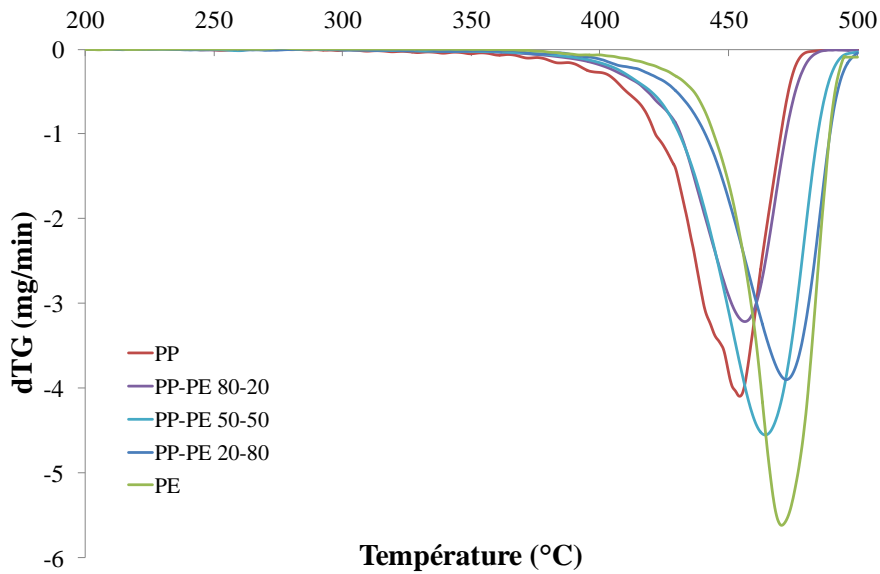


Figure 3. 3 : Courbes de DTG des mélanges (PP-PE) en différentes proportions à une vitesse de chauffe de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

On observe d'après les deux courbes TG et DTG pour les différentes compositions de mélanges de PE et PP, que les températures de décomposition des mélanges se situent entre les deux températures de dégradation du PP et celle du PE et que le pic de dégradation du mélange se déplace vers la droite avec l'augmentation de la proportion de PE dans le mélange.

2.1.1. Détermination des paramètres cinétiques de la dégradation non catalytique du PE et du PP

Une analyse de la cinétique chimique a été effectuée pour analyser le comportement de la pyrolyse des deux polymères PP et PE. Ainsi, l'énergie d'activation E et le facteur pré-exponentiel A de chaque polymère ont été déterminés.

La Figure 3. 4 montre les tracés de $\ln [-\ln (1-\alpha)/T^2]$ en fonction de $1/T$ du PP et du PE respectivement, qui correspondent à une ligne droite. Ceci indique que les réactions de pyrolyse du PP et du PE peuvent être considérées comme étant du premier ordre. Le coefficient de corrélation (R^2) est assez élevé pour indiquer que ce modèle représente avec précision le mécanisme réactionnel mis en jeu. Du point de vue mécanistique, la dégradation thermique par réaction de premier ordre indique une perte de masse par la scission aléatoire de la chaîne carbonée principale (Woo Park et al., 2000).

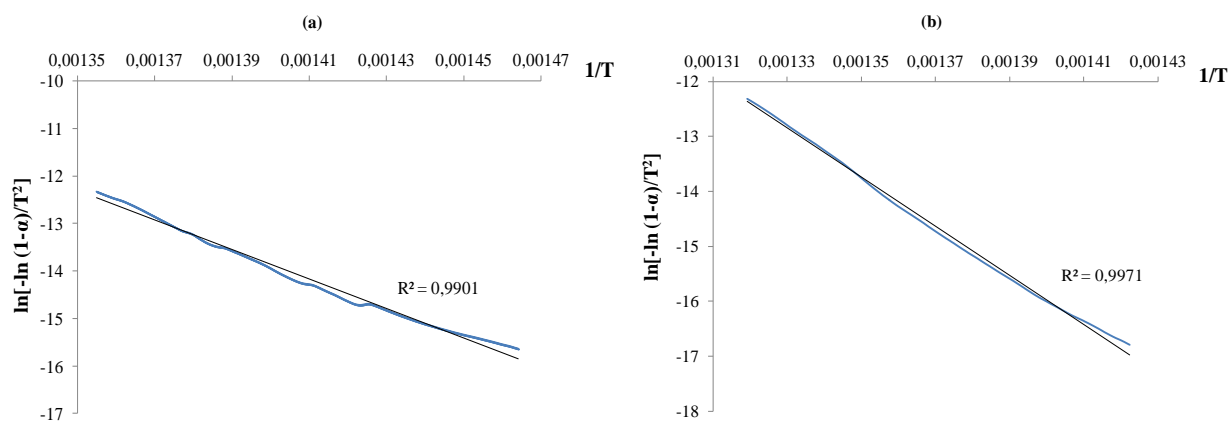


Figure 3. 4: Traçage de $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ en fonction de $1/T$ pour le (a) PP et le (b) PE

Les paramètres cinétiques ainsi obtenus, sont présentés dans le Tableau 3. 1 ci-dessous ainsi que la température de début de dégradation (T_i), la température correspondant au maximum de dégradation de masse (T_{max}) et la température de fin de dégradation (T_f) déterminés à partir des données thermogravimétriques.

Echantillon	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{max} (°C)	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R ²
PP	420	465	450	276	$1,17 \times 10^{18}$	0,990
PE	454	485	470	394	$8,21 \times 10^{25}$	0,997

Tableau 3. 1 : Paramètres cinétiques et températures caractéristiques de la pyrolyse non-catalytique du PP et du PE

D'après le Tableau 3. 1, les énergies d'activation trouvées pour le PP et le PE sont 276 et 394 kJ/mol respectivement. Les valeurs d'énergie d'activation calculées s'accordent bien avec les résultats rapportés par (Ceamanos et al., 2002) et (Kayacan and Doğan, 2008). L'énergie d'activation du PE est plus élevée par rapport au PP. Cependant, ceci peut être expliqué par le niveau de température à laquelle la dégradation se déroule, le pic de DTG du PE (470°C) est plus élevé que celui du PP (450°C).

Le PP et le PE sont essentiellement composés de liaisons C-C et C-H. Les énergies de dissociation des liaisons C-C et C-H sont respectivement de 347 et 414 kJ/mol. Les liaisons secondaires étant plus faibles, telles que les forces dipolaires, les forces d'induction et les forces de dispersion sont généralement inférieures à 42 kJ/mole (Sorum et al., 2001). Toutes ces énergies de liaison donnent ensemble une image du niveau des énergies d'activation attendues pour ces plastiques. Cependant, les différences dans la structure chimique peuvent modifier la réactivité des différentes matières plastiques. Le PP est une polyoléfine facilement

dégradable due à sa structure ramifiée et la présence du groupe méthyle (CH₃) dans le monomère du PP peut altérer les propriétés du polymère de plusieurs façons ce qui favorise la dissociation thermique des liaisons C-C (Ahmad et al., 2015).

2.1.2. Détermination des paramètres cinétiques et analyse de la décomposition des mélanges PP/PE

La cinétique de dégradation d'un mélange de PP/PE peut être modélisée de deux manières différentes. La première peut être mise en place comme étant la somme des cinétiques de dégradations de chacune des fractions constituant le mélange, alors que la deuxième peut reposer sur le fait que les courbes de DTG des différents mélanges donnent lieu à un seul pic de dégradation ce qui donne lieu à une cinétique simple de premier ordre.

La première méthode peut être utilisée pour tester l'hypothèse d'absence de synergie entre les constituants du mélange. En cas de présence de synergie la deuxième méthode doit être appliquée pour modéliser la cinétique de la réaction.

Méthode 1 : réactions ne présentant pas de synergie

En effet, en absence de synergie lors de la dégradation des mélanges, les deux réactions de dégradation se produisent simultanément et indépendamment. Dans ce cas la dégradation d'un mélange composé de x% PP et (100-x)% PE peut être décrite par la loi suivante:

$$\frac{d\alpha}{dt} = x \frac{d\alpha_{PP}}{dt} + (1 - x) \frac{d\alpha_{PE}}{dt} \quad (1)$$

Avec :

$$\frac{d\alpha_{PP}}{dt} = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)(1 - \alpha) \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha_{PE}}{dt} = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)(1 - \alpha) \quad (3)$$

A₁, A₂, E₁ et E₂ sont celles présentées dans le tableau 3.1.

Si la dégradation du mélange ne suit pas le modèle de l'équation (1), on peut constater qu'un effet synergique se manifeste. La synergie sera d'autant plus importante que l'écart entre les résultats expérimentaux et le modèle linéaire est grand.

Méthode 2 : loi appliquée en cas de présence d'effet synergique

Le Tableau 3. 2 résume les paramètres cinétiques des mélanges PP-PE à différentes proportions obtenus par la méthode 2, en appliquant un modèle cinétique de réaction simple du premier ordre aux résultats expérimentaux d'ATG.

Echantillon	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
80/20 PP/PE	284	3,85 x 10 ¹⁸
50/50 PP/PE	296	1,69 x 10 ¹⁹
20/80 PP/PE	348	6,55 x 10 ²²

Tableau 3. 2 : Paramètres cinétiques de la dégradation thermique des mélanges de PP/PE

Les corrélations présentées dans les équations 4 et 5 lient l'énergie d'activation $E_{mélange}$ et le facteur pré exponentiel du mélange $A_{mélange}$ à la teneur massique du mélange en PP et sont présentés graphiquement dans la Figure 3. 5.

$$E_{mélange} = 144,75x^2 - 259,75x + 393,6 \quad (4)$$

$$\ln A_{mélange} = 23,373x^2 - 40,955x + 59,631 \quad (5)$$

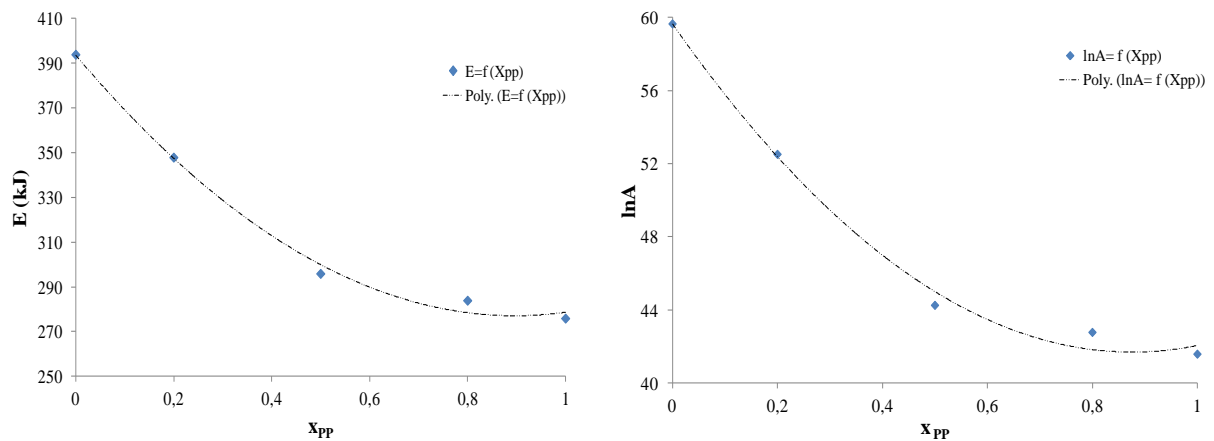
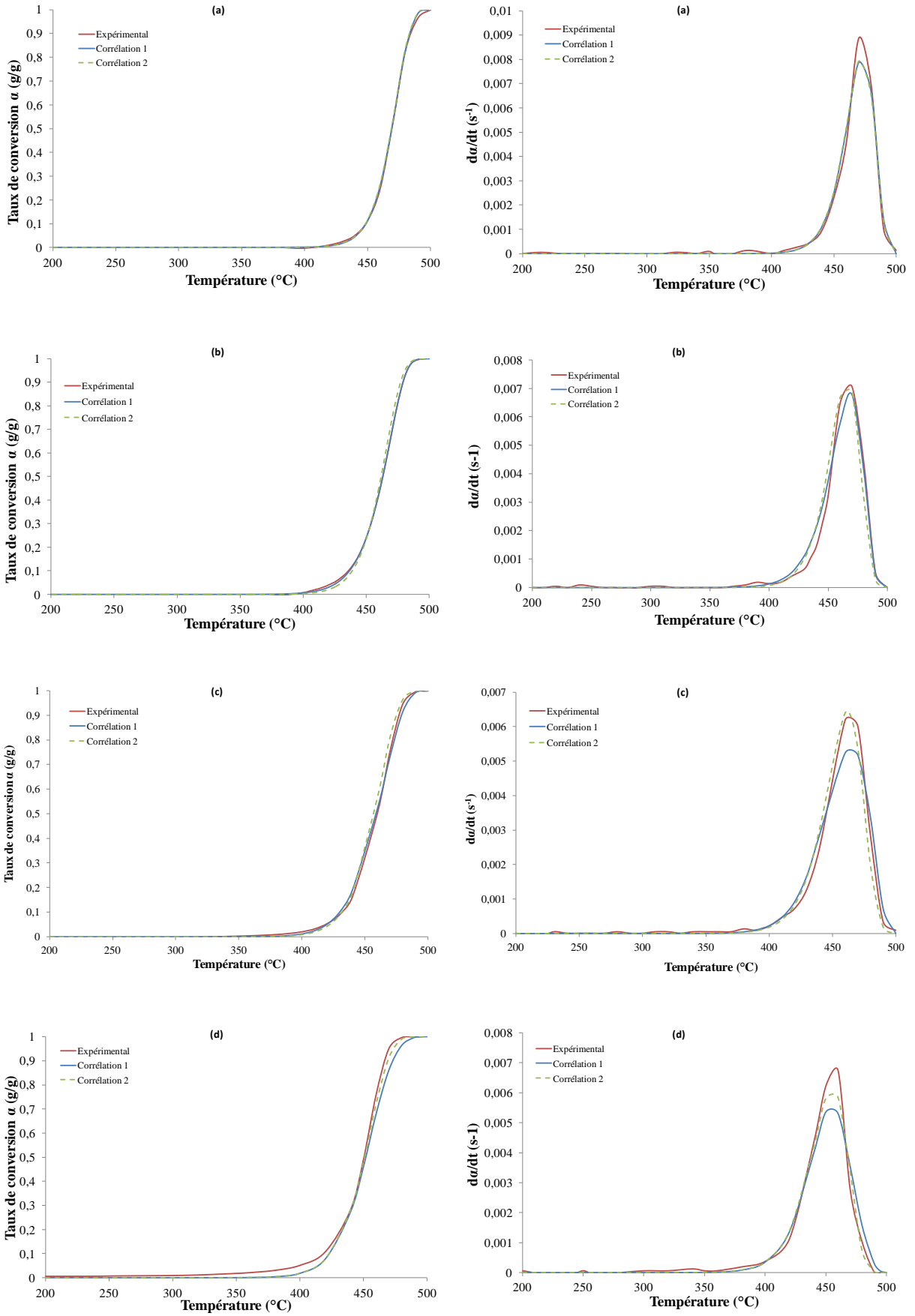


Figure 3. 5 : Corrélations entre E et lnA en fonction de x_{PP}

Les modèles des deux méthodes proposées sont confrontés aux résultats expérimentaux dans la figure 3.7.



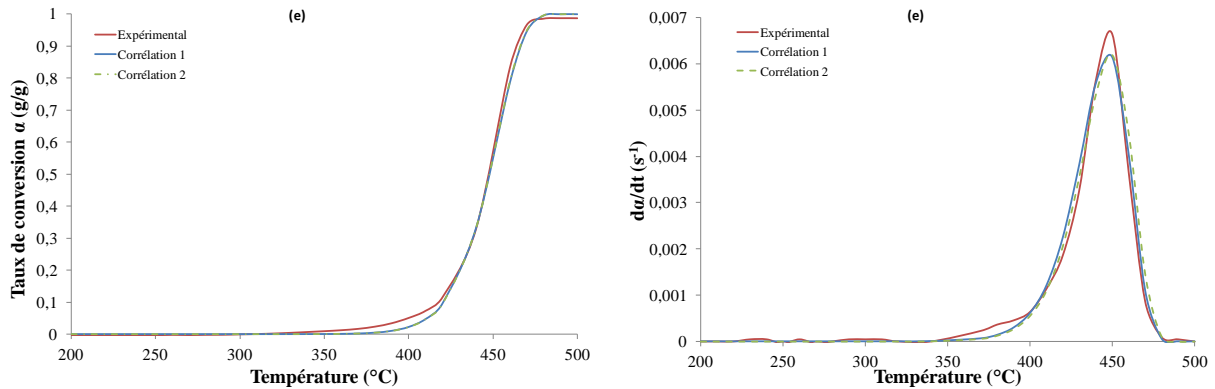


Figure 3. 6 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées en utilisant les 2 corrélations pour tous les mélanges (a) mélange 0%PP ; (b) mélange PP-PE 20-80 ; (c) mélange PP-PE 50-50 ; (d) mélange PP-PE 80-20 ; (e) mélange 100% PP

D'après la Figure 3. 6, on peut remarquer que les graphiques de (α) et ($d\alpha/dt$) obtenus d'après les valeurs expérimentales et celles des corrélations 1 et 2 affichent des tendances similaires et qu'une réaction du premier ordre prend lieu avec un écart entre la courbe expérimentale et celle des modèles avec le PP de 7% et avec le PE de 9%. Cependant, l'écart entre les courbes diminue en appliquant la corrélation 2 pour les mélanges.

Avec un mélange PP-PE (80-20) l'écart entre la courbe expérimentale et celle du modèle de l'équation (1) était de 14% alors qu'en appliquant la corrélation 2, il est devenu de 8%. Alors que pour les mélanges PP-PE (50-50) et (20-80), l'écart a diminué de 14% et 7% en appliquant le modèle de l'équation (1), à 7% et 3% respectivement en appliquant la corrélation 2.

D'où, il existe un effet synergique entre le PP et le PE et qui devient plus significatif lorsque la composition de PP dans le mélange est plus élevée que le PE.

2.2. Analyse de la décomposition catalytique du polyéthylène et du polypropylène en présence de catalyseur

2.2.1. Stabilité thermique du catalyseur

En vue de s'assurer que la zéolithe ne subit pas une dégradation sous l'effet de la température durant la réaction de pyrolyse et maintient sa structure, la stabilité thermique de la zéolithe USY a été évaluée par TG et DTG. Une certaine perte de masse a été observée comme l'indique la Figure 3. 7.

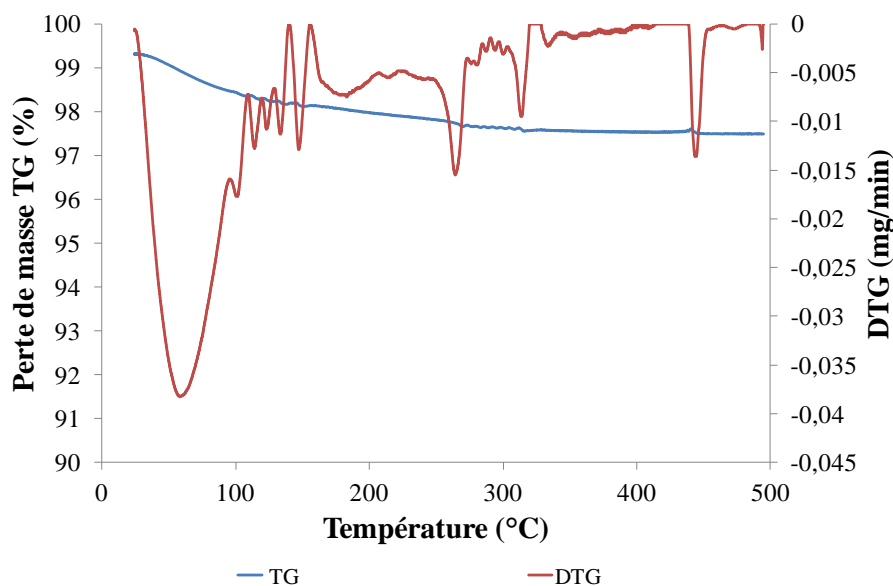


Figure 3. 7: TG et DTG de la zéolithe USY

La zéolithe USY a montré un maximum de perte de masse jusqu'à 100°C qui peut être expliquée par la présence des molécules d'eau résiduelles à la surface de la zéolithe et dont l'évaporation est facilitée par la présence du flux d'azote. Au-delà de 100°C, la zéolithe USY perd moins que 1% de sa masse totale. Cela peut être dû à plus de perte de molécules d'eau piégées dans les micropores de la zéolithe qui, éventuellement, sont évaporées à mesure que la température augmente. Dans une zéolithe, le cadre d'aluminosilicate et les molécules d'eau sont maintenus ensemble par des liaisons solides, mais la liaison entre les molécules d'eau et le cadre est relativement faible. En conséquence, lors du chauffage à des températures d'environ 100° C, des molécules d'eau sont perdues de la zéolithe, sans affecter sa structure.

2.2.2. Décomposition catalytique de PP et de PE

Dans cette partie, l'influence de la présence de la zéolithe USY sur la dégradation du PP et du PE est étudiée. Les courbes de perte de masse (TG) et la dérivée de perte de masse (DTG) du PP et du PE en présence et en absence de catalyseur sont comparées dans la Figure 3. 8. Les courbes montrent des différences claires entre les profils de dégradation non-catalytique et catalytique du PP et du PE, ainsi que les profils de décompositions catalytiques des deux polymères.

On constate que dans les deux cas, lorsque la zéolithe USY est utilisée, le comportement thermogravimétrique des deux polymères est fortement affecté et que la présence de la zéolithe entraîne un changement marqué du processus comme montre la Figure 3. 9.

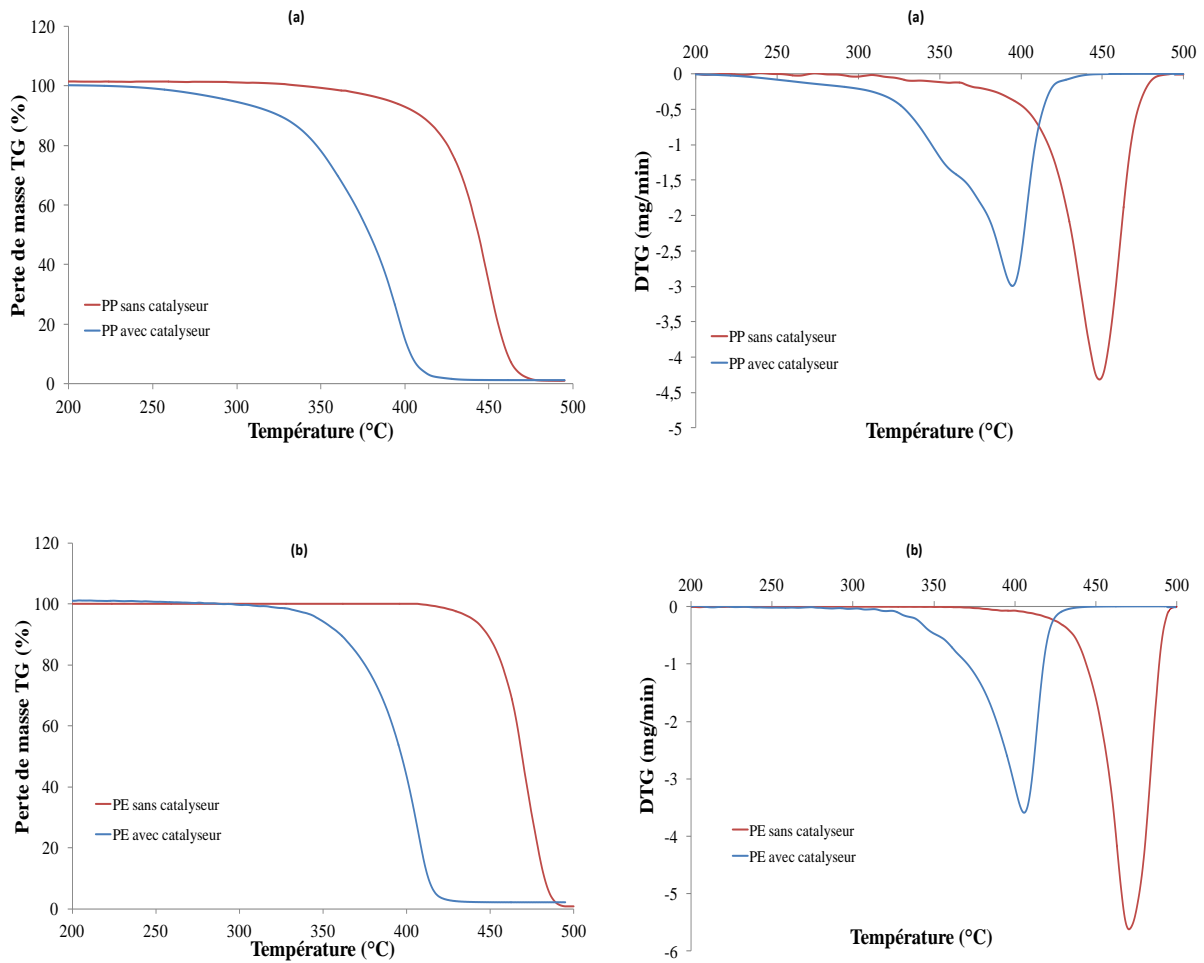


Figure 3. 8 : Analyse TG du (a) polypropylène (PP) et du (b) polyéthylène (PE) en présence et en absence de la zéolithe USY

Les courbes thermogravimétriques du PP et du PE montrent comment la dégradation catalytique entraîne une décomposition complète à une température inférieure à la température de début de dégradation en absence de catalyseur. Le processus de décomposition catalytique semble s'initier à des températures relativement basses (335°C pour le PP et 372°C pour le PE). La formation de coke a été observée à la fin de la dégradation catalytique du PP et du PE mais en quantités négligeables (1,2% avec le PP et 2,15% avec le PE).

En absence de catalyseur, la dégradation des polymères se fait par un mécanisme radicalaire, ce qui nécessite une grande quantité d'énergie pour commencer la rupture des liaisons. Ceci explique la raison pour laquelle le début de dégradation du plastique se produit à une température plus élevée en absence de catalyseur.

En utilisant la méthode de Coats et Redfern (Oyedun et al., 2014), les énergies d'activation et le facteur pré-exponentiel de la décomposition catalytique du PP et du PE ont

été calculés et ensuite comparés à celles obtenues à partir de la dégradation non-catalytique de chaque polymère.

La Figure 3. 9 montre les tracés de $\ln [-\ln (1-\alpha)/T^2]$ en fonction de $1/T$ du PP et du PE respectivement en présence de la zéolithe USY, qui correspondent à une ligne droite. Ceci indique que les réactions de la pyrolyse catalytique du PP et du PE peuvent être considérées du premier ordre. Le coefficient R^2 est assez élevé pour indiquer que ce modèle représente avec précision le mécanisme réactionnel mis en jeu.

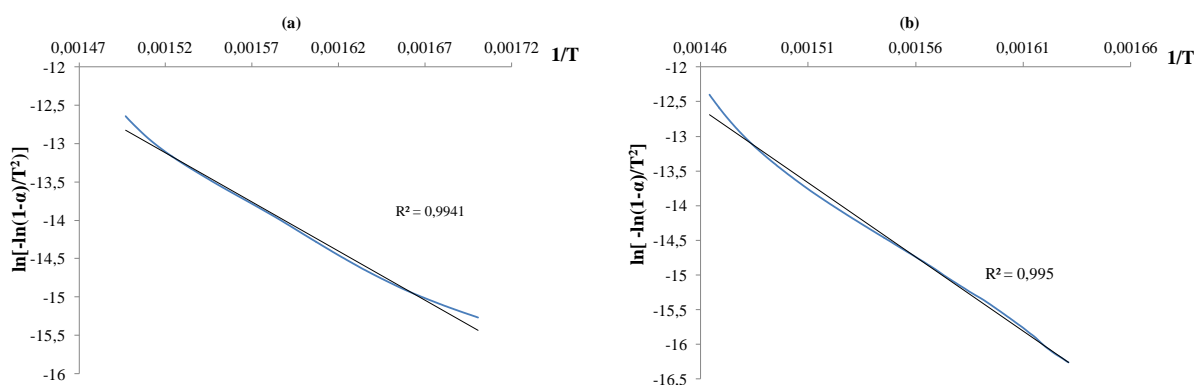


Figure 3. 9: Traçage de $\ln [-\ln (1-\alpha)/T^2]$ en fonction de $1/T$ pour le (a) PP et le (b) PE

Les paramètres cinétiques ainsi obtenus, sont présentés dans le Tableau 3. 3 ci-dessous :

Echantillon	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{max} (°C)	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2
PP	335	390	368	106	$3,5 \times 10^7$	0,994
PE	372	418	404	178	$1,19 \times 10^{13}$	0,995

Tableau 3. 3 : Paramètres cinétiques et températures caractéristiques de la pyrolyse catalytique du PP et du PE

Comme l'indique le Tableau 3. 3, la présence de la zéolithe USY a significativement réduit les énergies d'activation apparentes pour le PP et le PE par comparaison avec ceux obtenus sans catalyseur résultant en une dégradation plus rapide.

L'USY présente un large volume poreux. Le polymère fondu ou les produits initiaux lourds des réactions primaires peuvent se diffuser facilement sur les sites acides, conférant ainsi une activité initiale élevée (A.Garforth et al., 1997).

Gobin et Manos, (2004) ont trouvé que l'énergie d'activation de craquage du PEBD en présence de la zéolithe USY était plus faible que celle en présence de la zéolithe ZSM-5 et ceci en raison de la présence de plus de sites acides dans cette zéolithe.

La dégradation catalytique d'un polymère en présence d'un catalyseur acide est connue pour procéder par des mécanismes de carbonatation initiés soit par une donation de protons (sites acides de Brønsted) soit par extraction d'hydrure (sites acide de Lewis). A.Garforth et al. (1997) ont rapporté que les sites catalytiques de la zéolithe Y sont presque entièrement des sites acides Brønsted lorsqu'ils sont activés à des températures inférieures ou égales à 350°C. Et par conséquent, la vitesse de réaction est accélérée par l'augmentation du nombre et de la force des sites acides.

En raison de la difficulté d'homogénéiser le mélange de plastique avec le catalyseur et l'augmentation de l'erreur suite à la faible quantité de masse pouvant être placée dans le creuset (10 mg de plastique avec 1mg de catalyseur), l'étude de la cinétique des mélanges en présence de catalyseur n'a pas pu être traitée en utilisant l'ATG.

2.3. Synthèse de l'étude Thermogravimétrique

Dans cette partie, le comportement de la décomposition thermique du PP et PE ainsi que ceux de leurs mélanges à différentes proportions a été étudié à l'aide d'une Analyse Thermogravimétrique. En addition, une analyse de la cinétique thermique a été effectuée pour calculer l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel et les éventuelles interactions entre les deux polymères dans les mélanges durant leur décomposition a été analysée.

La dégradation thermique du PP et du PE purs ainsi que leurs mélanges peut être considérée comme un processus en une seule étape suite à l'apparition d'un seul pic dans les courbes thermogravimétriques TG et DTG. Les réactions de pyrolyse du PP et du PE peuvent être considérées comme étant du premier ordre ce qui indique que le mécanisme réactionnel se fait par la scission aléatoire de la chaîne carbonée principale.

L'énergie d'activation du PE est plus élevée que celle du PP, ceci en raison de la structure ramifiée de PP qui est facilement dégradable et la présence du groupe méthyle (CH_3) dans le monomère du PP ce qui favorise la dissociation thermique des liaisons C-C.

Un effet synergique se manifeste entre le PP et le PE durant la réaction de pyrolyse, qui devient plus significatif lorsque la proportion de PP dans le mélange augmente.

Les résultats de cette étude montrent que la présence de la zéolithe USY a significativement réduit les énergies d'activation du PP et du PE par rapport à celles obtenues en absence de catalyseur.

3. Etude expérimentale de la pyrolyse non-catalytique et catalytique du PP et PE dans le réacteur en batch

Dans cette partie, les essais de pyrolyse ont été réalisés dans le réacteur en batch décrit dans le chapitre 2.

3.1. Etude de l'effet du rapport catalyseur/plastique sur la pyrolyse du PE

Comme ça a été déjà évoqué dans ce chapitre, l'utilisation de la zéolithe USY comme catalyseur a présenté plusieurs avantages lors de la pyrolyse des polyoléfinés. Mais afin de réduire les coûts de production des hydrocarbures légers, une optimisation du rapport catalyseur/plastiques s'est avérée essentielle lors de ces travaux de recherche.

L'étude bibliographique a montré que la pyrolyse non-catalytique du PE produit majoritairement du gel (un mélange d'hydrocarbures lourds ayant une haute viscosité et qui se solidifie à la température ambiante) (Obeid et al., 2014) tandis que la pyrolyse non-catalytique de PP produit du liquide (Sakata et al., 1999). Pour cela, l'étude de l'optimisation du rapport catalyseur/plastiques a été réalisée en utilisant le PE comme matière première et ceci en vue d'obtenir un liquide en tant que produit. Pour cela les rapports zéolithe/plastique ont été testés avec du PE: 5, 8 et 10%. Le rapport optimal est la plus faible quantité qui permet de donner lieu à un produit liquide exempt de gel. La Figure 3. 10 représente le rendement en masse des produits de pyrolyse obtenus en variant la teneur en zéolithe.

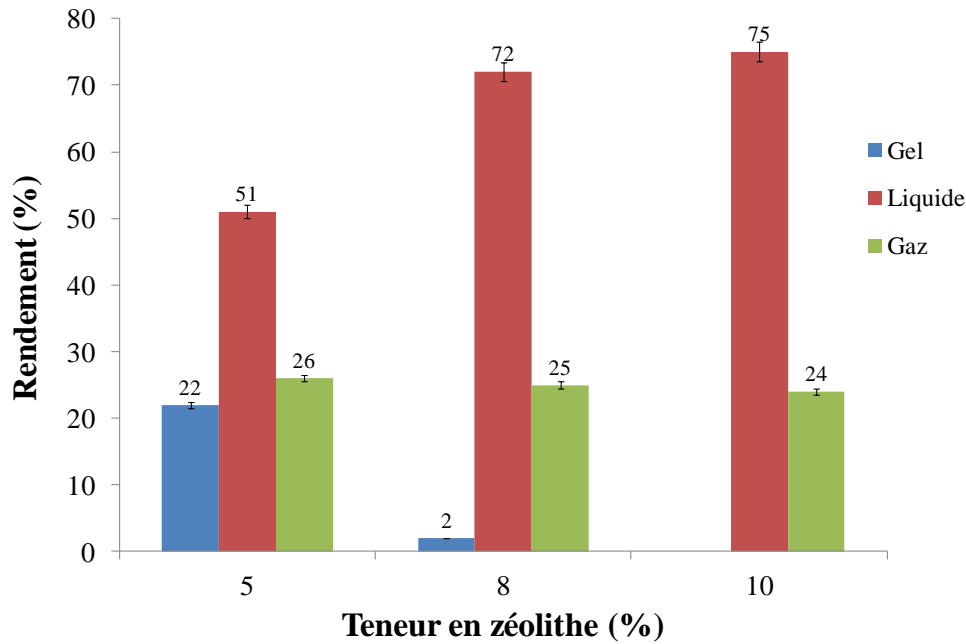


Figure 3. 10 : Rendement des produits en fonction de la teneur en zéolithe

D'après la Figure 3. 10, on peut remarquer qu'en réduisant la teneur en zéolithe jusqu'à 5% le liquide produit contenait jusqu'à 30% de gel (correspondant à 22% de la masse de plastique). Une augmentation jusqu'à 8% conduit à une légère teneur en gel. Donc pour garantir un mode de fonctionnement sans problèmes sur l'installation de pyrolyse, le rapport 1/10 a été adopté.

3.2. Rendements des produits de pyrolyse non-catalytique et catalytique du PP et du PE

Dans la première série, 100 g de PP et PE ont été chargés individuellement sans catalyseur dans le réacteur, tandis que dans la seconde série, 100 g de PP et PE ont été mélangés chacun séparément avec de la zéolithe USY. Les rendements des produits liquides, gazeux et solides issus de la dégradation non catalytique et catalytique à 450°C ont été déterminés en utilisant l'équation 1 et les résultats sont présentés dans le Tableau 3. 4:

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{m}{m_i} \quad (1)$$

Où m est la masse des produits (liquide/gel et du résidu) et m_i est la masse initiale des déchets de matière plastique utilisée qui est de 100g. La masse de gaz a été calculée par différence. Les temps de réaction de la dégradation non catalytique et catalytique du PE et du PP sont également présentés dans le Tableau 3. 4.

Type de plastique	Dégradation Non-catalytique		Dégradation Catalytique	
	PE	PP	PE	PP
Rendement (% en masse)				
Gel	80	-	-	-
Liquide		85,5	71	82
Solide	-	-	2,2	1,2
Gaz	20	14,5	26,8	16,8
Temps de réaction (min)	120	80	28	23

Tableau 3. 4 : Effet du catalyseur sur les rendements des produits et le temps de réaction

D'après le Tableau 3. 4, les produits condensables (liquide/gel) constituent la principale fraction obtenue de la pyrolyse non-catalytique et catalytique de PP et de PE.

La pyrolyse non catalytique du PE conduit à un rendement de 80% ($\pm 2\%$) de gel et 20% ($\pm 2\%$) de gaz avec et un temps de réaction de 120 min. Le gel produit lors du craquage thermique du PE est constitué d'hydrocarbures linéaires à longues chaînes carbonées (et dont la température de fusion est supérieure à 60°C).

D'autre part, la dégradation non-catalytique du PP a conduit à 85,5% ($\pm 2\%$) de liquide et 14,5% ($\pm 2\%$) de gaz avec un temps de réaction de 80 min et aucun dépôt de coke n'a été observé. Aucune formation de gel n'a été observée dans la dégradation non catalytique des PP, en raison de la différence de structure des produits par rapport à celle du PE. Les produits obtenus à partir de la pyrolyse non catalytique de PP sont des hydrocarbures ramifiés ayant des points de fusion plus faibles par rapport aux alcanes linéaires équivalents.

Lorsque la pyrolyse de PE a été réalisée en présence de l'USY, un produit clair et liquide à température ambiante a été obtenu. Les rendements en liquide et en gaz de 71% ($\pm 2\%$) et 26,8% ($\pm 2\%$) respectivement ont été obtenus. Un dépôt de coke atteignant 2,2% ($\pm 2\%$) a été mesuré et la réaction a duré 28 min.

Lors de la pyrolyse catalytique du PP, le rendement en liquide a diminué à 82% avec une augmentation du rendement de gaz à 16,8% ($\pm 2\%$) et une production de 1,2% ($\pm 2\%$) de coke et un temps de réaction de 23 min.

La Figure 3. 11 compare le taux de conversion de PP en fonction du temps de réaction obtenu durant la pyrolyse catalytique et non catalytique.

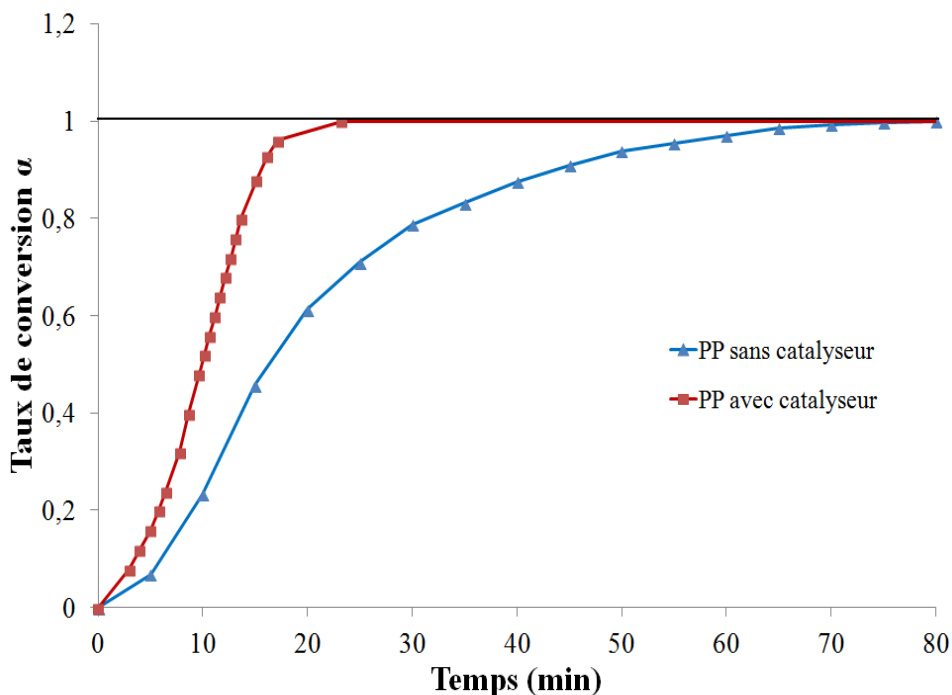


Figure 3. 11 : Taux de conversion α en fonction du temps

D'après la Figure 3. 11, l'utilisation de la zéolithe USY a accéléré la réaction de craquage du PP par comparaison à la pyrolyse non catalytique. La décomposition maximale du PP a été atteinte durant un temps très court en présence du catalyseur par rapport à la dégradation non-catalytique.

Ceci montre l'avantage de l'utilisation du catalyseur pour diminuer le temps de séjour des molécules durant le procédé de pyrolyse et montre l'activité de la zéolithe dans le procédé de craquage. En effet, les réactions impliquées dans le processus de dégradation se font par un mécanisme d'ions carbonium, initié soit par un don de protons (par les sites acides de Brønsted), soit par abstraction d'hydrure (par les sites acides de Lewis) aux liaisons C-C du polymère, et par conséquent la vitesse de réaction est accélérée par l'augmentation du nombre et de la force des sites acides.

L'augmentation du rendement de liquide est due à la décomposition des hydrocarbures plus lourds en hydrocarbures liquides plus légers en présence de la zéolithe USY, tandis que l'augmentation de la production de gaz pour la dégradation des PP est due au fait que les composants plus lourds ont été transformés en composants gazeux en raison des réactions de

craquage secondaire. La formation de coke est due à plusieurs mécanismes tels que l'aromatization et la déshydrogénation sur la surface du catalyseur (Abbas-Abadi et al., 2014).

3.3. Analyse GC-MS FID

L'analyse GC-MS FID de l'échantillon de carburant liquide obtenu par pyrolyse catalytique et non catalytique à partir des déchets de PP et PE a été réalisée pour déterminer les composés présents dans le carburant. Les Figure 3. 12 et Figure 3. 13 montrent la différence dans la composition des liquides pyrolytiques de la pyrolyse non catalytique et catalytique de PP et PE respectivement, regroupés selon leurs tailles de chaînes carbonées.

D'après la Figure 3. 12, le liquide obtenu à partir de la pyrolyse non catalytique du PP contenait des hydrocarbures dont le nombre de carbone variant de C₇-C₃₀ avec une valeur médiane au C₉. L'utilisation du catalyseur a donné lieu à un décalage vers des produits de plus faibles poids moléculaires riches en composés C₅-C₁₁ dont les rendements atteignaient 70%.

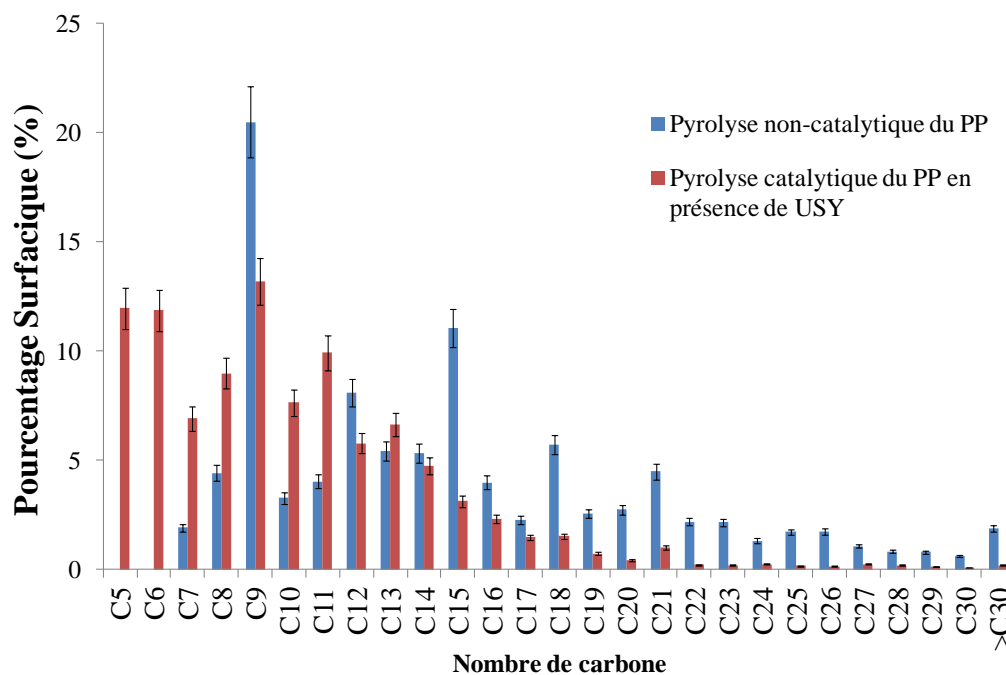


Figure 3. 12 : Distribution du nombre de carbone du liquide dérivé de la pyrolyse catalytique et non catalytique du PP

D'autre part, les compositions des liquides obtenus par pyrolyse non catalytique et catalytique de PE sont représentées dans la Figure 3. 13. On peut remarquer que les hydrocarbures dérivés de la pyrolyse non catalytique du PE sont constitués d'une large gamme de chaînes carbonées (C₈-C₃₉) avec une fraction maximale (C₁₈-C₂₁), tandis que la

fraction liquide dérivée de la pyrolyse catalytique était un mélange de composés plus légers de nombres de carbone variant de C₅-C₃₉ avec une fraction médiane (C₁₀-C₁₃).

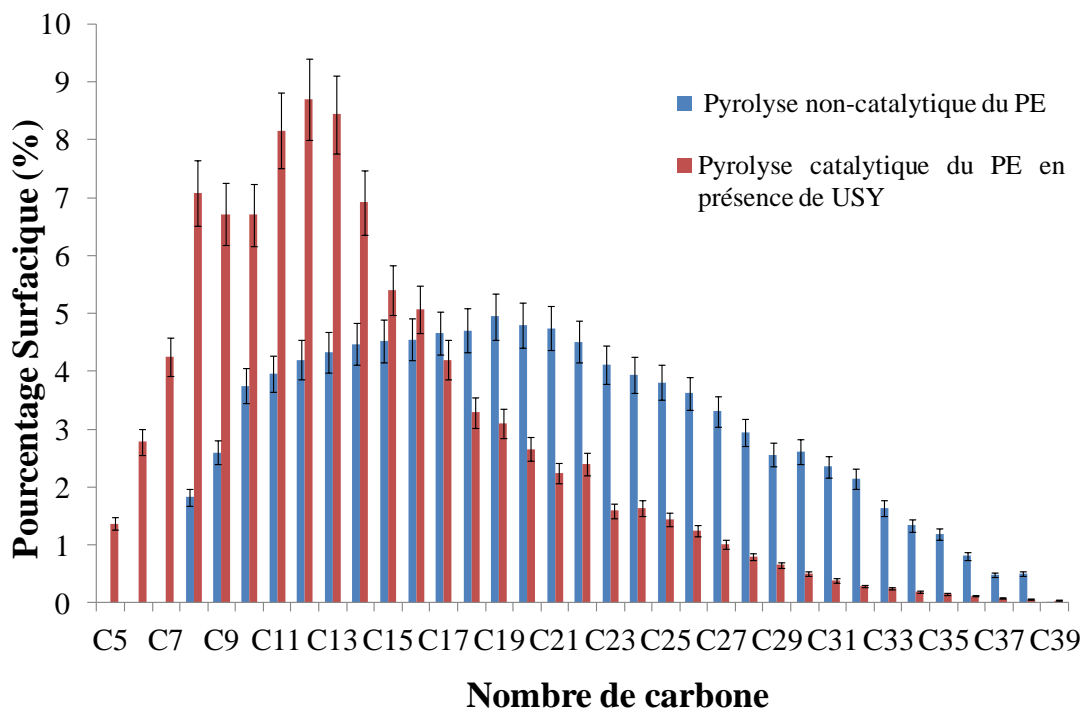


Figure 3. 13 : Distribution du nombre de carbone du liquide dérivé de la pyrolyse catalytique et non- catalytique du PE

Cette modification de la composition entre la dégradation non catalytique et catalytique s'explique par les mécanismes qui ont eu lieu pendant le processus de dégradation. La dégradation thermique des polyoléfines a été rapportée avoir lieu par l'intermédiaire de deux mécanismes: (1) scission aléatoire pour produire des hydrocarbures à longues chaînes; et (2) la scission en bout de chaîne pour produire des produits de faible poids moléculaire (Singh and Sharma, 2008). Pour le PP et le PE, la scission de la chaîne est aléatoire. Suite à ces deux mécanismes, des radicaux d'hydrogène libres sont formés à partir de la scission de la chaîne du polymère. Par la suite, une molécule ayant une extrémité insaturée et une autre avec une terminaison de radicaux libres sont formées par la β -scission. La stabilisation des radicaux libres se produit par des réactions de transfert de chaînes d'hydrogène incluant une réaction de transfert intermoléculaire et une réaction de transfert intramoléculaire. Le transfert d'hydrogène intra/intermoléculaire dépend des conditions expérimentales, dont le premier entraîne une augmentation de la production d'oléfines et de dioléfines, la formation de paraffine vient en deuxième. Les fragments sont transformés après en radicaux diènes, des alcènes et des alcanes.

(Rodríguez-Vázquez et al., 2006) tout en étudiant la dégradation thermique du PEBD à 400°C ont observé que l'abstraction d'hydrogène intramoléculaire, suivie par une β -scission est la voie de dégradation majeure. La réaction de terminaison se produit par dismutation des radicaux libres ou de la combinaison de deux radicaux libres (Bockhorn et al., 1999).

La formation du gel à partir de la pyrolyse non catalytique de PE est liée au fait que le PE se compose de longues chaînes de carbone et la dégradation thermique se produit par scission en chaîne aléatoire. Les hydrocarbures sont décomposés par la rupture homolytique des liaisons C-C covalentes plutôt que des liaisons C-H. Dans ce cas, on détecte une proportion relativement faible de molécules ramifiées qui précisent un mécanisme homolytique.

Nous pouvons constater que plus de composés volatils ont été obtenus à partir du PP, contrairement au PE, en utilisant les mêmes paramètres de pyrolyse. Cela peut être dû à la différence de leur structure étant donné que le PP est un polymère dont les chaînes présentent une plus grande section transversale que le PE, en raison de la présence du groupe méthyle sur des atomes de carbone alternés de la chaîne. La présence de ces groupes méthyle augmente le nombre de carbones tertiaires dans la molécule, qui ont une résistance considérablement inférieure à la dégradation et favorisent le clivage thermique des liaisons C-C et, grâce à la structure ramifiée, des radicaux alkyle méthyle, primaires et secondaires sont formés (Gao et al., 2003).

En fait, le mécanisme de la dégradation thermique du polypropylène et du polyéthylène est initié par une scission aléatoire avec une formation de radicaux secondaires et tertiaires par des réactions de réarrangement. Le taux de conversion augmente avec le degré de branchement et la vitesse de réaction augmente également avec l'augmentation de la stabilité des radicaux formés au cours du processus de pyrolyse. Un haut degré de ramification conduit donc à un taux de conversion élevé, car la formation de radicaux tertiaires et secondaires relativement stables est possible pour les chaînes ramifiées, mais pas pour les chaînes linéaires produisant des radicaux primaires et secondaires moins stables (Westerhout et al., 1997).

La distribution spécifique du nombre de carbone présentée dans la Figure 3. 12 avec un maximum de C₉, C₁₂, C₁₅, C₁₈ et C₂₁ a montré une position de craquage préférentielle, correspondant aux carbones tertiaires.

Cependant, la dégradation catalytique de PE et de PP en présence de catalyseurs acides tels que la zéolithe USY est connue de procéder par un mécanisme d'ion carbénium. On considère que l'étape initiale de la réaction de dégradation se produit soit par l'abstraction de l'ion hydruure (par les sites acides de Lewis) de la molécule PE et PP, soit par l'addition d'un proton (par des sites acides Brönsted) aux liaisons C-C de la molécule PE et PP ou l'attaque d'un site acide de Brönsted sur les doubles liaisons des molécules thermiquement dégradées. La scission successive de la chaîne principale prend lieu pour produire des fragments ayant des poids moléculaires inférieurs à ceux du PE et du PP. Les fragments décomposés résultants sont encore craqués ou déshydrocyclisés dans les étapes qui suivent (Park et al., 1999). Le craquage des ions carbénium se produit en β de la charge positive et plus les carbocations impliqués deviennent stables, plus la vitesse de craquage est grande. D'où, l'emploi de la zéolithe USY, à larges pores, ayant des sites acides et une sélectivité de forme a facilité la diffusion des molécules dans les pores et a réduit le temps de réaction en favorisant la dégradation des molécules vers des produits ayant de faible poids moléculaires.

Des fragments ayant des poids moléculaires plus faibles ont été produits dans la dégradation catalytique du PP par rapport à celle du PE, puisque le catalyseur a un cycle catalytique plus élevé pour dégrader la chaîne de PE que celle du PP, ce qui correspond au temps de réaction de dégradation plus élevé de PE que celui du PP. Ainsi qu'en raison de la forte proportion de carbones tertiaires de PP qui sont très réactifs vis-à-vis des réactions de craquage catalytique, la dégradation catalytique du PP devrait produire une activité plus élevée que celle du PE (Zhou et al., 2004). En fait les oléfines ont une réactivité beaucoup plus élevée sur les catalyseurs acides que les alcanes linéaires puisqu'elles peuvent être facilement converties en carbocations sur la surface de la zéolithe (Manos et al., 2000).

Le polyéthylène et le polypropylène se décomposent en un grand nombre de composés aliphatiques qui peuvent être saturés, comme les paraffines et les alcanes, ou insaturés, comme les alcènes et les alcynes (Bockhorn et al., 1999). Mais l'utilisation du catalyseur USY a modifié leur composition. Le produit de pyrolyse PE a radicalement changé et des composés ramifiés et aromatiques ont été produits. Il n'y a pas de paraffines linéaires (n-alcanes et n-alcènes) récupérées dans un état catalytique, alors que dans les conditions non-catalytiques, elles représentent plus de 70% du liquide pyrolytique récupéré. Les sites acides présents dans la structure du catalyseur semblent jouer un rôle catalytique aussi important sur la dégradation du polypropylène avec la disparition du chemin préférentiel pour les chaînes multiples de 3 (C_9 , C_{12} , C_{15} , C_{18} et C_{21}) obtenus avec le craquage non-catalytique. Les produits liquides issus

de la dégradation catalytique du PP contenaient une grande quantité d'iso-paraffines, d'oléfines ainsi que des aromatiques. Ceci suggère la capacité du catalyseur à la dégradation des molécules oléfiniques de masse moléculaire élevée dans les pores de la zéolithe, formant ainsi des molécules plus petites (Abbas-Abadi et al., 2014).

La Figure 3. 14 présente la répartition des aromatiques contenus dans le liquide obtenu à partir de la pyrolyse catalytique du PP et du PE.

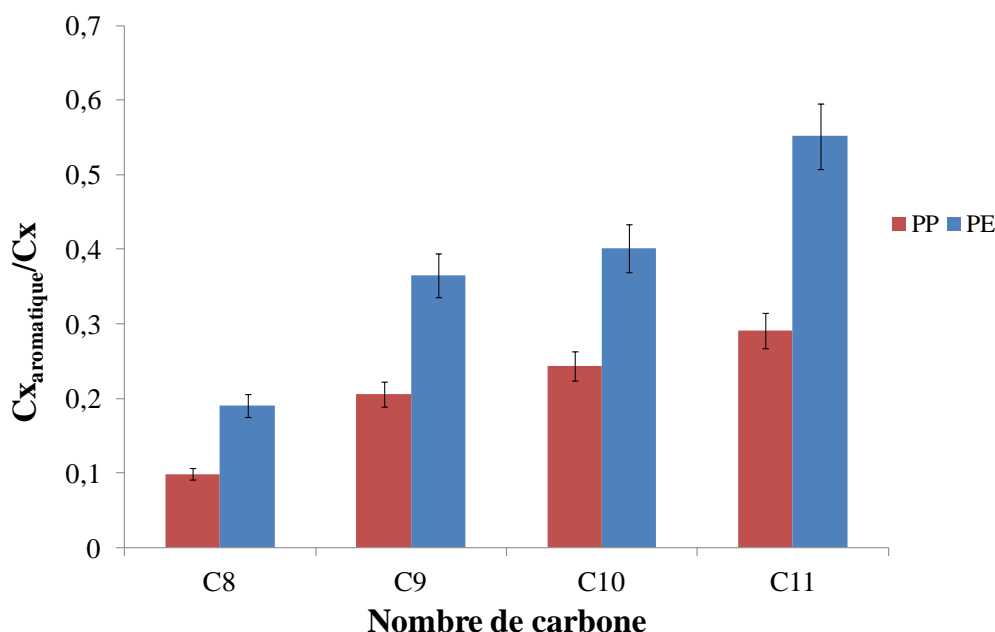


Figure 3. 14 : Distribution des aromatiques contenus dans le liquide obtenu à partir de pyrolyse catalytique du PP et du PE

En effet, les deux fractions liquides obtenues à partir de la pyrolyse catalytique de PP et de PE contiennent des composés aromatiques en C₈-C₁₁, mais leurs quantités sont plus élevées dans la fraction liquide PE. La pyrolyse catalytique du PE a produit 8,7% d'aromatiques, tandis que la pyrolyse catalytique de PP ne produit que 5,7% d'aromatiques. Cela pourrait être lié à l'encombrement stérique qui intervient dans l'état de transition pendant la cyclisation et l'aromatization de la molécule (Onu et al., 1999).

Ce phénomène est plus important avec les molécules ramifiées comme le PP. D'autre part, la structure linéaire du PE favorise la diffusion des fragments dans les pores du catalyseur, ce qui explique la plus grande quantité d'aromatiques produits. Les composés aromatiques en C₆ et C₇ n'étaient pas identifiés puisqu'ils pouvaient être présents mais en quantités négligeables.

3.4. Propriétés physico-chimiques des liquides de pyrolyse

A partir de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, il y a eu une différence significative entre les poids moléculaires des huiles obtenues par pyrolyse du PE et du PP en présence et en absence de catalyseur. Les principales propriétés des huiles de pyrolyse obtenues à partir de la pyrolyse non catalytique et catalytique du PP et du PE à 450°C sont résumées dans le Tableau 3. 5. Les propriétés de distillation des liquides obtenus lors de la pyrolyse catalytique sont présentées dans le Tableau 3. 6.

Type de plastique	Dégradation non-catalytique		Dégradation catalytique		Diesel EN 590	Essence EN 228
	PE	PP	PE	PP		
Densité (kg/m ³)	-	777	749	754	820-845	720-775
Viscosité (mm ² /s)	-	0,6	0,7	0,6	2- 4,5	-
PCI (MJ/kg)	-	42,3	43,11	43,05	43,4	44,4

Tableau 3. 5 : Caractéristiques des produits liquides obtenus à partir de pyrolyse non catalytique et catalytique de PE et de PP par rapport aux normes européennes.

Propriétés de distillation	Unités	limites EN228	produits de pyrolyse	
			PE	PP
Fraction évaporée à 70 °C	% (V/V)	20-48	10	9
Fraction évaporée à 100 °C	% (V/V)	46-71	27	26
Fraction évaporée à 150 °C	% (V/V)	75(min)	49	47
Point d'ébullition initial	°C	-	46,8	47,7
Point d'ébullition final	°C	210 (max)	352	346
Propriétés de distillation	Unités	limites EN590	produits de pyrolyse	
			PE	PP
Fraction évaporée à 250 °C	% (V/V)	65 (max)	76	77
Fraction évaporée à 350 °C	% (V/V)	85 (min)	89	91
Temp à 95% V/V rec	°C	360 (max)	360	360

Tableau 3. 6 : Propriétés de distillation des liquides de pyrolyse produits selon les limites de la norme EN 228 établie pour l'essence et les limites de la norme En 590 établie pour le diesel

La pyrolyse non catalytique du PE a donné lieu un gel avec une viscosité élevée, tandis que la pyrolyse non catalytique de PP a produit un liquide ayant une faible viscosité. L'huile issue de la pyrolyse non catalytique du PE est essentiellement constituée de

paraffines/oléfines linéaires avec une viscosité élevée tandis que l'huile de pyrolyse de PP est un mélange de paraffines/oléfines ramifiées à faible viscosité. Dans les conditions non catalytiques, le temps de réaction était trop long et dans le cas du PE le produit de pyrolyse n'est pas valorisable sous forme de carburants. Pour ces raisons, la suite de cette partie sera focalisée sur la caractérisation des liquides obtenus à partir de la pyrolyse catalytique de PP et de PE.

D'après les Tableau 3. 5 et 3.6, les liquides obtenus lors de la pyrolyse catalytique des déchets PP et PE ont des valeurs de PCI assez élevées, mais leurs caractéristiques physiques ne respectent pas les normes européennes relatives à l'essence ou au gazole. Cependant, selon l'étendue de leurs points d'ébullition on peut constater que ces huiles de pyrolyse sont composées de produits légers et de produits lourds susceptibles d'être séparés en fractions compatibles avec les carburants, essence et diesel. Cette séparation de produits sera détaillée dans le chapitre 4 de ce manuscrit de thèse.

4. Régénération du catalyseur

Une considération importante dans tout processus catalytique est la stabilité du catalyseur à long terme. La désactivation des catalyseurs présente des problèmes importants, tels que la génération de grands volumes de déchets, la perte de production due aux arrêts de processus, et les coûts environnementaux supplémentaires associés au traitement et à l'élimination du catalyseur désactivé.

La désactivation du catalyseur dans le processus de pyrolyse des déchets plastiques est principalement due au dépôt des résidus carbonés (coke) qui bloquent les sites actifs ou, dans les cas les plus sévères, les empoisonnent. La formation de coke fait intervenir de nombreuses étapes successives, la plupart d'entre elles étant bimoléculaires telle que la condensation et le transfert d'hydrogène. La rétention des particules de « coke » dans les pores est due à leur adsorption très forte sur les sites acides, à leur faible volatilité ou encore à leur blocage stérique dans les pores.

Les options qui existent pour traiter les catalyseurs désactivés sont l'élimination ou la régénération. L'élimination est indésirable d'un point de vue économique et environnemental, car elle entraîne la perte de métaux coûteux, tandis que les lois environnementales relatives à l'élimination des matériaux potentiellement dangereux sont devenues plus strictes. Par

conséquent, la régénération est l'alternative la plus souhaitable et qui consiste au traitement du catalyseur dans le but de récupérer et/ou de restaurer l'activité catalytique perdue afin de prolonger son cycle de vie et retarder son élimination (Mahlaba et al., 2017).

La zéolithe USY est un catalyseur coûteux qui peut affecter l'économie du procédé en raison des quantités élevées de catalyseur qui seraient nécessaires dans une installation en fonctionnement continu. Pour cela, l'étude de la désactivation, de la régénération et de la réutilisation de la zéolithe qui présente un intérêt majeur du point de vue de la mise en œuvre industrielle a été menée.

4.1. Effet de la régénération de la zéolithe sur le rendement du produit liquide

Afin d'étudier l'effet de la régénération sur l'activité de l'USY, ce dernier a été utilisé dans la pyrolyse du PE en suivant des cycles de réaction puis régénération consécutifs jusqu'à son épuisement qui se manifeste par une dégradation de la qualité du liquide et l'apparition du gel dans les produits de pyrolyse.

Le premier critère étudié est l'évolution de rendement du liquide tout au long des cycles de régénération. La Figure 3. 15 représente la différence relative du rendement en liquides entre deux cycles consécutifs de régénération.

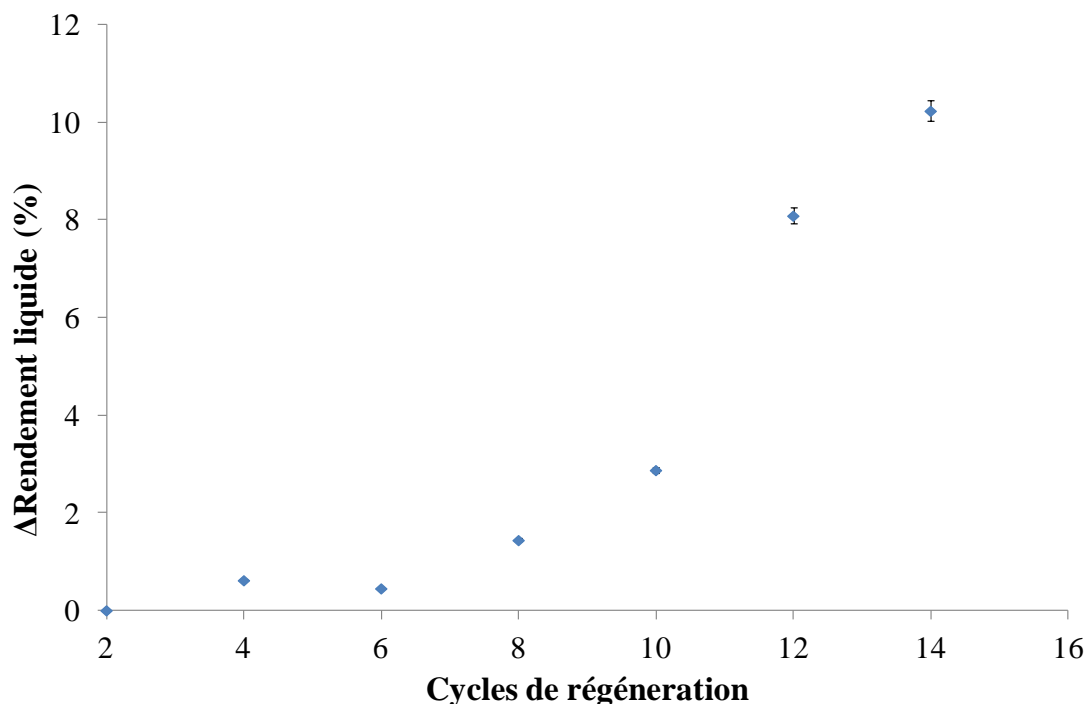


Figure 3. 15 : Evolution relative du rendement liquide en fonction des cycles de régénération (erreur de 2%)

La zéolithe USY a maintenu un comportement à peu près stable au cours des 8 premiers cycles de régénération montrant l'efficacité du processus de régénération et la possibilité d'utiliser la zéolithe plus d'une fois. Alors qu'à partir du 10^{ème} cycle, le rendement en liquide commence à augmenter jusqu'à atteindre un maximum au 14^{ème} cycle. Ceci montre que la zéolithe commence à perdre de son activité surtout que le produit obtenu au dernier cycle est plus visqueux que celui obtenu avant. A chaque cycle de réaction, l'acidité du catalyseur s'affaiblit, ceci entraîne une baisse de l'activité de craquage du polymère et une production plus faible en composants de faibles masses molaires qui sont collectés sous forme de gaz. En fait, le catalyseur désactivé devient de moins en moins efficace pour craquer le polymère. L'activité plus faible du catalyseur désactivé entraîne une activité de craquage inférieure par rapport au catalyseur vierge ce qui conduit à des produits plus lourds. Cela se manifeste par une production plus élevée en produits liquides mais ayant des fortes teneurs en hydrocarbures plus lourds.

4.2. Effet de la régénération de la zéolithe sur la composition chimique de la fraction liquide

Les distributions de longueur de chaîne carbonée des produits liquides du 1^{er}, du 8^{ème} et du 14^{ème} cycle de régénération sont illustrées dans la Figure 3. 16.

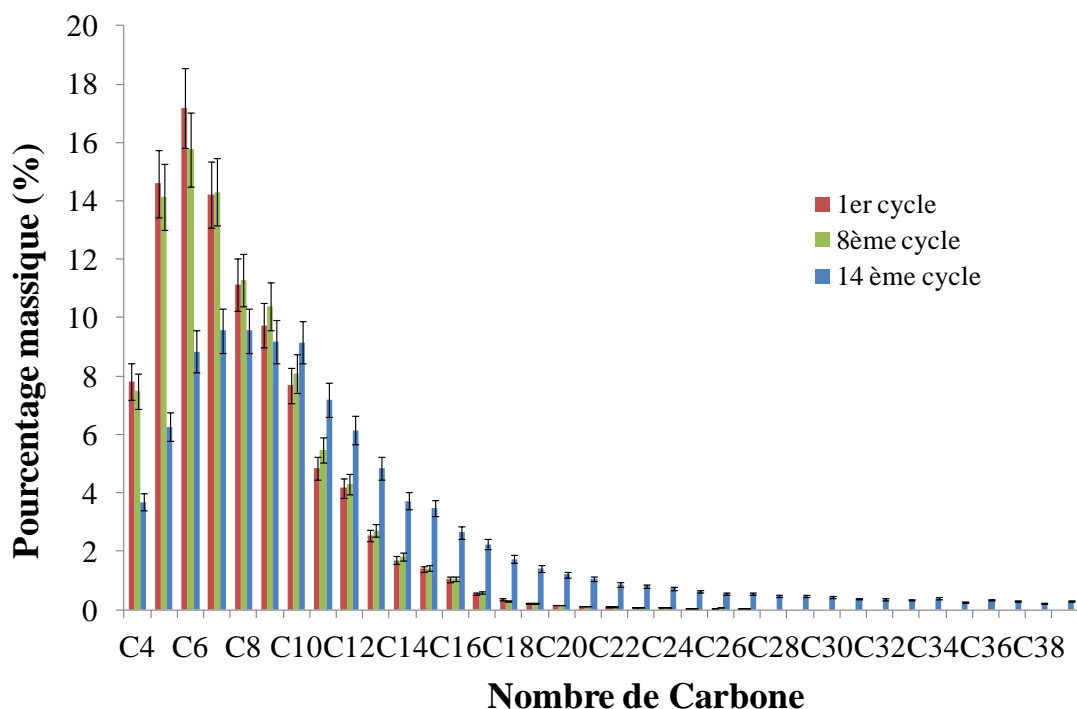


Figure 3. 16 : Distribution du nombre de carbone du liquide dérivé de la pyrolyse catalytique du PE durant le 1^{er}, 8^{ème} et 14^{ème} cycle

On peut remarquer d'après la Figure 3. 16 que le liquide obtenu de la pyrolyse catalytique du PE dans les premiers cycles (1-8) est riche en hydrocarbures dont le nombre de carbone variant entre C₄ et C₂₇ avec une fraction maximale en C₅-C₇. Au cours du 14^{ème} cycle, des changements progressifs sont apparus montrant que le liquide est distribué sur une large gamme de nombre de carbone (C₄-C₃₉) et que la proportion de la fraction C₄-C₆ a diminué, et que les composés ayant un nombre de carbone plus élevé ont augmenté.

Une analyse plus approfondie des produits liquides au cours des cycles de régénération tel que le rendement en composés linéaires (paraffine/oléfine) et le rendement en composés branchés et aromatiques a été également établie (Tableau 3. 7).

Cycles de régénération	2	4	6	8	10	12	14
Rendement C_{>20} (%)	1,03	1,59	1,65	1,8	2,98	10,11	21,42
Rendement linéaires (%)	6			8		17	29
Rendement branchés+aromatiques (%)	94			92		83	71

Tableau 3. 7 : Composition du liquide obtenu aux différents cycles de régénération

D'après le Tableau 3. 7, les résultats montrent clairement comment la zéolithe brute est en cours de désactivation. La pyrolyse catalytique en présence de la zéolithe brute n'a produit que des composés branchés. On peut remarquer que durant les 8 premiers cycles de régénération, de petits changements dans le rendement des composés linéaires et branchés, et donc, la zéolithe est toujours active et a toujours le potentiel d'être utilisée dans la pyrolyse du polymère.

Cependant, à partir du 10^{ème} cycle de régénération, le rendement en composés ayant un nombre de carbone supérieur à C₂₀ commence à augmenter jusqu'à atteindre 10% au 12^{ème} cycle et 21% au 14^{ème} cycle. De même, le rendement en composés linéaires augmente jusqu'à 29% au 14^{ème} cycle ce qui reflète que la zéolithe est toujours active mais son niveau d'activité a diminué et que les sites acides ont probablement été bloqués par des particules de coke et de charbon.

4.3. Caractéristiques de la zéolithe brute et des zéolithes récupérées à différents cycles de régénération

La surface spécifique est déterminée en appliquant la théorie BET (Brunauer, Emmer et Teller) (Brunauer et al., 1938). Le volume poreux total a été déterminé directement à partir de l'isotherme d'adsorption pour $P/P_0 = 0.995$.

Ces analyses ont été réalisées sur la zéolithe brute ainsi que les zéolithes récupérées après le 1^{er} et le 14^{ème} cycle de régénération (Tableau 3. 8).

	Surface BET (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)
Zéolithe brute	700	0,466
1 ^{er} cycle	690	0,450
14 ^{ème} cycle	387	0,274

Tableau 3. 8 : surface BET et le volume des pores de la zéolithe brute et les zéolithes récupérées après le 1^{er} et le 14^{ème} cycle de régénération

Comme on peut voir dans le Tableau 3. 8, la surface BET et le volume des pores de la zéolithe récupérée après le 1^{er} cycle ont légèrement diminué par rapport à ceux de la zéolithe brute ce qui indique que la zéolithe est toujours active. Après 14 cycles de régénération, la surface BET a diminué d'environ 45% ce qui est révélateur du dépôt d'espèces carbonées conduisant au blocage des pores.

Le processus d'adsorption est habituellement étudié à travers une isotherme d'adsorption. L'isotherme est un graphique de la quantité de gaz adsorbé à l'équilibre en fonction de la pression partielle, P/P_0 , exprimée en masse de gaz (g) ou en volume de gaz réduit à la température et à la pression standard.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote obtenues pour la zéolithe brute et les zéolithes récupérées après le 1^{er} et le 14^{ème} cycle de régénération sont présentées dans la Figure 3. 17.

Les isothermes représentées correspondent à une zéolithe du type I dans la classification de (Brunauer et al., 1938), qui correspond à un solide uniquement microporeux. La zéolithe est caractérisée par un plateau pour la partie initiale allant des très faibles valeurs de P/P_0 et pour la partie finale, il y a une augmentation de la pente qui indique l'existence d'une hystérésis révélant l'existence de mésopores (Michel Guisnet and Ribeiro, 2006).

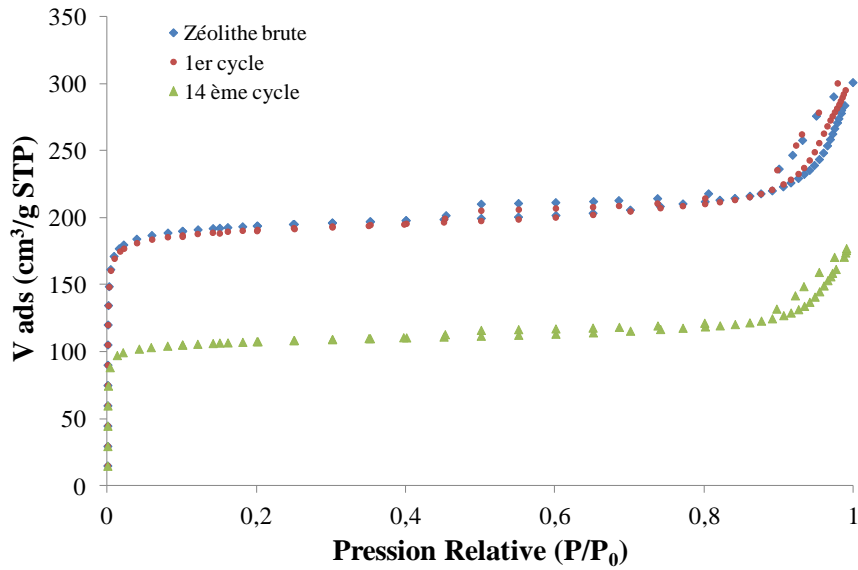


Figure 3. 17: Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote pour la zéolithe brute et les zéolithes récupérées après le 1^{er} cycle et le 14^{ème} cycle de régénération

Les isothermes de la zéolithe brute et la zéolithe récupérée après le 1^{er} cycle de régénération sont confondues ce qui montre que la zéolithe a conservé ses propriétés après la 1^{ère} régénération. Tandis que l'isotherme de la zéolithe récupérée après le 14^{ème} cycle de régénération possède toujours la même allure mais avec un volume d'adsorption beaucoup plus faible que celui de la zéolithe brute et la zéolithe de 1^{ère} régénération.

L'étude par DRX (Diffraction de Rayons X) a été réalisée afin de vérifier la structure cristalline de la zéolithe brute et les zéolithes récupérées après le 1^{er} et le 14^{ème} cycle de régénération. La Figure 3. 18 montre la variation de la cristallinité en fonction du cycle de régénération.

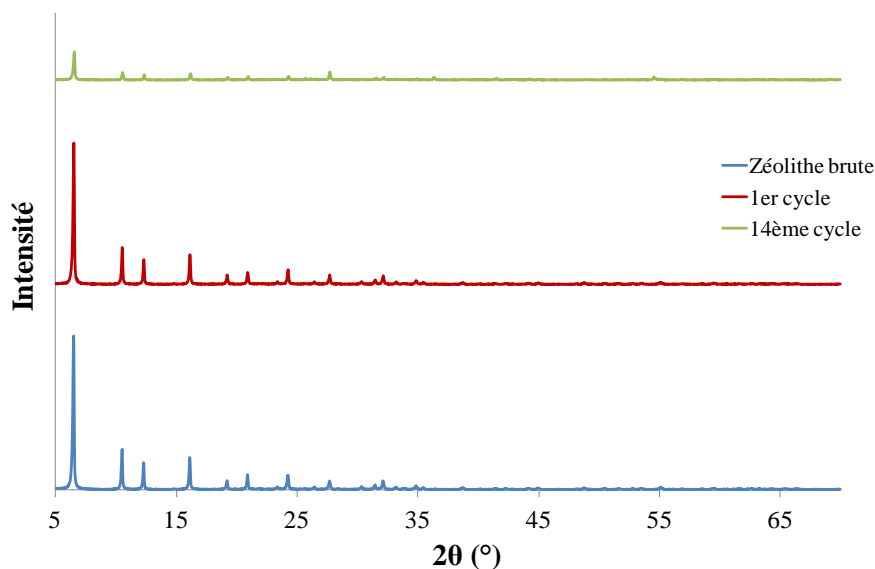


Figure 3. 18 : Diffractogrammes DRX de la zéolithe brute, la zéolithe récupérée après le 1^{er} cycle et le 14^{ème} cycle de régénération

Nous pouvons constater d'après les diffractogrammes (Figure 3. 18) obtenus pour la zéolithe brute et la zéolithe récupérée après le 1^{er} cycle et le 14^{ème} cycle, que la régénération n'a pas rompu la structure cristalline car tous les échantillons ont présenté des pics typiques et ont conservé la forme topologique d'une zéolithe FAU.

Par contre, l'intensité des pics a diminué d'une manière significative entre la zéolithe brute et la zéolithe récupérée après le 14^{ème} cycle montrant une diminution de la cristallinité. L'évolution de la cristallinité est du même ordre que celle observée pour la surface spécifique et pour le volume poreux, indiquant une diminution des sites acides en fonction des cycles de régénération.

5. Conclusions

Dans une première partie de ce chapitre, une étude du comportement de la dégradation non-catalytique du PP et du PE purs ainsi que leurs mélanges en différentes proportions (20:80, 50: 50 et 80: 20) a été réalisée par l'analyse thermogravimétrique. Les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux obtenus par un modèle cinétique proposé et les paramètres cinétiques ont été calculés. En addition, l'étude de l'effet de la présence de la zéolithe USY sur la décomposition du PP et du PE purs et sur l'énergie d'activation a été effectuée.

Une étude de la dégradation catalytique et non catalytique du polyéthylène (PE) et du polypropylène (PP) a été effectuée dans le réacteur en batch à 450 °C. Le produit principal obtenu à partir de la pyrolyse non catalytique de PE était de 80% de gel, tandis que la dégradation de PP sans aucun catalyseur produisait 85,5% de liquide. En présence de la zéolithe USY, les deux polymères PE et PP ont été transformés en produits liquides avec des rendements élevés (71 et 82% en poids respectivement), une faible quantité de dépôt de coke et une vitesse de réaction plus élevée qu'en absence de catalyseur.

L'analyse par GSMS-FID a montré que le liquide obtenu à partir de la pyrolyse non catalytique de PP contient des hydrocarbures ramifiés, tandis que le liquide obtenu à partir de la pyrolyse non catalytique de PE contenait des hydrocarbures normaux. L'utilisation du catalyseur a provoqué un déplacement des produits vers des poids moléculaires ramifiés plus faibles.

D'après l'analyse physico-chimiques et les caractéristiques de distillation effectuées sur les liquides de pyrolyse produits, leurs propriétés sont hors des gammes de l'essence et du diesel spécifiée dans les normes Européennes EN 590 et EN 228 en raison de la présence d'un mélange de composés légers et lourds. D'où la nécessité de la séparation des liquides en différentes fractions comme l'essence, le kérosène et le diesel qui sera discutée dans le chapitre 4.

Finalement, l'étude de la désactivation et la régénération du catalyseur a montré qu'au bout de 14 cycles de régénération, la zéolithe est toujours active mais son niveau d'activité a diminué.

**Chapitre 4 : Etude expérimentale de la
pyrolyse catalytique en continu des
mélanges de PP et de PE sur
l'installation moteur**

1. Introduction

Après avoir étudié la pyrolyse catalytique et non-catalytique du PP et du PE par ATG et sur un réacteur en batch à lit fixe et ayant optimisé la quantité de catalyseur à utiliser et le mode et le nombre optimal de cycles de régénération, dans ce chapitre, la pyrolyse catalytique des mélanges de PP-PE en différentes proportions sur l'installation continue de cogénération sera traitée.

Tout d'abord, l'influence de l'utilisation de la zéolithe USY sur le rendement et la composition des gaz et des liquides produits de la pyrolyse catalytique du PE, du PP et de leurs mélanges en différentes proportions (80:20, 50:50 et 20:80) a été étudiée.

Afin de comprendre l'effet de la composition du mélange de plastiques sur les produits finaux de pyrolyse catalytique, ces derniers ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et leurs courbes de distillation ont été analysées.

Ensuite, une étude sur l'optimisation de la température de séparation des produits liquides obtenus en fractions essence/diesel ainsi qu'une caractérisation physico-chimique de chaque fraction ont été réalisées afin d'avoir des fractions qui respectent les normes de l'essence et du diesel.

Finalement, un bilan de masse et un bilan d'énergie du procédé ont été présentés qui englobent : un bilan général du moteur, un bilan d'énergie des gaz d'échappement, un bilan de masse et d'énergie des plastiques et des produits de réaction.

A la fin de ce chapitre, des perspectives d'amélioration et d'industrialisation ont été également discutées.

2. Etude de l'effet de la zéolithe USY sur la pyrolyse des mélanges PP/PE

Tout d'abord, les déchets plastiques mélangés avec la zéolithe USY ont été introduits par gravité dans un convoyeur à vis chauffé afin d'atteindre la température de fusion du plastique. Après la pyrolyse du plastique qui s'effectue dans le réacteur chauffé à 500°C par les gaz d'échappement, les vapeurs produites traversent le condenseur refroidi à l'eau à 15 °C et le

condensat est recueilli dans un récipient. Des échantillons de produits non condensables ont été prélevés afin d'étudier leur composition.

2.1. Rendements des produits de pyrolyse catalytique des mélanges PP/PE

Le rendement du liquide a été mesuré par rapport à la masse (débit massique) de matière plastique introduite au réacteur.

Le résidu solide a été déterminé par différence de masse de catalyseur avant et après régénération. Le rendement en gaz a été calculé par différence.

La Figure 4. 1 représente les rendements des produits liquides, gazeux et solides obtenus à partir de la pyrolyse catalytique du PP, du PE et de leurs mélanges.

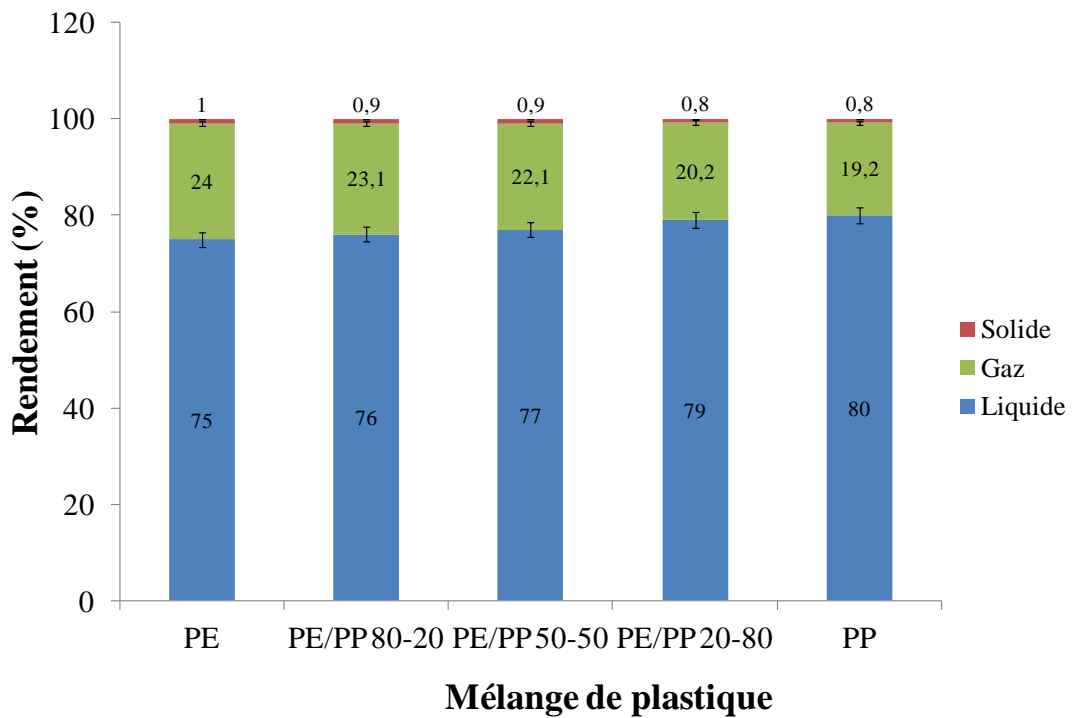


Figure 4. 1 : Effet du catalyseur USY sur les rendements du mélange PP/PE

Comme la Figure 4. 1 le montre, l'utilisation de la zéolithe USY dans la pyrolyse catalytique du PP et du PE a donné une forte proportion de fraction liquide. Les rendements des produits obtenus à partir de PP, PE et leurs mélanges sont très proches. La pyrolyse catalytique du PE a généré plus de gaz que la pyrolyse catalytique des PP avec 24 et 19% de gaz et 75 et 80% ($\pm 2\%$) de liquide respectivement. Les variations des fractions liquides, malgré qu'elles soient faibles, présentent des tendances linéaires par rapport à la composition

de la matière première. En outre, les dépôts de coke ont été négligeables (<1%) devant les rendements en gaz et des liquides.

Le rendement plus élevé en gaz de la dégradation catalytique du PE pourrait être attribué au contact plus élevé des molécules craquées avec l'USY, ce qui entraîne une dégradation plus sévère conduisant à une production de gaz plus élevée (Park et al., 2002). En fait, la décomposition des chaînes carbonées de PE est plus facile (les scissions des liaisons C-C sont plus nombreuses), et par la suite la quantité de produit gazeux est plus grande que celle résultant de la décomposition du PP. Ceci est dû à la structure des produits issus de la décomposition thermique du PE, qui se diffusent plus facilement dans les pores de la zéolithe USY (Onu et al., 1999).

2.2. Analyse GC-MS FID des produits de la pyrolyse catalytique du PP et du PE

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des gaz et des produits liquides a été effectuée afin d'identifier les types de composants présents.

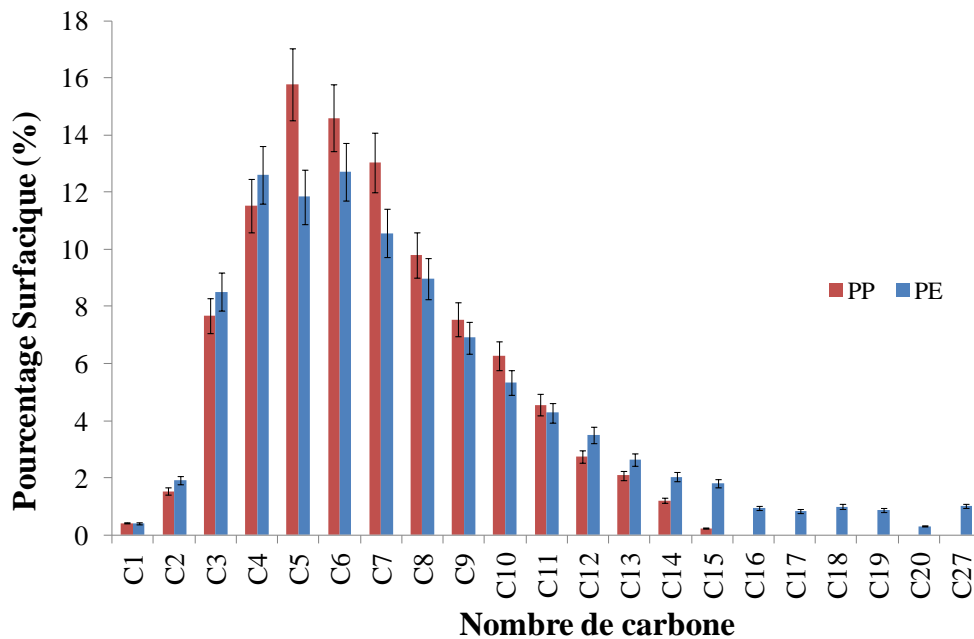


Figure 4. 2: Distribution du nombre de carbone des produits liquides et gazeux obtenus par la dégradation catalytique du PP et du PE

Dans la Figure 4. 2, la distribution par nombre de carbone des produits volatils obtenus de la pyrolyse du PE est comparée avec celle obtenue par la dégradation catalytique du PP.

Comme on peut remarquer, le produit obtenu à partir de la pyrolyse de PP contenait des molécules légères à chaînes courtes allant de C_1 - C_{15} avec une fraction maximale à (C_5 - C_7) qui représente 39% du produit total, alors que le produit dérivé de la pyrolyse catalytique de PE était un mélange de composés C_1 - C_{27} avec une fraction maximale à (C_5 - C_7) qui représente 34% du produit total. Les constituants majeurs des produits gazeux pour les deux matériaux étaient les C_3 et C_4 qui représentent respectivement 26% et 23% pour le PP et le PE.

La pyrolyse thermique de la polyoléfine provoque une rupture des liaisons C-C à travers un mécanisme radicalaire pour produire des fragments de poids moléculaire élevé (Bockhorn et al., 1999). Cependant, la dégradation catalytique de la polyoléfine est connue pour être initiée par un mécanisme ionique au carbénium. L'ion carbénium est formé par l'extraction d'un ion hydruure par un site de Lewis ou par la protonation de la double liaison des oléfines dégradées par un site Brønsted fort (A.Corma et al., 1985). Les liquides obtenus à partir de la pyrolyse catalytique de PP et de PE contiennent de grandes quantités d'hydrocarbures ramifiés. Ceci est dû au réarrangement du carbocation formé pour générer un carbocation ramifié (A.Corma and A.V.Orchillés, 2000). Les carbocations pourraient subir plusieurs réactions telles que la scission, l'isomérisation et la cyclisation (Castaño et al., 2011) et des composés aromatiques sont formés en raison du transfert d'hydrogène et de l'oligomérisation de chaînes aliphatiques. Ces réactions sont favorisées par la force acide et la forme de la zéolithe USY où les molécules sont facilement piégées dans sa structure (Guisnet et al., 2009).

La pyrolyse catalytique du PE a donné des molécules dont la longueur de chaîne peut atteindre C_{27} , alors que le produit de la pyrolyse catalytique de PP a une longueur de chaîne qui atteint C_{15} . La différence est liée à l'énergie d'adsorption des chaînes ramifiées (PP) dans la zéolithe USY qui est plus élevée que celle de l'alcane linéaire (PE) (Kissin, 1990, Fu et al., 2017). De plus, la β -scission est améliorée avec le rapport de ramification qui est plus élevé pour le PP que le PE (Weitkamp et al., 1983), ce qui explique le fait que PP a sur-craqué et a donné un produit dont la longueur de chaîne est inférieure à celle de PE.

En comparant les deux systèmes en batch et en continu, on remarque que les rendements des produits (liquide, gaz et solide) obtenus à partir de la pyrolyse catalytique du PP et du PE sont les mêmes dans les deux procédés.

Une comparaison entre la distribution en longueur de chaîne carbonée des produits liquides obtenus par pyrolyse catalytique du PP en batch et celle obtenue en continu a été effectuée par GC-MS FID et qui est présentée dans la Figure 4. 3.

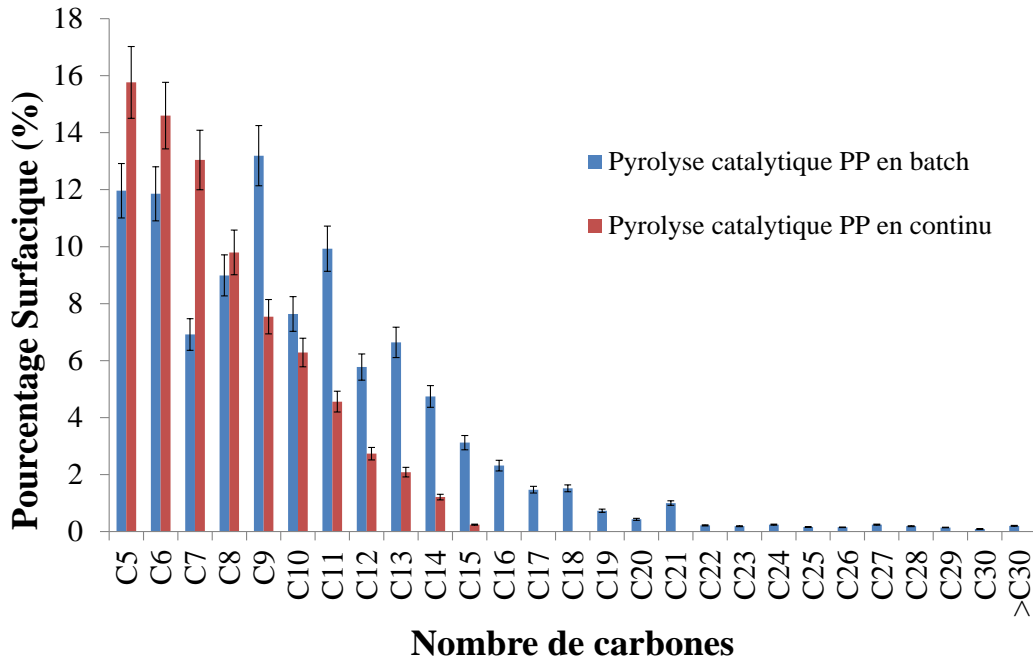


Figure 4. 3 : Comparaison de la distribution du nombre de carbone des produits liquides obtenus par la dégradation catalytique du PP en batch et en continu

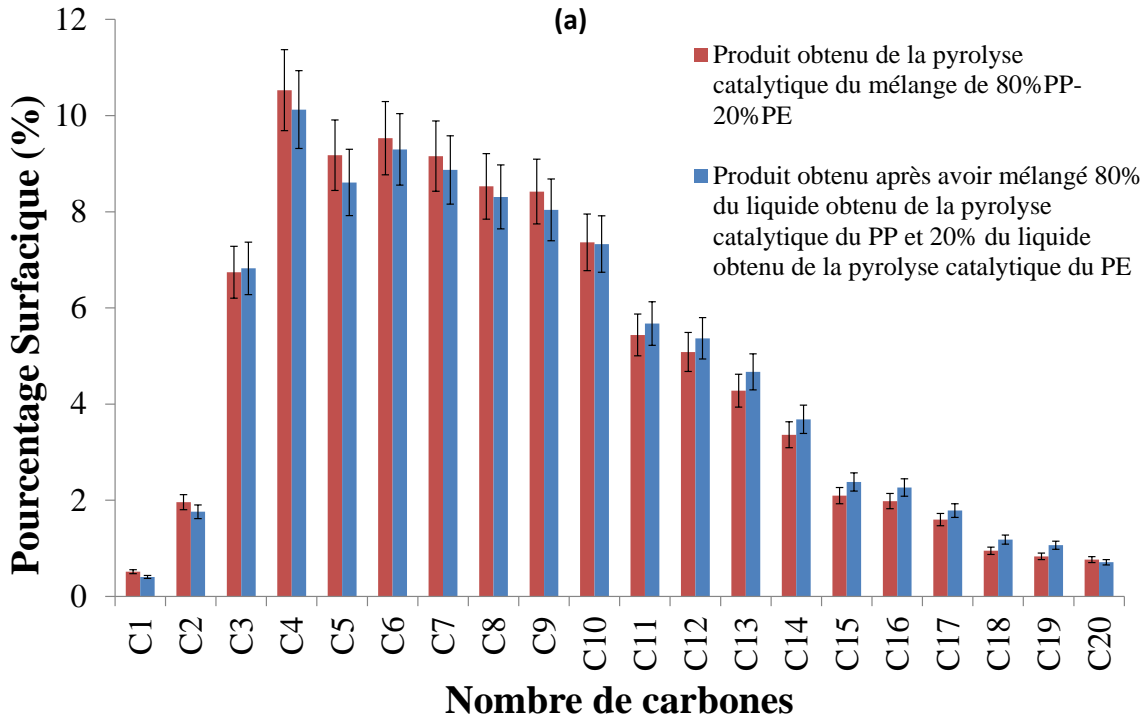
Suite à l'analyse par GCMS, les liquides issus de la pyrolyse catalytique du PP et du PE en utilisant l'installation en continu ont une distribution en nombre de carbone un peu plus faible que ceux obtenus dans le réacteur batch. Ceci peut être dû tout à bord à la température du réacteur qui est plus élevée dans l'installation en continue que le réacteur batch. En addition, la vitesse de chauffe est beaucoup plus importante dans le système en continu, puisque le plastique est introduit dans une ambiance chauffée à une température élevée d'où il sera craqué et vaporisé plus rapidement une fois entré dans le réacteur de pyrolyse.

2.3. Comportement de la pyrolyse catalytique des mélanges de PP/PE

Peu d'études ont étudié le comportement de la pyrolyse des mélanges PP/PE. Ainsi, dans la section suivante, la pyrolyse catalytique des mélanges à différente composition a été établie afin d'évaluer l'effet de la composition initiale du mélange sur celle du produit final.

Le produit obtenu à partir de la pyrolyse catalytique de mélanges PP-PE avec des proportions différentes a été comparé au produit obtenu après avoir mélangé le liquide et le gaz résultant de la pyrolyse catalytique du PP et du PE, séparément, aux mêmes proportions.

En se basant sur l'analyse par chromatographie en phase gazeuse des gaz et des liquides, on peut remarquer à partir de la Figure 4. 4 (a, b et c), que les graphiques ont des tendances similaires.



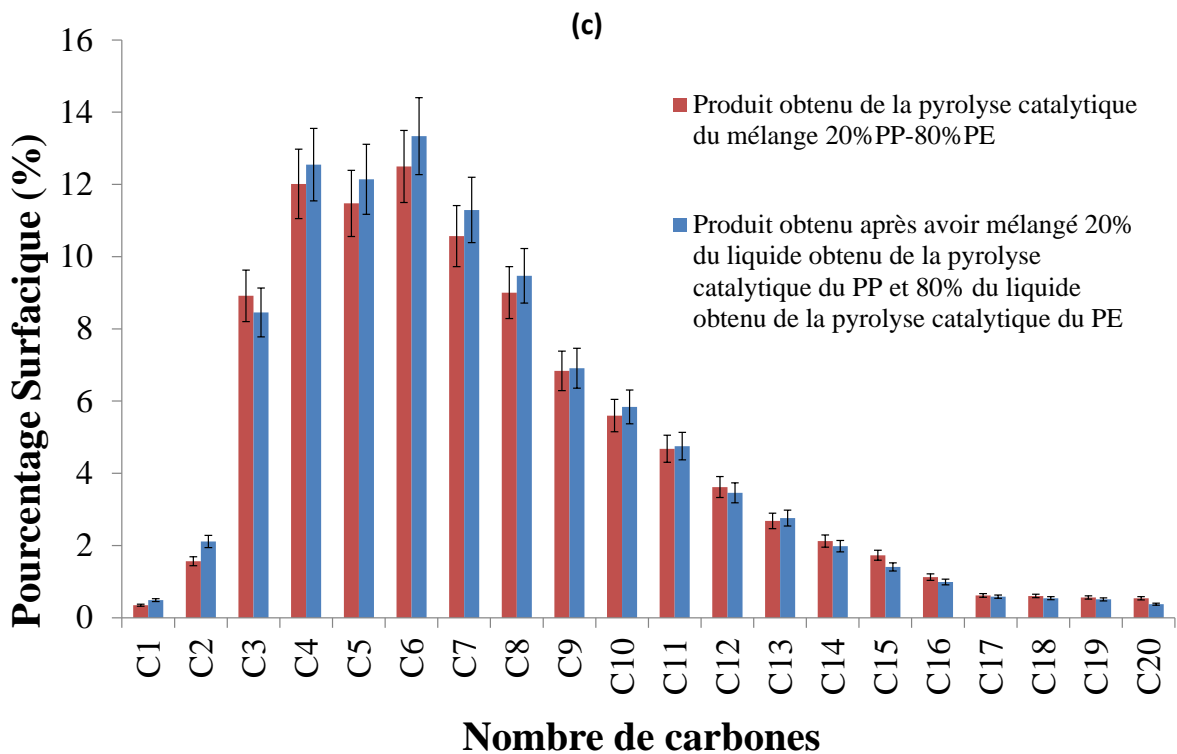
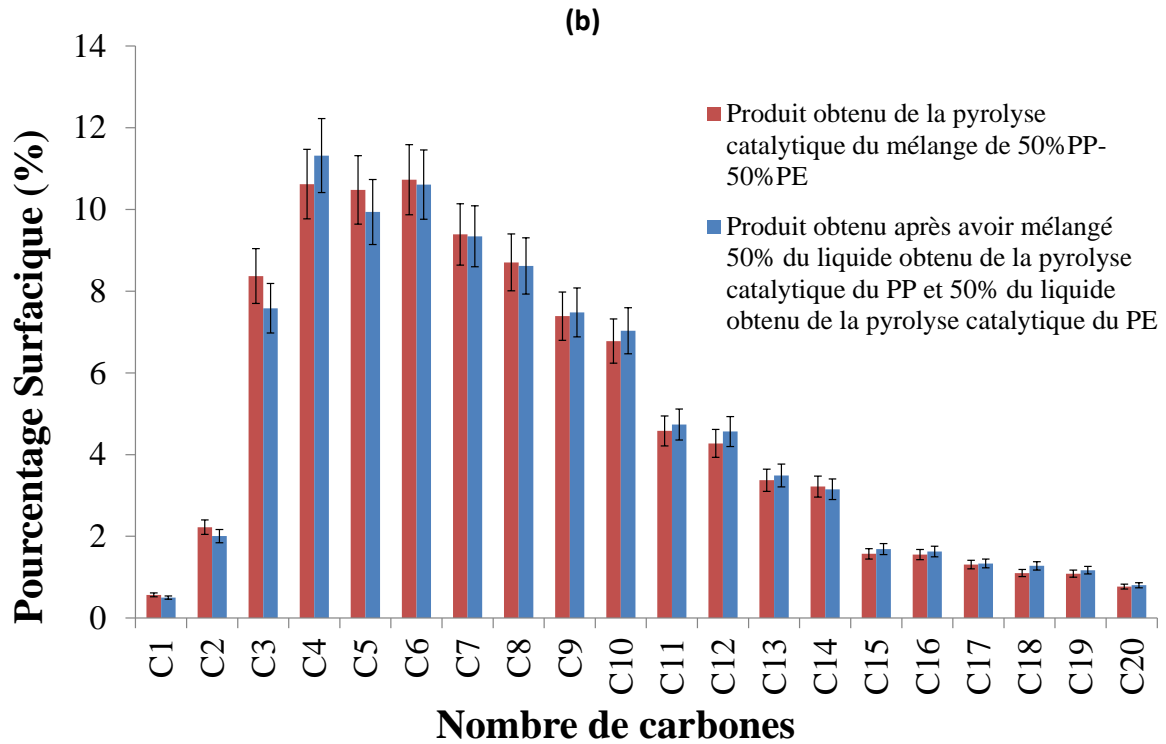
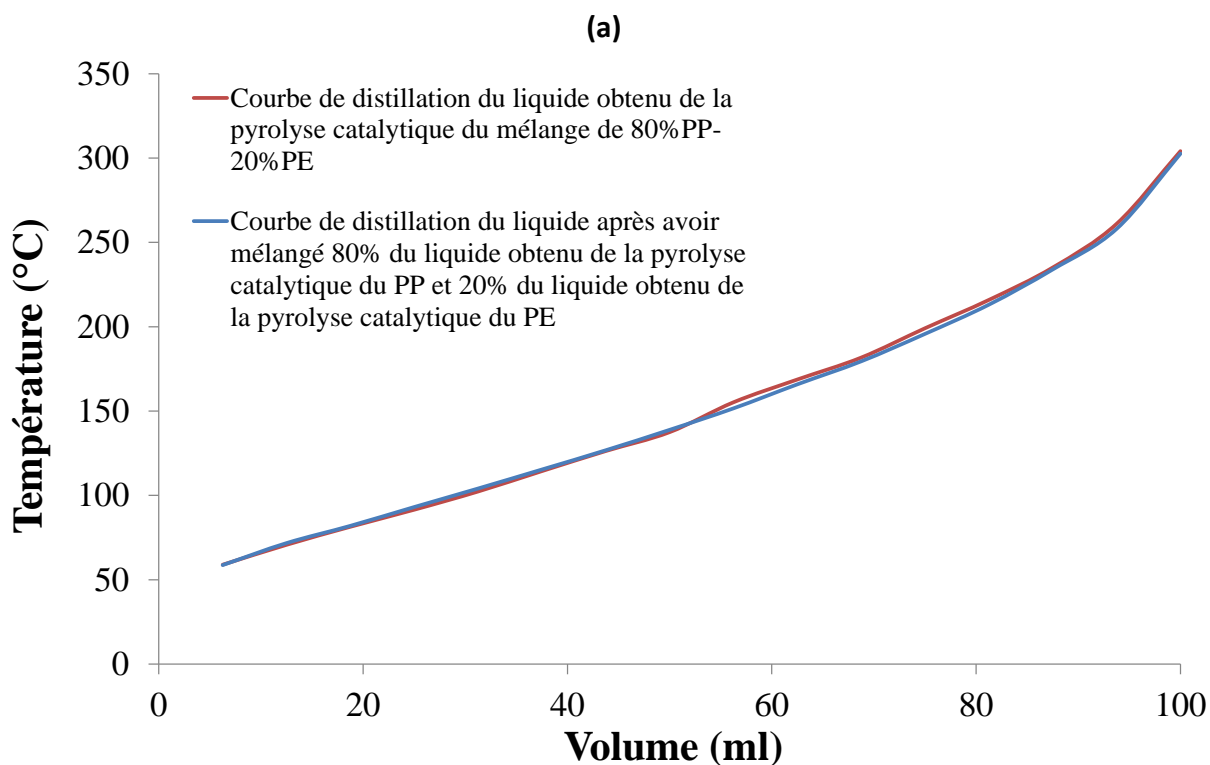


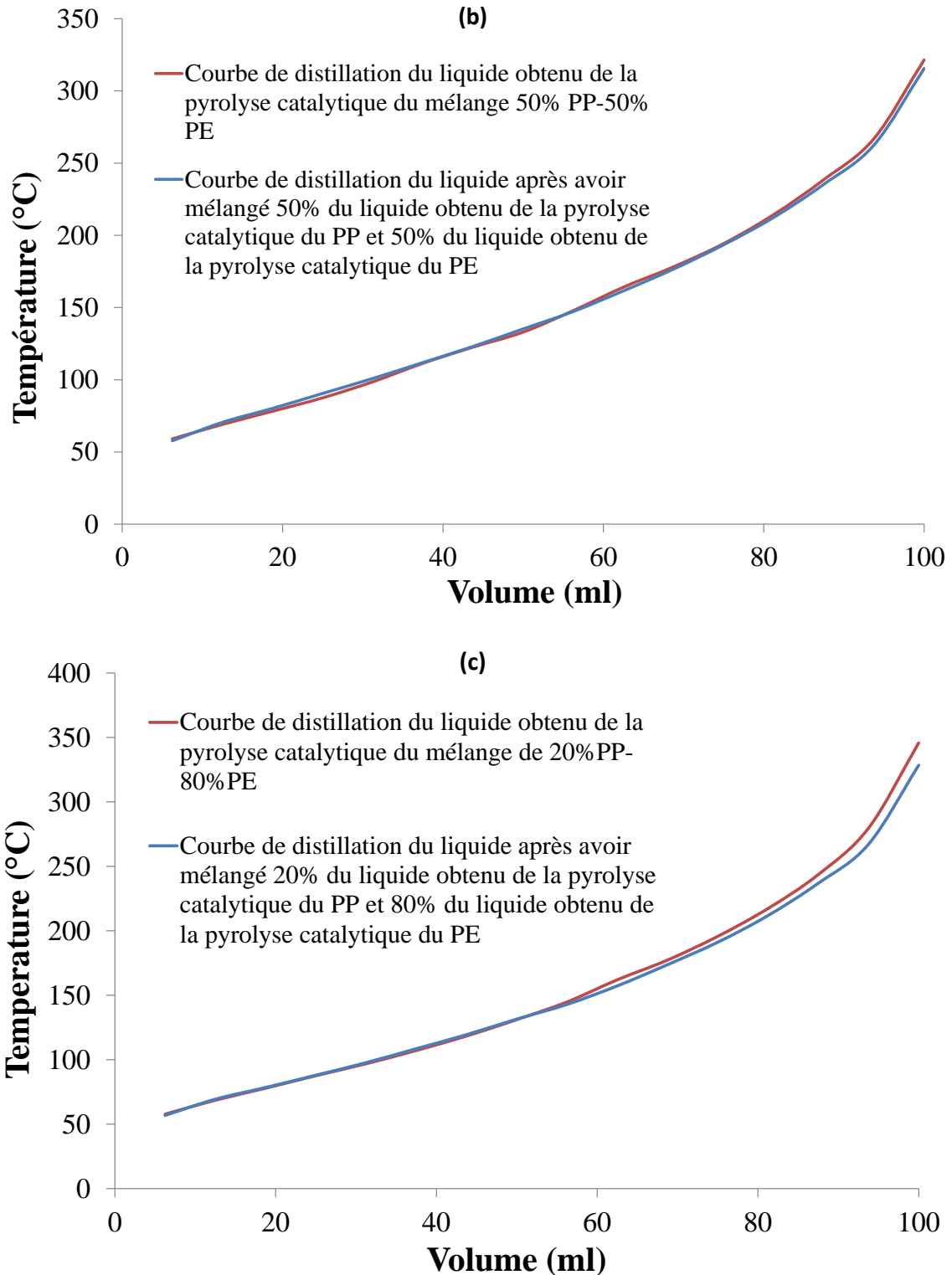
Figure 4. 4: Comparaison entre la distribution du nombre de carbone des produits de pyrolyse des mélanges PP et PE et le mélange des produits de pyrolyse PP et PE: a) 80% PP-20% PE b) 50% PP- 50% PE et c) 20% PP- 80% PE

Cela signifie que chaque type de matière de plastique agit séparément dans le mélange et implique qu'il n'y a pas d'interaction entre les produits intermédiaires de dégradation des

deux polymères pour les différentes compositions du mélange. Cette conclusion peut expliquer aussi les tendances des rendements des produits liquides et gazeux des mélanges plastiques par rapport aux PP et PE testés séparément.

En outre, les courbes de distillation des mélanges ont été comparées à la Figure 4. 5 (a, b et c) suivant la même logique que l'analyse GC. Le niveau d'adéquation entre les courbes met l'accent sur l'hypothèse de l'absence d'interaction entre les matières plastiques lors de la pyrolyse du mélange.





3. Distillation fractionnée des liquides de pyrolyse et caractérisation physico-chimique des fractions

Les produits de pyrolyse du PP, du PE et de leurs mélanges couvrent une large gamme d'hydrocarbures, comme on peut le voir d'après la Figure 4. 4 et la Figure 4. 5, et ne rentrent ni dans les spécifications de la norme EN228 établie pour l'essence ni dans les spécifications de la norme EN590 établie pour le diesel. Ainsi, un fractionnement est nécessaire avant de les utiliser comme combustibles.

Comme il n'y a pas d'interaction entre les plastiques pendant la réaction, il suffirait de trouver une température T_1 de séparation à laquelle la fraction légère des produits PP et PE peut être compatible avec les normes de l'essence et la fraction lourde sera compatible avec la norme du diesel.

3.1. Etude de la séparation en deux fractions Essence/Diesel

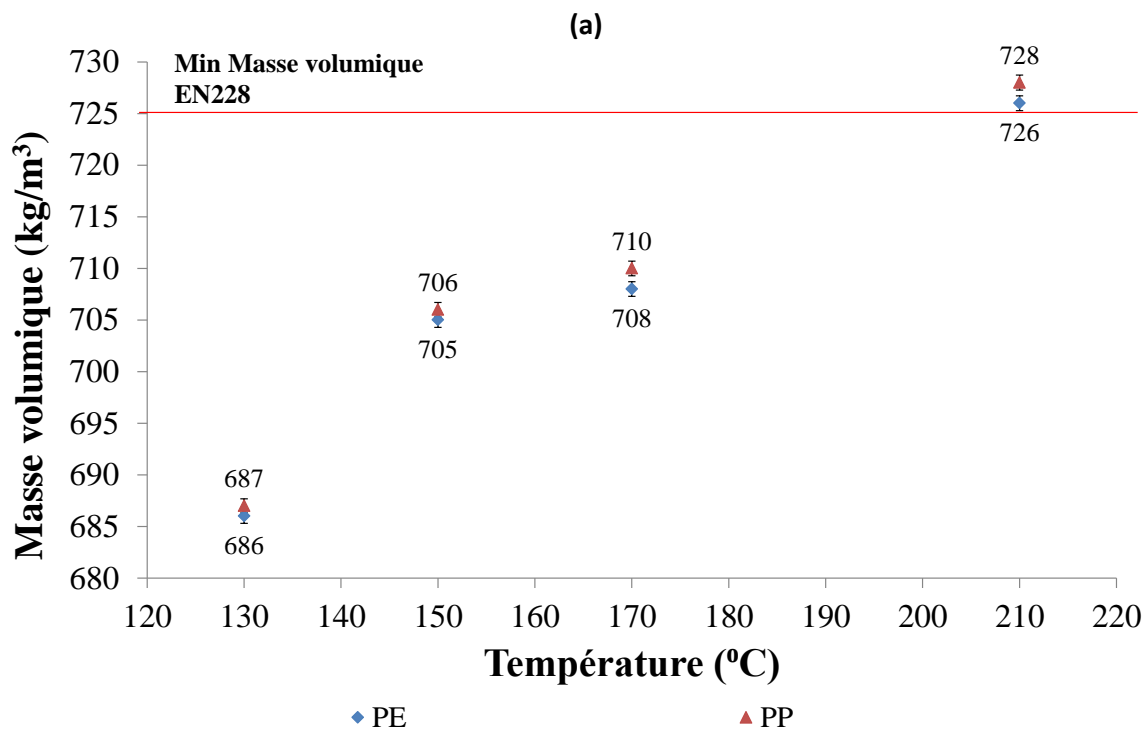
Dans un premier temps, le but était de trouver une température de séparation à laquelle les liquides issus de la pyrolyse catalytique du PE et du PP seront séparés en deux fractions (FE et FD) dont les propriétés sont semblables à celles de l'essence et du diesel respectivement. Pour cela, différentes températures de séparation ont été testées en vue de séparer le liquide de pyrolyse en deux fractions, une fraction légère (FE) et une fraction lourde (FD). Les 4 températures testées étaient 130, 150, 170 et 210°C.

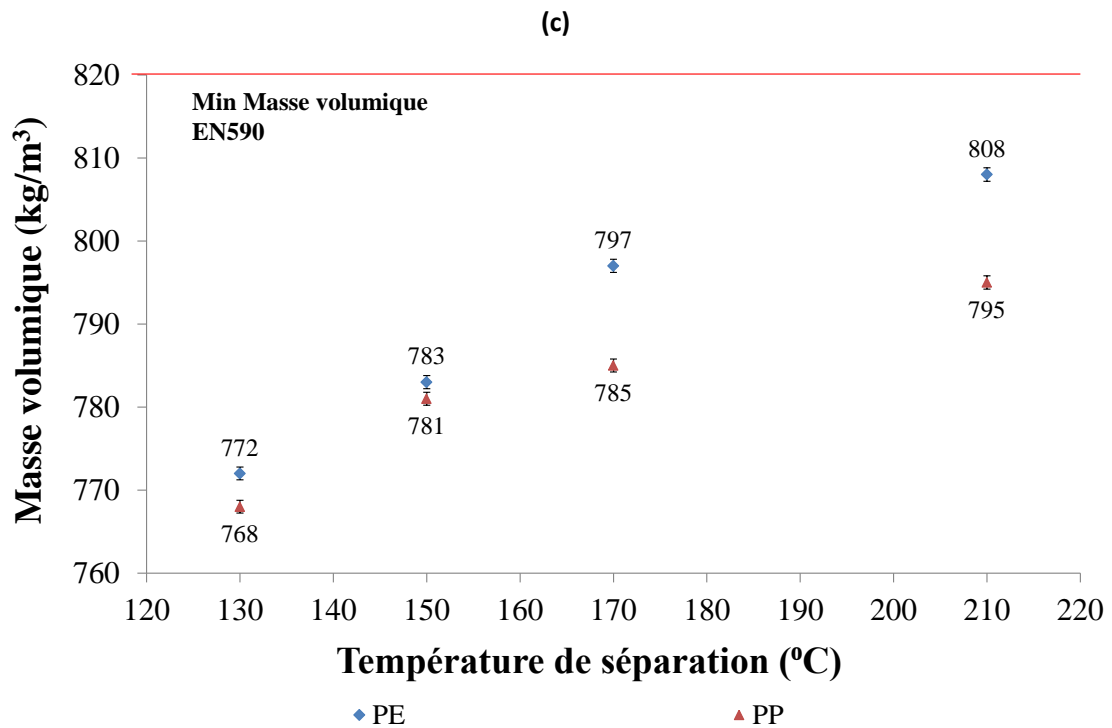
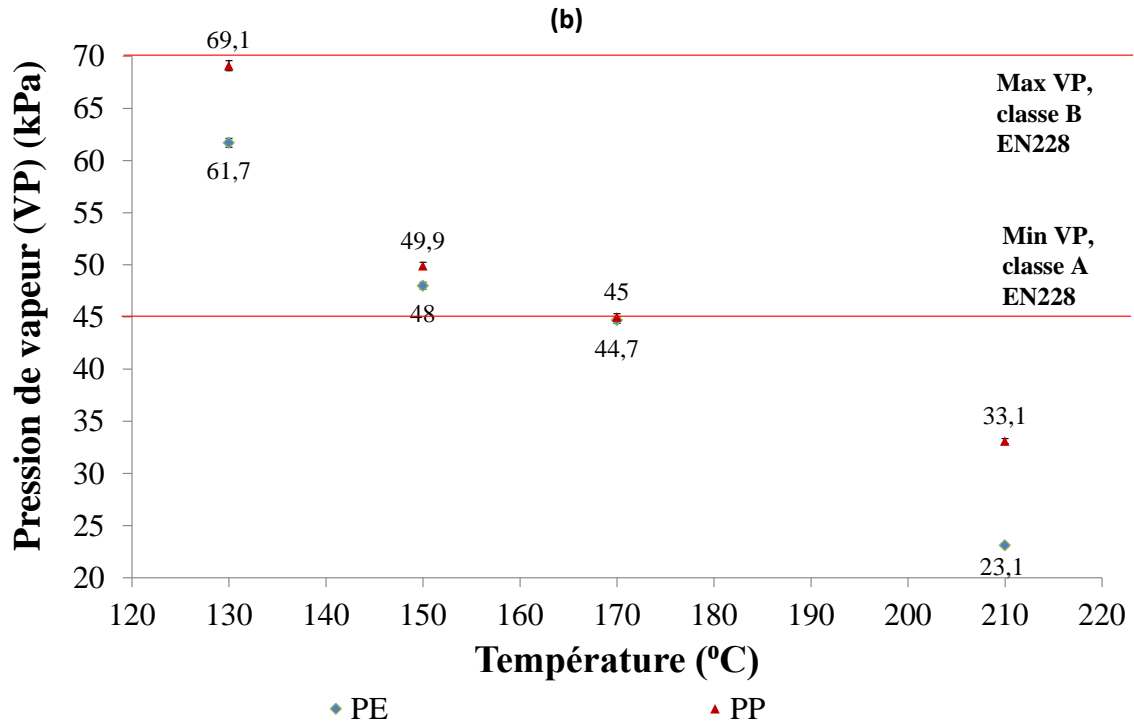
Selon les exigences de la norme EN228, le point d'ébullition final d'un carburant de type essence est fixé à 210°C. Pour cette raison, la première température de séparation testée était de 210°C. Comme on peut le voir dans le Tableau 4. 1, les propriétés de distillation pour la phase légère sont hors de la gamme d'essence pour le PP et le PE ainsi que la pression de vapeur (Figure 4. 6, b) qui est trop faible par rapport à la norme de l'essence (45 kPa, min), malgré que la densité rentre bien dans la gamme de l'essence (Figure 4. 6, a).

Propriétés de distillation	Unités	limites EN228	Séparation à 210°C	
			PE	PP
Fraction Evaporée à 70°C	% (V/V)	20-48	9	13
Fraction Evaporée à 100°C	% (V/V)	46-71	33	39
Fraction Evaporée à 150°C	% (V/V)	75 (min)	67	72
Point d'ébullition initial	°C	-	46,8	47,7
Point d'ébullition final	°C	210 (max)	210	210

Tableau 4. 1 : Propriétés de distillation de la FE obtenue à la température de séparation 210°C et comparaison avec la norme EN 228

Pour cela, d'autres températures de séparation ont été testées et les propriétés des combustibles obtenues aux différentes températures de séparation sont présentées dans la Figure 4. 6.





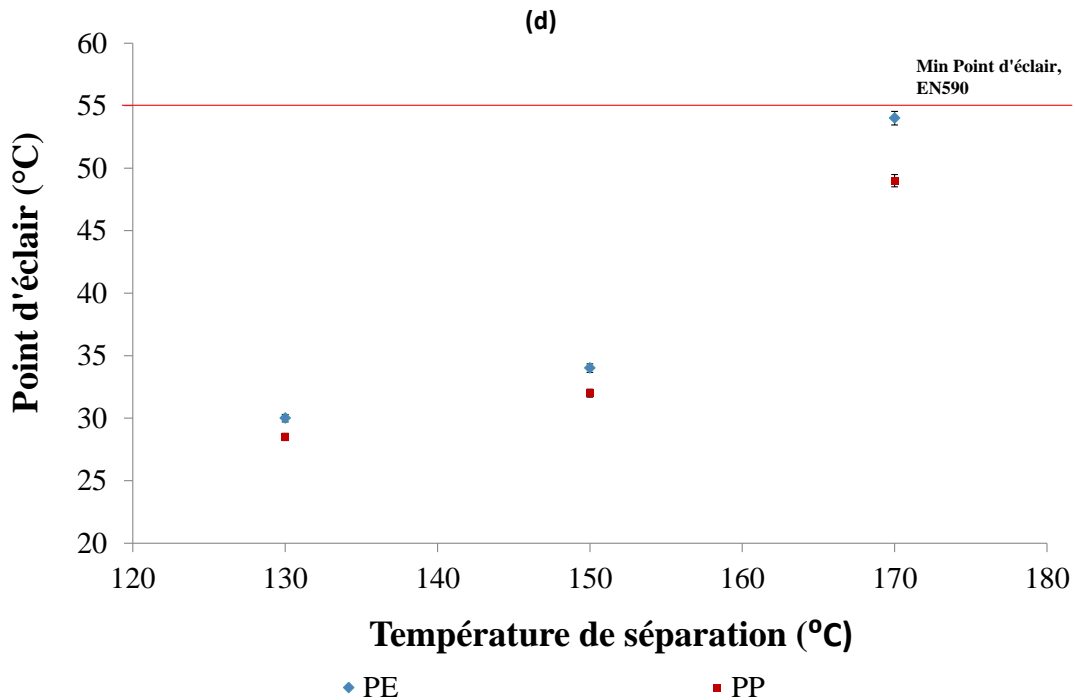


Figure 4. 6: Propriétés physico-chimiques de (a, b) la phase légère et (c, d) la phase lourde aux différentes températures de séparation

La température maximale de séparation qu'on puisse atteindre pour que les caractéristiques d'ébullition de la FE respectent les exigences de la norme EN228 est 170°C.

A cette température, les densités de la FE du liquide issu de la pyrolyse du PP et du liquide issu de la pyrolyse du PE s'approchent de celle de l'essence spécifiée dans la norme EN 228 par comparaison aux densités des fractions légères obtenues à 130 et 150°C.

En outre, selon l'exigence de la norme EN228, pour que la fraction essence rentre dans les classes de volatilité, il faut qu'elle ait une pression de vapeur minimale de 45 kPa. D'après la Figure 4. 6(b), aux trois températures de séparation testées, la phase légère appartient aux classes A et B dont la pression de vapeur est comprise entre 45 et 70 kPa.

La Figure 4. 6(c, d) montre la masse volumique et le point d'éclair de la phase lourde obtenue après distillation des huiles pyrolytiques à différentes températures. Les masses volumiques et le point d'éclair obtenus à 170°C sont les plus proches de la gamme EN 590 par comparaison à ceux obtenus à 130 et 150°C mais encore inférieurs aux exigences de la norme EN590.

Le Tableau 4. 2 et le Tableau 4. 3 résument les propriétés de distillation et les propriétés physico-chimiques de la fraction légère et lourde après séparation à 170°C et

comparaison avec les normes des deux principaux carburants commerciaux, l'essence et le diesel.

Propriétés de distillation	Unités	limites EN228	Carburants	
			PE	PP
Point d'ébullition initial	°C	-	46,8	47,7
Fraction Evaporée à 70°C	% (V/V)	20-48	21	21
Fraction Evaporée à 100 °C	% (V/V)	46-71	52	50
Fraction Evaporée à 150 °C	% (V/V)	75	90	87
Point d'ébullition final	°C	210 (max)	170	170
Propriétés physico-chimiques				
Masse volumique à 15°C	kg/m ³	720-775	708	710
Pression de vapeur	kPa	45-60 (classe A)	44,7	45

Tableau 4. 2 : Propriétés de distillation et propriétés physiques de la fraction légère obtenue après séparation à 170°C et comparaison avec la norme EN 228 établie pour l'essence

Propriétés de distillation	Unités	limites EN590	Carburants	
			PE	PP
Point d'ébullition initial	°C	-	159,5	160,1
Fraction Evaporée à 250 °C	% (V/V)	65 (max)	61	60
Fraction Evaporée à 350 °C	% (V/V)	85 (min)	100	100
Température à 95% V/V rec	°C	360 (max)	350	350
Propriétés physico-chimiques				
Masse volumique à 15°C	kg/m ³	820-845	797	800
Viscosité à 40°C	mm ² /s	2-4.5	1,5	1,4
Point d'éclair	°C	55 (min)	54	49

Tableau 4. 3 : Propriétés de distillation et propriétés physiques de la fraction lourde obtenue après séparation à 170°C et comparaison avec la norme EN 590 établie pour le diesel

Comme on peut le voir, à 170°C, les points d'ébullition des fractions légères et lourdes respectent celles des normes en vigueur. Cependant, la pression de vapeur de la fraction légère issue de la séparation à 170°C des liquides de pyrolyse du PP et du PE est limitée dans la norme. De même, les propriétés physico-chimiques de la fraction lourde telles que la viscosité, le point d'éclair et la masse volumique sont encore inférieures à celles du diesel conventionnel. Pour cela, afin d'améliorer ces propriétés, une séparation en 3 phases sera étudiée.

3.2. Etude de la séparation en 3 fractions Essence/Kérosène/Diesel

A 170°C, les caractéristiques de distillation des FE et FD respectent celles exigées dans les normes EN228 et EN590. Cependant, afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ces fractions, le but de cette partie est de séparer les liquides de pyrolyse en 3 phases.

Le Tableau 4. 4 montre les propriétés de distillation des fractions issues de la pyrolyse catalytique de PP et de PE aux températures de séparation choisies.

Propriétés de distillation	Unités	limites EN228	Séparation à 160°C	
			PE	PP
Fraction Evaporée à 70°C	% (V/V)	20-48	23	21
Fraction Evaporée à 100°C	% (V/V)	46-71	54	49
Fraction Evaporée à 150°C	% (V/V)	75(min)	95	96
Point final d'ébullition	°C	210 (max)	160	160
Propriétés de distillation	Unités	limites EN590	Séparation à 220°C	
			PE	PP
Fraction Evaporée à 250°C	% (V/V)	65 (max)	43	49
Fraction Evaporée à 350°C	% (V/V)	85 (min)	86	100
Température à 95% V/V rec.	°C	360 (max)	360	345

Tableau 4. 4 : Propriétés de distillation des fractions essence obtenues à la température de séparation 160°C et des fractions essence obtenues à la température de séparation 220°C et comparaison avec les normes EN 228 et EN 590

En fonction des propriétés de distillation et des propriétés physico-chimiques obtenues, 160°C s'est avérée être la température optimale de séparation. A cette température, les caractéristiques des FE des liquides pyrolytiques de PP et PE respectent la norme EN 228, alors que la température optimale de séparation pour que les caractéristiques de la FD correspondent à la gamme de diesel spécifiée dans la norme EN 590 est de 220 °C. Une phase intermédiaire (FI) a également été obtenue par cette séparation, dont la plage d'ébullition répond à la gamme de kérosène spécifiée dans la norme ASTM D 3699-90.

Une fois les températures optimales pour séparer le liquide obtenu de la pyrolyse catalytique du PP et du PE en phases essence et diesel trouvées, le liquide issu du mélange de 50% -50%

de PP-PE a été séparé aux mêmes températures et les propriétés physico-chimiques ont été mesurées et énumérées dans le Tableau 4. 5.

Propriétés physico-chimiques					
Fraction essence à 160°C	Unités	limites EN228	Carburants		
			PE	PP	50-50
Indice d'octane Recherche (RON)		95 (min)	88,8	91,7	89,8
Densité à 15°C	kg/m ³	720-775	706	707	705
Pression de vapeur	kPa	45-60 (classe A)	47,5	48,6	46
Propriétés physico-chimiques					
Fraction diesel à 220°C	Unités	limites EN590	Carburants		
			PE	PP	50-50
Indice de cétane calculé		46 (min)	56,54	42,23	45,05
Masse volumique à 15 °C	kg/m ³	820-845	811	797	803
Viscosité à 40 °C	mm ² /s	2-4,5	2,23	2,04	2,13
Point d'éclair	°C	55 (min)	92	79	91
Température limite de filtrabilité	°C	Max 0°C (classe B)	0	0	0
Corrosion à la lame de cuivre (3h à 50°C)		Classe 1	1	1	1

Tableau 4. 5: Propriétés physico-chimiques de la fraction essence et de la fraction diesel obtenues après séparation à 160°C et 220 °C selon les normes EN228 et EN 590 établies respectivement pour l'essence et le carburant diesel

La phase essence qui représente 48,4% du liquide de pyrolyse de PP avait un indice d'octane (RON = 91,7) qui est toujours inférieur aux exigences EN228. Alors que la phase diesel représentant 20%, avait une viscosité et un point d'inflammabilité conformes aux exigences de la norme EN590. Cependant, l'indice de cétane égal à 42,23, est toujours inférieur à celui requis dans la norme EN590.

La phase essence qui représente 52,2% du liquide de pyrolyse de PE présentait un indice d'octane plus faible par rapport à EN228 (RON = 88,8). Cependant, la phase diesel représentant 19% du liquide de pyrolyse présentait une viscosité, un point d'éclair et un indice de cétane dérivé de 56,54 répondant aux exigences de la norme EN 590.

Les caractéristiques des mélanges 50% PP-50% PE sont encadrées par celles de PP et PE. La phase essence qui représente 50% du liquide total de PP-PE (50-50) avait un indice d'octane compris entre celui de PP et de PE (RON = 89,8). Les valeurs RON obtenues sont toujours inférieures aux exigences de la norme EN228 et afin de l'améliorer, l'ajout d'éthanol et d'additifs tels que l'éthanol ou le méthyl tert-butyl éther (MTBE) peut contribuer à la

solution qu'ils présentent l'avantage d'être des carburants propres. Ainsi, un mélange de phase légère contenant 25% d'éthanol a été testé et son indice d'octane est passé à 96.

Il convient de noter que malgré que la fraction d'essence obtenue ait une teneur très faible en aromatiques, qui présente l'avantage d'avoir moins de produits polluants et toxiques, elle a un indice d'octane élevé et pourrait être facilement améliorée en ajoutant des additifs propres avec des indices d'octane élevés .

D'autre part, la phase lourde représentant 20% du mélange 50% PP-50% PE avait une viscosité et un point d'éclair respectant les exigences de la norme EN590, mais avait un indice de cétane de 45,1, ce qui est encore inférieur à l'indice de cétane requis par l'EN590 qui est de 46. Pour cela, afin d'améliorer l'indice de cétane et conformément à la directive 2009/30/CE, mélanger 7% de biodiesel avec du carburant diesel est devenu obligatoire dans l'UE. Ainsi, un mélange de fraction lourde contenant 7% de biodiesel a été préparé et testé et l'indice de cétane a été amélioré à 52,5.

3.3. Synthèse

Dans cette partie, la pyrolyse catalytique du polyéthylène, du polypropylène et de leurs mélanges (50% -50%, 80% -20% et 20% -80%) en utilisant la zéolithe USY en continue, a été étudiée dans l'installation moteur à une température de 500 °C.

Les fractions liquides et les rendements des mélanges ont été linéairement influencés par la proportion de chaque type de plastique dans le mélange. En se basant sur les courbes obtenues par l'analyse GCMS-FID et les courbes de distillation, il a été conclu qu'il n'y avait pas d'interaction entre les plastiques pendant la pyrolyse du mélange en présence de la zéolithe USY.

Après optimisation de la température de séparation des produits liquide issus de la pyrolyse catalytique des déchets de PP et PE, le produit liquide issu du mélange 50% -50% de PP-PE a été séparé aux mêmes températures. Une étude de séparation en deux fractions ainsi qu'en trois fractions a été effectuée. A 160 °C, la FE est semblable à l'essence et à 220 °C, la FD répond aux normes du carburant diesel. Une phase intermédiaire a également été obtenue par cette séparation.

La fraction semblable à l'essence obtenue, et qui représente 49% du produit liquide obtenu du mélange 50% -50% de PP-PE présente un indice d'octane élevé (RON = 89,8) malgré qu'elle a une très faible teneur en aromatiques. Alors que la fraction de type diesel qui représente 20% du liquide de pyrolyse a un indice de cétane de 45,1.

4. Analyse énergétique

4.1. Bilan général du moteur

On suppose que l'énergie d'entrée du carburant est égale à la somme de la puissance à l'arbre du moteur, de la perte d'énergie dans les gaz d'échappement, les pertes dans le système de refroidissement et les pertes par transfert de chaleur au milieu ambiant.

Le moteur utilisé dans cette étude est un moteur à quatre temps, à allumage par compression et à aspiration naturelle. Le volume de la cylindrée est de 0,93L. Le moteur est capable de délivrer, à pleine charge et à une vitesse maximale (3000 tr/min), une puissance de 14,7 kW. A une charge de 7,26 kW, la consommation du carburant diesel a été mesurée et trouvée égale à 2,9 L.h⁻¹.

Lors des essais, le débit de l'air \dot{m}_a et le débit du combustible \dot{m}_d sont normalement mesurés. Le rapport de ces débits est utile pour définir les conditions de fonctionnement du moteur.

Le débit d'air à l'admission (\dot{m}_a) a été mesuré à vitesse maximale et correspond à 61,88 Nm³.h⁻¹. En utilisant un carburant diesel ayant une masse volumique (ρ_d) de 0,832 kg.L⁻¹, \dot{m}_d est de 2,41 kg.h⁻¹.

L'énergie d'entrée fournie par le carburant diesel au moteur pourrait être déterminée comme suit (Chintala and Subramanian, 2014):

$$E_d = C_d \times \rho_d \times PCI_d \quad (1)$$

Où C_d est la consommation de carburant (m³.h⁻¹), ρ_d la densité du diesel (kg.m⁻³) et PCI_d son pouvoir calorifique inférieur (J.kg⁻¹).

Sachant que le moteur délivre une puissance à l'arbre moteur (P_s), le rendement électrique du moteur peut être calculé en utilisant l'eq.2:

$$\eta_{elec} = (P_s/E_d) \times 100 \quad (2)$$

L'énergie contenue dans les gaz d'échappement ($E_{éch}$) est calculée en utilisant l'Eq.3 :

$$E_{éch} = \dot{m}_{éch} \times C_{p,éch} \times (T_{éch} - T_{ad}) \quad (3)$$

Avec $T_{éch}$ est la température des gaz d'échappement à la sortie du moteur, T_{ad} est la température d'admission qui est égale à la température ambiante et $C_{p,éch}$ est la chaleur spécifique des gaz d'échappement.

D'après la loi de conservation de masse, le débit des gaz d'échappement ($\dot{m}_{éch}$) a été calculé :

$$\dot{m}_{éch} = \dot{m}_a + \dot{m}_d \quad (4)$$

Ainsi le pourcentage de perte d'énergie dans les gaz d'échappement = $(E_{éch}/E_d) \times 100$ (5)

Et par conséquent, les pertes d'énergie dues au transfert de chaleur au système de refroidissement et au milieu ambiant sont calculées par différence.

4.2. Bilan d'énergie des gaz d'échappement

L'énergie délivrée par les gaz d'échappement ($Q_{éch}$) et qui est récupérée pour le chauffage du réacteur de pyrolyse du plastique peut être exprimée sous la forme :

$$Q_{éch} = \dot{m}_{éch} \times C_{p,éch} \times (T_{éch,e} - T_{éch,s}) \quad (6)$$

Avec $\dot{m}_{éch}$ le débit des gaz d'échappement déjà calculé dans la partie précédente, $C_{p,éch}$ est la chaleur spécifique des gaz d'échappement, $T_{éch,e}$ est la température à l'entrée du réacteur et $T_{éch,s}$ la température à la sortie du réacteur.

D'où l'énergie des gaz d'échappement $Q_{éch}$ utilisée dans la réaction de pyrolyse est ainsi déterminée.

4.3. Bilan de masse et d'énergie côté plastique

Tout d'abord, afin de calculer l'énergie consommée par la réaction de pyrolyse, un essai à vide a été réalisé sur le réacteur en batch (décrit en chapitres 2 et 3).

D'après cet essai, l'énergie consommée par l'inertie thermique ($Q_{inertie}$) a été déterminée et les pertes d'énergie de transfert de chaleur (Q_{pertes}) ont été calculées lorsque le régime a été établi suivant l'équation suivante :

$$Q_{totale} = Q_{inertie} + Q_{pertes} \quad (8)$$

Une fois l'énergie consommée par l'inertie thermique et les pertes ont été déterminées, un autre essai a été lancé avec le réacteur contenant la matière plastique.

Le graphe de la Figure 4. 7 représente la puissance de chauffe fournie au réacteur et la température en fonction du temps, obtenus lors d'un essai à vide et d'un essai de pyrolyse.

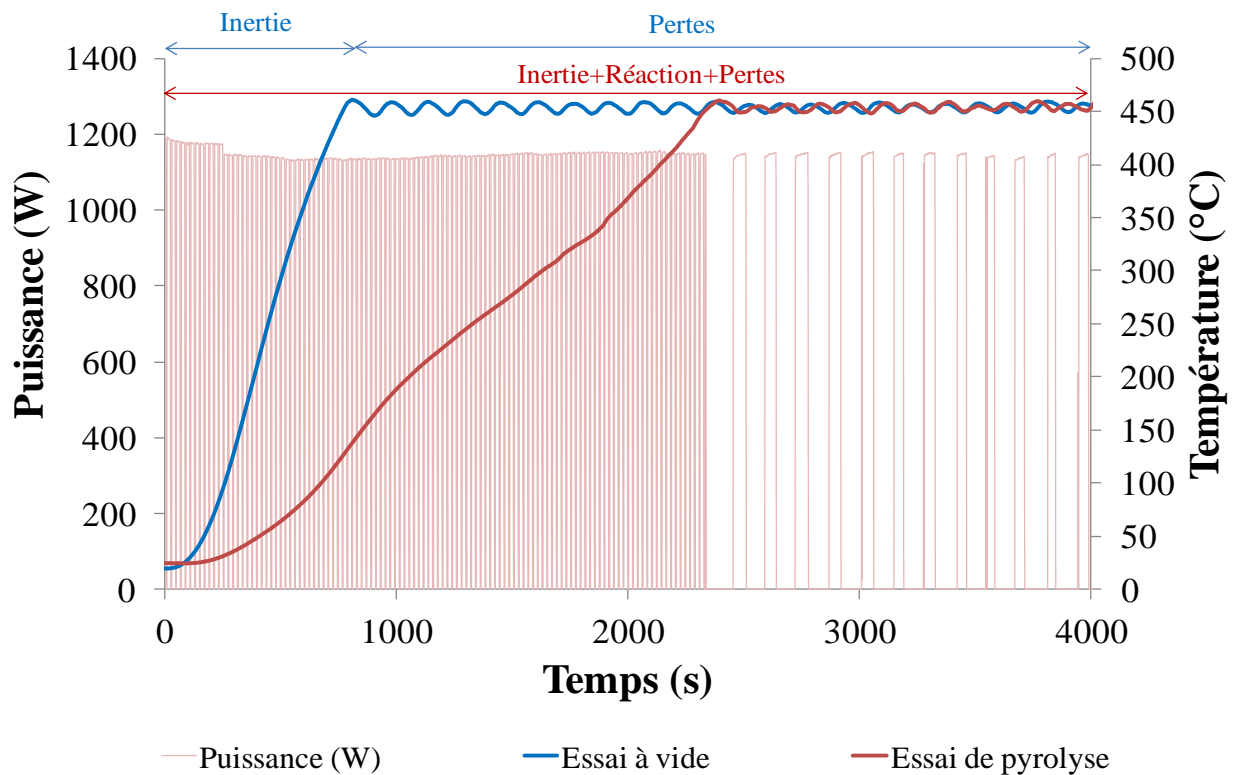


Figure 4. 7 : Essais sur le réacteur en batch afin de calculer l'énergie de réaction de pyrolyse

A partir de cet essai, l'énergie consommée par le plastique durant la réaction de pyrolyse (Q_{pl}) est calculée suivant l'éq.9 :

$$Q_{totale} = Q_{inertie} + Q_{pertes} + Q_{pl} \quad (9)$$

Substituant $Q_{inertie}$ et Q_{pertes} obtenues d'après l'essai à vide, Q_{pl} est ainsi obtenue.

Connaissant la masse initiale de plastique introduite dans le réacteur (m_{pl}), ainsi la chaleur absorbée par le plastique durant la réaction de pyrolyse ($\Delta H_{réaction}$) est ainsi déterminée :

$$\Delta H_{réaction} = \frac{Q_{pl}}{m_{pl}} \quad (10)$$

ΔH réaction représente la quantité de chaleur consommée par le plastique durant le chauffage, la fusion et le craquage.

Q_{totale} , $Q_{inertie}$, Q_{pertes} et Q_{pl} sont exprimés en (kJ), m_{pl} est exprimée en (kg) et $\Delta H_{réaction}$ est exprimée en (kJ/kg).

Le Tableau 4. 6 résume les énergies de réaction obtenues dans le réacteur batch avec le PP et le PE en présence et en absence de catalyseur. Les valeurs obtenues sur le réacteur en batch ont été comparées avec celles obtenues par l'analyse DSC présentées dans le chapitre 2.

	ΔH réaction Sans catalyseur (kJ/kg)		ΔH réaction avec catalyseur (kJ/kg)
	DSC	Réacteur batch	Réacteur batch
PP	1501	1535	886
PE	1955	1894	637

Tableau 4. 6 : Energies de réaction obtenues pour le PP et le PE

D'après le Tableau 4. 6, les énergies de réaction obtenues par la méthode réalisée sur le réacteur en batch sont très proches de celles obtenues par l'analyse DSC. Quant aux énergies de réaction obtenues en présence du catalyseur, on remarque qu'il y a une diminution importante par comparaison à celles obtenues sans catalyseur, ce qui montre le rôle du catalyseur dans la réduction de la consommation énergétique durant la réaction de pyrolyse.

4.4. Bilan de masse et d'énergie global

L'énergie des gaz d'échappement ($Q_{éch}$) et l'énergie consommée par chaque type de plastique ($\Delta H_{réaction}$) étant calculées, les pertes d'énergie durant la réaction de pyrolyse sur l'installation en continu peuvent être déterminées en utilisant la loi de conservation d'énergie :

$$Q_{éch} = Q_{pl} + Q_{pertes} \quad (11)$$

Avec $Q_{\text{éch}}$, Q_{pl} et Q_{pertes} exprimés en kW.

La Figure 4. 8 représente le bilan d'énergie global de l'installation en continu.

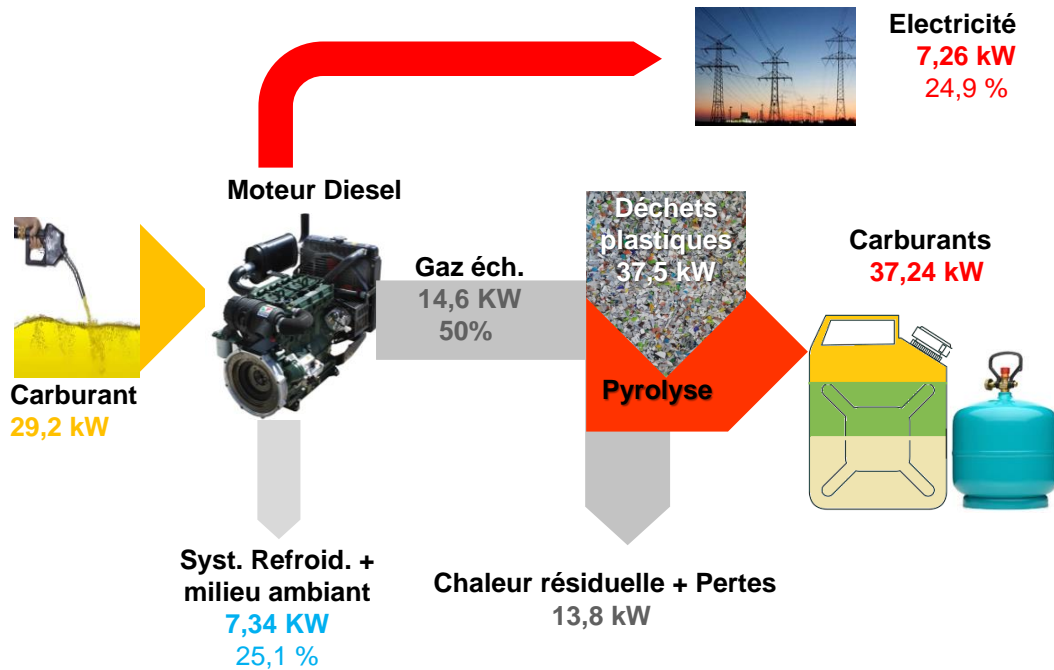


Figure 4. 8 : Bilan d'énergie global

La Figure 4. 8 représente la répartition de l'énergie initiale fournie par le carburant diesel au moteur. Ainsi que la chaleur récupérée par les deux types de plastiques PP et PE.

Le bilan d'énergie rapporté à 1 kg de déchets plastiques a été réalisé comme suit : 1) L'énergie consommée par la réaction a été calculée selon la méthode présentée dans la partie 4.3 de ce chapitre. 2) L'énergie récupérée est calculée comme étant la somme des énergies contenues dans chacune des fractions d'hydrocarbures obtenus selon la formule suivante :

$$E \text{ (MJ)} = \sum_i M_i \times PCI_i \quad (12)$$

Avec M_i la fraction massique de chaque phase récupérée en kg et PCI_i est son pouvoir calorifique en MJ.kg^{-1} . Le PCI de chaque fraction produite en fonction du type de plastique est représenté dans le Tableau 4. 7.

PCI (MJ.kg^{-1})	FE	FI	FD
PE	46,34	43,01	42,52
PP	46,54	43,14	42,45

Tableau 4. 7 : PCI de chaque fraction

La Figure 4. 9 illustre les bilans de masse et d'énergie dérivés des rendements des produits et les pouvoirs calorifiques inférieurs des deux matériaux plastiques PP et PE obtenus lorsque l'installation produit suffisamment de diesel pour alimenter le moteur.

On peut remarquer qu'à partir d'1 kg de PP par exemple, ayant un pouvoir calorifique inférieur de 43.5, 34.3 MJ de liquide et 8,8 MJ de gaz ont été produits.

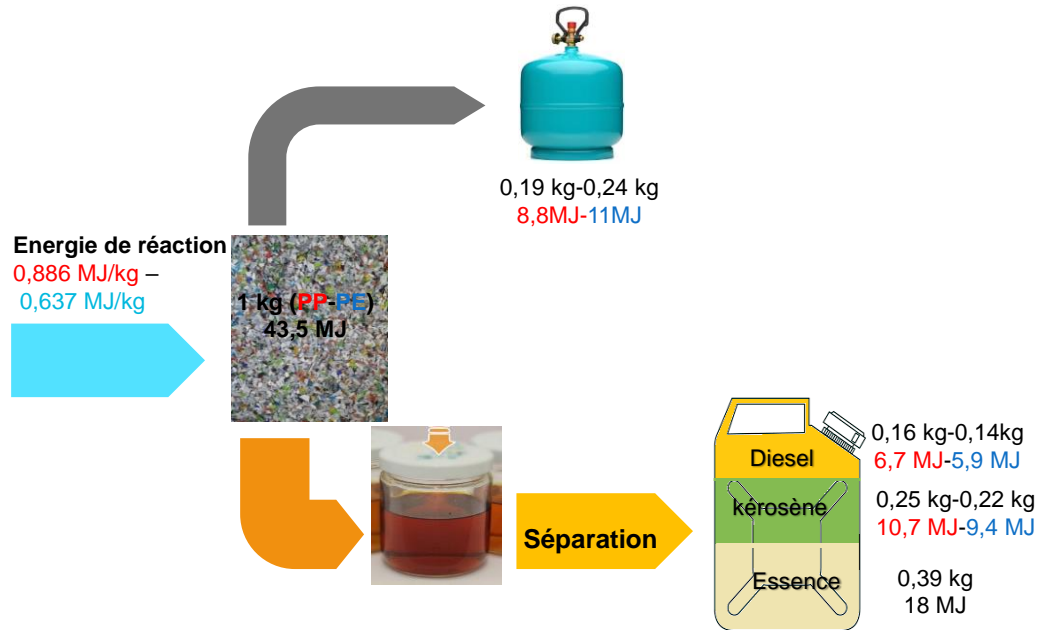


Figure 4. 9 : Bilan de masse et d'énergie de la pyrolyse des déchets plastiques

Le gaz produit pourrait être utilisé comme gaz de pétrole liquéfié (GPL). Quant au liquide recueilli, il a été séparé aux températures optimales en trois phases. La phase essence, qui représente près de 50% du liquide et a une teneur énergétique de 18 MJ (41% $E_{\text{plastique}}$), la phase intermédiaire, possédant une teneur énergétique de 10,7 MJ (25% $E_{\text{plastique}}$), tandis que la phase diesel a une teneur en énergie de 6,7 MJ (15% $E_{\text{plastique}}$). Cette réaction doit consommer 0,9 MJ (2% $E_{\text{plastique}}$) ce qui correspond à 13% de l'énergie disponible dans la fraction gasoil. Ainsi la fraction diesel produite peut être utilisée pour produire 0,47 kWh d'électricité, alimenter le réacteur en chaleur et fournir de la chaleur résiduelle.

La pyrolyse catalytique du PP, du PE et de leurs mélanges dans un processus en continu a permis de produire une large gamme de produits qui ont été obtenus en utilisant seulement 22 % (d'après les équations 6 et 3) de la chaleur disponible dans les gaz d'échappement.

Le rapport d'énergie nette réelle (NER) du processus, exprimé par le rapport du total de l'énergie utile produite sur l'énergie primaire utilisée pour la produire, est de 1,45 sans compter l'énergie résiduelle des gaz d'échappement

Par conséquent, il reste une quantité de chaleur résiduelle dans les gaz d'échappement qui pourrait être récupérée. La quantité de gazole produite n'est pas suffisante pour alimenter le moteur et fournir au système une indépendance en carburant. Pour cela, des modifications sont nécessaires en vue de récupérer la chaleur résiduelle des gaz d'échappement.

Il existe plusieurs façons d'utiliser cette chaleur résiduelle selon l'application industrielle :

Le 1^{er} scénario consiste à produire une quantité de carburant à partir des déchets plastiques suffisante pour la consommation du moteur et la quantité de chaleur restante pourrait être utilisée pour fournir de la chaleur à d'autres applications.

Le 2^{ème} scénario consiste à exploiter la totalité de la chaleur des gaz d'échappement pour produire des carburants.

Afin d'appliquer ces scénarios, des modifications sont nécessaires.

Le cas idéal serait d'améliorer l'échange entre les gaz d'échappement et le plastique à l'intérieur de l'échangeur sans changer la surface externe et cela en conservant la longueur et le diamètre externe de l'échangeur et en modifiant le type d'échangeur. Ceci peut être réalisé en augmentant la surface spécifique d'échange en adoptant une configuration multitubulaire.

L'efficacité de l'échangeur, qui représente le rapport du flux de chaleur effectivement transféré dans l'échangeur au flux de chaleur maximal qui serait transféré est calculée par :

$$\varepsilon = \frac{\varphi}{\varphi_{max}} = \frac{T_{éch,e} - T_{éch,s}}{T_{éch,e} - 150^{\circ}C}$$

Normalement le fluide chaud peut être refroidi à la température d'entrée du fluide froid. Mais puisque pour les moteurs diesel à cogénération, la température la plus basse à laquelle les gaz d'échappement peuvent être refroidis est 150°C (Sanderson, 2008), c'est la température limite à laquelle le fluide chaud pourrait être refroidi.

Puisque dans la conception actuelle, l'échangeur est à double paroi avec une efficacité faible ($\varepsilon=0,24$), une amélioration consiste à le remplacer par un échangeur multitubulaire. Le

scénario le plus optimiste consiste à une amélioration de l'efficacité jusqu'à atteindre les 100% sans avoir à changer la surface externe des échanges. Dans ce cas, les pertes resteront au même niveau que l'ancienne configuration

Dans ce cas le débit maximal de plastique que l'installation serait capable de pyrolyser en récupérant la chaleur disponible dans les gaz d'échappement est de 38 kg.h⁻¹ de PP et 51 kg.h⁻¹ de PE. En revanche, si l'efficacité d'échange maximale atteignable à surface externe constante est inférieure à 100% (ce qui est fort probablement le cas), la surface d'échange avec l'extérieur devrait augmenter ce qui engendre des pertes supplémentaires et la quantité de plastique valorisable par le système sera inférieure aux chiffres susmentionnés.

5. Perspectives pour l'industrialisation

Afin de passer à l'échelle industrielle et rendre l'installation autonome en carburant, des améliorations sont nécessaires au niveau de récupération de la totalité de chaleur contenue dans les gaz d'échappement, la récupération et régénération du catalyseur et finalement la distillation du liquide de pyrolyse. Pour cela, des solutions ont été proposées.

5.1. Amélioration de l'échange entre les gaz d'échappement et le plastique

Dans la conception actuelle, le réacteur est un échangeur « double tubes » à contre-courant. Le plastique entre dans le tube intérieur ayant un diamètre (d_i) de 52mm à une température ($T_{pl,e}$) de 20°C, alors que les gaz d'échappement entrent dans le tube externe ayant un diamètre (d_e) de 80 mm à une température ($T_{éch,e}$) de 500°C et sortent à une température ($T_{éch,s}$).

Les propriétés des gaz d'échappement sont évaluées à une température moyenne de 450°C :

Masse volumique : $\rho_e = 0,49 \text{ kg.m}^{-3}$

Viscosité dynamique : $\mu_e = 0,35 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$

Capacité thermique massique : $C_{p,e} = 1,08 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$

Conductivité thermique : $\lambda_e = 0,053 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$

5.1.1. Calcul du coefficient d'échange coté gaz d'échappement :

La vitesse des gaz d'échappement dans le tube est calculée d'après l'équation 13 :

$$Q_v = S_e \times v \quad (13)$$

Avec Q_v étant le débit volumique des gaz d'échappement (Q_v) en $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ calculé d'après l'équation 14 et S_e la surface d'écoulement en m^2 donnée par l'équation 15 :

$$\dot{m}_{éch} = \rho \times Q_v \quad (14)$$

$$S_e = \frac{\pi \times (d_e^2 - d_i^2)}{4} \quad (15)$$

Une fois la vitesse des gaz d'échappement dans le tube calculée, le nombre de Reynolds Re est déterminé à partir de l'eq.16 afin de connaître la nature de l'écoulement:

$$Re = \frac{\rho_e v D_h}{\mu_e} \quad (16)$$

Avec D_h étant le diamètre hydraulique défini par :

$$D_h = 4 \frac{S}{P_m} \quad (17)$$

P_m étant le périmètre « mouillé » par les gaz d'échappement et S la section du tube définis par :

$$P_m = \pi \times (d_e + d_i) \quad (18)$$

$$S = \pi \times \frac{(d_e^2 - d_i^2)}{4}$$

Le nombre de Reynolds étant supérieur à 2500, l'écoulement est turbulent.

Le nombre de Prandtl qui caractérise la distribution des vitesses par rapport à la distribution de la température est trouvé en utilisant l'eq.19 :

$$Pr = \frac{\mu \times C_{p,e}}{\lambda_e} \quad (19)$$

D'où, en utilisant la formule de Dittus et Boetler (Bontemps and Fourmigué, 2014) pour un écoulement turbulent et en tenant compte que la température caractéristique est celle du fluide, le nombre de Nusselt Nu pourrait être calculé à partir de l'eq.20 :

$$Nu = 0,0241 Re^{0,8} Pr^{0,4}, \text{ pour } T_p > T_a \quad (20)$$

Avec T_p étant la température de paroi et T_a étant la température moyenne du fluide. D'où, le nombre de Nusselt est trouvé.

Connaissant le nombre de Nusselt, le coefficient d'échange (h_e), exprimé en $W.m^{-2}.k^{-1}$ est alors calculé :

$$h_e = \frac{Nu \times \lambda_g}{D_h} \quad (21)$$

5.1.2. Calcul du coefficient d'échange coté matière plastique

Afin de simplifier le calcul, le plastique est traité comme un liquide tout au long du réacteur. Etant donné que le nombre de Reynolds est inversement proportionnel à la viscosité qui est très élevée pour le plastique ($\mu_{PP} = 5400 \text{ Pa.s}$ à 200°C) (Lertwimolnun and Vergnes, 2004), le nombre de Reynolds est très faible. Cela signifie que l'écoulement est laminaire et le transfert de chaleur convectif entre le plastique et le cylindre est gouverné plutôt par le changement de phase et la réaction de craquage.

5.1.3. Puissance absorbée par le plastique :

Afin de calculer le coefficient d'échange global du coté plastique, l'équation 22 est utilisée :

$$Q_{pl} = U \times A_1 \times \Delta T_{LM} \quad (22)$$

Avec (Q_{pl}) étant la puissance échangée par les gaz d'échappement et absorbée par le plastique durant la réaction de pyrolyse et calculée suivant la formule suivante :

$$Q_{pl} = \dot{m}_{pl} \times \Delta H_{réaction} \quad (23)$$

$\Delta H_{réaction}$ la chaleur de réaction absorbée par le plastique (kJ.kg^{-1}) et \dot{m}_{pl} étant le débit de plastique pyrolysé en (kg.h^{-1}) et A_1 étant la surface d'échange entre le plastique et les gaz d'échappement (m^2).

Puisque l'échangeur est du type contre-courant, la différence de température moyenne logarithmique ΔT_{LM} exprimée en (K) s'écrit :

$$\Delta T_{LM} = \frac{(T_{éch,e} - T_{pl,s}) - (T_{éch,s} - T_{pl,e})}{\ln\left(\frac{T_{éch,e} - T_{pl,s}}{T_{éch,s} - T_{pl,e}}\right)} \quad (24)$$

$$\text{Or, } \frac{1}{U} = \frac{1}{h_e} + \frac{1}{h_p} \quad (25)$$

5.1.4. Calcul et dimensionnement du nouvel échangeur de chaleur

Afin de pouvoir récupérer le maximum de chaleur contenue dans les gaz d'échappement, l'échangeur actuel sera remplacé par un échangeur multitubulaire avec les gaz d'échappement circulant à l'intérieur des tubes et le plastique circulant dans la calandre. Cette mesure permet de réduire les pertes de chaleur en réduisant la température de la paroi externe. En plus, elle facilite l'alimentation du réacteur par des copeaux de plastique. Pour ce faire, le pas entre les tubes a été établi à 18 mm ce qui représente 5 fois la taille de particule de plastique.

En désirant dimensionner cet échangeur multitubulaire qui puisse pyrolyser des déchets plastiques introduits à $T_{p,e} = 20^\circ\text{C}$ en utilisant le maximum d'énergie des gaz d'échappement, il faut que la température de sortie de ces derniers soit égale à 150°C .

D'où, les propriétés des gaz d'échappement seront évaluées à une température moyenne de 300°C :

Masse volumique : $\rho_e = 0,61 \text{ kg.m}^{-3}$

Viscosité dynamique : $\mu_e = 0,29 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$

Capacité thermique massique : $C_{p,e} = 1,04 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$

Conductivité thermique : $\lambda_e = 0,044 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

En plus, afin de maintenir les pertes de charge en sortie du moteur et le régime turbulent à l'intérieur des conduites, le nouvel échangeur doit être dimensionné de telle sorte que le Re des gaz d'échappement reste constant par rapport à la configuration actuelle. Ce qui mène à :

$$\frac{\rho_{e1} \times v_1 \times D_{h1}}{\mu_{e2}} = \frac{\rho_{e2} \times v_2 \times D_{h2}}{\mu_{e2}} \quad (26)$$

$$\text{Avec : } Q_v = S_1 \times v_1 = S_2 \times v_2 \quad (27)$$

S étant la surface d'écoulement exprimée en (m^2), D_h le diamètre hydraulique exprimé en (m), μ_e la viscosité dynamique exprimée en (Pa.s), ρ_e la masse volumique exprimée en (kg.m^{-3}) et v la vitesse en (m.s^{-1}). Les indices 1 et 2 sont liés à l'ancienne et la nouvelle configuration de l'échangeur, respectivement. S_2 et D_{h2} sont exprimés dans les équations 28 et 29, respectivement:

$$S_2 = \frac{n \times \pi \times d_0^2}{4} \quad (28)$$

Sachant que n est le nombre de tubes nécessaires et d_0 le diamètre interne des tubes exprimé en (m).

$$D_{h2} = 4 \frac{S}{P_m} \quad (29)$$

$$\text{Avec } P_m = n \times \pi \times d_0 \quad (30)$$

D'où, en substituant dans l'équation 26:

$$d_0 = \frac{\rho_2 \times \mu_1}{\rho_1 \times \mu_2} \times \frac{d_g + d_i}{n} \quad (31)$$

Donc en variant le diamètre du tube (d_0), le nombre de tubes peut être trouvé. Le diamètre du tube a été fixé entre 6 et 10 mm surtout que pour un diamètre inférieur à 6 mm la conception du réacteur devient techniquement difficile à réaliser.

Par conséquent, le nouveau coefficient d'échange côté gaz d'échappement pourra ensuite être déterminé en utilisant l'équation 32 sachant que le nombre de Nusselt est conservé du fait que Re et Pr restent invariants:

$$h_g = \frac{Nu \times \lambda_g}{D_{h2}} \quad (32)$$

Pour chaque diamètre de tube utilisé, un coefficient d'échange h_g est obtenu.

En considérant que le régime d'écoulement du plastique reste laminaire puisque Re est très faible et vu que le transfert de chaleur convectif entre le plastique et le cylindre est gouverné plutôt par le changement de phase et la réaction de craquage, d'où le coefficient d'échange côté plastique calculé auparavant est maintenu constant.

Ainsi le coefficient d'échange global est calculé :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{pl}} + \frac{1}{h_g} \quad (35)$$

La puissance calorifique qui doit être absorbée par les plastiques est calculée par:

$$Q_{pl} = \dot{m}_{éch} \times C_{p,éch} \times (T_{éch,e} - T_{éch,s}) - Q_{pertes} \quad (36)$$

La nouvelle surface d'échange est calculée en utilisant l'équation (38),

$$Q = U \times A_2 \times \Delta T_{LM} \quad (38)$$

Par conséquent, la surface d'échange A_2 calculée, la longueur des tubes pourra être déterminée :

$$A_2 = n \times \pi \times d_0 \times L \quad (39)$$

D'où en faisant plusieurs itérations tout en changeant le nombre et le diamètre du tube intérieur en vue de conserver le régime turbulent, la longueur des tubes a été obtenue. Ainsi, la longueur de tubes sera de 0,96 m pour un diamètre de tubes de 0,6 cm. Ainsi la conception choisie est de 34 tubes ayant un diamètre de 0,6 cm. En choisissant une disposition en pas triangulaire avec un pitch de 1,8 cm plus compacte et plus économique, le diamètre extérieur sera de 30 cm.

Dans ces conditions, étant donné que la chaleur de réaction de pyrolyse de plastique est constante, le débit de plastique à pyrolyser peut être calculé d'après l'équation 40 :

$$Q_{éch} - Q_{pertes} = \dot{m}_{pl} \times \Delta H_{réaction} \quad (40)$$

Les nouvelles pertes ont été calculées suivant l'équation 41 :

$$Q_{pertes} = h \times S \times (T_m - T_{pl}) \quad (41)$$

Avec T_m est la température moyenne du fluide et T_{pl} est la température d'entrée du plastique exprimée en (K), S est la surface d'échange en m^2 et h est le coefficient d'échange en $W.m^{-2}.K^{-1}$.

Les valeurs obtenues pour chaque type de plastique sont résumés dans le Tableau 4. 8 ci-dessous :

	PP	PE
Q récupérée (kW)	8	9,1
ΔH réaction (kJ/kg)	886	637
Débit de plastique pyrolysé (kg/h)	32,5	40,7
Débit de liquide obtenu (l/h)	35,6	41,8
Débit de FD (l/h)	7,2	7,9
Débit de FE (l/h)	17,4	23
Débit de FI (l/h)	11	10,9

Tableau 4. 8 : Bilan obtenu après récupération de la chaleur résiduelle des gaz d'échappement

D'après le Tableau 4. 8, le débit de plastique que la nouvelle installation est capable de pyrolyser est de 10 à 12 fois plus grand que la capacité actuelle. Etant donné que le rendement en liquide est de 80% pour le PP et 75% pour le PE, le débit de liquide obtenu est calculé et par conséquent le débit de la fraction diesel. Puisque la qualité de chaque fraction va rester constante, $7,2 \text{ l.h}^{-1}$ de diesel sera produit à partir du PP et $7,9 \text{ l.h}^{-1}$ à partir du PE, ce qui est

supérieur à la consommation du moteur en diesel. Ceci donne à l'installation une suffisance en carburant avec un excès d'énergie avec production de l'électricité et la rend autonome et un NER de 32,7. La Figure 4. 10 montre le nouveau bilan d'énergie global après amélioration de l'échange entre les gaz d'échappement et le plastique.

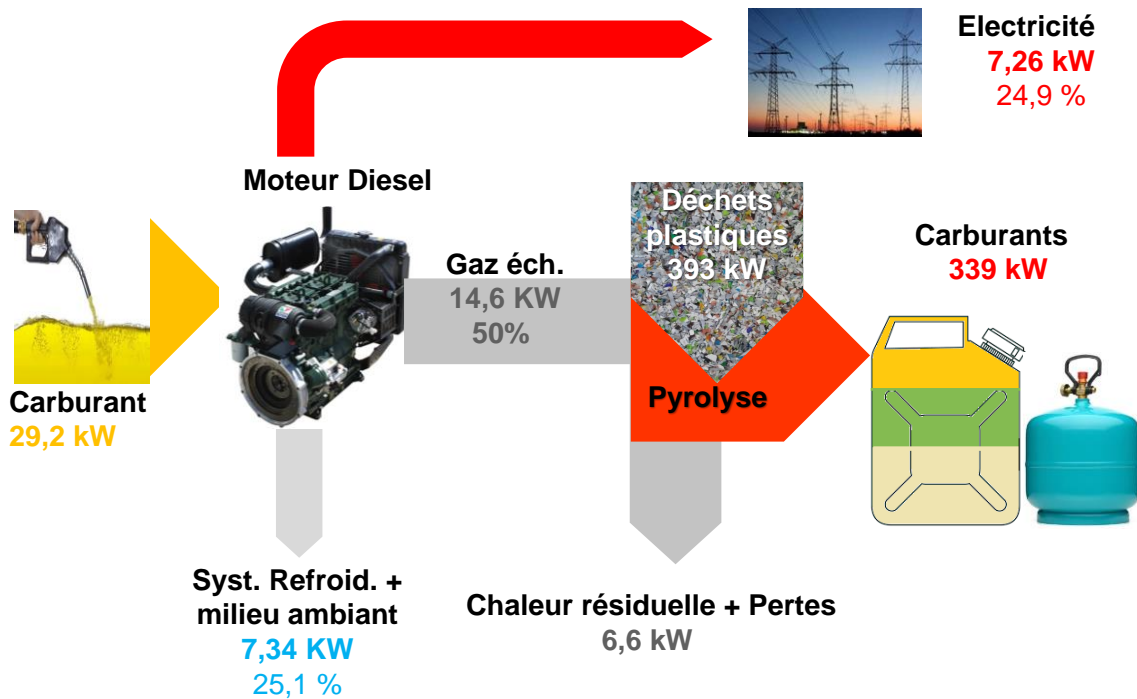


Figure 4. 10 : Bilan d'énergie global après amélioration de l'échange entre les gaz d'échappement et le plastique

5.2. Récupération et régénération du catalyseur en continu

Comme déjà présenté, l'utilisation du catalyseur dans le procédé de pyrolyse a présenté plusieurs avantages tels que la réduction de l'énergie de réaction et l'amélioration de la sélectivité et de la qualité des produits obtenus.

5.2.1. Régénération du catalyseur mélangé avec le plastique

Dans la conception actuelle, le catalyseur a été mélangé avec la charge de plastique avant d'être introduit au réacteur de pyrolyse. Dans une telle conception, le catalyseur reste au fond du réacteur à la fin de la réaction de pyrolyse. Pour cela, le catalyseur peut être récupéré et acheminé vers un réacteur secondaire où la régénération peut avoir lieu en présence de l'air et à une température de 500°C. Après chaque cycle de régénération, le catalyseur peut être mélangé de nouveau avec le catalyseur et introduit dans le réacteur (Figure 4. 11).

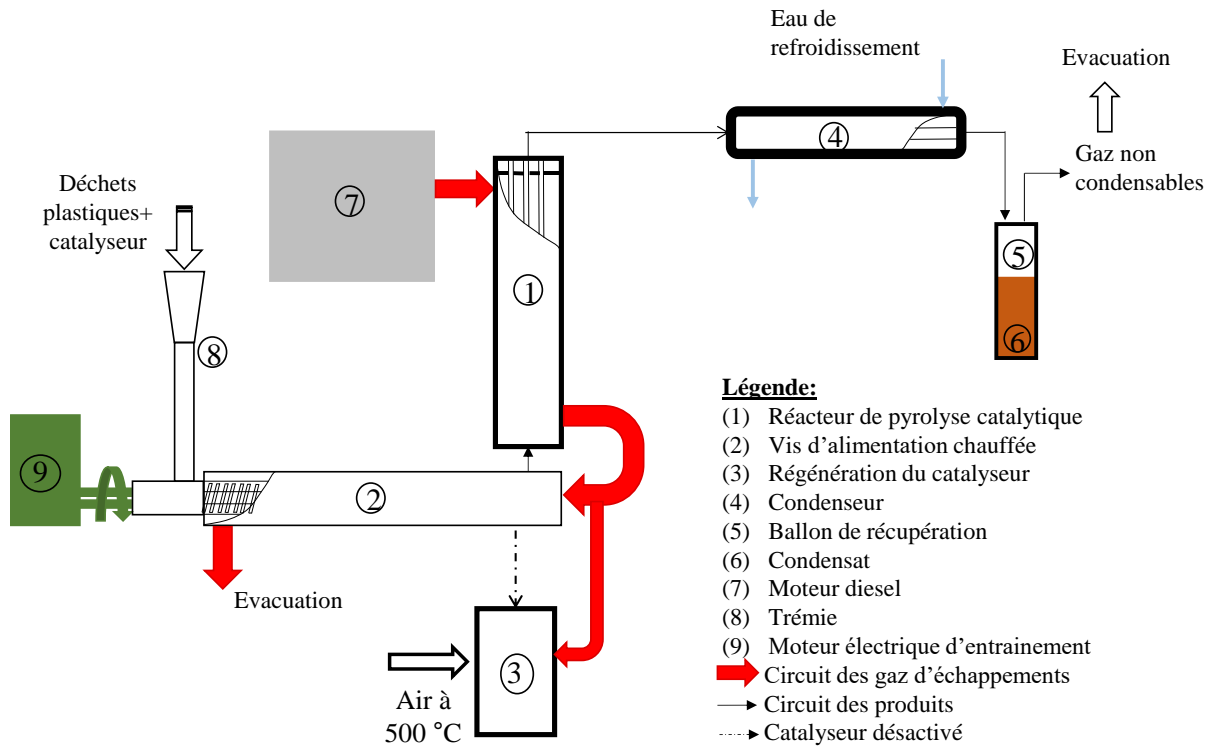


Figure 4. 11 : Régénération du catalyseur lorsqu'il est introduit en mélange avec le plastique

5.2.2. Régénération du catalyseur placé en aval du réacteur de pyrolyse

Cependant, le catalyseur pourrait être placé dans le processus en aval du réacteur de pyrolyse. Dans une telle conception, les vapeurs produites par la pyrolyse non-catalytique dans le premier réacteur sont transportées à travers le réacteur secondaire où elles sont mises en contact avec le catalyseur.

La Figure 4. 12 représente le schéma de l'installation en continu où le catalyseur est placé dans un réacteur en aval du réacteur de pyrolyse non-catalytique.

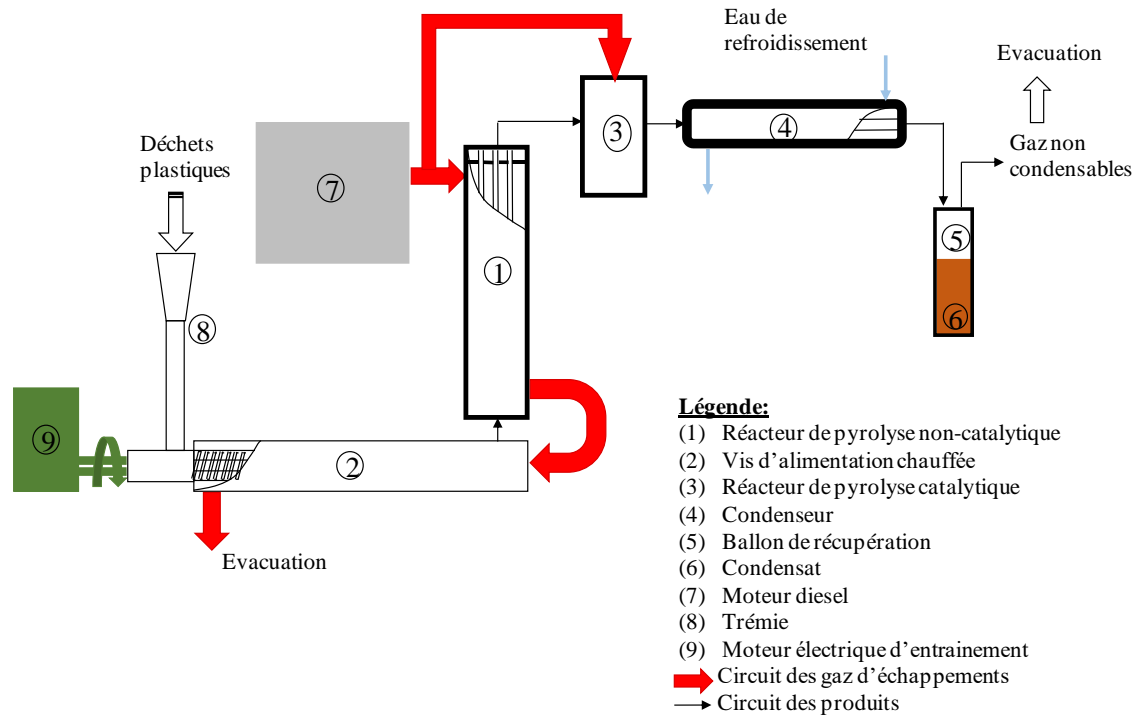


Figure 4. 12 : Schéma de l'installation en continu avec le catalyseur placé en aval du réacteur de pyrolyse non-catalytique

Dans un réacteur de pyrolyse fonctionnant en continu, le rapport massique catalyseur-plastique doit être optimisé avec précision pour assurer une zone de contact suffisante pour l'adsorption des vapeurs de pyrolyse primaire sur les sites actifs. Lorsque la quantité de catalyseur (et donc la surface active) n'est pas suffisante, une fraction des vapeurs de pyrolyse primaires peuvent s'échapper du processus de reformage. Inversement, dans le cas de la présence d'un catalyseur en excès dans le réacteur, l'économie du procédé pourrait être affectée négativement en raison de l'usure du catalyseur dans les systèmes où des cycles de régénération sont impliqués. De plus, le sur-craquage des vapeurs conduisant à la formation des composés gazeux non condensables indésirables est également possible.

Concernant la régénération du catalyseur, le traitement oxydant peut être réalisé en le circulant continuellement dans un réacteur secondaire comme le montre la Figure 4. 13.

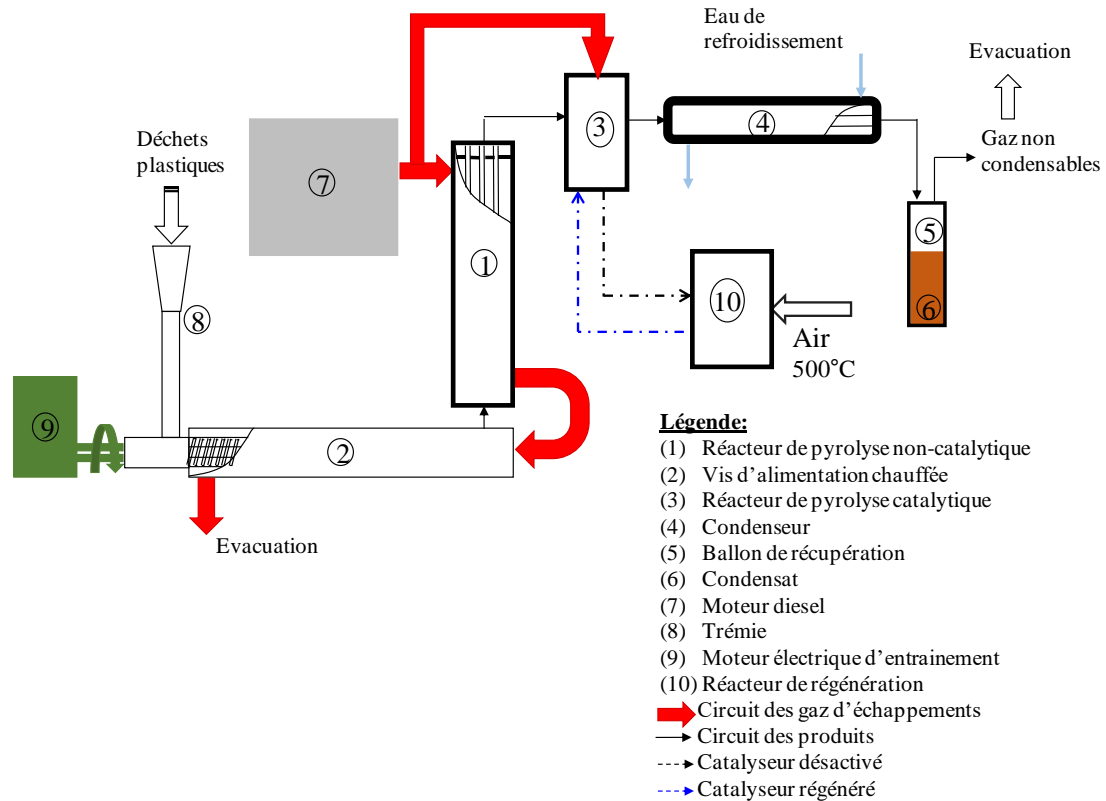


Figure 4. 13 : Procédé de pyrolyse en continu avec un système de régénération du catalyseur

Après chaque cycle de régénération, le catalyseur peut être réintroduit au réacteur. La quantité de catalyseur circulant en continu dans le système doit être déterminée en fonction du temps nécessaire pour une régénération complète du catalyseur épuisé.

L'avantage le plus important d'une telle conception est la régénération périodique des catalyseurs usés qui peut être effectuée. Un inconvénient de la présence d'un réacteur catalytique dans le courant de vapeur vers le condenseur pourrait être l'augmentation du temps de séjour de la vapeur qui favorise le craquage thermique et réduit le rendement en hydrocarbures liquides. Pour éviter ces réactions secondaires en phase vapeur, le temps de séjour de la vapeur entre les deux réacteurs doit être maintenu court. Pour cette raison, la longueur des canalisations de raccordement entre ces deux réacteurs devrait être aussi courte que possible et isolée thermiquement.

Une telle conception semble techniquement être plus difficile et possède probablement un coût d'investissement plus élevé en raison de la présence d'un réacteur supplémentaire et des composants auxiliaires. Du point de vue des coûts opérationnels à long terme, cependant, ce mode de traitement semble être plus approprié pour la pyrolyse catalytique de plastique. L'activité du catalyseur est conservée sur une période beaucoup plus longue car il n'est plus en

contact direct avec le plastique et ceci permet au catalyseur d'être réutilisé pendant plusieurs cycles de réaction/régénération que dans un fonctionnement en mélange. Cependant, la quantité et la qualité des produits pourraient différer en termes de rendement en liquide de pyrolyse et en dépôt de coke sur le catalyseur que celle du traitement en mélange (Yildiz et al., 2013).

5.3. Séparation en continu des produits de pyrolyse

La distillation fractionnée ou le fractionnement, en tant que technique de séparation, est beaucoup plus efficace qu'une simple distillation. En effet, le fractionnement est équivalent à une série de distillations, où la séparation est réalisée par des cycles répétés de vaporisation-condensation. Chaque cycle de vaporisation-condensation constitue une étape d'équilibre (Mia et al., 2017).

La distillation en continu gère un flux d'alimentation continu. Les colonnes en continu sont capables de gérer des débits élevés. En outre, des variations supplémentaires peuvent être utilisées dans une colonne de distillation continue, telle que des points d'alimentation multiples et des points de prélèvement de produits multiples. Par conséquent, les colonnes continues sont les plus courantes, en particulier dans les industries pétrolière et chimique (Hoon et al., 2011).

Afin de récupérer en continu les différentes fractions obtenues de la pyrolyse catalytique du plastique, une colonne de distillation en continu pourra être utilisée. Le principe consiste à acheminer les gaz de pyrolyse produits dans la colonne de distillation. En entrant dans la colonne, la charge commence à se condenser.

Puisque la température des gaz à la sortie du réacteur est de 350°C et sous pression atmosphérique, le produit de pyrolyse est fractionné selon les températures d'ébullition en trois coupes, essence, kérosène et diesel. Un stabilisateur sera utilisé afin de séparer le gaz du pétrole, fonctionnant à une pression constante de 1 030 kPa. A ce stade, on obtient des gaz combustibles et du GPL.

Une unité de distillation en continu peut être alors couplée à l'installation moteur. Elle est présentée dans la Figure 4. 14.

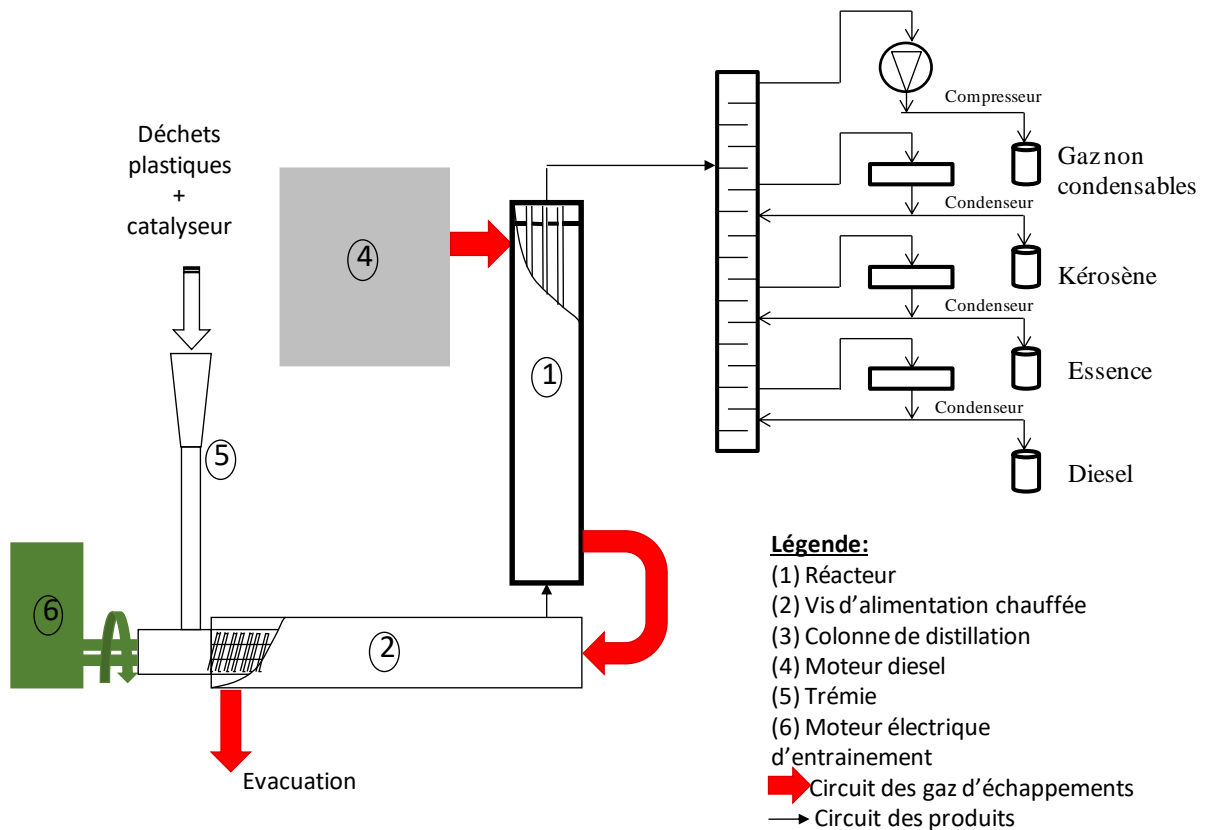


Figure 4. 14 : Schéma de l'unité de distillation en continu couplée à l'installation moteur

Pour améliorer la séparation, la colonne sera normalement constituée à l'intérieur par de plaques ou de plateaux horizontaux.

Dans notre procédé, la colonne de distillation servira à fractionner le produit de pyrolyse obtenu en 4 fractions: du GPL, de l'essence, du kérosène et du diesel. Cependant, une étude approfondie est nécessaire pour les différents composants tels que les condenseurs, les échangeurs de chaleur et la colonne de distillation en fonction du débit de liquide et sa température à l'alimentation, les températures ciblées et fournies par les échangeurs de chaleur et les spécifications de chaque fractions.

6. Conclusions

Dans ce chapitre, une étude de la pyrolyse catalytique des mélanges de PP-PE en différentes proportions (100-0, 80-20, 50-50, 20-80 et 0-100) en continu sur l'installation moteur a été réalisée.

Les liquides de pyrolyse obtenus par les mélanges de PP-PE ont été analysés par GC-MS et par distillation des produits en vue d'évaluer les effets de la composition des plastiques sur la réaction.

Le liquide de pyrolyse dérivé de la pyrolyse catalytique de chaque type de plastique a été caractérisé et vu que le liquide couvre une large gamme d'hydrocarbures, une séparation en différentes fractions a été suggérée avant de les utiliser comme combustibles. Plusieurs températures ont été testées et optimisées afin d'avoir des caractéristiques compatibles avec les normes de l'essence et du diesel. Finalement, une température de 160 °C a été trouvée comme la température à laquelle la distribution du point d'ébullition et les propriétés physico-chimiques de la fraction légère des produits de PP et PE sont compatibles avec la norme de l'essence et 220°C la température à laquelle la distribution du point d'ébullition et les propriétés physico-chimiques de la fraction lourde sont compatibles avec la norme du carburant diesel.

Comme les analyses ont montré qu'il n'y a pas d'interaction entre les plastiques pendant la réaction de pyrolyse catalytique, tous les produits de pyrolyse des mélanges de PP-PE peuvent être séparés aux mêmes températures pour obtenir des carburants compatibles avec les normes de l'essence et du diesel.

Ensuite, une étude du bilan de masse et d'énergie a été effectuée dont on peut déduire les points suivants :

- Pour 1 kg de PP par exemple, ayant un pouvoir calorifique inférieur de 43,5 MJ, 34,3 MJ de liquide et 8,8 MJ de gaz ont été produits. Une fraction essence ayant un contenu énergétique de 18 MJ, répond aux normes de l'essence, une phase de type diesel ayant une teneur en énergie de 6,7 MJ pour le PP répond aux normes du carburant diesel et une phase intermédiaire a également été obtenue par cette séparation. Le gaz produit, ayant un pouvoir calorifique de 8,8 MJ, pourrait être utilisé comme gaz de pétrole liquéfié (GPL).
- Le taux d'alimentation maximum des déchets plastiques que l'installation a pu traiter est de 3,1 kg.h⁻¹ pour le PP et 3,4 kg.h⁻¹ pour le PE en utilisant juste 22% de la chaleur disponible dans les gaz d'échappement. Le rapport réel d'énergie nette (NER) du processus est de 1,45 sans compter l'énergie résiduelle des gaz d'échappement.

- Si le réacteur était optimisé, une centrale autonome en combustible pourrait être obtenue ayant un NER de 32,7.

Enfin, des solutions ont été proposées pour améliorer le développement du procédé à l'échelle industrielle au niveau de l'amélioration de l'échange entre le plastique et les gaz d'échappement et augmenter la quantité de plastique pyrolysée, la récupération et la régénération du catalyseur et également la séparation du produit de pyrolyse en différentes fractions en mode continu.

Conclusions et perspectives

Les travaux de cette thèse ont porté sur la valorisation énergétique des déchets plastiques en vue de la production des hydrocarbures légers valorisables en carburants pour les moteurs à combustion interne. Dans la présente thèse, qui est une cotutelle entre l'Institut Mines Télécom-Atlantique (IMT) et l'Université Libanaise (UL), une alternative prometteuse a été proposée et qui consiste à convertir les déchets plastiques en carburants par pyrolyse catalytique.

D'après la littérature, le polyéthylène (PEHD et PEBD) et le polypropylène (PP) sont les deux principaux plastiques trouvés dans les déchets municipaux. L'utilisation de catalyseurs à base de zéolithe dans la pyrolyse de ces polyoléfines permet une conversion efficace, des distributions de produits plus restreintes et une meilleure qualité d'hydrocarbures. Cependant, les catalyseurs présentant des larges pores et une force acide tels que la zéolithe ultra-stable Y (USY) sont favorables pour obtenir un rendement en produit liquide plus élevé et des hydrocarbures dans la gamme de l'essence.

La régénération des catalyseurs est importante du point de vue économique et environnemental vu que la désactivation du catalyseur pose un problème dans les processus catalytiques industriels fonctionnant en continu. Différentes applications de la valorisation des matières plastiques par pyrolyse ont été réalisées à l'échelle industrielle. Cependant, le coût d'investissement est très élevé et ces installations sont relativement éloignées des zones urbaines ce qui augmente le prix de transport des déchets.

Les essais expérimentaux dans ce travail de thèse ont été réalisés sur 3 échelles de réacteur: une échelle microscopique, une échelle laboratoire en batch et une autre en continu. L'analyse thermogravimétrique a montré que l'énergie d'activation du PE est plus élevée que celle du PP ainsi que la température de dégradation et ceci en raison de la structure ramifiée de PP qui est facilement dégradable et la présence du groupe méthyle (CH_3) dans le monomère du PP ce qui favorise la dissociation thermique des liaisons C-C. Un effet synergique se manifeste entre le PP et le PE durant la réaction de pyrolyse non catalytique et qui devient plus significatif lorsque la proportion de PP dans le mélange augmente. La présence de la zéolithe USY, a réduit les températures de dégradation du PP et du PE ainsi que leurs énergies d'activation.

Les deux polymères PE et PP ont produit des liquides avec des rendements élevés (71% et 82% respectivement) lors de leurs dégradation en présence de la zéolithe USY dans le réacteur en batch à 450°C, et une faible quantité de dépôt de coke a été récupérée en fin de réactions. En plus, la réaction de craquage catalytique est plus rapide que la réaction de craquage non-catalytique. Les produits liquides obtenus à partir de la pyrolyse non-catalytique du PP et du PE s'étalent sur une large gamme de chaînes carbonées et l'utilisation du catalyseur a provoqué un déplacement vers des poids moléculaires plus faibles. D'après la caractérisation physico-chimique et les caractéristiques de distillation effectuées, les liquides de pyrolyse produits contiennent un mélange de composés légers et lourds et leurs propriétés sont hors des gammes de l'essence et du diesel spécifiées dans les normes Européennes EN 590 et EN 228. L'étude de la désactivation et la régénération du catalyseur a montré qu'au bout de 14 cycles de régénération, une réduction significative de l'activité du catalyseur a été constatée.

Dans le chapitre 4, la pyrolyse catalytique des mélanges de polyéthylène et de polypropylène en différentes proportion en présence de la zéolithe USY, a été étudiée dans l'installation à cogénération, en continu à une température de 500 °C.

En se basant sur les courbes obtenues par l'analyse GCMS-FID et les courbes de distillation, il a été conclu qu'il n'y avait pas d'interaction entre les plastiques pendant la pyrolyse du mélange en présence de la zéolithe USY. Pour cela, il suffisait de trouver une température T_1 de séparation à laquelle la fraction légère des produits PP et PE peut être compatible avec les normes de l'essence et la fraction lourde sera compatible avec la norme du diesel.

Après une étude de l'optimisation de la température de séparation des liquides de pyrolyse en 2 fractions puis en trois fractions, à 160 °C, la fraction essence (FE) est semblable à l'essence et à 220 °C, la fraction diesel (FD) répond aux normes du carburant diesel ainsi qu'une phase intermédiaire a également été obtenue par cette séparation. La fraction semblable à l'essence obtenue, et qui représente 49% du produit liquide du mélange 50% - 50% de PP-PE, présente un indice d'octane élevé (RON = 89,8) malgré qu'elle a une très faible teneur en aromatiques. Alors que la fraction de type diesel qui représente 20% du liquide de pyrolyse a un indice de cétane de 45,1.

Les bilans de masse et d'énergie réalisés sur la réaction de pyrolyse ont révélé que pour 1 kg de PP par exemple, ayant un pouvoir calorifique inférieur de 43,5 MJ, 34,3 MJ de liquide

et 8,8 MJ de gaz ont été produits. Une fraction essence ayant un contenu énergétique de 18 MJ, répond aux normes de l'essence, une phase de type diesel ayant une teneur en énergie de 6,7 MJ pour le PP répond aux normes du carburant diesel et une phase intermédiaire a également été obtenue par cette séparation. Le gaz produit, ayant un pouvoir calorifique de 8,8 MJ, pourrait être utilisé comme gaz de pétrole liquéfié (GPL).

Actuellement, le débit maximum de déchets plastiques que l'installation a pu traiter est de 3,1 kg/h pour produire 2,48 kg/h de liquide et 0,59 kg/h de gaz, en utilisant seulement 22% de la chaleur disponible dans les gaz d'échappement. Le rapport réel d'énergie nette (NER) du processus est de 1,45 sans compter l'énergie résiduelle des gaz d'échappement. En prenant en considération l'énergie d'échappement résiduelle en refroidissant le gaz d'échappement jusqu'à 150°C, le NER atteindrait 14. Cela pourrait être réalisé en améliorant l'échange dans le réacteur de pyrolyse pour consommer toute l'énergie des gaz d'échappement dans la pyrolyse du plastique. Dans ce cas, une centrale autonome en combustible pourrait être obtenue.

D'où à la fin de ce chapitre, des solutions ont été proposées pour améliorer le développement du procédé à l'échelle industrielle au niveau de l'amélioration de l'échange entre le plastique et les gaz d'échappement, la récupération et la régénération du catalyseur et également la séparation du produit de pyrolyse en différentes fractions en continu.

Perspectives

Des perspectives peuvent être données à ce travail afin d'améliorer le système de pyrolyse catalytique et qui comprennent :

- Essais sur moteurs des différentes coupes afin de tester les performances énergétiques et environnementales.
- Une analyse économique afin d'évaluer la rentabilité du projet.
- Sur l'aspect de l'efficacité énergétique, une étude plus détaillée sur la partie optimisation de l'échange entre le plastique et les gaz d'échappement pourrait être traitée en utilisant des outils numériques plus performants.
- Etendre l'étude de la pyrolyse catalytique en continu sur des mélanges de plastique plus complexes (PP, PE, PS, PET ...).
- Une simulation des différents composants de la colonne de distillation tels que les condenseurs et les échangeurs de chaleur pourrait être réalisée.

- Etudier la désactivation et la régénération du catalyseur lorsqu'il est placé en aval du réacteur de pyrolyse non-catalytique.

REFERENCES

- A.Corma, A.V.Orchillés, 2000. Current views on the mechanism of catalytic cracking A. Microporous Mesoporous Mater. 36, 21–30.
- A.Corma, J.Planelles, J.Sanchez-Marin, F.Tomas, 1985. The Role of Different Types of Acid Site in the Cracking of Alkanes on Zeolite Catalysts. J. Catal. 37, 30–37.
- A.Garforth, S.Fiddy, Lin, Y.-H., A.Ghanbari-Siakhali, P.N.Sharratt, J.Dwyer, 1997. Catalytic degradation of high density polyethylene : An evaluation of mesoporous and microporous catalysts using thermal analysis 1 294, 65–69.
- Abbas-Abadi, M.S., Haghghi, M.N., Yeganeh, H., 2013. Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor. Fuel Process. Technol. 109, 90–95.
- Abbas-Abadi, M.S., Haghghi, M.N., Yeganeh, H., McDonald, A.G., 2014. Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. J. Anal. Appl. Pyrolysis 109, 272–277.
- Aguado, J., Serrano, D.P., San Miguel, G., Castro, M.C., Madrid, S., 2007. Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. J. Anal. Appl. Pyrolysis 79, 415–423.
- Aguado, R., Prieto, R., José, M.J.S., Alvarez, S., Olazar, M., Bilbao, J., 2005. Defluidization modelling of pyrolysis of plastics in a conical spouted bed reactor. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 44, 231–235.
- Ahmad, I., Khan, M.I., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K., Ahmad, W., 2015. Pyrolysis Study of Polypropylene and Polyethylene Into Premium Oil Products. Int. J. Green Energy 12, 663–671.
- Akpanudoh, N.S., Gobin, K., Manos, G., 2005. Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts: Effect of polymer

- to catalyst ratio/acidity content. *J. Mol. Catal. A Chem.* 235, 67–73.
- Al-Salem, S.M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., Dutta, A., 2017. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *J. Environ. Manage.* 197, 177–198.
- Al-Salem, S.M., Lettieri, P., Baeyens, J., 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Manag.* 29, 2625–2643.
- Almeida, D., Marque, M. de F., 2015. Thermal and Catalytic Pyrolysis of Polyethylene Plastic Waste in Semi. *Polimeros* 26, 1–8.
- American Society for Testing and Materials, 2007. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. *Am. Natl. Stand. Inst.* 1–28.
- Ansah, E., Wang, L., Shahbazi, A., 2016. Thermogravimetric and calorimetric characteristics during co-pyrolysis of municipal solid waste components. *Waste Manag.* 56, 196–206.
- Anuar Sharuddin, S.D., Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A., Aroua, M.K., 2016. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers. Manag.* 115, 308–326.
- Arabiourrutia, M., Elordi, G., Lopez, G., Borsella, E., Bilbao, J., Olazar, M., 2012. Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 94, 230–237.
- Arena, U., Di, F., 2014. Energy generation by air gasification of two industrial plastic wastes in a pilot scale fluidized bed reactor. *Energy* 68, 735–743.
- Arrêté du 22 juillet 2016, n.d.
- Arthur W. Chester, G. Derouane, E., 2009. Zeolite Characterization and Analysis.
- Belgiorno, V., De Feo, G., Della Rocca, C., Napoli, R.M.A., 2003. Energy from gasification of solid wastes. *Waste Manag.* 23, 1–15.
- Bockhorn, H., Hornung, a., Hornung, U., Schawaller, D., 1999. Kinetic study

- on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 48, 93–109.
- Bockhorn, H., Hornung, a, Hornung, U., 1998. Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 46, 1–13.
- Bontemps, A., Fourmigué, J.-F., 2014. Échangeurs de chaleur Dimensionnement thermique, *Techniques de l'ingénieur*.
- Brems, A., Dewil, R., Baeyens, J., Zhang, R., 2013. Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route 5, 695–704.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Butler, E., Devlin, G., McDonnell, K., 2011. Waste polyolefins to liquid fuels via pyrolysis: Review of commercial state-of-the-art and recent laboratory research. *Waste and Biomass Valorization* 2, 227–255.
- Castaño, P., Elordi, G., Olazar, M., Aguayo, A.T., Pawelec, B., Bilbao, J., 2011. Insights into the coke deposited on HZSM-5, H β and HY zeolites during the cracking of polyethylene. *Appl. Catal. B Environ.* 104, 91–100.
- Ceamanos, J., Mastral, J.F., Millera, A., Aldea, M.E., 2002. Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene . Comparison of isothermal and dynamic experiments 65, 93–110.
- Chen, D., Yin, L., Wang, H., He, P., 2015. Reprint of: Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Manag.* 37, 116–136.
- Chintala, V., Subramanian, K.A., 2014. Assessment of maximum available work of a hydrogen fueled compression ignition engine using exergy analysis. *Energy* 67, 162–175.
9. Pyrolytic decomposition and model-free kinetics analysis of mixture of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE). *Thermochim. Acta* 485, 20–25.
- Costa, P., Pinto, F., Ramos, A.M., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., Bernardo, M.S.,

2010. Study of the pyrolysis kinetics of a mixture of polyethylene, polypropylene, and polystyrene. *Energy and Fuels* 24, 6239–6247.
- Czajczyńska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Reynolds, A.J., Spencer, N., Jouhara, H., 2017. Potential of Pyrolysis Processes in the Waste Management Sector. *Therm. Sci. Eng. Prog.*
- D.P. Serrano, J.Aguado, J.M Escola, E.Garagorri, 2001. Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 58–59, 789–801.
- Dehghan, R., Anbia, M., 2017. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review. *Fuel Process. Technol.* 167, 99–116.
- Demirbas, A., 2004. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72, 97–102.
- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Aguado, R., Bilbao, J., 2009. Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85, 345–351.
- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., 2011a. Continuous polyolefin cracking on an HZSM-5 zeolite catalyst in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 6061–6070.
- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., 2011b. Product yields and compositions in the continuous pyrolysis of high-density polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 6650–6659.
- FakhrHoseini, S.M., Dastanian, M., 2013. Pyrolysis of LDPE, PP and PET Plastic Wastes at Different Conditions and Prediction of Products Using NRTL Activity Coefficient Model. *Arab. J. Chem.* 2013, submitted.
- Fu, J., Feng, X., Liu, Y., Yang, C., 2017. Effect of pore confinement on the adsorption of mono-branched alkanes of naphtha in ZSM-5 and Y zeolites. *Appl. Surf. Sci.* 423, 131–138.

- Gao, Z., Amasaki, I., Nakada, M., 2003. A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 67, 1–9.
- Garforth, A., Lin, Y.-H., Sharratt, P., Dwyer, J., 1998. Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidised-bed reactor. *Appl. Catal. A Gen.* 169, 331–342.
- Garforth, A.A., Ali, S., Hernández-Martínez, J., Akah, A., 2004. Feedstock recycling of polymer wastes. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8, 419–425.
- Gilbert M, 2017. Chapter 1 – Plastics Materials: Introduction and Historical Development, in: *Brydson's Plastics Materials*. pp. 1–18.
- Gobin, K., Manos, G., 2004. Thermogravimetric study of polymer catalytic degradation over microporous materials. *Polym. Degrad. Stab.* 86, 225–231.
- Gourmelon, G., 2015. Global Plastic Production Rises, Recycling Lags | Worldwatch Institute.
- Grammelis, P., Basinas, P., Malliopoulou, A., Sakellariopoulos, G., 2009. Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels. *Fuel* 88, 195–205.
- Guisnet, M., Costa, L., Ribeiro, F.R., 2009. Prevention of zeolite deactivation by coking. *J. Mol. Catal. A Chem.* 305, 69–83.
- Hamad, K., Kaseem, M., Deri, F., 2013. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. *Polym. Degrad. Stab.* 98, 2801–2812.
- Hernández, M. del R., Gómez, A., García, Á.N., Agulló, J., Marcilla, A., 2007. Effect of the temperature in the nature and extension of the primary and secondary reactions in the thermal and HZSM-5 catalytic pyrolysis of HDPE. *Appl. Catal. A Gen.* 317, 183–194. Hernández, M.D.R., García, Á.N., Gómez, A., Agulló, J., Marcilla, A., 2006. Effect of residence time on volatile products obtained in the HDPE pyrolysis in the presence and absence of HZSM-5. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 8770–8778.

- Hernández, M.D.R., García, Á.N., Marcilla, A., 2007. Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78, 272–281.
- Hoon, C.Y., Ling, A.L., Jaya, A., 2011. Distillation Column Selection and Sizing. *KLM Technol.* 34.
- Hoorweg, D., Bhada, P., 2012. What a Waste. A Global Review of Solid Waste Management. *Urban Dev. Ser. Knowl. Pap.* 281, 44 p.
- Hussain, Z., Khan, K.M., Perveen, S., Hussain, K., Voelter, W., 2012. The conversion of waste polystyrene into useful hydrocarbons by microwave-metal interaction pyrolysis. *Fuel Process. Technol.* 94, 145–150.
- J. Scheirs, W. Kaminsky, 2006. Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics, Focus on Catalysts.
- Jia, L., Farouha, A., Pinard, L., Hedan, S., Comparot, J.-D., Dufour, A., Ben Tayeb, K., Vezin, H., Batiot-Dupeyrat, C., 2017. New routes for complete regeneration of coked zeolite. *Appl. Catal. B Environ.* 219, 82–91.
- Kaimal, V.K., Vijayabalan, P., 2015. A detailed study of combustion characteristics of a DI diesel engine using waste plastic oil and its blends. *Energy Convers. Manag.* 105, 951–956.
- Kalargaris, I., Tian, G., Gu, S., 2017. Experimental evaluation of a diesel engine fuelled by pyrolysis oils produced from low-density polyethylene and ethylene–vinyl acetate plastics. *Fuel Process. Technol.* 161, 125–131.
- Kayacan, İ., Doğan, Ö.M., 2008. Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part I: Non-isothermal Pyrolysis Kinetics. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 30, 385–391.
- Khangkham, S., Julcour-Lebigue, C., Damronglerd, S., Ngamcharussrivichai, C., Manero, M.H., Delmas, H., 2013. Regeneration of coked zeolite from PMMA cracking process by ozonation. *Appl. Catal. B Environ.* 140–141, 396–405.

- Kissin, Y. V., 1990. Relative reactivities of alkanes in multi-component catalytic cracking reactions. *J. Catal.* 126, 600–609.
- Kumagai, S., Hasegawa, I., Grause, G., Kameda, T., Yoshioka, T., 2015. Thermal decomposition of individual and mixed plastics in the presence of CaO or Ca(OH)₂. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113, 584–590.
- Kumar, S., Panda, A.K., Singh, R.K., 2011. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resour. Conserv. Recycl.* 55, 893–910.
- Kumar, S., Singh, R.K., 2011. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Brazilian J. Chem. Eng.* 28, 659–667.
- Kuncser, R., 2011. Contribution à l' étude de la production et de la combustion en moteur Diesel d' huiles de pyrolyse de déchets thermoplastiques.
- Kunwar, B., Cheng, H.N., Chandrashekar, S.R., Sharma, B.K., 2016. Plastics to fuel: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54, 421–428.
- Lam, S.S., Chase, H.A., 2012. A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis. *Energies* 5, 4209–4232.
- Lee, K.H., 2008. Composition of aromatic products in the catalytic degradation of the mixture of waste polystyrene and high-density polyethylene using spent FCC catalyst. *Polym. Degrad. Stab.* 93, 1284–1289.
- Lertwimolnun, W., Vergnes, B., 2004. Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène / argile. *Sophia* 5, 27–35.
- Li, K., Lei, J., Yuan, G., Weerachanchai, P., Wang, J.Y., Zhao, J., Yang, Y., 2017. Fe-, Ti-, Zr- and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics. *Chem. Eng. J.* 317, 800–809.
- Lin, Y.-H., Sharratt, P.N., Garforth, A.A., Dwyer, J., 1997. Deactivation of US-Y zeolite by coke formation during the catalytic pyrolysis of high density polyethylene. *Thermochim. Acta* 294, 45–50.

- Lin, Y.-H., Yen, H.-Y., 2005. Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons. *Polym. Degrad. Stab.* 89, 101–108.
- Liu, M., Zhuo, J.K., Xiong, S.J., Yao, Q., 2014. Catalytic degradation of high-density polyethylene over a clay catalyst compared with other catalysts. *Energy and Fuels* 28, 6038–6045.
- López, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Adrados, A., Laresgoiti, M.F., 2011a. Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wastes. *Waste Manag.* 31, 1852–8.
- Lopez, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., 2011. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chem. Eng. J.* 173, 62–71.
- López, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., Torres, A., 2011b. Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic conditions. *Waste Manag.* 31, 1973–1983.
- Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M., 2018. Recent advances in the gasification of waste plastics . A critical overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82, 576–596.
- Luo, G., Suto, T., Yasu, S., Kato, K., 2000. Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed. *Polym. Degrad. Stab.* 70, 97–102.
- Madon, R.J., 1991. Role of ZSM-5 and ultrastable Y zeolites for increasing gasoline octane number. *J. Catal.* 129, 275–287.
- Mahlaba, S.N.V., Valand, J., Mahomed, A.S., Friedrich, H.B., 2017. A study on the deactivation and reactivation of a Ni/Al₂O₃ aldehyde hydrogenation catalyst: Effects of regeneration on the activity and properties of the catalyst. *Appl. Catal. B Environ.*

- Manos, G., Garforth, A., Dwyer, J., 2000. Catalytic degradation of high-density polyethylene on an ultrastable-Y zeolite. Nature of initial polymer reactions, pattern of formation of gas and liquid products, and temperature effects. *Ind Eng Chem Res* 39, 1203–1208.
- Manos, G., Yusof, I.Y., Gangas, N.H., Papayannakos, N., 2002. Tertiary recycling of polyethylene to hydrocarbon fuel by catalytic cracking over aluminum pillared clays. *Energy and Fuels* 16, 485–489.
- Marcilla, A., Beltrán, M.I., Navarro, R., 2009. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Appl. Catal. B Environ.* 86, 78–86.
- Marcilla, A., Gómez-Siurana, A., Valdés, F.J., 2008a. Influence of the temperature on the composition of the coke obtained in the catalytic cracking of low density polyethylene in the presence of USY and HZSM-5 zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* 109, 420–428.
- Marcilla, A., Gómez-Siurana, A., Valdés, F.J., 2008b. Influence of the final “ageing” temperature on the regeneration behaviour and location of the coke obtained in the HZSM-5 and USY zeolites during the LDPE cracking. *Appl. Catal. A Gen.* 334, 20–25.
- Mastellone, M.L., Perugini, F., Ponte, M., Arena, U., 2002. Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 76, 479–487.
- Mastral, F., Esperanza, E., García, P., Juste, M., 2002. Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 63, 1–15.
- Mia, M., Islam, A., Rubel, R.I., Islam, M.R., 2017. Fractional Distillation & Characterization of Tire Derived Pyrolysis Oil 3, 1–10.
- Miandad, R., Barakat, M.A., Aburizaiza, A.S., Rehan, M., Ismail, I.M.I., Nizami, A.S., 2017. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 119, 239–252.

- Miandad, R., Barakat, M. a., Aburiazaiza, A.S., Rehan, M., Nizami, a. S., 2016. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Saf. Environ. Prot.* 102, 822–838.
- Michel Guisnet, Ribeiro, F.R., 2006. *Les zéolithes*.
- Miskolczi, N., Angyal, a., Bartha, L., Valkai, I., 2009. Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Process. Technol.* 90, 1032–1040.
- Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G., 2006. Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 517–526.
- Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G., Jóver, B., 2004. Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons. *Polym. Degrad. Stab.* 86, 357–366.
- Neves, I.C., Botelho, G., Machado, A. V., Rebelo, P., 2007. Catalytic degradation of polyethylene: An evaluation of the effect of dealuminated Y zeolites using thermal analysis. *Mater. Chem. Phys.* 104, 5–9.
- Obeid, F., Zeaiter, J., Al-Muhtaseb, A.H., Bouhadir, K., 2014. Thermo-catalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed materials and catalysts. *Energy Convers. Manag.* 85, 1–6.
- Onu, P., Vasile, C., Cioci, S., 1999. Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 49, 145–153.
- Owen, N.A., Inderwildi, O.R., King, D.A., 2010. The status of conventional world oil reserves-Hype or cause for concern? *Energy Policy* 38, 4743–4749.
- Oyedun, A.O., Tee, C.Z., Hanson, S., Hui, C.W., 2014. Thermogravimetric analysis of the pyrolysis characteristics and kinetics of plastics and biomass blends. *Fuel Process. Technol.* 128, 471–481.
- Panda, A.K., Singh, R.K., Mishra, D.K., 2010. Thermolysis of waste plastics to

- liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14, 233–248.
- Park, D., Hwang, E., Kim, J., Choi, J., Kim, Y., Woo, H., 1999. Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts. *Polym. Degrad. Stab.* 65, 193–198.
- Park, J.W., Kim, J.H., Seo, G., 2002. The effect of pore shape on the catalytic performance of zeolites in the liquid-phase degradation of HDPE. *Polym. Degrad. Stab.* 76, 495–501.
- Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., 1999. Pyrolysis of plastic wastes. 2. Effect of catalyst on product yield. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 51, 57–71.
- Plastics – the Facts 2015, 2015.
- PlasticsEurope, 2016. Plastic - the facts 2016 38.
- PlasticsEurope, 2015. World Plastics Production 1950 – 2015.
- Predel, M., Kaminsky, W., 2000. Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidized-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes. *Polym. Degrad. Stab.* 70, 373–385.
- Pu, X., Liu, N.W., Shi, L., 2015. Acid properties and catalysis of USY zeolite with different extra-framework aluminum concentration. *Microporous Mesoporous Mater.* 201, 17–23.
- Ragaert, K., Delva, L., Geem, K. Van, 2017. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Manag.* 69, 24–58.
- Ratnasari, D.K., Nahil, M.A., Williams, P.T., 2016. Title: Catalytic Pyrolysis of Waste Plastics using Staged Catalysis for Production of Gasoline Range Hydrocarbon Oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 124, 631–637.
- Ricardo-AEA, 2013. Case Study 3 Cynar Plastics to Diesel.
- Rodríguez-Vázquez, M., Liauw, C.M., Allen, N.S., Edge, M., Fontan, E., 2006. Degradation and stabilisation of poly(ethylene-stat-vinyl acetate): 1 -

- Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 154–164.
- Rowat, S.C., 2017. Incinerator toxic emissions: a brief summary of human health effects with a note on regulatory control. *Med. Hypotheses* 52, 389–396.
- Sakata, Y., Uddin, M.A., Muto, A., 1999. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 51, 135–155.
- Sánchez-Galofré, O., Segura, Y., Pérez-Ramírez, J., 2007. Deactivation and regeneration of iron-containing MFI zeolites in propane oxidative dehydrogenation by N₂O. *J. Catal.* 249, 123–133.
- Sanderson, S., 2008. Exhaust Gas Temperature. *Fast Ford* 0118–0123.
- Seo, Y.H., Lee, K.H., Shin, D.H., 2003. Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70, 383–398.
- Sharma, B.K., Moser, B.R., Vermillion, K.E., Doll, K.M., Rajagopalan, N., 2014. Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. *Fuel Process. Technol.* 122, 79–90.
- Sichina, W.J., 2000. Characterization of Polymers Using TGA. *Manager* 1–5.
- Singh, B., Sharma, N., 2008. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 93, 561–584.
- Singh, N., Hui, D., Singh, R., Ahuja, I.P.S., Feo, L., Fraternali, F., 2017. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Compos. Part B Eng.* 115, 409–422.
- Sorum, L., Gronli, M.G., Hustad, J.E., 2001. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel* 80, 1217–1227.
- Stelmachowski, M., 2014. Feedstock recycling of waste polymers by thermal

- cracking in molten metal: Thermodynamic analysis. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 16, 211–218.
- Swallowe, G.M., 1999. Mechanical properties and testing of polymers: an AZ reference.
- Syamsiro, M., Saptoadi, H., Norsujianto, T., Noviasri, P., Cheng, S., Alimuddin, Z., Yoshikawa, K., 2014. Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors. *Energy Procedia* 47, 180–188.
- Torrico, J., Pallarés, J., Gil, A., 2013. Thermal valorization of post-consumer film waste in a bubbling bed gasifier 33, 1640–1647.
- Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan, P., 2016. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 55, 467–481.
- Uddin, M.A., Koizumi, K., Murata, K., Sakata, Y., 1997. Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. *Polym. Degrad. Stab.* 56, 37–44.
- Undri, A., Rosi, L., Frediani, M., Frediani, P., 2014. Efficient disposal of waste polyolefins through microwave assisted pyrolysis. *Fuel* 116, 662–671.
- Van Grieken, R., Serrano, D.P., Aguado, J., Garcia, R., Rojo, C., 2001. Thermal and catalytic cracking of polyethylene under mild conditions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 58–59, 127–142.
- Vasile, C., Hooshang Pakdel, Brebu Mihai, Petru Onu, H. Darie, Stefan Ciocalteu, 2001. Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 57, 287–303.
- Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N., 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta* 520, 1–19.

- Vyazovkin, S., Chrissafis, K., Di Lorenzo, M.L., Koga, N., Pijolat, M., Roduit, B., Sbirrazzuoli, N., Suñol, J.J., 2014. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochim. Acta* 590, 1–23.
- Wallis, M.D., Sarathy, S., Bhatia, S.K., Massarotto, P., Kosior, E., Mercier, A., 2008. Catalytic degradation of high-density polyethylene in a reactive extruder. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 5175–5181.
- Wang, J., Zhong, Z., Song, Z., Ding, K., Deng, A., 2016. Modification and regeneration of HZSM-5 catalyst in microwave assisted catalytic fast pyrolysis of mushroom waste. *Energy Convers. Manag.* 123, 29–34.
- Weitkamp, J., Jacobs, P.A., Martens, J.A., 1983. Isomerization and hydrocracking of C9 through C16 n-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite. *Appl. Catal.* 8, 123–141.
- Westerhout, R.W.J., Waanders, J., Kuipers, J.A.M., Van Swaaij, W.P.M., 1998. Development of a continuous rotating cone reactor pilot plant for the pyrolysis of polyethene and polypropene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 2316–2322.
- Westerhout, R.W.J., Waanders, J., Kuipers, J. a. M., van Swaaij, W.P.M., 1997. Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 1955–1964.
- Williams, P.T., Williams, E.A., 1999. Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 51, 107–126.
- Wong, S.L., Ngadi, N., Abdullah, T.A.T., Inuwa, I.M., 2015. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50, 1167–1180.
- Woo Park, J., Cheon Oh, S., Pyeong Lee, H., Taik Kim, H., Ok Yoo, K., Park,

- J.W., Oh, S.C., Lee, H.P., Kim, H.T., Yoo, K.O., 2000. A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method. *Polym. Degrad. Stab.* 67, 535–540.
- www.sciencesetavenir.fr, 2018.
- Xiao, R., 2007. Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier 48, 778–786.
- Xue, Y., Zhou, S., Brown, R.C., Kelkar, A., Bai, X., 2015. Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor. *Fuel* 156, 40–46.
- Yildiz, G., Pronk, M., Djokic, M., Van Geem, K.M., Ronsse, F., Van Duren, R., Prins, W., 2013. Validation of a new set-up for continuous catalytic fast pyrolysis of biomass coupled with vapour phase upgrading. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103, 343–351.
- Zhou, Q., Zheng, L., Wang, Y.Z., Zhao, G.M., Wang, B., 2004. Catalytic degradation of low-density polyethylene and polypropylene using modified ZSM-5 zeolites. *Polym. Degrad. Stab.* 84, 493–497.

Thèse de Doctorat

Chantal KASSARGY

Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus de plastique par craquage catalytique

Contribution to the study of energy recovery of plastic waste by catalytic cracking

Résumé

La consommation continue de matières plastiques a conduit, jusqu'à 2015, à l'accumulation de 6,3 milliards de tonnes de déchets plastiques. En Europe, le recyclage des plastiques collectés ne dépasse pas les 30% pour des raisons logistiques et économiques liées à cette filière. La valorisation énergétique de ces déchets, non valables pour le recyclage, est alors préférée aux autres modes de gestion. L'incinération étant controversée pour son bilan énergétique et environnemental, d'autres moyens de valorisation tels que la pyrolyse sont privilégiés.

Les travaux de recherche menés dans cette thèse ont été focalisés sur la pyrolyse des polyoléfines, le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP), en raison de leur forte présence dans les déchets plastiques municipaux. L'influence de la zéolithe Ultrastable Y (USY) sur la pyrolyse du PP et du PE, récupérés d'une déchèterie, a été étudiée par une analyse thermogravimétrique (ATG) puis sur un réacteur en batch à lit fixe et un réacteur continu. L'étude cinétique de décomposition thermique des mélanges de PP et de PE a été réalisée, les paramètres cinétiques ont été déterminés et les interactions entre les différents composants du mélange ont été analysées. La quantité de zéolithe a été optimisée et le rapport catalyseur/plastique de 1:10 a été adopté durant les essais expérimentaux. L'utilisation de l'USY comme catalyseur a conduit à une distribution plus ciblée de composés et des temps de réaction plus courts. Les liquides de pyrolyse obtenus ont été séparés en différentes fractions de carburants compatibles avec les normes Européennes EN 590 et EN 228. Afin de réduire le coût de production de ces carburants, une étude de régénération du catalyseur a été menée et a montré que son niveau d'activité a diminué au bout de 14 cycles de régénération.

A la fin de la thèse, un bilan d'énergie et de masse du procédé a été effectué puis les perspectives d'amélioration sont présentées afin de transposer l'étude à l'échelle industrielle.

Mots clés : Déchets plastiques, polyéthylène, polypropylène, pyrolyse catalytique, zéolithe USY, carburants, système en continu, régénération

Abstract

Continuous consumption of plastics led, until 2015, to the accumulation of 6.3 billion tons of plastic waste. In Europe, the recycling of collected plastics does not exceed 30% for logistical and economic reasons related to this sector. The energy recovery of this waste, which is not valid for recycling, is then preferred to other management methods. Incineration is controversial for its energy and environmental balance; other means of recovery such as pyrolysis are preferred.

The research carried out in this thesis focused on the pyrolysis of polyolefins, polyethylene (PE) and polypropylene (PP), because of their strong presence in municipal plastic waste. The influence of the ultrastable Y zeolite (USY) on the pyrolysis of PP and PE, recovered from a waste collection center, was studied by thermogravimetric analysis (TGA) and then on a fixed bed batch reactor and a continuous reactor. The kinetic study of thermal decomposition of the PP and PE mixtures was carried out, the kinetic parameters were determined and the interactions between the various components of the mixture were analyzed.

The amount of zeolite was optimized and the catalyst/plastic ratio of 1:10 was adopted during the experimental tests. The use of USY as a catalyst has led to a more targeted distribution of compounds and shorter reaction times.

The pyrolysis liquids obtained were separated into different fuel fractions compatible with the European standards EN 590 and EN 228.

In order to reduce the production cost of these fuels, a catalyst regeneration study was conducted and showed that its activity level decreased after 14 cycles of regeneration.

At the end of the thesis, an energy and mass balance of the process was carried out and the prospects for improvement are presented in order to transpose the study on an industrial scale.

Keywords: Plastic waste, polyethylene, polypropylene, catalytic pyrolysis, USY zeolite, fuel, continuous mode, regeneration