

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



Faculté des **Hydrocarbures** et de la **Chimie**

## **Thèse de Doctorat**

Présentée par

**Melle DAHOU Meriem**

Filière : Génie des Procédés

Option : Raffinage des hydrocarbures

---

### **Valorisation des déchets de polyéthylène par craquage sous vide**

---

**Devant le jury :**

Mr	HAMADA	Boudjema	Prof	UMBB	Président
Mr	BENTAHAR	Nourredine	Prof	UMBB	Examineur
Mr	AMARA	Mourad	Prof	USTHB	Examineur
Mr	SAOUD	Abdesselam	MCA	UMBB	Examineur
Mr	KADDOUR	Omar	Prof	UMBB	Rapporteur

Année Universitaire : 2021/2022

*À mes parents, mes frères et ma sœur*

# Remerciement

Nous remercions Dieu, le Tout Puissant, de nous avoir guidés tout au long de notre parcours et de nous avoir donné courage pour mener à terme ce travail.

Les travaux de cette thèse ont été réalisés sous la direction du Professeur *KADDOUR Omar*, au sein de Laboratoire de Technologie des Hydrocarbures (LTH) de l'Université M'hamed Bougara de Boumerdès (UMBB).

Ce projet de thèse a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

Je souhaite tout d'abord présenter mes sincères remerciements à mon directeur de thèse le Professeur *KADDOUR Omar* qui a dirigé mes travaux de recherche avec dévouement et constante disponibilité. Il a montré un intérêt considérable pour mon travail, m'a toujours fait confiance et a cru en mes capacités de le mener à bon terme. Ses qualités humaines et ses compétences scientifiques ont été pour moi d'un grand soutien. Je tiens donc à lui exprimer ma profonde gratitude.

Je souhaite exprimer mes profonds sentiments de gratitude et de reconnaissance à Monsieur *MIMOUN Hadj*, Professeur à l'UMBB, pour son assistance, sa disponibilité et ses conseils durant ces années de thèse. Sans son aide, je n'aurais pas pu réaliser une bonne partie de mes travaux de thèse et aussi à Madame *Mimoun Maryama* pour son soutien à la Faculté des Sciences.

Merci à Monsieur le Professeur *HAMADA Boudjema*, Doyen de la Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie UMBB, qui me fait le plaisir de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements au membres de jury Monsieur *BENTAHAR Nouredine*, Professeurs à l'UMBB, Monsieur *AMARA Mourad*, Professeur à l'USTHB, Monsieur *SAOUD Abdesselem*, Maître de conférence classe A à l'UMBB, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger mon travail.

Un grand merci pour le Professeur *WAN Daoud Ashri*, Directeur du Laboratoire de Transfert de Masse à l'Université de Malaya au Malaisie, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires et pour les conseils critiques indispensables sur la démission expérimentale. De plus, j'apprécie grandement le Professeur *Saad MEKHILEF*, le Doyen de la Faculté de Technologie à l'Université de Malaya pour son soutien. Je ne saurais oublier les membres de laboratoire *Akila, Taravat* et *Peter* de m'avoir apporté soutien durant mon séjour au sein de leur laboratoire

Je tiens tout particulièrement à remercier tous ceux qui ont contribué, avec amabilité et compétence, à la réalisation d'analyses et auprès desquels j'ai beaucoup appris : Mr *AYOUNI* Chef Service de laboratoire à TUBEX pour les déchets de plastiques, Mr *BOUDIS* et Mr *ALLILICHE* du CRD pour la GC-MS, Mr *CHABLI* et M<sup>elle</sup> *Nihal* de NAFTAL pour les analyses de gasoil, Mr *BENMOUNAH* pour la TG-DSC.

Un grand merci tout particulièrement à Monsieur *ATEK Hamza* et Madame *HAMMADOU Souad* pour le temps accordé à la relecture et la correction de ce mémoire.

Je tiens à remercier également Madame *DEMIM Soraya*, professeur à l'UMBB et Monsieur *NADJEM Abdelkader*, Docteur à l'Université de Tébessa pour m'avoir fourni ses précieuses suggestions concernant la simulation par plans d'expériences JMP.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes de la Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie de l'UMBB et spécialement le Chef de Département de Génie des Procédés et les laborantines pour les moyens que m'avait mis à ma disposition.

Je ne saurais oublier tous les membres de Laboratoire de Technologie des Hydrocarbures, doctorants et chercheurs avec qui j'ai partagé d'excellents moments durant mes années de thèse : Mr *BENTAHAR Nourredine* le Chef de laboratoire LTH, Mr *OTMANINE Ghazi* Ex Chef de laboratoire LTH, *Donia, Salima, Samira, Bilel, Katia*...

Enfin, ce manuscrit et ce titre de docteur sont dédiés à *mes parents*, mes frères *Bilel* et *Hamza*, ma sœur *Zahia* et mon neveu *Fares*, que je les remercie énormément pour leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et leur amour anestimable.

## Résumé

Le présent travail s'intéresse à l'étude de la production d'huiles de craquage à partir de déchets polymériques à base de PEBD, huiles qui peuvent être ensuite utilisées comme carburant pour les moteurs. L'étude a été conduite dans un réacteur en batch permettant ainsi l'optimisation des conditions opératoires (température et pression) de la conversion du PEBD en produits condensables et d'établir les paramètres clés de cette conversion. Le rendement en fraction liquide ainsi que sa composition ont été analysés dans le but d'étudier les interactions potentielles réagissant le processus de transformation. Il a été montré que ces interactions conduisent à une accélération du procédé et favorise la formation des oléfines. A 430 °C et à 670 mm Hg, le rendement maximal en fraction liquide obtenu est de 86,68 % de liquide, avec 6,46 % de résidus et 6,86 % de fractions gazeuses. Les liquides de craquage obtenus ont été séparés en différentes fractions de carburants par distillation. Les analyses physico-chimiques de la fraction 180-350 °C (composition chimique par GC-MS, pouvoir calorifique, point d'écoulement, point éclair, etc...) ont permis de conclure que ce produit peut être une bonne alternative aux carburants d'origine fossile. Un mélange de la fraction 180-350°C et de gasoil commercial a été jugé compatible avec la norme ASTM 975. En utilisant la méthode de réponse de surface par logiciel JMP, il a également été prouvé que la température et la pression jouent un rôle primordial dans le rendement de la phase liquide.

**Mots clés :** Déchets plastiques, polyéthylène, craquage, gasoil, fraction liquide, plans d'expérience JMP.

## Abstract

This work focuses on the study of cracking oils production from polymeric waste based on LDPE, oils that can be used as fuel for engines. The study was conducted in a batch reactor, thus allowing the optimization of the operating conditions (temperature and pressure) for the conversion of LDPE into condensable products and to establish the key parameters of this conversion. The yield of the liquid fraction as well as its composition were analyzed in order to study the potential interactions reacting to the transformation process. It has been shown that these interactions lead to an acceleration of the process and favor the formation of olefins. At 430 °C and at 670 mm Hg, the maximum liquid fraction yield obtained is 86.68 % liquid, with 6.46 % residues and 6.86 % gaseous fractions. The resulting cracking liquids were separated into different fuel fractions by distillation. Physico-chemical analyzes of the 180-350 °C fraction (chemical composition by GC-MS, calorific value, pour point, flash point, etc.) concluded that this product can be a good alternative to diesel fuels fossil origin. A mixing of the 180-350 °C fraction and commercial gas oil has been deemed compatible with the ASTM 975 standard. By using the surface response method by JMP software, it has also been proven that temperature and pressure play a key role in the yield of the liquid phase.

**Keywords:** Plastic waste, polyethylene, cracking, diesel, liquid fraction, JMP design of experiments.

## ملخص

يركز هذا العمل على دراسة إنتاج زيوت التكسير عن طريق النفايات البوليمرية المعتمدة على البولي إيثيلين المنخفض الكثافة، وهي زيوت يمكن استخدامها كوقود للمحركات. أجريت الدراسة في مفاعل دفعي يسمح بتحسين ظروف التشغيل (درجة الحرارة والضغط) لتحويل البولي إيثيلين المنخفض الكثافة إلى منتجات قابلة للتكثيف ولتحديد المعلمات الرئيسية لهذا التحويل. تم تحليل مردود الجزء السائل وكذلك تركيبته من أجل دراسة التفاعلات المحتملة التي تؤثر على عملية التحويل. وقد ثبت أن هذه التفاعلات تؤدي إلى تسريع العملية وتعمل على تكوين الأوليفينات عند 430 درجة مئوية وعند 670 مم زئبقي. المردود الأعلى للجزء السائل الذي تم الحصول عليه هو 86.68%، مع 6.46% من المخلفات و 6.86% من الأجزاء الغازية. سوائل التكسير الناتجة تم تقسيمها إلى أجزاء ووقود مختلفة عن طريق التقطير. أدت التحليلات الفيزيوكيميائية لكسر 180-350 درجة مئوية (المكونات الكيميائية بواسطة GC-MS، القيمة الحرارية، نقطة التدفق، نقطة الوميض، إلخ) إلى استخلاص أن هذا المنتج يمكن أن يكون بديلاً جيداً لوقود الديزل ذو الأصل الأحفوري. عند مزج الجزء السائل 180-350 درجة مئوية وزيت الغاز التجاري يكون الممزوج متوافقاً مع معيار ASTM 975. باستخدام طريقة الاستجابة السطحية بواسطة برنامج JMP، قد ثبت أيضاً أن درجة الحرارة والضغط تلعبان دوراً لا غنى عنه في تحسين مردود الجزء السائل.

**الكلمات المفتاحية:** نفايات بلاستيكية، تكسير، الديزل، بولي إيثيلين، برنامج JMP.

# **Table des matières**

Table des matières .....	I
Liste des figures .....	VI
Liste des tableaux .....	VIII
Liste des abréviations .....	X

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## **Chapitre I**

### **Généralités sur les déchets plastiques**

I.1 Introduction .....	4
I.2 Sources des déchets plastiques .....	4
I.2.1 Déchets plastiques municipaux .....	5
I.2.2 Déchets plastiques industriels .....	5
I.3 Types des plastiques et utilisations .....	6
I.4 Plastiques comme source d'énergie alternative .....	7
I.5 Gestion des déchets plastiques .....	10
I.5.1 Réutilisation et principales techniques de tri .....	11
I.5.2 Enfouissement .....	11
I.5.3 Recyclage primaire .....	12
I.5.4 Recyclage mécanique .....	12
I.5.5 Recyclage thermique / incinération .....	13
I.5.6 Recyclage chimique .....	14
I.6 Conclusion .....	15

## **Chapitre II**

### **Valorisation des déchets polymériques par craquage**

II.1 Introduction .....	17
II.2 Hydrocraquage .....	17
II.3 Craquage catalytique .....	18
II.4 Craquage thermique .....	19
II.4.1 Généralités .....	19
II.4.2 Mécanisme de la dégradation thermique .....	21
II.4.3 Influence des paramètres opératoires .....	26
II.4.3.1 Température .....	26

II.4.3.2 Pression .....	28
II.4.3.3 Temps de séjour .....	29
II.4.3.4 Type et débit du gaz fluidisant .....	30
II.4.3.5 Effet de la nature du polymère .....	31
II.4.3.6 Types de réacteurs utilisés .....	34
II.4.4 Produits de craquage des plastiques .....	37
II.4.5 Sous-produits de craquage des plastiques .....	39
II.4.5.1 Charbon .....	39
II.4.5.2 Gaz .....	39
II.4.6 Conclusion .....	40
II.5 Synthèse bibliographique sur le recyclage chimique des polymères .....	41
II.5.1 Polyéthylène haute densité .....	42
II.5.2 Polyéthylène basse densité .....	44
II.5.3 Polypropylène .....	46
II.5.4 Polyéthylène téréphtalate .....	47
II.5.5 Polystyrène .....	49
II.5.6 Polychlorure de vinyle .....	50
II.5.7 Plastiques mélangés .....	51
II.6 Conclusion .....	53

## **Chapitre III**

### **Matériels et méthodes**

III.1 Introduction .....	54
III.2 Matière première .....	54
III.2.1 Origine .....	54
III.2.2 Caractérisation .....	55
III.2.2.1 Analyse thermogravimétrique ATG couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC .....	55
III.2.2.2 Diffractométrie des rayons X (DRX) .....	56
III.3 Réacteurs .....	57
III.3.1 Installation de craquage en discontinu .....	57
III.3.1.1 Description .....	58
III.3.1.2 Mode opératoire .....	59
III.3.2 Installation de distillation du produit liquide de craquage de PEBD .....	60
III.4 Caractérisation du produit liquide de craquage .....	60
III.4.1 Densité .....	61

III.5 Caractérisation de la fraction 180-350 °C du produit liquide de craquage .....	61
III.5.1 Densité .....	62
III.5.2 Viscosité cinématique .....	62
III.5.3 Couleur .....	63
III.5.4 Point d'éclair .....	64
III.5.5 Point d'écoulement .....	66
III.5.6 Teneur en cendres .....	68
III.5.7 Teneur en soufre .....	69
III.5.8 Distillation ASTM .....	70
III.5.9 Indice de cétane .....	72
III.5.10 Pouvoir calorifique .....	72
III.5.11 Point d'aniline .....	72
III.5.12 GC-MS .....	73
III.6 Essais d'exploitation .....	74
III.7 Simulation et optimisation du procédé de craquage de PEBD .....	74
III.8 Conclusion .....	75
III.9 Démarche expérimentale globale .....	76

## **Résultats et discussion**

### **Chapitre IV**

#### **Etude de l'effet de la température et de la pression sur le craquage thermique de PEBD**

IV.1 Introduction .....	77
IV.2 Etude de dégradation de PEBD par analyse thermogravimétrique .....	77
IV.2.1 DSC et thermogravimétrie .....	77
IV.2.2 Analyse minéralogique par DRX .....	79
IV.2.3 Mécanisme de dégradation de PEBD .....	79
IV.3 Etude expérimentale de dégradation de PEBD .....	82
IV.3.1 Effet de la température sur le craquage thermique de PEBD .....	83
IV.3.2 Effet de la pression sous vide sur le craquage thermique de PEBD .....	88
IV.3.3 Effet du temps de séjour .....	91
IV.3.4 Effet de la température et de la pression sur la densité de produit liquide .....	92
IV.4 Conclusion .....	92

## Chapitre V

### Etude des caractéristiques de la fraction 180-350 °C de distillation et ses formulations avec un gasoil commercial

V.1 Introduction .....	94
V.2 Caractérisation de la fraction 180-350 °C de distillation de produit liquide de craquage .....	94
V.2.1 Rendement de la distillation .....	94
V.2.2 Analyse chromatographique GC-MS .....	95
V.2.3 Comparaison entre la composition du gasoil synthétique et du gasoil commercial .....	97
V.2.4 Etude des caractéristiques physico-chimiques de la fraction 180-350°C .....	99
V.2.4.1 Densité .....	100
V.2.4.2 Point d'éclair .....	102
V.2.4.3 Point d'écoulement .....	102
V.2.4.4 Viscosité .....	103
V.2.4.5 Teneur en cendre .....	103
V.2.4.6 Teneur en soufre .....	104
V.2.4.7 Indice de cétane .....	104
V.2.4.8 Distillation ASTM .....	105
V.2.4.9 Pouvoir calorifique .....	105
V.2.4.10 Point d'aniline .....	107
V.2.5 Conclusion .....	107
V.3 Caractérisation des formulations de gasoil synthétique et commercial .....	107
V.3.1 Analyse chromatographique GC-MS .....	108
V.3.2 Variation des caractéristiques physico-chimiques des formulations en fonction du pourcentage volumique du gasoil synthétique ajouté .....	114
V.3.3 Distillation ASTM .....	119
V.4 Conclusion .....	119

## Chapitre VI

### Simulation et optimisation du procédé de craquage thermique sous vide des déchets de PEBD par JMP

VI.1 Introduction .....	120
VI.2 Méthodologie de surface de réponse (MSR) .....	122
VI.2.1 Définition des objectifs .....	123
VI.2.2 Définition des réponses .....	124

VI.2.3 Définition des facteurs et des niveaux .....	124
VI.2.3.1 Définition des niveaux .....	124
VI.2.3.2 Codage de la matrice d'expérience .....	124
VI.2.4 Domaine expérimental d'intérêt .....	125
VI.2.5 Matrice d'expérience .....	125
VI.2.6 Définition du domaine expérimental .....	125
VI.2.7 Plan d'expérience .....	126
VI.2.8 Analyse mathématique des résultats d'essai .....	126
VI.2.9 Analyse statistique du modèle .....	127
VI.2.10 Analyse graphique .....	128
VI.2.10.1 Graphe d'adéquation du modèle .....	128
VI.2.10.2 Surface de réponse .....	128
VI.2.11 Etude de désirabilité .....	128
VI.3 Logiciel des plans d'expérience .....	129
VI.4 Modélisation du processus par l'application de la méthode de surface de réponse .....	130
VI.4.1 Objectifs et définition des facteurs et réponses .....	130
VI.4.2 Domaine expérimental .....	130
VI.4.3 Codage des facteurs .....	130
VI.4.4 Etablissement du modèle empirique et du plan d'expérience .....	131
VI.5 Résultats et discussions .....	131
VI.5.1 Effet des facteurs (Analyse mathématique) .....	132
VI.5.2 Modèle mathématique .....	134
VI.5.3 Analyse statistique .....	134
VI.5.3.1 Analyse de la variance (ANOVA) .....	134
VI.5.3.2 Analyse statistique des éléments des modèles .....	136
VI.5.4 Analyse graphique des modèles .....	137
VI.5.4.1 Graphique d'adéquation des modèles .....	137
VI.5.4.2 Analyse de surface de réponse et des contours .....	138
VI.5.5 Etude de désirabilité .....	140
VI.6 Conclusion .....	142
Conclusion générale .....	143
Références bibliographiques .....	147
Annexe .....	XII

# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I.1</b> : Composition des DMA (a) et composition des déchets plastiques en sous-catégories (b) .....	7
<b>Figure I.2</b> : Modifications provisoires des fractions des produits de la réaction de craquage des polyoléfines en fonction de la température appliquée .....	9

## Chapitre II

<b>Figure II.1</b> : Différents types de décomposition selon le type de polymère .....	23
<b>Figure II.2</b> : $\beta$ -scission de PP .....	24
<b>Figure II.3</b> : $\beta$ -scission de PE .....	24
<b>Figure II.4</b> : $\beta$ -scission de PS .....	24
<b>Figure II.5</b> : Réaction de transfert d'hydrogène intramoléculaire .....	25
<b>Figure II.6</b> : Réaction de transfert d'hydrogène intermoléculaire .....	25
<b>Figure II.7</b> : Réactions de terminaison ou de recombinaison radicalaire .....	25
<b>Figure II.8</b> : Effet de la pression sur le rendement en gaz de pyrolyse de PE .....	28
<b>Figure II.9</b> : Effet de la pression sur la masse moléculaire de produit liquide .....	29
<b>Figure II.10</b> : Courbes ATG de différents plastiques ainsi que leur mélange .....	32

## Chapitre III

<b>Figure III.1</b> : Granulé de PEBD .....	54
<b>Figure III.2</b> : Appareil NETZSCH STA 409PC/PG .....	56
<b>Figure III.3</b> : Photo de dispositif expérimental de craquage sous vide de PEBD ...	57
<b>Figure III.4</b> : Schéma descriptif de dispositif expérimental utilisé pour le craquage sous vide de PEBD .....	58
<b>Figure III.5</b> : Installation de la distillation de la fraction liquide de craquage .....	60
<b>Figure III.6</b> : Densimètre électronique DMA 4500 M, Anton Paar .....	61
<b>Figure III.7</b> : Bain de viscosité TV4000 – TAMSON .....	63
<b>Figure III.8</b> : Colorimètre SETA- LOVOBOND .....	64
<b>Figure III.9</b> : Appareil de mesure de point éclair HERZOG Pensky-Martens .....	65
<b>Figure III.10</b> : Appareil de mesure de point d'écoulement NORMALAB .....	67
<b>Figure III.11</b> : Analyseur de fluorescence X à dispersion d'énergie, OXFORD Instruments .....	69
<b>Figure III.12</b> : Chromatogramme couplé d'un spectromètre de masse .....	73
<b>Figure III.13</b> : Schéma de la méthodologie globale de la thèse .....	76

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1</b> : TG-DSC de déchets de PEBD .....	<b>78</b>
<b>Figure IV.2</b> : Diffractogramme de PEBD .....	<b>79</b>
<b>Figure IV.3</b> : Influence de la température sur le rendement en produits de craquage à : P=660 mmHg (a), P=670 mmHg (b), P=680 mmHg (c), P=690 mmHg (d) .....	<b>86</b>
<b>Figure IV.4</b> : Influence de la pression sur le rendement en produits de craquage à : T=400 °C (a), T=410 °C (b), T=420 °C (c), T=430 °C (d) .....	<b>90</b>

## Chapitre V

<b>Figure V.1</b> : Chromatogramme GC-MS du gasoil synthétique .....	<b>95</b>
<b>Figure V.2</b> : Chromatogramme GC-MS du gasoil commercial .....	<b>98</b>
<b>Figure V.3</b> : Distillation ASTM de gasoil commercial et gasoil synthétique .....	<b>105</b>
<b>Figure V.4</b> : Comparaison du pouvoir calorifique de quelques combustibles .....	<b>106</b>
<b>Figure V.5</b> : Chromatogramme GC-MS de mélange 5/95 % en volume gasoil synthétique/gasoil commerciale .....	<b>110</b>
<b>Figure V.6</b> : Chromatogramme GC-MS de mélange 10/90 % en volume gasoil synthétique/gasoil commerciale .....	<b>112</b>
<b>Figure V.7</b> : Chromatogramme GC-MS de mélange 15/85 % en volume gasoil synthétique/gasoil .....	<b>114</b>
<b>Figure V.8</b> : Variation de la densité (a), de la couleur (b), du point d'éclair (c) et du point d'écoulement (d) en fonction du % du gasoil synthétique .....	<b>117</b>
<b>Figure V.9</b> : Variation de la viscosité (a), de la teneur en soufre (b), de l'indice de cétane (c) et du pouvoir calorifique (d) en fonction du % du gasoil synthétique .....	<b>118</b>
<b>Figure V.10</b> : Distillation ASTM des différentes formulations .....	<b>119</b>

## Chapitre VI

<b>Figure VI.1</b> : Graphiques des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour les trois réponses : (a) rendement en liquide, (b) rendement en gaz et (c) rendement en résidu .....	<b>138</b>
<b>Figure VI.2</b> : Graphiques de surface de réponse pour l'effet de température et la pression sur les trois réponses : (a) rendement en liquide, (b) rendement en gaz et (c) rendement en résidu .....	<b>139</b>
<b>Figure VI.3</b> : Profil de prévision des conditions optimales de craquage sous vide de PEBD .....	<b>141</b>

# **Liste des tableaux**

## Chapitre I

<b>Tableau I.1</b> : Composition élémentaire et pouvoir calorifique supérieur (PCS) de divers plastiques rapportés par différents groupes de recherche .....	<b>8</b>
<b>Tableau I.2</b> : Pouvoirs calorifiques de divers combustibles .....	<b>9</b>
<b>Tableau I.3</b> : Pouvoirs calorifiques des plastiques par rapport aux carburants conventionnels .....	<b>13</b>

## Chapitre II

<b>Tableau II.1</b> : Comparaison entre les propriétés de l'huile de craquage de PEHD et celles des carburants conventionnels.....	<b>21</b>
<b>Tableau II.2</b> : Mode de décomposition thermique selon le type de polymère .....	<b>26</b>
<b>Tableau II.3</b> : L'effet du gaz vecteur sur le rendement du produit et la composition des produits condensés .....	<b>31</b>
<b>Tableau II.4</b> : Composition de la fraction liquide obtenu par pyrolyse des déchets municipaux à différentes températures .....	<b>33</b>
<b>Tableau II.5</b> : Caractéristiques de l'huile de pyrolyse plastiques, kérosène et gasoil ....	<b>38</b>
<b>Tableau II.6</b> : Analyse des plastiques .....	<b>48</b>

## Chapitre III

<b>Tableau III.1</b> : Propriétés physique et thermique de PEBD .....	<b>55</b>
<b>Tableau III.2</b> : Paramètre de l'analyse DRX par le Diffractomètre PANalytical .....	<b>57</b>
<b>Tableau III.3</b> : Distribution des températures entre les différents bains de l'appareil de mesure du point d'écoulement .....	<b>67</b>

## Chapitre IV

<b>Tableau IV.1</b> : Effet de la température et pression sur le rendement en fraction liquide..	<b>85</b>
<b>Tableau IV.2</b> : Rendement massique en produits de pyrolyse de polyéthylène basse densité PEBD .....	<b>91</b>

## Chapitre V

<b>Tableau V.1</b> : Rendement de la distillation de la fraction liquide de pyrolyse de PEBD..	<b>94</b>
<b>Tableau V.2</b> : Composition du gasoil synthétique par GC-MS .....	<b>96</b>
<b>Tableau V.3</b> : Composition du gasoil commerciale par GC-MS .....	<b>99</b>

<b>Tableau V.4 :</b> Propriétés physicochimique de gasoil commercial et gasoil synthétique (de 180-350 °C) obtenu par craquage thermique sous vide de PEBD .....	<b>101</b>
<b>Tableau V.5 :</b> Composition de mélange 5/95 % en volume gasoil synthétique/gasoil commerciale par GC-MS .....	<b>109</b>
<b>Tableau V.6 :</b> Composition de mélange 10/90 % en volume gasoil synthétique/gasoil commerciale par GC-MS .....	<b>111</b>
<b>Tableau V.7 :</b> Composition de mélange 15/85 % en volume gasoil synthétique/gasoil commerciale par GC-MS .....	<b>113</b>
<b>Tableau V.8 :</b> Propriétés physicochimiques des formulations de gasoil commercial avec de gasoil synthétique .....	<b>116</b>

## **Chapitre VI**

<b>Tableau VI.1 :</b> Domaine de variation des facteurs ou domaine d'étude pour la surface de réponse .....	<b>131</b>
<b>Tableau VI.2 :</b> Plan d'expérimentation, matrice du modèle et résultats d'essais (valeurs codées) .....	<b>132</b>
<b>Tableau VI.3 :</b> Signification des paramètres et leurs interactions sur les réponses (Y1, Y2 et Y3).	<b>133</b>
<b>Tableau VI.4 :</b> Analyse de la variance (ANOVA) du modèle et des défauts d'ajustement pour les réponses Y1, Y2 et Y3.	<b>136</b>
<b>Tableau VI.5 :</b> Estimations et statistiques des coefficients des réponses (Y1, Y2 et Y3).	<b>137</b>
<b>Tableau VI.6 :</b> Rendements et conditions optimales de craquage de PEBD.	<b>142</b>

# **Liste des abréviations**

BTX : Benzène, Toluène et Xylène

DPS : Déchets Plastiques Solides

DPM : Déchets de Plastique Municipaux

DPI : Déchets plastiques industriels

PEHD : Polyéthylène haute densité

PEBD : Polyéthylène basse densité

PEBDL : Polyéthylène basse densité linéaire

PET : Polyéthylène téréphtalate

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PVC : Polychlorure de vinyle

PE : Polyéthylène

DMA : Déchets Ménagers et Assimilés

AND : Agence Nationale des Déchets

PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur

MEER : Ministère de l'Environnement et des Energies Renouvelables

SFX : Spectrométrie de Fluorescence des rayons X

SIRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

PCDD : Dibenzopara-dioxines polychlorés

PCDF : Dibenzofuranes polychlorés

ATG : Analyse thermogravimétrique

DTG : Dérivée de la thermogravimétrique

ASTM : American Society for Testing and Materials

GC-FID : Chromatographie phase gazeuse couplée à un détecteur d'ionisation de flamme

SEC : Chromatographie d'exclusion stérique

RMN : Spectroscopie nucléaire par résonance magnétique

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée d'un spectromètre de masse

HPP : huile de pyrolyse plastique

HCl : Chlorure d'hydrogène

DRX : Diffractométrie des rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie Différentielle à Balayage)

ISO : International Organisation for Standardisation

% masse : Pourcentage massique

% vol : Pourcentage volumique

TND : Teneur non déterminée

NA : Norme Algérienne

PE : Plans d'Expériences

MSR : Méthode de la Surface de Réponse

ANOVA : Analyse de la variance

P : Probabilité

# **Introduction générale**

Les plastiques sont des éléments indispensables de la vie moderne et des diverses qualités sont fabriquées à des échelles commerciales telles que le polyéthylène téréphtalate (PET), les polyéthylènes haute, basse et linéaire basse densités (PEHD, PEBD et PEBDL), le polychlorure de vinyle (PVC), le polypropylène (PP) et le polystyrène (PS). De nos jours, la tendance croissante à l'innovation et à la consommation du plastique dans le monde entier a conduit à une augmentation des déchets plastiques et des difficultés pour leur gestion [1-5]. En parallèle, les agences environnementales appellent à une gestion efficace des ressources et à une baisse des coûts de transformation de ces déchets plastiques. Pour des raisons d'expansion économique rapide dans le monde, la demande de distillats moyens a considérablement augmenté au cours de la dernière décennie. Cependant, le gasoil reste le produit le plus important, avec des conséquences néfastes bien connues. En ce qui concerne l'augmentation croissante de la demande d'énergie et la diminution des réserves de pétrole brut léger, l'utilité des ressources non renouvelables est devenue inévitable pour dépasser l'offre mondiale du pétrole. En outre, la production de biocarburants tels que l'éthanol et le biodiesel est limitée par le type de matières premières et les fluctuations de leurs prix. Comme alternatives à ces ressources, les déchets plastiques sont des sources potentiellement importantes dans la production de carburants et d'énergies renouvelables [6-8].

Fondamentalement, quatre méthodes de valorisation des plastiques peuvent être appliquées : le recyclage mécanique, la mise en décharge, l'incinération et le recyclage chimique [9, 10]. Parmi elles, le recyclage chimique semble être la méthode la plus prometteuse. Elle consiste en la dépolymérisation des matières plastiques pour obtenir des produits plus légers. L'application de la méthode de pyrolyse est une approche potentiellement productive pour produire du carburant en utilisant des déchets plastiques comme matière première avec des capacités thermiques élevées. Ce procédé est opéré à des températures élevées entre 450 et 800°C, en présence ou en l'absence du catalyseur dans une atmosphère inerte, dans laquelle les liaisons covalentes dans le polymère sont rompues pour former des espèces de masse molaire inférieure. [3, 6, 11, 12]. Actuellement, la pyrolyse des polymères s'est avérée être un processus très polyvalent, car une diversité de produits peut être obtenu en fonction du polymère, du type de réacteur et des paramètres expérimentaux utilisés entre autres variables. Les produits résultants contiennent une grande quantité d'hydrocarbures, notamment des paraffines, des oléfines, des naphènes, des aromatiques et leurs dérivés et ils peuvent être en phase gazeuse, en phase liquide et en résidu solide [4, 13,

14]. Ces phases peuvent être utilisées dans de multiples applications telles que les fours, les chaudières, les turbines et les moteurs sans nécessiter de mise à niveau ou de traitement. Habituellement, la fraction liquide résultant de la pyrolyse est un mélange organique contenant de l'essence, du kérosène et du gasoil, classé de  $C_{10}$  à  $C_{30}$  avec des pouvoirs calorifiques élevés, ce qui en fait une bonne alternative aux combustibles fossiles. La pyrolyse est un procédé extrêmement polyvalent adapté à la production à grande et à petite échelle d'une gamme de produits. Par exemple, la pyrolyse des déchets plastiques polyoléfiniques dans de différentes conditions peut produire des cires et des huiles d'hydrocarbures, des aromatiques comme le benzène, le toluène et les xylènes (BTX), des gaz d'oléfines (éthène, propène, butadiène), qui sont les principales matières premières pour la production de nombreux produits chimiques. En outre, la tendance actuelle à l'intégration des opérations en amont et en aval peut générer de nouvelles opportunités pour l'utilisation de déchets plastiques comme alternative aux matières premières pétrochimiques. Plusieurs travaux publiés ont rapporté la faisabilité de produire du carburant à partir de déchets plastiques traités par thermo-pyrolyse, en se concentrant en particulier sur l'analyse de la qualité du carburant régénéré et l'évaluation des paramètres de réaction [6, 15, 16].

Ce travail vise à étudier le craquage des déchets de PEBD et à comparer les propriétés des huiles résultantes avec des carburants commerciaux pour déterminer son adéquation sur les moteurs diesel. De plus, la présente étude examine l'effet des températures et des pressions du vide sur la dégradation des déchets plastiques afin d'optimiser le rendement en huile liquide et de déterminer la qualité potentielle du carburant.

L'objectif de cette thèse est de :

- Résoudre le problème de l'élimination des déchets plastiques.
- Valoriser les déchets de polyéthylène basse densité PEBD en produisant des carburants respectueux de l'environnement (non polluants).
- Étudier expérimentalement le craquage thermique sous vide du polyéthylène basse densité.
- Étudier l'effet de la pression et de la température sur le craquage du PEBD.
- Avoir un carburant gasoil de bonne qualité.

Cette thèse est un recueil d'une publication dans une revue de classe A, de quatre (4) communications internationales et trois (3) communications nationales préparées au cours de l'étude de doctorat.

Ce travail a été organisé en six chapitres commençant par une introduction générale. Le premier chapitre présente les sources, les types des plastiques ainsi que toutes les méthodes de recyclage des plastiques. Le deuxième chapitre contient une revue approfondie de la littérature sur le craquage des plastiques et les facteurs qui influencent le processus. Le troisième chapitre présente la partie expérimentale. Il comprend les matières premières utilisées dans ce document de recherche, l'équipement de craquage, les équipements d'analyse et leurs méthodes. Au quatrième chapitre, les résultats obtenus de l'analyse ATG et DRX de la matière première ont été présentés et discutés ainsi qu'une étude de dégradation expérimentale de PEBD à différentes pressions sous vide et différentes températures. Le cinquième chapitre présente les caractéristiques physico-chimiques de la fraction 180-350°C de produit liquide de craquage et les mêmes caractéristiques pour des formulations de gasoil synthétique avec du gasoil commercial. Une simulation par plans d'expérience sur JMP de craquage des déchets de PEBD a été réalisée et présentée dans le sixième chapitre. La thèse est finalisée par les conclusions et suggestions pour les travaux futurs sur la pyrolyse des déchets plastiques.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les déchets plastiques**

## **I.1 Introduction**

La production mondiale de plastique a connu une croissance exponentielle ces dernières décennies [17], passant de 2,3 millions de tonnes en 1950 à 162 millions en 1993 puis 448 millions en 2015. Après une forte baisse au premier semestre 2020 en raison de la pandémie, la production s'est à nouveau redressée au second semestre [18].

L'élimination des plastiques est une préoccupation majeure dans de nombreux pays, y compris aux États-Unis [19]. Après son utilisation initiale, plus de 60% du total des déchets plastiques solides (DPS) produits sont jetés dans des décharges dans le monde entier [17]. Moins de 10% des déchets plastiques sont recyclés [20]. Cette mauvaise gestion pose problème, car les déchets plastiques constituent une menace environnementale majeure en raison de leur non-dégradabilité [21, 22], de leurs risques potentiels pour la santé des animaux aquatiques et terrestres [23] et de leur impact sur la pollution environnementale [24]. Une estimation d'environ 8 millions de tonnes de plastique est entrée dans l'océan en 2010, ce qui équivaut à jeter un camion poubelle dans l'océan toutes les minutes [25]. Cela affecte non seulement les vies marines, mais aussi inévitablement nos vies car les microplastiques sont entrés dans notre chaîne alimentaire. Il est essentiel de trouver des solutions à ce problème. Suivant le concept d'économie circulaire, il est encouragé que les matériaux soient réutilisés, réusinés et recyclés.

## **I.2 Sources des déchets plastiques**

Sur le total des déchets plastiques, plus de 78% en poids de ce total correspond aux thermoplastiques et le reste aux thermodurcissables [2]. Les thermoplastiques sont composés de polyoléfines telles que le polyéthylène (PE), le polypropylène, le polystyrène et le chlorure de polyvinyle [26] et peuvent être recyclés. D'autre part, les produits thermodurcissables comprennent principalement des résines époxydes et des polyuréthanes et ne peuvent être recyclés [2].

Les déchets plastiques peuvent être classés comme déchets plastiques industriels et déchets plastiques municipaux [4] selon leurs origines. Ces groupes ont des qualités et des propriétés différentes et sont soumis à des stratégies différentes de gestion [1].

### **I.2.1 Déchets de plastique municipaux**

Les déchets de plastique municipaux (DPM) restent normalement une partie des déchets solides municipaux puisqu'ils sont éliminés et collectés comme déchets ménagers. Les diverses sources de matières plastiques comprennent des articles domestiques (conteneurs alimentaires, tasses jetables, assiettes, couverts, CD et boîtes à cassette, revêtements de réfrigérateur, bouteilles de boissons gazeuses, tuyaux de plomberie et gouttières, planchers, revêtements de surface, etc.), des articles agricoles (paillis, sacs d'engrais et dans des utilisations temporaires à base de bâche, etc.), le fil et le câble, débris d'automobile, etc. [8].

En général, environ  $10,6 \pm 5,1\%$  en poids des déchets municipaux sont constitués de plastiques [1, 27]. Les DPM se composent principalement de PEBD, de PEHD, de PET, de PP, de PS et de PVC [17]. Dans l'ensemble, environ 50 à 70 % des déchets plastiques sont des matériaux d'emballage dérivés du polyéthylène, du polypropylène, du polystyrène et du polychlorure de vinyle [19]. En moyenne, le PE constitue la plus grande partie de tous les déchets plastiques (69%), en particulier les sacs en plastique [27], et représente 63% du total des déchets d'emballages [19].

### **I.2.2 Déchets plastiques industriels**

Les déchets plastiques industriels (DPI) sont ceux issus de la grande industrie de la fabrication, de la transformation et de l'emballage. Les déchets industriels sont constitués principalement de matières plastiques provenant de sociétés de construction et de démolition (tels que tuyaux et raccords en PVC), les industries électriques et électroniques (tels que boîtes de commutation, gaines de câbles, cassettes, écrans de télévision, etc.) et les industries de pièces de rechange pour voitures (telles que des pales de ventilateur, des sièges, des conteneurs de batteries). La plupart des déchets industriels en plastique ont des caractéristiques physiques relativement bonnes, c'est-à-dire qu'ils sont suffisamment propres et exempts de contamination et sont disponibles en assez grandes quantités. Ils ont été exposés à des températures élevées pendant le processus de fabrication, ce qui peut diminuer ses caractéristiques, mais ils n'ont pas été utilisés dans les applications de produits [4].

Les DPM sont hétérogènes, les DPI étant d'une nature homogène. Pour les déchets plastiques homogènes, la ré-extrusion et le remoulage semblent être un moyen de recyclage simple et efficace. Mais lorsque les déchets plastiques sont hétérogènes ou sont constitués de résines mélangées, ils ne conviennent pas à la récupération. Dans ce cas, la

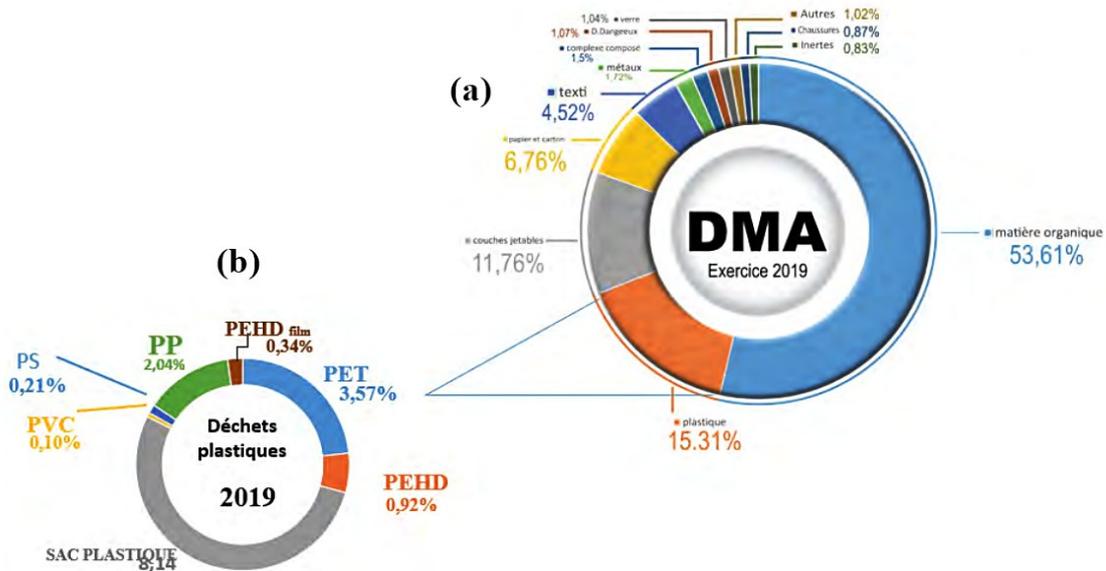
dépolymérisation en hydrocarbures peut constituer un moyen de recyclage approprié, appelé recyclage chimique [1].

### **I.3 Types des plastiques et utilisations**

Le PE (PEHD et PEBD) et le PP sont les plastiques les plus utilisés [28]. Le PEHD est recyclable et peut être trouvé dans des bouteilles en plastique, des boîtes de rangement, des tuyaux et des isolations de câbles et de nombreuses autres utilisations. Le PEBD peut être utilisé pour fabriquer des pièces d'ordinateur, des jouets, des bouteilles souples, des feuilles arrières pour les couches et de nombreuses autres applications. Dans l'industrie de l'emballage, les trois polymères, PP, PS et PE, sont largement utilisés [29, 30]. Un copolymère d'éthylène et de propylène est également fréquemment utilisé, par exemple, comme caoutchouc et dans des ordinateurs [29]. Le PVC est un autre plastique populaire associé à diverses applications, par exemple les tuyaux de plomberie, l'isolation des câbles électriques, les tubulures, les housses de siège d'automobile et le remplacement du caoutchouc dans certaines applications [31]. Le PET est également un polymère commun qui a trouvé de nombreuses applications, par exemple, des films, des fibres et des récipients alimentaires et des bouteilles de boisson [32].

Afin d'apprécier l'évolution de la composition des déchets ménagers et assimilés (DMA) en Algérie et d'identifier leur potentiel de valorisation, une campagne nationale de caractérisation a été accomplie par l'Agence Nationale des Déchets (AND) entre avril 2018 et mars 2019. Cette campagne a touché les trois zones bioclimatiques : Nord, Semi-aride et Aride [33].

L'étude a révélé que les déchets plastiques représentent 15.31 % des DMA générés annuellement (voir **Figure I.1.b**), soit environ 2.1 millions de tonnes. La répartition des déchets plastiques en sous-catégories a montré que le PEBD est majoritaire avec près de 8.14% suivi du PET qui représente environ 3.57 % de la quantité globale de déchets produite (voir **Figure I.1.a**).



**Figure I.1 :** Composition des déchets ménagers et assimilés (DMA) (a) et composition des déchets plastiques en sous-catégories (b) [33].

#### I.4 Plastiques comme source d'énergie alternative

L'élimination des déchets plastiques est un défi mais un autre problème mondial se pose, à savoir la crise énergétique. Le transport consomme un tiers de l'énergie mondiale. Les principales sources d'énergie pour la transportation sont les combustibles fossiles, le charbon, le pétrole et le gaz naturel, qui sont tous des sources d'énergie non renouvelables. Aujourd'hui, ces carburants sont consommés à un rythme insoutenable partout dans le monde [34]. Même si plus de cent milliards de tonnes de pétrole et de gaz ont été découvertes au cours des 40 dernières années [35], la vitesse à laquelle, elles sont consommées, a également augmenté. Les États-Unis consomment à eux seuls un quart de l'offre mondiale de pétrole, alors qu'ils ne disposent que de 1,6% de la réserve totale de pétrole. Au rythme actuel de consommation, l'approvisionnement mondial en combustibles fossiles sera épuisé d'ici 40-70 ans. Parmi les 195 pays du monde, seuls 40 peuvent produire des combustibles fossiles, et, pour certains pays, leurs réserves pétrolières indépendantes ne répondent toujours pas à tous leurs besoins énergétiques [36]. De nombreux pays consacrent une part importante de leur revenu national brut à l'achat de pétrole et de gaz. Un certain nombre d'études ont été menées pour étudier d'autres moyens de produire de l'énergie. Certaines des alternatives pour l'énergie fossile sont l'énergie de la biomasse [37], l'énergie éolienne [38, 39], l'énergie hydroélectrique [40] et l'énergie nucléaire [41]. Les huiles bio sourcées telles que l'huile de palme, l'huile de soja, l'huile de maïs, l'huile de coton et leurs dérivés sont utilisées comme

lubrifiants et comme additifs pour remplacer les produits pétrochimiques [42-46]. Cependant, même ces sources d'énergie supplémentaires ne résolvent pas complètement le problème de l'augmentation de la demande d'énergie. Les défis posés par la gestion des déchets plastiques et l'augmentation de la demande d'énergie peuvent être résolus simultanément par la production de carburant à partir de plastiques et un certain nombre de groupes de recherche développent actuellement cette capacité. Les carburants produits à partir de plastiques peuvent être propres et avoir des propriétés de carburant similaires à celles des combustibles fossiles [47]. PEHD, PEBD et PP sont des polymères contenant uniquement du carbone et de l'hydrogène. Contrairement aux biocarburants, l'absence d'oxygène et de teneur plus élevée en carbone et en hydrogène dans les carburants plastiques évite le besoin d'une amélioration supplémentaire. L'absence d'eau dans les combustibles plastiques rend le pouvoir calorifique très élevé (**Tableau I.1**) et l'absence de teneur en oxygène rend le carburant non acide et non corrosif [47-50]. Par conséquent, la conversion de ces déchets plastiques en pétrole est un domaine d'étude grandissant et important qui peut potentiellement atténuer la crise énergétique. Cependant, l'évaluation techno-économique joue un rôle important dans le succès commercial de la conversion des plastiques en carburant.

**Tableau I.1** : Composition élémentaire et pouvoir calorifique supérieur (PCS) de divers plastiques rapportés par différents groupes de recherche [51].

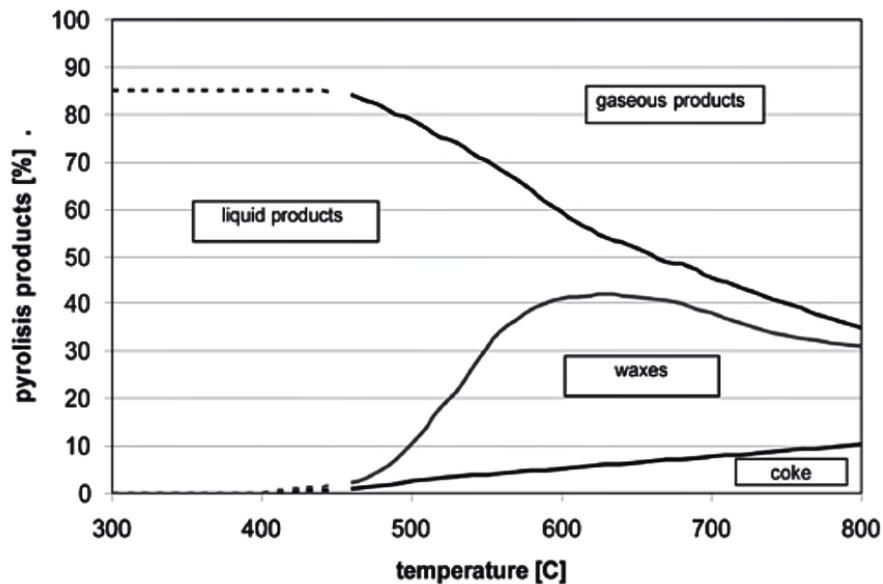
Enquêteur	Plastiques	%C	%H	%O	PCS (MJ/kg)
<b>Sharma et. al 2014</b>	PEHD	83.9	14.9	0.74	49.4
<b>Sorum et. al 2001</b>	PEHD	86.1	13.0	0.90	46.4
	PEBD	85.7	14.2	0.05	46.6
	PP	86.1	13.7	0.20	46.4
	PS	92.7	7.9	0.00	42.1
<b>Encinar et. al 2008</b>	PS	90.2	8.5	1.30	
	PE	85.4	14.4	0.03	
	PP	85.5	14.4	0.08	
<b>Zhou et. al 2015</b>	PE	80.5	15.5	3.90	

Les déchets de PE ont un pouvoir calorifique élevé (**Tableau I.2**) et peuvent être utilisés comme matière première pour la synthèse de carburant pour produire de l'électricité et de la chaleur.

**Tableau I.2** : Pouvoirs calorifiques de divers combustibles [52].

Combustible	Pouvoir calorifique (MJ/kg)
Charbon	25-28
Bois	7-14
Huile de chauffage	40-48
Polyéthylène	44

Une caractéristique intéressante des polyoléfines est leur rupture relativement facile à température élevée. À une température de 400-800 °C, il existe une rupture des liaisons chimiques et la formation de polymères de faible poids moléculaire qui peuvent être divisés en 4 groupes : produits gazeux, hydrocarbures liquides, produits de paraffine solides et coke. Selon la température appliquée pour le processus de craquage, la part des groupes de produits individuels change (**Figure I.2**). La recherche a montré que, en raison du craquage catalytique à une température de 470 °C, il peut être d'environ 85% du produit liquide, 10% des produits gazeux non condensables et 5 % de coke [52, 53].



**Figure I.2** : Modifications provisoires des fractions des produits de la réaction de craquage des polyoléfines en fonction de la température appliquée [53].

## **I.5 Gestion des déchets plastiques**

La production croissante de matières plastiques affecte l'augmentation de la quantité de déchets générés et la nécessité d'un développement ultérieur [3].

Sur la base des statistiques établies en Europe, environ 38% des déchets plastiques sont encore envoyés à la décharge, 26% sont recyclés et 36% sont utilisés pour la valorisation énergétique [54]. L'Algérie a accusé un retard très remarquable comme le témoignent les statistiques publiées par l'AND. En 2018, 80% des déchets générés sur le territoire national finissent en décharges, le taux de recyclage reste inférieur à 10%. Par conséquent, le Ministère de l'Environnement et des Energies Renouvelables (MEER) estime que l'Algérie perd annuellement environ 40 milliards de dinars algériens (DA) par manque de valorisation des déchets. Chose qui aurait, sans nul doute, contribué à la diversification de l'économie nationale, permettant ainsi de rompre avec sa dépendance à l'égard des hydrocarbures [33].

Cela montre que le pourcentage de déchets plastiques fini dans la décharge est toujours très élevé et qu'il occupait un espace immense. Les plastiques peuvent prendre jusqu'à des milliards d'années pour se dégrader naturellement. Ils se dégradent progressivement car les liaisons moléculaires contiennent de l'hydrogène, du carbone et quelques autres éléments tels que l'azote, le chlore et d'autres qui rendent le plastique très durable. La dispersion continue du plastique dans la décharge causerait certainement de sérieux problèmes environnementaux [3]. L'élimination des déchets vers les sites d'enfouissement devient indésirable en raison des pressions législatives, de l'augmentation des coûts et de la faible biodégradabilité des polymères couramment utilisés [2].

Afin de minimiser les décharges de déchets plastiques, quatre alternatives de valorisation ont été proposées : la ré-extrusion (primaire), le recyclage mécanique (secondaire), le recyclage chimique (tertiaire) et la récupération d'énergie (quaternaire) [55-58].

Chaque méthode fournit un ensemble unique d'avantages qui le rendent particulièrement bénéfique pour des emplacements, des applications ou des exigences spécifiques. Le recyclage mécanique (c'est-à-dire le recyclage secondaire ou matériel) implique un traitement physique, tandis que le recyclage chimique produit des produits chimiques de matières premières pour l'industrie chimique. La récupération d'énergie implique une oxydation complète ou partielle du matériau, produisant de la chaleur, de l'énergie et / ou les

combustibles gazeux, les huiles et le coke en plus des sous-produits qui doivent être éliminés, telles que les cendres [9, 58-61].

### **I.5.1 Réutilisation et principales techniques de tri**

La réutilisation du plastique est toujours noté comme un choix préférable du recyclage car il utilise moins d'énergie et moins de ressources, conserve les combustibles fossiles puisque la production de plastique utilise 4 à 8 % de la production mondiale de pétrole [58, 62, 63].

Afin de recycler les déchets plastiques municipaux, il est nécessaire de séparer les plastiques des autres déchets ménagers. Un certain nombre de techniques ont été développées afin de séparer et trier les plastiques utilisés [64-67]. Par exemple, en utilisant un procédé de séparation humide, les plastiques mélangés peuvent être séparés en deux groupes : ceux ayant une densité supérieure à l'eau, comme le polystyrène et le chlorure de polyvinyle et ceux avec une densité inférieure à celle de l'eau comme le polyéthylène, le polypropylène et le polystyrène expansé. Ce dernier groupe est beaucoup plus grand que le premier groupe. Ainsi, la séparation des déchets au ménage serait une meilleure option avec laquelle les déchets ménagers sont disposés séparément en trois parties : les combustibles tels que le papier, les déchets de cuisine, les textiles et le bois, les incombustibles tels que les métaux, le verre, la céramique et les plastiques [1].

Ainsi, le contenu variable des impuretés ou même des matières plastiques indésirables (comme le PVC) peut sérieusement limiter leur traitement. En outre, il convient de considérer que le prix des déchets plastiques dépend fortement de leur qualité et ceux de haute pureté sont très coûteux. Ainsi, le marché du recyclage des déchets de matières premières se caractérise par une grande volatilité des prix [68], ce qui entrave sérieusement toute décision d'investissement. Les plastiques clairement transparents sont souvent recherchés par les fabricants, car ils peuvent être colorés pour se transformer en nouveaux produits, ce qui leur confère une plus grande flexibilité [69].

### **I.5.2 Enfouissement**

La plus grande partie des déchets solides, y compris les matières plastiques, a été soumise à une mise en décharge. Cependant, l'élimination des déchets dans les sites d'enfouissement devient indésirable en raison des pressions législatives (où les déchets à l'enfouissement doivent être réduits de 35% sur la période de 1995 à 2020), la hausse des

coûts, la production de gaz explosifs à effet de serre (comme le méthane) et la faible biodégradabilité des polymères d'emballage couramment utilisés [60]. À la lumière de ces dangers, l'Agence Nationale de l'Environnement a amélioré la réglementation fédérale en matière d'enfouissement en normalisant : l'utilisation de revêtements dans le lit d'enfouissement, les essais d'eau souterraine pour les fuites de déchets et les travaux après fermeture des décharges. Cependant, étant donné que les matières plastiques usées ont un rapport volume / poids élevé, l'espace d'enfouissement approprié devient à la fois effrayant et coûteux [4].

### **I.5.3 Recyclage primaire**

Le recyclage primaire, mieux connu sous le nom de ré extrusion, est la réintroduction dans le cycle d'extrusion de déchets et de pièces de plastique industriels ou mono-polymères afin de produire des produits similaires. Ce procédé utilise des déchets plastiques qui ont des caractéristiques similaires aux produits d'origine [70]. À l'heure actuelle, la majeure partie des déchets recyclés provient de déchets industriels recyclés au moyen de techniques de recyclage primaire. Le recyclage primaire peut également comprendre la ré-extrusion des plastiques après consommations. Généralement, les ménages sont la source principale de ces flux de déchets. Cependant, le recyclage des déchets ménagers représente un certain nombre de défis, à savoir le besoin de collecte sélective. Cela pose une perte de ressources et implique des coûts d'exploitation importants dans de nombreux pays [58].

### **I.5.4 Recyclage mécanique**

Le recyclage mécanique est le retraitement des plastiques utilisés pour former de nouveaux produits similaires. Il s'agit d'un type de recyclage primaire et secondaire du plastique où les déchets de matières plastiques homogènes sont transformés en produits avec un niveau de performance égal ou inférieur au produit original [71, 72]. Mais une expérience pratique a montré que le retraitement des plastiques contaminés produit des polymères inférieurs mécaniquement et qui ne présentent pas de durabilité (ce qui s'explique par la peroxydation) par rapport aux polymères vierges [73-77]. Bien que, à première vue, le recyclage mécanique des déchets plastiques semble être une opération « verte », l'opération de retraitement n'est pas rentable car elle nécessite une énergie élevée pour le nettoyage, le tri, le transport et le traitement, en plus des additifs utilisés pour fournir un produit commercial [78]. Encore une fois, le recyclage des matières plastiques des déchets ménagers

est particulièrement difficile lorsqu'ils sont contaminés par des résidus biologiques ou, comme c'est habituellement le cas, lorsqu'ils sont un mélange de différents types de matières plastiques. La technologie est en train d'être introduite pour trier les plastiques automatiquement, en utilisant diverses techniques telles que la Spectrométrie de Fluorescence des rayons X (SFX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (SIRTF), l'électrostatique et la flottation. Cependant, la viabilité économique et la praticabilité d'un tel processus dans les applications industrielles ne sont pas apparentes. De cette façon, il est évident que le recyclage mécanique, bien employé largement, n'est pas une méthode appropriée lorsque la qualité des produits secondaires et les aspects écologiques sont considérés [20].

### I.5.5 Recyclage thermique / incinération

La production d'énergie par incinération de déchets de matières plastiques est en principe une utilisation viable pour les déchets polymères récupérés, car les polymères d'hydrocarbures remplacent les combustibles fossiles et réduisent ainsi la charge de CO<sub>2</sub> sur l'environnement. Le **Tableau I.3** montre que le pouvoir calorifique du polyéthylène est similaire à celui du mazout et que l'énergie thermique produite par l'incinération du polyéthylène est du même ordre que celle utilisée dans sa fabrication.

**Tableau I.3** : Pouvoirs calorifiques des plastiques par rapport aux carburants conventionnels [4].

<b>Combustible</b>	<b>Pouvoir calorifique (MJ/kg)</b>
<b>Méthane</b>	53
<b>Gazoline</b>	46
<b>Essence</b>	43
<b>Charbon</b>	30
<b>Polyéthylène</b>	43
<b>Plastiques mélangés</b>	30-40
<b>Déchets solides municipaux</b>	10

Cependant, dans la plupart des pays développés, la méfiance du public à l'égard de l'incinération limite actuellement le potentiel des technologies de déchet-énergie, car elles

produisent des gaz à effet de serre et des polluants hautement toxiques tels que les dibenzopara-dioxines polychlorés (PCDD) et les dibenzofuranes polychlorés (PCDF). La relation potentielle entre les plastiques introduits dans un incinérateur et la formation de dioxines et de furannes n'est toujours pas claire et a suggéré que la teneur en chlore dans le PVC et d'autres plastiques est liée à la formation de dioxines et de furannes [79]. Les émissions nocives dans l'atmosphère de la combustion des déchets municipaux provoquent une énorme dégradation de l'environnement et constituent une menace pour la flore et la faune.

Deux tendances dominent l'élimination des déchets plastiques. La première est la décharge et la deuxième la combustion. Aucune de ces solutions typiques ne permet une utilisation complète de l'énergie contenue dans ce matériau [3].

### **I.5.6 Recyclage chimique**

La technique de recyclage des matières premières, également connu sous le nom de recyclage chimique ou de recyclage tertiaire [71], vise à convertir les déchets de polymères en monomères originaux ou d'autres produits chimiques de valeur. Ces produits sont utiles en tant que matières premières pour une variété de processus industriels en aval ou comme carburants de transport [4]. 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 le craquage thermique [26, 30, 71, 80-91], la gazéification [92-96] et le craquage catalytique [97-102].

Le craquage thermique et le craquage catalytique, ont récemment reçu beaucoup d'attention en tant que voie de production de diverses sources de carburant et produits pétrochimiques à partir de plastiques. En particulier, le PE a été ciblé comme une matière première potentielle pour les technologies de production d'essence. Il existe également un intérêt croissant pour le développement de produits à valeur ajoutée tels que les lubrifiants synthétiques via la dégradation thermique du PE [103]. Le développement des technologies de recyclage à valeur ajoutée est hautement souhaitable, car cela augmenterait l'incitation économique à recycler les polymères [104]. Les polymères de condensation tels que le PET et le nylon subissent une dégradation pour produire des unités de monomères, c'est-à-dire le recyclage de matière première ou le recyclage des monomères [105], tandis que les

polymères vinyliques tels que les polyoléfines produisent un mélange contenant de nombreux composants à utiliser comme carburant. Différentes méthodes de dégradation pour l'obtention de produits pétrochimiques sont actuellement en cours d'investigation et les conditions appropriées pour la pyrolyse et la gazéification sont largement étudiées [106].

Le principal avantage du recyclage chimique est la possibilité de traiter des polymères hétérogènes et contaminés avec une utilisation limitée du prétraitement. Les traitements thermochimiques avancés de DPS en présence de chaleur sous des températures contrôlées (thermolyse) fournissent une solution d'ingénierie viable et optimale. Non seulement ils ont récupéré des fractions de monomères saines jusqu'à 60% dans les rapports passés [107], mais ils produisent des produits pétrochimiques de grande valeur qui pourraient être résumés comme des gaz (riches en produits de raffinage et hydrocarbures légers), des goudrons (cires et liquides très riches en aromatiques) et charbon (noir de carbone et / ou charbon actif) [108, 109].

Comme la demande de matières plastiques est élevée chaque année, la réduction des combustibles fossiles tels que le charbon, le gaz et surtout le pétrole qui compose le plastique a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs pour découvrir et développer les ressources énergétiques potentielles en raison de la hausse de la demande énergétique. Certaines des nouvelles ressources énergétiques explorées comprennent l'énergie solaire, l'énergie éolienne, la géothermie et la technologie hydroélectrique. Récemment, la conversion d'énergie à partir de déchets a été un moyen intelligent d'utiliser pleinement les déchets pour répondre à la demande d'énergie accrue. La conversion des plastiques en énergie de valeur est possible car ils sont dérivés d'une source pétrochimique, ayant essentiellement un pouvoir calorifique élevé (**Tableaux II.2 et II.3**), afin de pouvoir concurrencer avec succès le charbon, le coke ou le charbon pulvérisé [110, 111]. Par conséquent, le craquage est l'une des voies de minimisation des déchets qui a suscité de l'intérêt récemment.

## **I.6 Conclusion**

Le taux de consommation rapide 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. Afin de réduire les menaces causées par les déchets plastiques, ils doivent être recyclés et valorisés.

Nous avons mis en évidence que le craquage est un procédé complexe mais prometteur pour la valorisation des déchets plastiques. Il permet en effet l'obtention des fractions d'hydrocarbures dont la composition varie en fonction de différents paramètres. En comparant les méthodes de recyclage, le craquage permet de recycler des polymères en mélange et on accepte plus de polluants que dans le cas du recyclage mécanique. De plus, l'une des limitations du recyclage mécanique concerne l'étape de tri qui va conditionner la valorisation des polymères. L'un des intérêts de recyclage par pyrolyse consiste à traiter directement un mélange de polymères et d'utiliser un catalyseur en vue d'améliorer la sélectivité de la réaction. Finalement, le craquage est un procédé moins coûteux que l'incinération et il permet de diminuer l'émission de gaz toxiques de 5 à 20 fois par rapport à l'incinération [112].

# **Chapitre II**

## **Valorisation des déchets polymériques par craquage**

## **II.1 Introduction**

Les processus de craquage décomposent les chaînes polymères en composés utiles de poids moléculaire inférieur par la chaleur. Les produits du procédé de craquage plastique pourraient être utilisés comme carburant ou produits chimiques. Trois processus de craquage différents sont signalés à savoir, l'hydrocraquage, le craquage thermique et le craquage catalytique [4, 60, 113]. Contrairement aux autres méthodes de recyclage, le craquage ne provoque pas de contamination de l'eau et est considérée comme une technologie verte lorsque même le produit pyrolyse gazeux a un pouvoir calorifique important qui peut être réutilisé pour compenser les besoins énergétiques globaux de l'installation de craquage [114]. La manipulation du processus est également beaucoup plus facile et flexible que la méthode de recyclage habituelle car elle n'a pas besoin d'un processus de tri intense, donc moins de travail [58].

## **II.2 Hydrocraquage**

L'hydrogénation par définition signifie l'addition d'hydrogène (H<sub>2</sub>) par réaction chimique en présence de catalyseur dans un réacteur approprié.

L'hydrocraquage de déchets de polymères implique typiquement une réaction avec de l'hydrogène sur un catalyseur dans un autoclave discontinu agité à des températures et pressions modérées (typiquement 150-400 °C et 3-10 MPa d'hydrogène). Les travaux rapportés se concentrent principalement sur l'obtention d'une essence de haute qualité à partir d'une large gamme d'aliments [60].

Les charges typiques comprennent les polyoléfines, le PET, le PS, le PVC et les polymères mixtes [115-121], les déchets de polymères provenant des déchets solides municipaux et d'autres sources [10, 115, 118, 122-126], le co-mélange de polymères avec du charbon [124-131], le co-mélange de polymères avec différentes huiles de raffinerie telles que le gasoil sous vide [132-136] et les pneus usés seuls ou co-traités au charbon [137-141]. Pour faciliter le mélange et la réaction, des solvants tels que le 1-méthyl naphthalène, la tétraline et la décaline ont été utilisés avec un certain succès [125, 128, 141].

Plusieurs catalyseurs, classiquement utilisés dans les réactions d'hydrocraquage des raffineries, ont été évalués et comprennent des métaux de transition (par exemple Pt, Ni, Mo,

Fe) supportés sur des solides acides (tels que l'alumine, la silice-alumine amorphe, les zéolites et la zircone sulfatée). Ces catalyseurs incorporent à la fois des activités de craquage et d'hydrogénation [4, 60, 118, 142].

En général, l'hydrocraquage catalytique améliore la conversion des polymères en hydrocarbures [51], ce qui est prouvé par *Jumah et al* à 330 °C et pression d'hydrogène de 20 bars. Le rendement est de 95% [143].

### **II.3 Craquage catalytique**

Dans ce procédé, on utilise un catalyseur approprié pour effectuer la réaction de craquage. La présence de catalyseur diminue la température et le temps de réaction [115, 144-146]. En outre, la dégradation catalytique donne une distribution de produit beaucoup plus étroite du nombre d'atomes de carbone avec un pic sur des hydrocarbures plus légers et se produit à des températures nettement plus faibles [145, 147]. D'un point de vue économique, la réduction du coût encore plus loin rendra ce processus encore plus attrayant. Cette option peut être optimisée par la réutilisation des catalyseurs et l'utilisation de catalyseurs efficaces en des quantités moindres [4]. Cependant les produits gazeux de craquage catalytique contiennent une grande fraction C<sub>3</sub>, tandis que les produits liquides contiennent principalement des hydrocarbures aromatiques [148, 149]. Le craquage catalytique permet un contrôle approprié de la sélectivité, ce qui permet la formation de produits plus valorisables [9].

Les études de craquage catalytique ont été principalement limitées à des polymères purs (utilisant principalement des polyoléfines et des PS) et frais et des catalyseurs acides purs (typiquement de la silice amorphe, de l'alumine et des zéolites) [116, 150-157]. Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins poreux [158] conduisant à une sélectivité accrue des structures dans les réactions pétrochimiques [58, 158-161].

Les catalyseurs sont introduits dans le réacteur sous forme de poudre. Les particules de catalyseur sont maintenues dispersées dans le polymère fondu grâce aux agitateurs appliqués. Parfois une pression réduite ou augmentée : 0,02 – 0,20 MPa est recommandée. Outre la suspension libre des particules de catalyseur dans le polymère fondu, les parois internes du réacteur sont parfois recouvertes de la couche de catalyseur [52]. Pour améliorer

la sortie des produits du réacteur, il peut parfois être soufflé avec le gaz inerte comme l'azote ou l'hydrogène.

De nombreux types de catalyseurs sont suggérés avec l'utilisation de vapeur d'eau comme gaz vecteur. La vapeur d'eau est recommandée comme solution moins chère pour les installations locales. Les catalyseurs appliqués en réaction de craquage subissent une désactivation progressive. Ils sont recouverts de la couche de produits carbonés (encrassement carboné) et nécessitent un complément et un échange. Il est toujours recommandé de comparer les avantages de l'utilisation du catalyseur, les coûts associés et les complications techniques [162].

## **II.4 Craquage thermique**

### **II.4.1 Généralités**

Le craquage thermique est un processus endothermique, implique la dégradation des matériaux polymères par chauffage en l'absence d'oxygène [163-165]. Le chauffage direct des polyoléfines dans la plage de température 380-580 °C conduit à un craquage progressif des chaînes carbonées dans le polymère. Plus la température appliquée est élevée, plus ce processus s'exécute rapidement, mais cela modifie également les proportions dans le flux de produits. Dans certaines études, des températures allant jusqu'à 700 à 900 °C sont essentielles pour obtenir des rendements en produits dont le nombre de carbone est inférieur à 10 ( $C_{10}^-$ ) [59, 150, 166].

Le craquage thermique des plastiques vierges et déchets ainsi que d'autres sources hydrocarbonées a été largement étudié dans le passé puisque le procédé est capable de produire une grande quantité d'huile liquide jusqu'à 80 % en poids à une température modérée autour de 500 °C [167]. De plus, le craquage est également très flexible puisque les paramètres de processus peuvent être manipulés pour optimiser le rendement du produit en fonction des préférences. L'huile liquide produite peut être utilisée dans de multiples applications telles que les fours, les chaudières, les turbines et les moteurs diesel sans besoin d'amélioration ou de traitement [168]. Un bon nombre de ces études de craquage thermique porte sur le polyéthylène [165, 169-183], le polystyrène [164, 170-174] et le polypropylène [171, 172, 175-188]. D'autre part, seuls quelques-uns ont travaillé sur la décomposition thermique d'autres plastiques communs tels que le chlorure de polyvinyle [19,189], le

méthacrylate de polyméthyle [169], le polyuréthane [103], le polyéthylène téréphtalate [189] et des résidus pétroliers [190].

La dégradation et la destruction des chaînes carbonées conduisent à la formation de molécules d'hydrocarbures bouillant à des températures plus basses qui s'évaporent progressivement du réacteur. La phase gazeuse quittant le réacteur est constituée de divers hydrocarbures gazeux à haut pouvoir calorifique ( $C_1-C_6$ ) comme le méthane, l'éthane, l'éthylène, le propane, le propylène etc. et d'autres supérieurs qui peuvent se condenser. La fraction de condensation formant une phase liquide à température ambiante se compose de deux parties (voir **Tableau II.1**) : l'essence - avec une température d'ébullition jusqu'à 200°C et une partie du kérosène et gazoil avec une température d'ébullition comprise entre 200°C et 340 °C (composée de paraffines, iso paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques). Les produits de paraffine (cire) se distillent ensemble et s'ils ne sont pas séparés, ils ont tendance à cristalliser et à sédimenter [61, 164, 191-197]. En général, le processus de craquage thermique comprend le chauffage initial et la fusion des déchets et commence ensuite le craquage des chaînes carbonées dans une réaction endothermique accompagnée de l'évaporation des produits. La fusion des déchets eux-mêmes n'est pas facile car les polyoléfines ont un faible coefficient de conduction thermique et de plus après fusion, ont une forme de liquide très visqueux difficile à manipuler. Dans quelques technologies, les déchets sont initialement fondus et ensuite introduits dans le réacteur principal. Dans d'autres, les déchets de polymères sont introduits directement dans le réacteur où ils subissent une fusion et un craquage au même temps [198-200].

Sur la base des stratégies de chauffage, la pyrolyse peut être classée comme pyrolyse conventionnelle et pyrolyse assistée par micro-ondes. Le premier implique le chauffage de surface des déchets plastiques en utilisant des combustibles comme le charbon, alors que le second fonctionne sur le principe de la conversion des radiations électromagnétiques micro-ondes en énergie thermique et a un potentiel de chauffage volumétrique plus rapide que le chauffage de surface [191].

**Tableau II.1** : Comparaison entre les propriétés de l'huile de craquage de PEHD et celles des carburants conventionnels [83].

Types d'huile	Propriétés de l'huile de craquage de PEHD		Propriétés des carburants conventionnels	
	Point d'ébullition (°C)	PC (MJ/kg)	Point d'ébullition (°C)	PC (MJ/kg)
Essence	82-352	42.9	40-200	43.4-46.5
Kérosène			150-300	43.0-46.2
Gasoil			150-390	42.8-45.8

#### II.4.2 Mécanisme de la dégradation thermique

Les plastiques sont des matériaux très complexes. Par conséquent, leur mécanisme de réaction de craquage est assez difficile à expliquer. La dégradation thermique des polymères consiste en différentes réactions d'initiation se produisant simultanément dans le réacteur.

La dégradation thermique des polymères, s'effectue par un mécanisme de scission radicalaire, suit deux mécanismes principaux, la scission aléatoire et la scission de la chaîne [201]. Les hydrocarbures à chaîne longue sont produits par le premier mécanisme, tandis que le second conduit à la formation de composés légers. Ce mécanisme conduit à une large distribution de produits comprenant des gaz, des hydrocarbures liquides, des cires et un résidu solide [202-204] :

- **La scission aléatoire**

La scission aléatoire implique la formation d'un radical libre à n'importe quel point sur le squelette du polymère, ce qui provoque une fragmentation de la macromolécule en molécules plus petites de différentes longueurs de chaîne. Les polyoléfinés telles que le polyéthylène et le polypropylène se dégradent généralement par scission aléatoire [205].

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 [64].

- **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 [206].

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 [207].

- **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 II.1**).

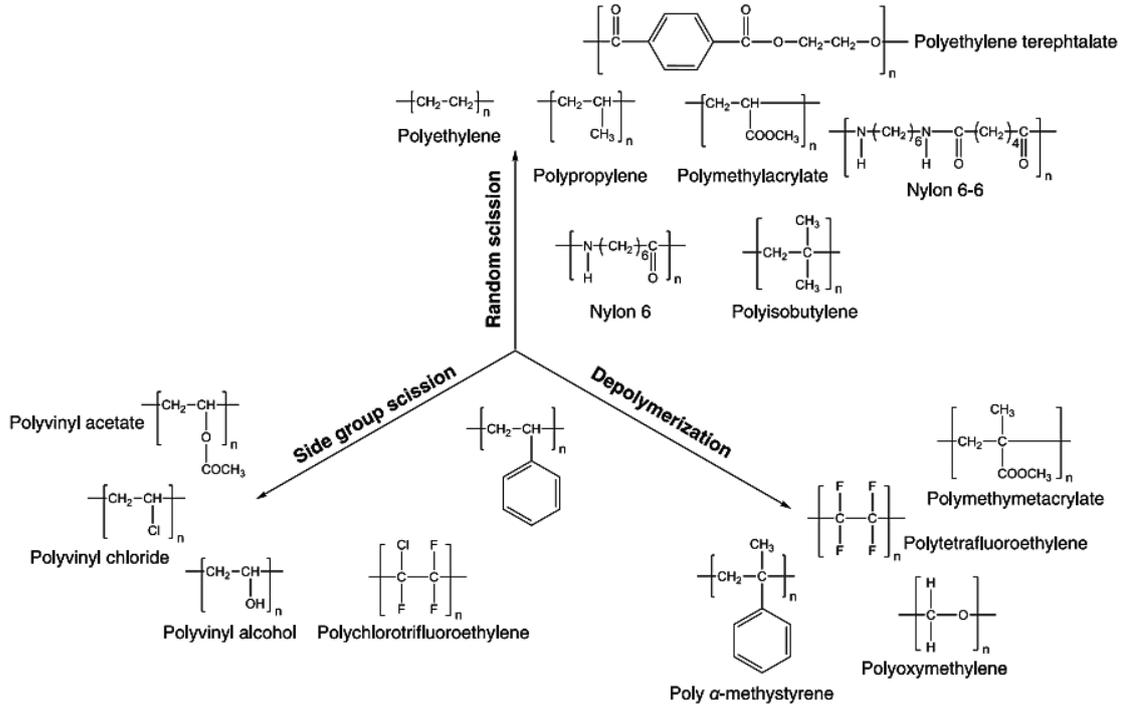


Figure II.1 : Différents types de décomposition selon le type de polymère [208].

### ➤ 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 craquage. La  $\beta$ -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. L'énergie de la liaison C-C en position  $\beta$  étant la plus faible, la scission conduit à la formation d'une molécule à chaîne terminale oléfinique et d'un radical [209]. Les Figures II.2, II.3, II.4 présentent respectivement l'étape de propagation du PP, PE et PS selon le mécanisme radicalaire de décomposition thermique.

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 craquage.

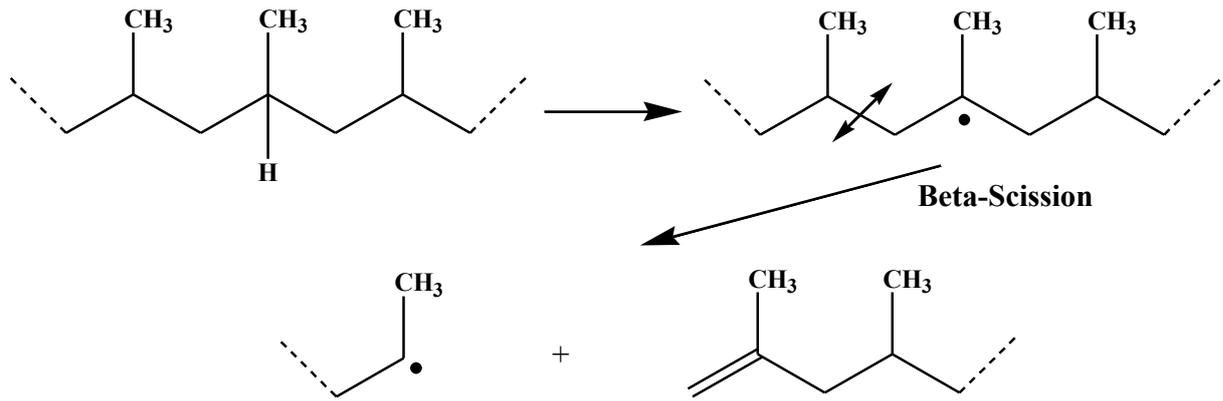


Figure II.2 :  $\beta$ -scission de PP [210].

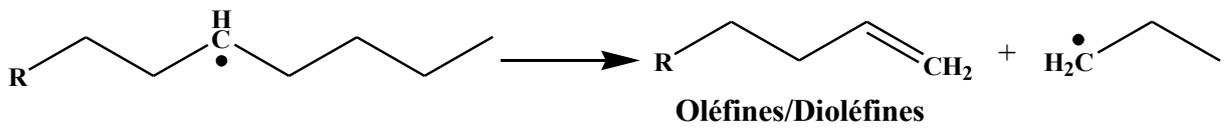


Figure II.3 :  $\beta$ -scission de PE [210].

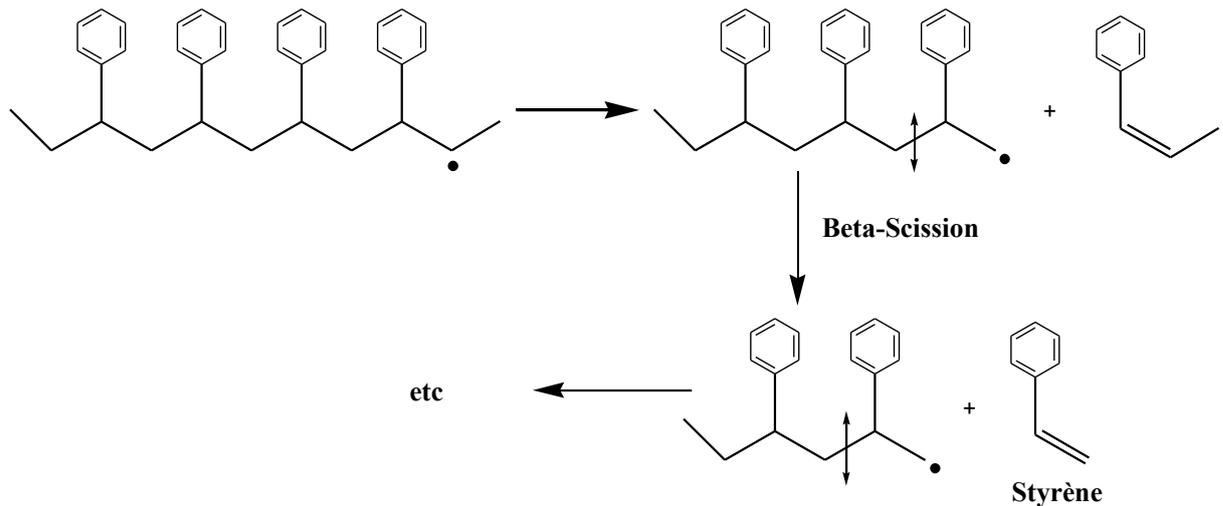


Figure II.4 :  $\beta$ -scission de PS [210].

➤ 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 [206, 211]. Les réactions de transfert intramoléculaire (Figure II.5), pour un exemple de polyéthylène, 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 craquage.

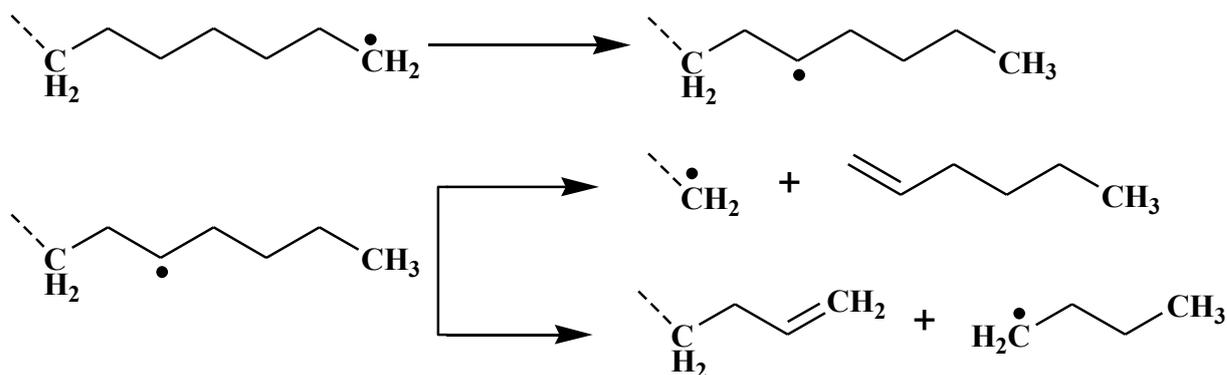


Figure II.5 : Réaction de transfert d'hydrogène intramoléculaire [206].

Au contraire, la réaction de transfert intermoléculaire (Figure II.6) 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 [206].

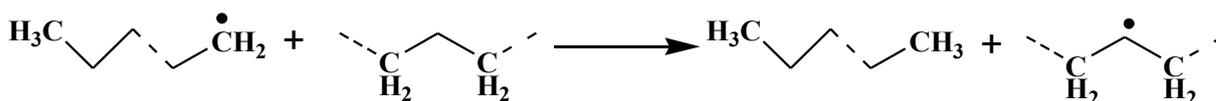


Figure II.6 : Réaction de transfert d'hydrogène intermoléculaire [206].

### ➤ Réactions de terminaison

La réaction de terminaison (Figure II.7) se produit par dismutation des radicaux libres ou par combinaison de deux radicaux libres [166]. Cette réaction affecte directement la longueur de la chaîne du produit.

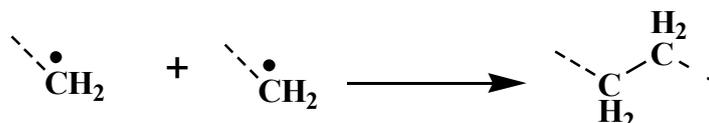


Figure II.7 : Réactions de terminaison ou de recombinaison radicalaire [206].

Selon les réactions ci-dessus lors du craquage des plastiques, 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 [187].

Tableau I.2 présente les différentes modes de décomposition selon le type de polymère ainsi que les produits les plus probablement formés à haute et basse température.

**Tableau II.2** : Mode de décomposition thermique selon le type de polymère [4].

Polymère	Mode de décomposition	Produits formés à basse température	Produits formés à haute température
PE	Rupture de chaîne aléatoire	Cire, paraffine, oléfine	Gaz et huile légers
PP	Rupture de chaîne aléatoire	Oléfine	Gaz et huile légers
PS	Rupture de chaîne aléatoire et en bout de la chaîne	Styrène et ses oligomères	Styrène et ses oligomères

Nous pouvons ainsi remarquer qu'à basse température, la décomposition du PE conduit à la formation de cire tandis que celle du PP conduit à la formation de produits oléfiniques. Ceci est influencé par la structure de ces deux types de polymères. La cire correspond à de longues chaînes d'hydrocarbure linéaires ( $>C_{20}$ ) qui se solidifient à température ambiante [212]. La dégradation du styrène à haute et basse températures conduit à la formation de composés styréniques.

### II.4.3 Influence de paramètres opératoires

Dans le craquage des plastiques, les paramètres clés du procédé peuvent influencer la production des produits finaux tels que les huiles liquides, la fraction gazeuse et carbonique. Ces paramètres importants sont la température, le type de réacteurs, la pression, le temps de séjour, la nature et la composition de l'alimentation, le type de gaz de fluidisation et son débit. Le produit désiré peut être atteint en contrôlant ces paramètres opératoires.

#### II.4.3.1 Température

La température est l'un des paramètres de fonctionnement les plus importants dans le craquage car elle contrôle la réaction de craquage de la chaîne polymère. Les molécules sont attirées ensemble par la force de Van der Waals et cela empêche les molécules de s'effondrer. Lorsque la température dans le système augmente, la vibration des molécules à l'intérieur du

système sera plus grande et les molécules auront tendance à s'évaporer de la surface de l'objet. Cela se produit lorsque l'énergie induite par la force de Van der Waals le long des chaînes de polymère est supérieure à l'enthalpie de la liaison C-C dans la chaîne, aboutit à la production d'une chaîne carbonée [213].

Dans le craquage du PEBD, *Marcilla et al.* [214] ont observé qu'une petite quantité de formation d'huile liquide commençait à une température de 360-385 °C. Le rendement maximal en liquide a été recueilli à 469-494 °C. *Onwudili et al.* [215] ont prouvé que la conversion de PEBD peut commencer à 410 °C. Une matière cireuse brune formée à une température inférieure à 410 °C indique la conversion incomplète de PEBD. Ils ont conclu que la température la plus optimale pour obtenir un rendement en fraction liquide le plus élevé est de 425 °C. Dans une autre étude réalisée par *Marcilla et al.* [207], il a été conclu que la température la plus optimale pour obtenir une huile liquide élevée est de 550 °C. Une augmentation supplémentaire de la température jusqu'à 600 °C ne fait que réduire le rendement en liquide obtenu [216]. Par conséquent, il peut être résumé que la dégradation thermique PEBD s'est produite à une plage de température de 360-550°C.

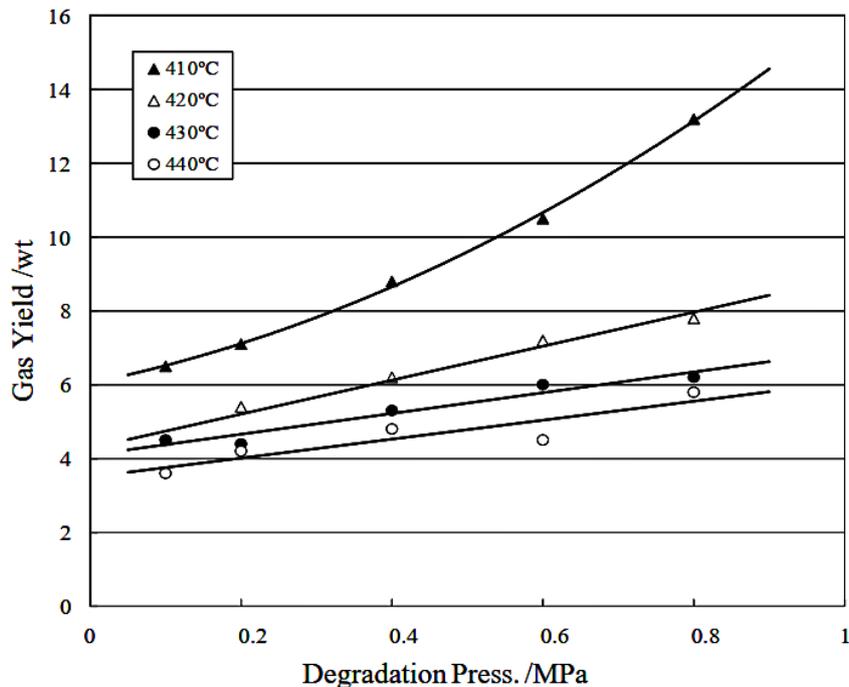
Le comportement de dégradation thermique des plastiques peut être mesuré en utilisant un analyseur de thermogravimétrie. L'analyseur produit deux types de graphiques qui sont la courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) et la courbe de sa dérivée (DTG). La courbe d'ATG mesure le changement de poids de la substance en fonction de la température et du temps. D'autre part, la courbe DTG donne l'information sur l'étape de dégradation survenue au cours du processus, qui est indiquée par le nombre de pics [217].

Des vitesses de chauffage plus élevées accélèrent la perte de poids, ce qui augmente la vitesse de réaction [83]. Une vitesse de chauffage faible est choisie afin d'obtenir des rendements en liquide plus élevés [61].

A titre d'exemple, il a été observé que la vitesse de réaction influence la composition du mélange réactionnel à savoir, le produit liquide ou gazeux et carbonisé pour tous les plastiques étudiés dans la littérature tels que le PEBD [207, 214-216], le PEHD [47, 218, 219], le PP [219, 220], le PS [215, 221] et le PVC [222]. Pour l'obtention d'un taux en gaz plus élevé, il est préférable de travailler à une température supérieure à 500 °C, par contre afin d'augmenter la sélectivité en fraction liquide, les marges de températures requises sont de 300 à 500°C lors de la conversion thermique des plastiques [61, 83, 223].

### II.4.3.2 Pression

L'effet de la pression sur la pyrolyse du PEHD a été étudié par *Murata et al.* [165]. La réaction est réalisée dans un réacteur continu à cuve agitée à haute température et des pressions allant de 0,1 à 0,8 MPa. Ils ont constaté que le rendement en gaz augmente d'environ 6 % à 13 % à 410 °C, et une légère augmentation de 4 % à 6 % à 440 °C lorsque la pression augmente de 0,1 à 0,8 MPa (**Figure II.8**). Par conséquent, à haute pression, les produits liquides obtenus sont des hydrocarbures à faibles poids moléculaires (**Figure II.9**), c-à-d : à faible nombre de carbone. En outre, comme rapporté déjà par *Murata et al.* [165], la vitesse de formation de la double liaison est accélérée à des basses pressions, ce qui suggère que la pression affecte directement le taux de scission des liaisons C-C dans le polymère. Il faut noter que la pression affecte le temps de séjour de la pyrolyse à basse température. Lorsque la température est supérieure à 430 °C, l'effet de la pression sur le temps de séjour devient moins important. En parallèle, le rendement en fraction liquide correspondant au gasoil est favorisé à basse pression ou sous vide telle que mentionnée dans les travaux effectués par *Lopez et al.* [224]. Le vide a un effet significatif sur la répartition des produits et leur composition, mais, n'a pas de conséquences négatives, ce qui signifie que le fonctionnement sous vide maintient les bonnes performances du réacteur pour la pyrolyse des pneus usés par exemple [224].



**Figure II.8** : Effet de la pression sur le rendement en gaz de pyrolyse de PE [165].

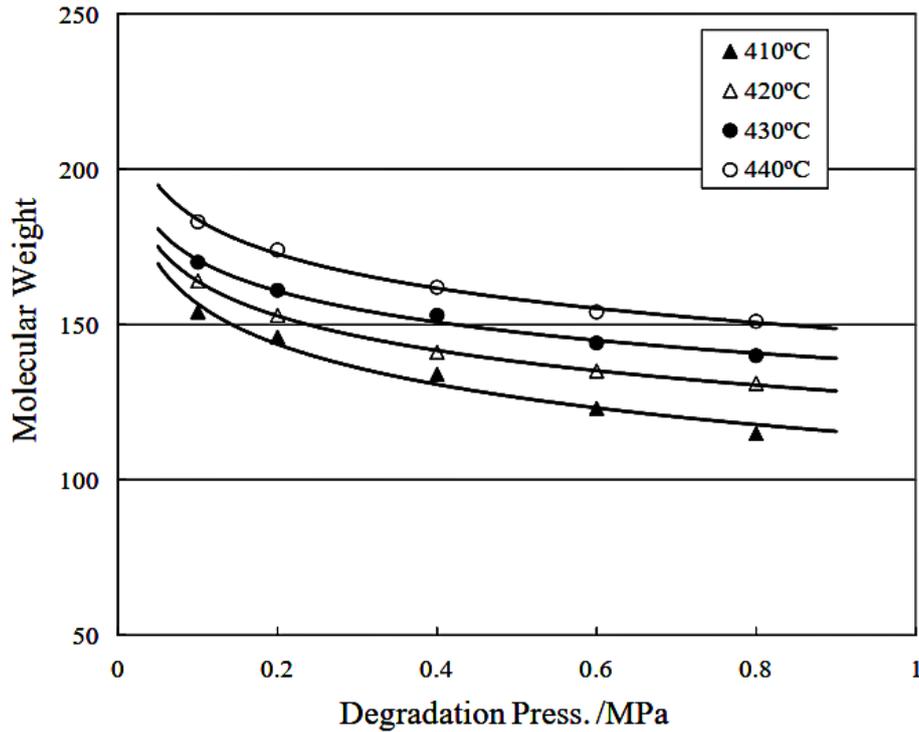


Figure II.9 : Effet de la pression sur la masse moléculaire de produit liquide [165].

#### II.4.3.3 Temps de séjour

Le temps de séjour peut être défini comme le temps moyen que la particule passe dans le réacteur et il peut influencer la distribution du produit [166]. Un temps de séjour plus long augmente la conversion du produit primaire, ce qui permet d'obtenir un produit plus stable thermiquement, tel que des hydrocarbures à poids moléculaire léger et des gaz non condensables [225-227].

D'après la littérature, la plupart des chercheurs ont mené leurs études de pyrolyse plastique à pression atmosphérique et se sont concentrés d'avantage sur le facteur de température. Le temps de séjour n'a pas été porté à l'attention lors de la réalisation de l'expérience puisque l'effet devient moins prononcé à des températures élevées. En outre, du point de vue économique, des unités supplémentaires telles qu'un compresseur et un détendeur doivent être ajoutées dans le système global, ce qui augmente le coût d'opération si l'on considère le facteur de pression. Il convient de noter que ces deux facteurs doivent être pris en compte en fonction de la distribution des produits, en particulier lorsque la température est inférieure à 450 °C [83].

#### II.4.3.4 Type et débit du gaz fluidisant

Le gaz de fluidisation est un gaz inerte (également connu sous le nom de gaz porteur) qui n'engage que le transport de produits vaporisés sans prendre part à la pyrolyse. Il existe de nombreux types de gaz de fluidisation pouvant être utilisés dans la pyrolyse plastique tels que l'azote, l'hélium, l'argon, l'éthylène, le propylène et l'hydrogène. Chaque type de gaz fluidisant a une réactivité différente en fonction de son poids moléculaire. *Abbas-Abadi et al.* [228] ont rapporté que la taille moléculaire du gaz vecteur aidait à déterminer la composition du produit et dépendait également de la température. Le **Tableau II.3** montre que le poids moléculaire du gaz porteur a affecté la distribution du produit de craquage catalytique du PP. Le gaz le plus léger est capable de produire une grande quantité de composés condensés (l'huile liquide). Comme représenté dans le **Tableau II.3**, H<sub>2</sub> a produit le rendement liquide le plus élevé de 96,7 % en poids alors que, sans aucun gaz porteur, seulement 33,8 % en poids de liquide ont été produits [61]. En outre, il a été observé que la réactivité du gaz vecteur influence la formation du coke. Le rendement en coke en présence d'H<sub>2</sub> était très faible, de l'ordre de 0,3 % en poids, suivi de l'éthylène, de l'hélium et du propylène. Cependant, en utilisant l'éthylène comme gaz inerte, il semble qu'une grande quantité de liquide et une plus faible portion en coke sont formées que lors d'usage de l'azote comme gaz porteur. Cela peut être expliqué par le fait que l'éthylène est plus réactif que l'azote et qu'il pourrait déplacer l'équilibre pour produire plus de rendement liquide [228]. Néanmoins, une synthèse bibliographique très large indique que l'azote était couramment utilisé par la plupart des chercheurs comme gaz fluidisant dans la pyrolyse des plastique, car il est plus facile et plus sûr de manipuler un gaz porteur à base d'azote qu'un gaz à haute réactivité comme l'hydrogène et le propylène en raison de leur danger d'inflammabilité. En outre, même si l'hélium était capable de produire un rendement élevé en liquide après l'hydrogène, il était rarement utilisé car la disponibilité était limitée et plus chère que l'azote.

**Tableau II.3 :** L'effet du gaz vecteur sur le rendement du produit et la composition des produits condensés [228].

Gaz vecteur	Masse moléculaire	$\eta$ en produit condensé (%)	$\eta$ en produits incondensables (%)	$\eta$ en coke (%)	Oléfines (%)	Paraffines (%)	Naphtènes (%)	Aromatiques (%)	Rapport oléfines/paraffines
H <sub>2</sub>	2	96.7	3.0	0.3	30.86	46.53	20.54	2.07	0.66
He	4	94.7	3.2	2.1	43.32	33.41	19.29	3.98	1.30
N <sub>2</sub>	28	92.3	4.1	3.6	44.63	32.87	17.23	5.27	1.36
Ethylène	28	93.8	5.1	1.1	41.76	34.76	19.75	3.73	1.20
Propylène	42	87.8	9.7	2.5	42.36	31.85	20.92	4.87	1.33
Ar	37	84.8	9.8	5.4	45.21	25.27	21.93	7.59	1.78
Pas de gaz vecteur	51.3	33.8	14.9	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d

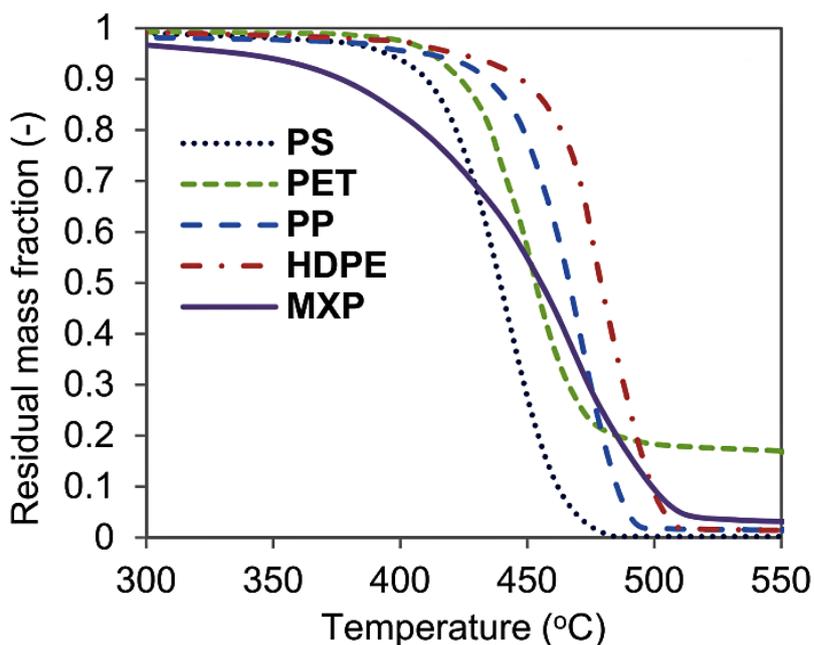
#### II.4.3.5 Effet de la nature du polymère

La nature du polymère (ou du mélange de polymère) joue un rôle important dans le craquage en influençant la nature des produits obtenus. En effet, selon le type de plastique utilisé, la température optimale de craquage diffère ainsi que la composition des différentes fractions obtenues [82]. Le craquage du PP est le plus facile du fait de la présence de carbones tertiaires dans la chaîne de polymère [229] d'autre part, le craquage du PS commence à une température inférieure à celle du PP. Ainsi, il est possible de conclure que les polymères qui possèdent une chaîne latérale se décomposent à une plus faible température et possèdent une plus faible énergie d'activation [172].

Ce résultat est confirmé par *Seung-Soo et al.* [172] qui montrent que le craquage du PP et PS a lieu entre 300 et 500 °C en utilisant un réacteur continu agité. La décomposition du PS commence à une température inférieure à celle du PP. Avec des vitesses de 0.5, 1 et 2°C/min, la température de décomposition initiale du PS est de 360, 370 et 384 °C

respectivement, alors que pour le PP, les températures sont de 387, 405 et 411 °C pour les mêmes vitesses de chauffe.

D'autre part, la dégradation des plastiques a été étudiée par analyse ATG par plusieurs auteurs [230-232]. *Singh et al.* [231] ont montré que parmi les différents plastiques testés, la dégradation du PS est la plus rapide, suivie par le PET puis le PP alors que le PEHD se dégrade à plus haute température (**Figure II.10**). La structure de chaque polymère peut expliquer ce comportement, et en particulier, la présence d'aromatiques dans la chaîne de PS conduit à une plus faible énergie d'activation. Singh a également étudié la stabilité thermique d'un mélange de ces plastiques dont la composition est la suivante : 58.6 % PE (PEHD et PEBD), 26.7 % PP, 8.7 % PS, 5.6 % PET et 0.4 % d'autres plastiques. Du fait de la présence de PS dans le mélange, la dégradation est plus rapide que chacun des polymères pris séparément [231]. Selon *Costa et al.* [233], ce phénomène peut être attribué à la présence des radicaux provenant de PS qui vont activer les autres polymères et initier leurs dégradations.



**Figure II.10** : Courbes ATG de différents plastiques ainsi que leur mélange [231].

D'autres auteurs ont également étudiés l'effet du mélange de plastiques sur les produits de procédé de pyrolyse. *Demirbas et al.* [59] ont étudié la pyrolyse d'un mélange de déchets plastiques municipaux composé de PP/PE/PS à 277 °C jusqu'à 627 °C et sous une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Il a été constaté que le rendement en fraction gazeuse augmente

de 12.3 à 42.4% lorsque la température augmente, alors que le pourcentage en fraction liquide n'augmente qu'entre 277 à 477 °C puis diminue jusqu'à 627 °C. D'après le **Tableau II.4**, lorsque la température augmente de 400 à 450 °C, la quantité d'oléfines diminue de 37.3 jusqu'à 33.6 % tandis que la teneur en aromatiques augmente de 7.9 à 13.6 %. Par contre, la quantité d'oléfines et d'aromatique varie très peu lorsque la température augmente jusqu'à 600 °C. Pour la quantité de paraffines et de naphthènes, leurs teneurs restent relativement stable quelle que soit la température.

**Tableau II.4 :** Composition de la fraction liquide obtenu par pyrolyse des déchets municipaux à différentes températures [59].

Fraction	Température (°C)			
	400	450	530	600
Paraffine	30.4	28.2	24.9	29.6
Oléfine	44.7	42.1	39.5	35.5
Naphtène	21.5	22.8	24.4	23.5
Aromatiques	1.4	4.5	8.6	10.2
Autres	2.0	2.4	2.6	1.2

*Kaminsky et al.* [234] ont également étudié la dégradation d'un mélange de PP/PE/PS mais à 730 °C. Les rendements en produits sont proches de ceux de *Demirbas et al.* [59] qui sont, 48.4 % en liquide et 35% en gaz, mais la composition de la fraction liquide est très différente. Ils ont également obtenu 44.9 % d'aromatique avec une très faible quantité d'aliphatiques de 3.6 %, ce qui est expliqué par l'utilisation d'un autre type de réacteur.

Par contre, d'après *Sharuddin et al.* [83], le PEBD a produit le rendement en huile liquide le plus élevé (93,1% en poids), suivi du PEHD (84,7% en poids) et du PP (82,12% en poids) en pyrolyse thermique. Cependant, avec l'addition de catalyseur tel que FCC (fluide de craquage catalytique) et à la bonne température de fonctionnement, le rendement en liquide pourrait être encore maximisé à plus de 90 % en poids.

### II.4.3.6 Types de réacteurs utilisés

Le type de réacteur utilisé détermine principalement la qualité du transfert de chaleur, le mélange, le temps de séjour des gaz et des phases liquides et l'évacuation des produits primaires. Plusieurs types de réacteurs ont été utilisés à l'échelle de laboratoire dans la pyrolyse de polyoléfine.

#### II.4.3.6.1 Réacteur batch et semi-batch

Le réacteur discontinu est fondamentalement un système fermé sans apport ou écoulement de réactifs ou de produits pendant la réaction. Une conversion élevée dans un réacteur discontinu peut être réalisée en laissant le réactif dans le réacteur pendant une durée prolongée, ce qui constitue, un de ses avantages. Cependant, les inconvénients du réacteur discontinu sont la variabilité du produit d'une section à l'autre, les coûts de main-d'œuvre élevés par lot et la difficulté de la production à grande échelle [144, 145, 235].

En revanche, un réacteur semi-discontinu permet l'addition de réactifs et l'élimination du produit en même temps. La flexibilité d'ajouter des réactifs au cours du temps est un avantage supplémentaire du réacteur semi-discontinu en termes de sélectivité de la réaction. L'inconvénient du réacteur semi-discontinu est similaire à celui du réacteur discontinu en termes de coût de main-d'œuvre, il est donc plus approprié pour une production à petite échelle.

Certains chercheurs ont préféré utiliser des réacteurs discontinus ou des réacteurs semi-discontinus en raison de la simplicité de la conception permettant ainsi de contrôler facilement les paramètres de fonctionnement [157, 159, 236-243]. La pyrolyse dans un réacteur discontinu ou un réacteur semi-discontinu est normalement effectuée à une plage de température de 300 à 800 °C pour la pyrolyse thermique et catalytique. Certains chercheurs ont ajouté des catalyseurs aux plastiques pour améliorer le rendement en hydrocarbures et améliorer la qualité des produits.

Il a été clairement observé en analysant les résultats de *Seo et al.* [202], qui ont utilisé un réacteur discontinu équipé d'un agitateur à 450 °C, ainsi que Sakata et ses collaborateurs [221] que l'agitateur dans le réacteur discontinu améliore le rendement d'huile liquide en homogénéisant le mélange réactionnel à l'intérieur du réacteur et en augmentant le transfert

de matière. D'autres études de réacteurs semi-discontinus avec agitateur ont également été effectuées par Abbas-Abadi et al. [244], *Kyong et al.* [245] et *Lee* [246].

#### ***II.4.3.6.2 Réacteur continu***

Les systèmes continus impliquent trois étapes : un réacteur de préchauffage, de craquage et de séparation. Au cours du craquage, le polymère est d'abord préchauffé à un état fondu dans un four et entraîné dans le réacteur où il est ensuite craqué à des températures élevées [182, 247-249].

Dans ce réacteur, un des réactifs est ajouté en continu lorsque la réaction progresse ou inversement, les produits de craquage sont récupérés en continu une fois qu'ils sont générés afin de favoriser une réaction équilibrée. [234, 250]. Ainsi, dans ce type de réacteur, les matières premières sont introduites d'un côté du réacteur et les produits formés sont récupérés d'un autre côté [251-253]. Ce réacteur possède le même inconvénient que le réacteur discontinu en ce qui concerne les coûts de maintenance.

#### ***II.4.3.6.3 Technologie assistée par micro-ondes***

La micro-onde est une forme d'énergie électromagnétique qui se trouve dans la gamme de longueurs d'onde de 0,001-1 m fonctionnant dans une bande de fréquences de 0,3-300 GHz. La plupart des micro-ondes communes utilisées, en particulier les fours domestiques fonctionnent à la fréquence de 2,45 GHz. Étant donné que les micro-ondes ont la capacité de pénétrer à travers les matériaux solides, elles peuvent effectuer un chauffage volumétrique [254-256], contrairement à la méthode de chauffage conventionnelle dans laquelle seul, le chauffage de surface est réalisable.

Dans ce procédé, un matériau très absorbant, tel que le carbone particulaire, est mélangé avec les déchets. L'absorbant à micro-ondes absorbe l'énergie des micro-ondes pour créer une énergie thermique adéquate afin d'atteindre les températures requises pour qu'une pyrolyse importante se produise [257]. Le rayonnement micro-ondes offre plusieurs avantages par rapport à la méthode de pyrolyse conventionnelle, tels qu'un chauffage rapide [258], une vitesse de production accrue [259] et des coûts de production plus faibles. Contrairement aux méthodes conventionnelles, l'énergie des micro-ondes est fournie directement au matériau par l'interaction moléculaire avec le champ électromagnétique, donc aucun temps n'est perdu pour chauffer la zone environnante [256].

Bien qu'il existe de nombreux avantages dans le chauffage par micro-ondes, il existe également certaines limites. La mesure précise de la température dans le mélange réactionnel est difficile [260]. De plus, une distribution inégale des points chauds dispersés dans l'échantillon peut entraîner un échauffement non uniforme [261]. Un autre défi a été la quantification des propriétés diélectriques du matériau à traiter puisque l'efficacité du chauffage dépend fortement de la réponse diélectrique des matériaux et qu'il n'y a pas suffisamment de données sur les matériaux diélectriques à ce jour [83]. En outre, il a été rapporté que la conception de la cavité micro-ondes joue un rôle crucial dans le contrôle ou l'utilisation de ce point chaud pour un chauffage efficace [262, 263]. Des problèmes liés aux décharges de micro-ondes et à la mise à l'échelle de la technologie sont élaborés. La littérature couvre de nombreux travaux approfondis sur le chauffage par micro-ondes en pyrolyse [256, 257, 260, 264-267].

A l'échelle industrielle, différents types de réacteurs continus sont développés.

#### **II.4.3.6.4 Four à vis**

D'autres dispositifs utilisés pour le craquage thermique des plastiques sont les réacteurs à vis. Il consiste en une trémie dans laquelle les matières plastiques brutes sont fondues et introduites dans la vis sous atmosphère d'azote. D'après *Aguado et al* [268], la dégradation thermique du PEBD conduit principalement aux hydrocarbures de gamme essence ( $C_5$ - $C_{12}$ ) et aux distillats moyens ( $C_{13}$ - $C_{33}$ ), avec des sélectivités de ~25 et 55% en poids respectivement. Les principaux avantages de ces réacteurs sont liés à une manipulation facile du polymère et à leur flexibilité [269, 270]. En outre, le temps de séjour du polymère peut être contrôlé en faisant varier la vitesse de rotation de la vis et un bon taux de transfert de chaleur et le contrôle de la température de pyrolyse peuvent être atteints dans ces réacteurs [148].

#### **II.4.3.6.5 Four rotatif**

Le réacteur à four rotatif est largement utilisé dans la pyrolyse de déchets plastiques. La rotation du four permet le mélange des déchets. La vitesse de chauffe n'excède pas 100 °C/min d'où un temps de séjour long. Le transfert de chaleur se fait depuis la paroi externe de ce réacteur. Ce dernier est caractérisé par un faible transfert de chaleur. Plusieurs avantages rendent ce réacteur utilisé pour la pyrolyse des DPM : un bon mélange des déchets, la simplicité de l'entretien et l'ajustement flexible du temps de séjour [271].

#### II.4.4 Produits de craquage des plastiques

La dégradation thermique des polyoléfines s'effectue par un mécanisme de scission radicale aléatoire, ce qui conduit à une large distribution de produits (des gaz, des hydrocarbures liquides, des cires et un résidu solide) qui nécessitent un traitement ultérieur [202-204]. Néanmoins, des conditions de fonctionnement appropriées, en particulier la température, le taux de chauffage et le temps de séjour [272, 273], permettent d'obtenir une distribution de produit relativement étroite dans la pyrolyse thermique des polyoléfines [9, 83, 274, 275].

Le flux gazeux est adapté pour la récupération d'énergie par combustion, mais il est également intéressant en raison de la teneur élevée en oléfines légères particulièrement l'éthylène. La fraction liquide comprend des hydrocarbures allant de C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> composés d'alcane, d'alcènes et d'aromatiques [59, 117, 276, 277], mais une fraction élevée de **BTX** peut également être produite dans des conditions appropriées. L'application la plus faisable de l'huile de pyrolyse plastique (HPP) est comme carburant (**Tableau II.5**). Enfin, le **résidu** est un sous-produit indésirable formé dans le réacteur de craquage dû à des réactions secondaires par des limitations de transfert de chaleur ou un faible contact entre les phases [278, 279]. Le résidu consiste en un mélange de paraffines de type cire avec une quantité significative d'insaturés [103].

D'autres produits plus intéressants tels que les **lubrifiants synthétiques** à base de poly  $\alpha$ -oléfines (composés proches de 1-décène à la fois en longueur de chaîne et en structure moléculaire) peuvent être synthétisés à partir des déchets de polyéthylène. Ces lubrifiants synthétiques à base de poly ( $\alpha$ -oléfines) sont moins dommageables pour l'environnement, car ils ne contiennent pas de composés aromatiques [103].

En parallèle, les **cires** sont constituées d'hydrocarbures saturés et insaturés linéaires et ramifiés, en fonction de type de polyoléfine et des conditions de craquage thermique. A signaler, les cires dérivées de PP étant plus ramifiées que celles de PE [280]. Généralement, les cires sont des hydrocarbures à longue chaîne, les cires légères comportent un nombre d'atome de carbone allant de 20 à 36 (point d'ébullition compris entre 300 et 500 °C) et les cires dont le nombre de carbone est supérieur à 36 atomes de carbone sont appelées des cires lourdes [281]. Les cires sont solides à température ambiante, ce qui entrave leur manipulation, en particulier dans l'équipement de condensation des unités de craquage.

L'application la plus directe des cires de craquage de polyoléfine réside dans leur alimentation dans les processus de craquage dans les raffineries pour produire des carburants et des produits chimiques [61, 148, 203, 281-287]. Selon les résultats obtenus dans la littérature, le rendement en cire augmente lorsque le craquage s'effectue dans des conditions douces des températures modérées (environ 500 °C) et de courts temps de séjour dans le réacteur, ce qui minimise leur craquage sur les produits secondaires tels que les gaz et les hydrocarbures légers [288].

**Tableau II.5** : Caractéristiques de l'huile de pyrolyse plastiques, kérosène et gasoil [8].

Propriétés	Unité	HPP	Kérosène	Gasoil
Viscosité à 40 °C	cSt	1.98	1.5	4.1632
Densité à 40 °C	g/cm <sup>3</sup>	0.7477	0.82	0.8449
Point de flash	°C	15	66	58.5
Point d'écoulement	°C	<15	-47	-20
Teneur en soufre	% massique	0.246	0.125	0.1
Teneur en eaux	% volumique		00	00
Pouvoir calorifique	MJ/kg	41.12	43	43
Teneur en cendres	% massique	0.0036	0.002	0.01

Un autre produit intéressant qui peut être obtenu par pyrolyse thermique de polyoléfine est la **fraction BTX**, dont la production a été initialement proposée par *Kaminsky et al.* [289]. Les aromatiques sont formés dans l'environnement réactionnel par la condensation de Diels-Alder d'oléfines et de réactions de déshydrogénation [290]. Différents auteurs ont déterminé que l'intervalle de température requise pour une production significative d'hydrocarbures aromatiques à partir de plastiques est de 600 °C à 800 °C [220, 286, 291-295].

La production **d'oléfines légères** à partir de matières plastiques usées par pyrolyse thermique a été également étudiée en utilisant différentes conceptions des réacteurs et stratégies d'exploitation. Cette alternative concerne la récupération de monomères de

polyoléfine (éthylène et propylène) et les premières tentatives ont été réalisées dans des réacteurs à lit fluidisé fonctionnant à des températures élevées de 700 à 950 °C [166, 216, 295-302].

## II.4.5 Sous-produits de craquage des plastiques

La pyrolyse des plastiques produit également du carbone et du gaz en tant que sous-produits. La proportion de sous-produit dans la pyrolyse dépend fortement de plusieurs paramètres tels que la température, le taux de chauffage, la pression et le temps de séjour. Certaines informations sur les sous-produits générés sont discutées ci-dessous.

### II.4.5.1 Charbon

Généralement, une vitesse de chauffage lente à très basse température et un long temps de séjour maximisent la formation de charbon dans le procédé de pyrolyse. *Jamradloedluk et Lertsatitthanakorn* [303] ont analysé les propriétés de charbon obtenues à partir de la pyrolyse des déchets plastiques de PEHD. A partir de l'analyse des proximités, il est prouvé que les matières volatiles et le carbone fixé étaient les principales composantes du coke (> 97% en poids) alors que l'humidité et les cendres étaient les minorités [114]. Le pouvoir calorifique du charbon était d'environ 18,84 MJ / kg et sa faible teneur en soufre rendait ce combustible apte à être utilisé comme combustible.

En parallèle, *Jung et al.* [220] ont observé que la formation de charbon augmente avec l'augmentation de la température lors de la pyrolyse des déchets de PE et de PP. La formation de charbon a été augmentée de 2 % en poids à 4 % en poids dans la pyrolyse PP et de 0,7 % en poids à 2 % en poids dans la pyrolyse du PE lorsque la température a été élevée de 668 °C à 746 °C. Malheureusement, le charbon obtenu à partir des deux plastiques contenait principalement des matières inorganiques allant jusqu'à 98,9 % en poids (qui provenaient de la substance inorganique dans la fraction d'alimentation) ce qui rend l'application du charbon comme combustible difficile. Cependant, il peut encore être utilisé comme revêtement routier et comme matériau de construction [220].

### II.4.5.2 Gaz

Selon *Prabir* [304], une température élevée et un long temps de séjour étaient les meilleures conditions pour maximiser la production de gaz dans le processus de pyrolyse.

Généralement, la production de gaz dans le procédé de pyrolyse des polyoléfinés et des plastiques PS était très faible dans la plage de 5 à 20 % en poids et dépend fortement de la température et du type de plastiques utilisés dans la pyrolyse. L'effet de la température et des types de plastique a été étudié aussi par *Onwudili et al.* [215] dans une pyrolyse de PEBD, PS et leurs mélanges. A 350 °C, il a été constaté que le rendement en produit gazeux provenant du mélange était plus élevé que celui obtenu par la pyrolyse de plastique PEBD ou PS seulement. Le gaz augmente de 8,6 % en poids à 425 °C et un rendement en gaz plus élevé est atteint dans le cas de la pyrolyse de PEBD. A la même température, la pyrolyse du PS conduit à la formation d'une certaine quantité de coke mais pas de produit gazeux significatif. Cependant, la pyrolyse du PEBD conduit à la production de plus de gaz et moins de coke à cette même température. Alors que, à 450 °C, la production de gaz augmentait continuellement à 12,8 % en poids pour le mélange de plastique.

La composition du gaz dépend de la composition de la matière première. *Williams et Williams* [305] ont étudié individuellement la pyrolyse du PEHD, PEBD, PP, PS, PET et PVC et ont découvert que les principaux composants gazeux produits lors de la pyrolyse de chaque plastique étaient l'hydrogène, le méthane, l'éthane, l'éthène, le propène, le butane et butène. Cependant, il a été observé que la pyrolyse de PET forme des composés gazeux supplémentaires de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone tandis que le chlorure d'hydrogène est produit lors d'usage de PVC comme matière première. Le gaz produit dans le processus de pyrolyse a également un pouvoir calorifique important.

*Jung et al.* [220] ont rapporté que le gaz produit par la pyrolyse du PE et du PP seul, avait un pouvoir calorifique élevé entre 42 et 50 MJ / kg. Ainsi, le gaz de pyrolyse avait un potentiel élevé pour être utilisé comme source de chauffage dans une installation industrielle de pyrolyse. De plus, l'éthène et le propène peuvent être utilisés comme matière première chimique pour la production de polyoléfinés s'ils sont séparés des autres composants gazeux. Le gaz de pyrolyse peut également être utilisé dans les turbines à gaz pour produire de l'électricité et diriger le chauffage dans les chaudières sans nécessiter de traitement des gaz de combustion [256, 306].

#### II.4.6 Conclusion

Le craquage thermique ou le craquage non-catalytique 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 [307].

Les trois principaux produits obtenus lors du craquage sont un mélange de gaz légers non-condensables, un mélange d'hydrocarbures légers et lourds et du résidu. 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 [81] :

- La dégradation thermique exige des températures relativement élevées et la conversion de la matière plastique est limitée à des basses températures de craquage.
- Les produits issus du craquage thermique se caractérisent par un poids moléculaire élevé et une très large distribution de la chaîne carbonée allant de C<sub>5</sub> à C<sub>28</sub>, ce qui nécessite un traitement ultérieur pour que leur qualité soit améliorée [150, 272, 308-315].

## **II.5 Synthèse bibliographique sur le recyclage chimique des polymères**

L'hydrocraquage, le craquage thermique et le craquage catalytique sont les méthodes les plus largement utilisées pour la production de carburants à partir de plastiques. Le traitement thermochimique casse les grands polymères en hydrocarbures plus petits de différents nombres de carbone et points d'ébullition dans un environnement inerte, sans air contrôlé à température élevée 400-900 °C [4, 316]. Un point à prendre en considération est la viscosité élevée et la faible conductivité thermique des plastiques, qui conduisent à des problèmes de transfert de chaleur et de masse. En conséquence, le choix adéquat du réacteur est un sujet de la plus haute importance [9].

Des recherches considérables ont été menées sur le craquage des plastiques, tels que la récupération des polyoléfines, qui sont les principaux composants des déchets plastiques.

### II.5.1 Polyéthylène haute densité

PEHD est caractérisé comme une longue chaîne de polymère linéaire avec un haut degré de cristallinité et faible ramification qui conduit à des propriétés de haute résistance. En raison de ses propriétés de haute résistance, PEHD est largement utilisé dans la fabrication de bouteilles de lait, des bouteilles de détergent, des bouteilles d'huile, des jouets et plus encore [291]. Les diverses applications représentent environ 17,6 % de la catégorie des déchets plastiques, soit le troisième plus gros type de plastique trouvé dans les déchets solides municipaux (DSM) [259]. Les déchets de PEHD ont un grand potentiel à utiliser dans le procédé de craquage, car ils peuvent produire un rendement de liquide élevé en fonction des paramètres mis en place. De nombreuses études ont été menées sur le craquage du PEHD à différents paramètres de fonctionnement pour étudier le rendement du produit obtenu.

Le PEHD a été craqué dans un réacteur discontinu à lit flottant en acier inoxydable conçu de manière à produire des produits combustibles utiles. Les déchets de PEHD ont été complètement pyrolysés à 330-490 °C pendant 2-3 heures pour obtenir des résidus solides, du mazout liquide et des produits hydrocarbonés gazeux inflammables. La comparaison des propriétés du carburant avec les normes de carburant pétro diesel ASTM D 975 et EN 590 a révélé que le produit synthétique était conforme à toutes les spécifications. Notamment, les propriétés du carburant étaient une viscosité cinématique à 40 °C de 1,98 cSt, une densité de 0,75 g/cm<sup>3</sup>, une teneur en soufre de 0,25 % en poids, un résidu de carbone de 0,5 % en poids et un haut pouvoir calorifique par rapport à ceux du gasoil conventionnel [223].

Pour le même but, *Horvat et al* [317] ont étudié la thermolyse de PEHD et l'hydrogénation d'huile dérivée de polyéthylène pour convertir le polyéthylène résiduel en un liquide hydrocarboné approprié pour l'utilisation comme carburant diesel. L'expérience a été effectuée à une température de 420-460 °C sous une atmosphère inerte dans un réacteur type tube à essai de pyrex (réacteur semi-discontinu) de 25 cm de long qui a été mélangé avec un tube plongeur (pour introduire de l'azote) et un puits de thermocouple. Le carburant diesel synthétique produit a des propriétés grandement améliorées par rapport au carburant diesel conventionnel, avec un indice de cétane élevé et un faible contenu en soufre et aromatiques.

*Ahmad et al.* [258] ont exploré l'étude de craquage du PEHD en utilisant un micro-réacteur en acier. Les températures de craquage se situaient entre 300 et 400 °C à une vitesse de chauffage de 5 à 10 °C/min. De l'azote gazeux a été utilisé comme milieu de fluidisation. A partir de l'expérience, ils ont trouvé que la conversion totale la plus élevée se produisait à 350 °C, le liquide étant le produit dominant (80,88% en poids). Le résidu solide était très élevé à 300 °C (33,05% en poids) mais la quantité était réduite à 0,54% en poids à la température la plus élevée de 400 °C.

D'autre part, *Kumar et Singh* [217] ont réalisé l'étude de craquage thermique du PEHD en utilisant un réacteur semi-discontinu à plus haute température de 400-550 °C. Ils ont observé que le rendement en liquide le plus élevé (79,08 % en poids) et le produit gazeux (24,75 % en poids) étaient obtenus à une température de 550 °C tandis que la cire commençait à dominer dans la fraction de produit à une température plus élevée de 500-550 °C. L'huile brunâtre foncée obtenue par le craquage ne présentait aucun résidu visible et le point d'ébullition était de 82 à 352 °C. Ceci suggère le mélange de différents composants d'huile tels que l'essence, le kérosène et le gasoil. En outre, la teneur en soufre dans la fraction liquide de craquage de PEHD était très faible (0,019 %), cela l'a rendu plus propre à l'environnement.

En outre, *Marcilla et al.* [207] ont également étudié le craquage de PEHD à 550 °C en utilisant un réacteur discontinu. Le rendement en huile liquide était de 84,7 % en poids et le produit gazeux d'environ 16,3 % en poids. Ceci a pour résultat que l'on peut obtenir une huile liquide plus élevée à une température plus élevée mais il y a également une limitation à noter. Une température trop élevée réduirait le rendement d'huile liquide et augmenterait le produit gazeux puisque le processus avait dépassé le point de dégradation thermique maximum. *Mastral et al.* [166] ont effectué la pyrolyse du PEHD dans un réacteur à lit fluidisé à 650 °C et ont trouvé que la production d'huile liquide était d'environ 68,5% en poids et de 31,5% en poids de produit gazeux. Cela montre que le liquide a été craqué en gaz lorsqu'il a été chauffé à une température très élevée au-dessus de 550 °C.

*Sharma et al.* [47] ont transformé le PEHD (sacs d'épicerie) dans un réacteur discontinu de 2 L. Les analyses des propriétés physico-chimiques des hydrocarbures produits, obtenus par distillation simulée, chromatographie en phase gazeuse détecteur d'ionisation de flamme (GC-FID), chromatographie d'exclusion stérique (SEC), la spectroscopie nucléaire par résonance magnétique (RMN) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-

IR), ont été effectuées afin de déterminer leurs qualités. L'huile produite par pyrolyse avait des hydrocarbures paraffiniques allant jusqu'à 96,8%, une valeur calorifique de 46,16 MJ / kg, et aucun composé oxygéné a été détecté, ce qui le rend approprié pour les mélanges de carburant diesel et de diesel pétrolier.

Des solvants ont également été utilisés dans la dégradation thermique de PEHD [318, 319]. *Serrano et al.* [318] ont dégradé thermiquement des mélanges, composés de 4 g de PEHD et 40 g de solvant à 400 °C et 20 bars. Le solvant choisi est hautement polaire à forte capacités d'hydrogénation (9,10-dihydroanthracène, tétraline, décaline et 1-méthyl naphthalène). Ils ont observé que les solvants pauvres en hydrogène tel que le décaline, et 1-méthyl naphthalène conduisent à des mélanges de produits riche en  $\alpha$ -oléfines et des rendements plus élevés en C<sub>5</sub>-C<sub>32</sub>. Cela peut être expliqué par l'absence des réactions secondaires entre les radicaux intermédiaires et les  $\alpha$ -oléfines, ce qui augmente le rendement en ces dernières. Les meilleurs résultats ont été obtenus lors de la conversion du PEHD en présence de la décaline et la quantité d'oléfines produites en C<sub>5</sub>-C<sub>32</sub> dépend du temps de séjour et de la température. Le taux de la sélectivité a atteint 76% après 5 h à 425 °C [319].

## II.5.2 Polyéthylène basse densité

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est constitué d'une chaîne d'hydrocarbures branchée (de 1000 à 10000 carbones) répartis d'une manière aléatoire. Contrairement au PEHD, le PEBD est moins cristallin et il est caractérisé par une faible résistance à la traction et une faible dureté. Cependant, le PEBD a une meilleure ductilité que le PEHD puisque la ramification latérale rend la structure moins cristalline et facile à mouler. Il a une excellente résistance à l'eau, donc largement utilisé comme des sacs en plastique, des feuilles d'emballage alimentaires, des sacs poubelles et bien plus encore [320]. Tous ces éléments sont couramment utilisés dans notre vie quotidienne et, par conséquent, les déchets de PEBD ont été accumulés et connu comme le deuxième plus grand déchet plastique dans DPM après le PP [259]. Comme un moyen de récupérer l'énergie et de réduire les déchets, le craquage du PEBD au produit pétrolier a reçu beaucoup d'attention par les chercheurs.

Il existe deux types de polyéthylène basse densité qui sont : le polyéthylène basse densité PEBD et le polyéthylène basse densité linéaire PEBDL qui présente des branchements plus courts que le PEBD (10 à 20 branchements courts tous les 1000 carbones).

La dégradation thermique du PEBD conduit principalement aux hydrocarbures de gamme essence (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) et aux distillats moyens (C<sub>13</sub>-C<sub>33</sub>), la n-paraffine et la  $\alpha$ -oléfine étant les principaux produits de chaque fraction [9].

*McCaffrey et al.* [103, 276] a étudié la dégradation thermique du polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) à des températures modérées (425-450 °C) en utilisant un procédé de pyrolyse pour produire des liquides pouvant être utilisés comme lubrifiants synthétiques, avec un rendement de 82,5 % de la charge initiale au réacteur utilisé. L'équilibre des produits de réaction était un résidu et une fraction de gaz non condensable, avec des rendements de 9,5 et 8,0 %, respectivement.

*Williams, al.* [216] a également effectué la pyrolyse du PEBD à 500 °C, ce qui a conduit à un rendement maximal en cire de 45,3 %. Une augmentation de la température de réaction réduit le rendement en cire à 4,0 % et améliore le rendement des gaz, atteignant 71 % à 700°C, et leurs composants principaux sont le méthane (11,7 %), l'éthène (26,8 %) et le propène (18,6 %).

Par contre, *Bagri et Williams* [149] ont étudié la pyrolyse du PEBD à 500 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min durant 20 min sous atmosphère d'azote. Les rendements obtenus en fractions liquides étaient aux alentours de 95 % en poids, et ceux des gaz étaient relativement faibles, alors que celui du charbon est négligeable. Les mêmes résultats ont été pratiquement constatés par *Marcilla et al.* [207]. Ils ont obtenu un rendement en huile liquide de 93,1 % en poids lors de la pyrolyse déchets du PEBD dans un réacteur discontinu à 550 °C, avec une vitesse de chauffage inférieure de 5 °C/min.

D'autres chercheurs ont étudié la pyrolyse du PEBD à une température de fonctionnement inférieure à 500 °C. D'après la littérature, les travaux menées par *Uddin et al.* [321] dans un réacteur discontinu à 430 °C, ont abouti à un rendement en liquide d'environ 75,6 %. *Aguado et al.* [268] ont obtenu un rendement plus proche de *Uddin et al.* [321] qui était de 74,7 % en poids lorsqu'ils ont utilisé le même type de réacteur à 450 °C. Cependant, le rendement en huile liquide peut être augmenté lorsque la pression est appliquée dans le réacteur pendant le procédé, même si la température est plus basse. Cela a été prouvé par *Onwudili et al.* [215] qui utilisaient un réacteur discontinu sous pression (0,8-4,3 MPa) en pyrolyse de PEBD à 425 °C. A partir de l'expérience, ils ont obtenu 89,5 % d'huile liquide,

10 % en poids de gaz et 0,5 % en poids de charbon. Ceci indique que la pression peut avoir une influence sur la composition du produit de pyrolyse.

*Serrano et ses collaborateurs [247]* ont effectué une dégradation thermique de mélanges de PEBD et d'huile lubrifiante (rapports PEBD : huile de 70:30 à 40:60) à T1/T2 de 450 /500 °C dans le four à vis. Dans tous les cas, des conversions d'environ 90% en hydrocarbures C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> ont été atteintes. Les principaux composants étaient les fractions C<sub>13</sub>-C<sub>22</sub> et C<sub>23</sub>-C<sub>40</sub> dans une proportion comprise entre 35% et 40%, tandis que le rendement en gaz diminuait lorsque la teneur en huile de lubrification augmentait (de 6,3 à 0,9 pour les ratios PEBD : huile de 70:30 et 40:60, respectivement).

### II.5.3 Polypropylène

Le PP est un polymère saturé avec une chaîne hydrocarbonée linéaire qui a une bonne résistance chimique et thermique. Contrairement au PEHD, le PP ne fond pas à une température inférieure à 160 °C. Il a une densité plus faible que le PEHD mais a une dureté et une rigidité supérieures qui le rendent préférable dans l'industrie plastique. Le PP contribue à environ 24,3 % dans la catégorie des déchets plastiques, qui représentent la plus grande quantité de DSM [172, 259]. Les diverses applications comprennent le pot de fleurs, les plieuses de bureau, les pare-chocs de voiture, les tapis, les meubles, les boîtes de rangement et plus encore [322]. La forte demande de PP dans la vie quotidienne fait augmenter la quantité de déchets de PP chaque année et, par conséquent, la pyrolyse du PP est l'une des méthodes qui peuvent être utilisées pour la récupération d'énergie. Plusieurs chercheurs ont étudié la pyrolyse du PP à divers paramètres pour mesurer le rendement et les propriétés de l'huile liquide.

Dans une étude menée par *Ahmad et al. [258]* sur la pyrolyse PP à 250-400 °C en utilisant un micro réacteur en acier, ils ont résumé que le rendement en liquide le plus élevée de 69,82 % en poids était obtenue à une température de 300 °C avec une conversion totale de 98,66 %. L'élévation de la température à 400 °C réduit seulement la conversion totale du produit à 94,3% et augmente le résidu solide de 1,34 à 5,7 % en poids. Ceci indique que la formation de coke a commencé à dominer à une température plus élevée. Cependant, *Sakata et al. [221]* ont exploré la pyrolyse PP à plus haute température de 380 °C. Ils ont trouvé un rendement en liquide supérieur de 80,1% en poids, de 6,6 % en poids de gaz et de 13,3 % en poids de résidu solide. D'autre part, *Fakhrhoseini et Dastanian [167]* ont obtenu un

rendement en liquide plus élevé d'environ 82,12 % en poids lorsque la pyrolyse en PP a été effectuée à 500 °C. Néanmoins, une augmentation supplémentaire de la température de plus de 500 °C n'a fait que réduire le rendement de liquide recueilli. Cela a été prouvé par *Demirbas [59]* qui a effectué la pyrolyse du PP à une température extrême de 740 °C dans un réacteur discontinu qui a donné 48,8% en poids de liquide, 49,6% en poids de gaz et 1,6% en poids de charbon.

#### II.5.4 Polyéthylène téréphtalate

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère appartenant à la famille des polyesters. Il est obtenu par polycondensation, par réaction entre l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique. Le PET est devenu le grand choix pour l'emballage plastique de divers produits alimentaires, principalement des boissons telles que l'eau minérale, les bouteilles de boissons gazeuses et l'emballage de jus de fruits. Cela est dû à ses propriétés intrinsèques qui conviennent très bien à l'emballage de grande capacité, légère et résistante à la pression. D'autres applications du PET comprennent l'isolation électrique, les bandes magnétiques, radiographie et d'autres films photographiques [323, 324]. Les applications étendues du PET entraîneraient une accumulation de déchets de PET dans les décharges. Le recyclage des déchets de PET était la pratique courante de la gestion des déchets plastiques accumulés. Cependant, pour faciliter le processus de recyclage, les déchets de PET doivent être triés en différentes qualités et couleurs qui rendent leur récupération inefficace et non économique. Par conséquent, d'autres alternatives pour la récupération du PET, telles que le procédé de pyrolyse, ont été explorées et le rendement du produit a été analysé par plusieurs chercheurs [51, 83].

*Cepeliogullar et Putun [222]* ont exploré le potentiel du PET dans le procédé de pyrolyse pour produire de l'huile liquide en utilisant un réacteur à lit fixe à 500 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous une atmosphère d'azote. Il a été observé que le rendement en huile liquide était inférieur au produit gazeux. L'huile liquide obtenue était de 23,1 % en poids tandis que le produit gazeux était de 76,9 % en poids sans résidu solide. Le faible rendement en liquide a pu être expliqué par l'analyse immédiate basée sur le **Tableau II.6**, montrant la teneur relativement faible en matières volatiles du PET autour de 86,83 % en comparaison avec d'autres plastiques dans lesquels les teneurs volatiles étaient toutes supérieures à 90%. Malheureusement, presque la moitié de la composition de l'huile contenait de l'acide benzoïque qui était d'environ 49,93 % d'après l'analyse par GC-MS. Le

caractère acide de l'huile de pyrolyse était défavorable en raison de sa corrosivité qui détériorait la qualité du combustible [222]. En plus de cela, l'acide benzoïque était un sublimé général qui pouvait obstruer la tuyauterie et l'échangeur de chaleur, nécessitant donc une attention sérieuse s'il fonctionnait à l'échelle industrielle [325].

Tableau II.6 : Analyse des plastiques [114].

Type de matières plastiques	Marques de type plastique	Humidité (% masse)	Carbone fixe (% masse)	Volatil (% masse)	Cendres (% masse)
Polyéthylène téréphtalate		0.46	7.77	91.75	0.02
		0.61	13.17	86.83	0.00
Polyéthylène de haute densité		0.00	0.01	99.81	0.18
		0.00	0.03	98.57	1.40
Chlorure de polyvinyle		0.80	6.30	93.70	0.00
		0.74	5.19	94.82	0.00
Polyéthylène basse densité		0.30	0.00	99.70	0.00
		-	-	99.60	0.40
Polypropylène		0.15	1.22	95.08	3.55
		0.18	0.16	97.85	1.99
Polystyrène		0.25	0.12	99.63	0.00
		0.30	0.20	99.50	0.00
Polyéthylène (PE)		0.10	0.04	98.87	0.99
Acrylonitrile butadiène styrène (ABS)		0.00	1.12	97.88	1.01
Polyamide (PA) ou Nylons		0.00	0.69	99.78	0.00
Polybutylène téréphtalate (PBT)		0.16	2.88	97.12	0.00

D'un autre côté, *Fakrhoseini et Dastanian* [167] ont trouvé un rendement d'huile liquide légèrement plus élevé à la même température de fonctionnement et à la même vitesse

de chauffage. Le rendement en liquide obtenu était de 39,89 %, en gaz, de 52,13 % et un rendement en résidu solide de 8,98 % (en masse). Par conséquent, on peut conclure que la production d'huile liquide à partir de la pyrolyse PET a été obtenue dans les plages de 23 à 40 % en poids tandis que le rendement gazeux dans les plages de 52 à 77 % en poids. Sur la base de ces résultats, le PET pourrait être le plastique le plus approprié à utiliser dans la pyrolyse si le produit gazeux devient une préférence, par exemple pour fournir de l'énergie pour chauffer le réacteur à la température souhaitée.

### **II.5.5 Polystyrène**

PS est fait de monomères de styrène obtenus à partir de la pétrochimie. La structure est constituée d'une longue chaîne hydrocarbonée avec un groupe phényle attaché à tous les autres atomes de carbone. Le PS est naturellement incolore mais il peut être coloré par des colorants. Il résiste à la chaleur et offre une durabilité, une résistance et une légèreté raisonnables qui rendent ce polymère souhaitable pour une variété de secteurs tels que l'emballage alimentaire, l'électronique, la construction, les appareils électroménagers et les jouets [172, 236]. La vaste gamme d'applications signifie la grande quantité de déchets PS dans DSM accumulée chaque année. Malheureusement, le PS n'est pas inclus dans le programme de recyclage dans lequel les bacs de recyclage ne comprenaient que des verres, des papiers, des canettes et certains plastiques. Même s'il existe une catégorie de plastique, normalement les gens ne jetteront pas les emballages alimentaires en mousse dans la poubelle de recyclage des plastiques et ils vont souvent à la poubelle générale. Ainsi, le PS n'est généralement pas séparé et n'est pas économiquement collectable pour le recyclage en raison de sa mousse de polystyrène à faible densité. Par conséquent, la seule façon dont les déchets de PS peuvent être pleinement utilisés est le processus de pyrolyse dans lequel ils peuvent être transformés en un produit pétrolier plus précieux plutôt que de se retrouver dans les décharges pour toujours. [259, 326].

*Onwudili et al.* [215] ont étudié la pyrolyse de PS dans un réacteur en autoclave pressurisé en discontinu à 300-500 °C pendant une durée d'une heure. La vitesse de chauffage utilisée était de 10 °C/min et la pression expérimentale donnée était de 0,31 MPa jusqu'à 1,6 MPa. A partir de l'expérience, ils ont trouvé que la pyrolyse PS produisait un rendement d'huile liquide très élevé d'environ 97,0% en masse à une température optimale de 425 °C. La quantité maximale de gaz produite était seulement de 2,5% en poids.

Sur la base de l'étude réalisée par *Demirbas* [59], l'huile liquide a été réduite à 89,5% en poids lorsque la pyrolyse du PS se déroulait à 580 °C dans un réacteur discontinu. Par conséquent, la pyrolyse du PS n'était pas recommandée pour fonctionner à une température supérieure à 500 °C afin d'optimiser la production d'huile liquide.

### II.5.6 Polychlorure de vinyle

Contrairement à d'autres thermoplastiques tels que le polyéthylène, le polystyrène et le polypropylène qui peuvent être ramollis par chauffage, le PVC est exceptionnel puisqu'il est fabriqué à partir du mélange de 57 % de chlore (sel de qualité industrielle) et 43 % de carbone (dérivé de la charge d'hydrocarbures comme l'éthylène du pétrole ou du gaz naturel) [327]. La propriété chlorée fait du PVC une excellente résistance au feu, donc très appropriée à l'isolation électrique. La compatibilité PVC à mélanger avec de nombreux additifs en fait un plastique polyvalent. Les applications courantes du PVC comprennent l'isolation des fils et des câbles, les cadres de fenêtres, les bottes, les feuilles alimentaires, les dispositifs médicaux, les poches de sang, les intérieurs automobiles, les emballages, les cartes de crédit, le cuir synthétique, etc. Même s'il y a de nombreuses applications, les recherches effectuées sur la pyrolyse du PVC trouvée dans la littérature étaient très moindres en raison de la substance dangereuse qu'elle a tendance à dégager lorsqu'elle est chauffée à haute température [328].

*Miranda et al.* [329] ont effectué la pyrolyse du PVC dans un réacteur discontinu à une température comprise entre 225 et 520 °C et une vitesse de chauffage de 10 °C/min. L'expérience a été réalisée sous vide et une pression totale de 2 kPa a été appliquée. L'huile liquide obtenue n'était pas assez élevée et variait de 0,45 % en poids à 12,79 % en poids lorsque la température augmentait. L'accumulation de goudron était même plus élevée que l'huile liquide obtenue et la quantité maintenue augmentait jusqu'à 19,6 % en poids. Le chlorure d'hydrogène (HCl) s'est avéré être le produit principal obtenu à partir de l'expérience avec le rendement le plus élevé de 58,2 % en poids. HCl a tendance à être corrosif et toxique lorsqu'il est chauffé modérément, ce qui a causé des dommages à l'équipement de traitement. Ce fut l'une des principales raisons qui ont conduit à la fermeture de l'usine pilote de pyrolyse à Ebenhausen, en Allemagne [329].

Par conséquent, on peut conclure que le PVC n'était pas préférable pour la pyrolyse car le rendement en huile liquide était très minimum. En outre, les déchets de PVC accumulés

dans les DSM étaient très minimales, soit environ moins de 3 % dans la catégorie des déchets plastiques, ce qui était très limité [259]. De plus, la libération de produits nocifs tels que le HCl et la présence de composés chlorés tels que le chlorobenzène dans le liquide de pyrolyse pourraient être toxiques pour l'environnement. Pour surmonter cela, un processus de déchloration du PVC a été nécessaire pour réduire la teneur en chlore dans l'huile liquide. Ce processus pourrait être réalisé par plusieurs méthodes telles que la pyrolyse par étapes, la pyrolyse catalytique et la pyrolyse avec des adsorbants ajoutés à l'échantillon de PVC [330]. Par conséquent, la pyrolyse du PVC nécessitait un coût supplémentaire lorsqu'une étape supplémentaire de déchloration était nécessaire, ce qui était l'un des désavantages de l'industrie.

Selon *Shah et al.* [331], pour abaisser la teneur en chlore des produits pétroliers, de petits ajouts de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ont été effectués à la fois dans les réacteurs de pyrolyse et d'hydroproculture. Les produits pétroliers résultants présentaient des teneurs en chlore de 2 à 8 ppm.

### II.5.7 Plastiques mélangés

Comme mentionné précédemment, le procédé de craquage ou de pyrolyse présente un avantage supplémentaire par rapport au procédé de recyclage puisqu'il n'a pas besoin d'un processus de tri intense. Dans le processus de recyclage, la plupart des plastiques ne sont pas compatibles les uns avec les autres pour être traités ensemble pendant le recyclage. Par exemple, une légère quantité de contaminant de PVC présente dans le courant de recyclage de PET dégradera la résine de PET entière en devenant jaunâtre et cassante qui nécessite un retraitement [332]. Cela montre que le processus de recyclage est très sensible aux contaminants et exige que tous les plastiques soient triés en fonction du type de résine, de couleur et de transparence. Cependant, le processus de pyrolyse semble être plus durable puisque l'huile liquide peut encore être produite à partir des plastiques mélangés dans la charge. Cela a été rencontré par plusieurs chercheurs qui ont mené des études sur la pyrolyse des plastiques mélangés.

*Kaminsky et al.* [234] ont étudié la pyrolyse des déchets plastiques mélangés collectés auprès des ménages allemands qui était composée d'environ 75 % de polyoléfinés (PE, PP) et de 25 % de PS. Il y avait effectivement une petite quantité de PVC restant dans le matériau après l'étape de séparation d'environ moins de 1 % en masse et ceci a été montré par la

présence de la teneur en chlore dans le rendement du produit. L'expérience a été réalisée dans un réacteur à lit fluidisé à 730 °C qui a finalement produit 48,4 % en poids d'huile liquide. La quantité d'huile liquide obtenue était très similaire à l'étude menée par *Demirbas* [59] sur la pyrolyse des polyoléfines (PP, PE). Les rendements gazeux et solides étaient respectivement de 35 % en poids et de 2,2 % en poids. En termes de composition de l'huile, il contenait 4 ppm de chlore résultant du PVC restant dans le matériau. Cependant, il n'a pas détérioré la qualité de l'huile puisque la limite de chlore minimum dans le traitement pétrochimique était inférieure à 10 ppm. En outre, le reste de la teneur en chlore s'est avéré le plus important dans les résidus solides. Par conséquent, l'auteur a conclu que la teneur en chlore dans la charge ne pouvait pas dépasser 1 % en poids pour assurer la production d'huile de haute qualité [234].

Dans une étude menée par *Williams et Williams* [333], six thermoplastiques ont été pyrolysés dans un réacteur discontinu statique avec une atmosphère de N<sub>2</sub> sous une vitesse de chauffage constante à une température finale de 700 °C. Il s'agissait de PEBD, PEHD, PS, PET, PP et PVC. Le rendement du produit pour le mélange de plastiques à 700 °C était de 9,63 % de gaz, 75,11 % d'huile, 2,87 % de charbon et 2,31 % de HCl. La description de l'influence de la température de pyrolyse (500-700 °C) sur le rendement des produits dérivés du PEBD a été donnée dans une étude de suivi [216]. Une augmentation notable du rendement en gaz et une diminution marquée de la fraction d'huile et de cire avec la température a été signalée.

Le brevet US 6,822,126 B2 [334] décrit un procédé en trois étapes pour convertir des matières plastiques en huile lubrifiante. La première étape consiste à faire fondre le plastique entre 150 et 350 °C dans un environnement inerte sans dépolymérisation. La seconde étape consiste à pyrolyser les plastiques fondus dans un réacteur à écoulement entre 500 et 650 °C dans une condition inerte. Cette technique réduit le temps de contact à 15-60 min. L'échantillon pyrolysé est hydrotraité à 190-340 °C. L'étape finale est le déparaffinage catalytique et la récupération de l'huile lubrifiante.

Par rapport à la pyrolyse plastique individuelle, on peut voir que la pyrolyse des plastiques mélangés produit un rendement en liquide inférieur à 50 % en poids. Néanmoins, la qualité de l'huile produite était compatible avec la pyrolyse plastique individuelle en termes de composition d'huile qui nécessite un traitement ultérieur dans les raffineries pétrochimiques.

## **II.6 Conclusion**

Le craquage est une alternative prometteuse de valorisation des déchets plastiques. En utilisant le procédé de craquage, les déchets plastiques sont convertis en produits liquides, résidus solides et gaz à haute température. Le craquage thermique nécessite une température et un temps de réaction élevés et les produits liquides provenant du craquage thermique sont répartis sur une large gamme de nombres de carbone ce qui nécessite un traitement afin d'améliorer leurs qualités. D'où, le craquage 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 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.

Différentes applications de la valorisation des matières plastiques par craquage 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 III**

## **Matériels et méthodes**

### III.1 Introduction

L'augmentation de la consommation de plastiques a entraîné une augmentation considérable de la production des déchets. De ce fait, leur élimination devient une problématique importante et les solutions actuelles ne sont pas entièrement satisfaisantes. Ainsi, les défis posés par la gestion des déchets plastiques et l'augmentation de la demande d'énergie peuvent être résolus simultanément par la production de carburant à partir de plastiques.

Ce chapitre est consacré à la présentation et la caractérisation de déchets de PEBD. Après avoir déterminé les températures de décomposition par analyse thermogravimétrie (ATG), le dispositif de craquage thermique de PEBD sera décrit ainsi que le dispositif de distillation de liquide de craquage. Dans la suite de ce chapitre, les techniques d'analyse de liquide de craquage et ses formulations ont été présentées.

### III.2 Matière première

#### III.2.1 Origine

La matière première est un déchet de polyéthylène basse densité PEBD sous forme de granulé (**Figure III.1**), fourni par TUBEX Oran et fabriqués par SABIC Saudia Arabia.



**Figure III.1** : Granulé de PEBD.

Les propriétés physico-chimiques et techniques de déchets PEBD utilisés dans cette étude sont présentées dans le **Tableau III.1**. Ces propriétés sont impératives à connaître lors du traitement de tout plastique.

L'argon est utilisé pour fournir une atmosphère inerte dans tout le circuit.

**Tableau III.1** : Propriétés physique et thermique de PEBD.

Plastique	Type	Densité (kg/m <sup>3</sup> ) ASTM D1505	Indice de fluidité (g/10 min) ASTM D1238	Température de fusion (°C)	Origine
PEBD	HP0322N	922 à 23 °C	0.33 (190 °C et 2.16 kg)	112 (DSC)	SABIC

### III.2.2 Caractérisation

Cette section présente les procédures analytiques utilisées pour caractériser la matière première. Le PEBD est caractérisé par la densité selon la norme ASTM D 1505, la diffractométrie des rayons X (DRX), l'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC : *Differential Scanning Calorimetry*) jusqu'à une température de 500 °C sous une atmosphère inerte d'azote et l'ATG avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min jusqu'à 500 °C.

#### III.2.2.1 Analyse thermogravimétrique ATG couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC

Avant les expériences de craquage, l'échantillon de PEBD a été soumis à une analyse TG/DSC à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique NETZSCH STA 409PC/PG (**Figure III.2**) contrôlé par un PC pour obtenir les données d'entrée pour le réacteur autoclave. 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. Une balance analytique de pesée Adventurer Ohaus (Dutscher) a été utilisée pour peser l'échantillon.

La quantité d'échantillon utilisée était de 5.2 mg chargés dans un creuset en alumine de 4 mm de diamètre. Le processus a été purgé pendant 5 minutes avec de l'azote et l'argon

dont le rapport est de 1/1 pour assurer les conditions de craquage en déplaçant l'air et l'oxygène dans le four pour éviter l'oxydation des échantillons. L'expérience a été réalisée dans une atmosphère d'azote ( $N_2 = 99,999\%$ ) en continu dans les conditions expérimentales de température de 20 °C à 500 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min.

L'analyse DSC a été utilisée pour déterminer les points de fusion. Trois analyses dynamiques (non isothermes) ont été effectuées pour tester la répétabilité des résultats.



**Figure III.2 :** Appareil NETZSCH STA 409PC/PG.

### III.2.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Un échantillon de PEBD, conforme et en quantité suffisante, a été analysé en vue d'une caractérisation minéralogique qualitative par DRX.

L'échantillon solide est monté sur un porte échantillon adéquat puis soumis à un faisceau des rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes. En effet, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin. Celle-ci est régie par la loi de Bragg. Les conditions de l'analyse sont dans le **Tableau III.2**, suivant :

**Tableau III.2 :** Paramètres de l'analyse DRX par le Diffractomètre PANALYTICAL Empréan, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre.

Paramètres	Valeurs
Puissance du générateur à RX	40 mA, 45 kV
Longueur d'onde CuK $\alpha$ [Å]	1,5418
Angle de départ [°2Th.]	2,0000
Angle final [°2Th.]	70,0000
Taille du pas [°2Th.]	0,0170
Temps du pas [s]	87,2256
Logiciel pour l'acquisition des données	DataCollector de PANalytical
Logiciel pour traitement des données	HighScore Plus de PANalytical

### III.3 Réacteurs

#### III.3.1 Installation de craquage thermique de PEBD

Toutes les expériences ont été réalisées au laboratoire S229 de Technologie des Hydrocarbures LTH (Facultés des Hydrocarbures et de la Chimie. UMBB).

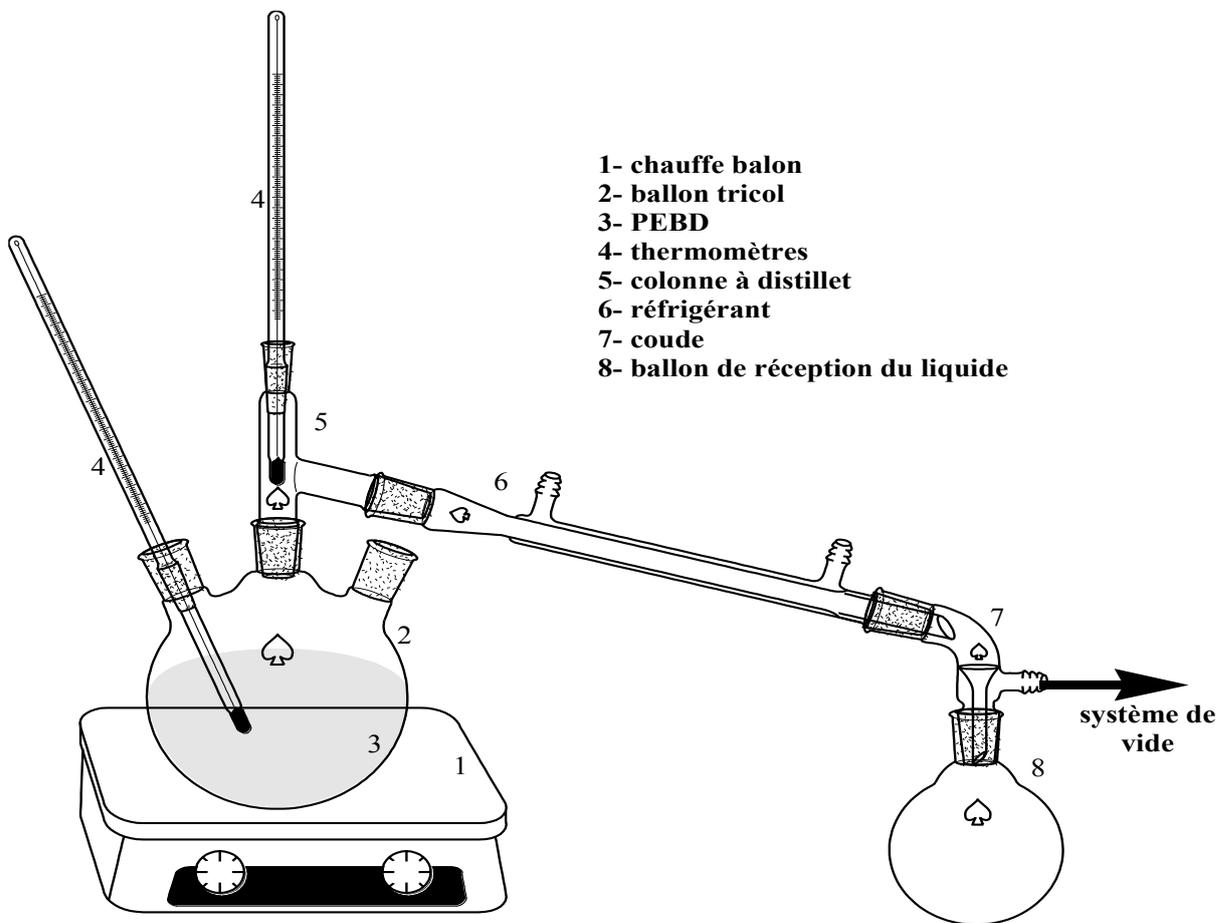
Le dispositif expérimental (**Figure III.3**) est composé d'un réacteur en verre (ballon de 500 ml) équipé d'un condenseur et un ballon récepteur pour récupérer la fraction liquide condensée.



**Figure III.3 :** Photo de dispositif expérimental de craquage sous vide de PEBD.

Le réacteur est chauffé à l'aide d'un chauffe ballon et la température est mesurée par deux thermomètres, un placé dans le réacteur pour déterminer la température du milieu réactionnel et l'autre thermomètre mesure la température des vapeurs à l'entrée dans le réfrigérant. La pression est régulée par un système de vide appliqué au niveau du ballon récepteur.

Un schéma descriptif détaillé utilisé pour le craquage thermique sous vide de PEBD est illustré dans la **Figure III.4**.



**Figure III.4** : Schéma descriptif de dispositif expérimental utilisé pour le craquage sous vide de PEBD.

### III.3.1.1 Description

Une masse de 100 g de déchets de PEBD est chauffé dans le réacteur jusqu'à des températures différentes avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min et à différentes pressions sous vide créés par la pompe sous vide. Les vapeurs condensées sont récupérées dans le

ballon récepteur. Une série d'expériences a été réalisée en variant la température de 400 à 450 °C et la pression sous vide de 660 à 690 mmHg.

Ces variations nous ont permis de déterminer les paramètres optimaux afin d'obtenir un rendement maximal en produits liquides avec des fractions appropriées en gasoil tout en minimisant le rendement en phase gazeuse et en coke.

### III.3.1.2 Mode opératoire

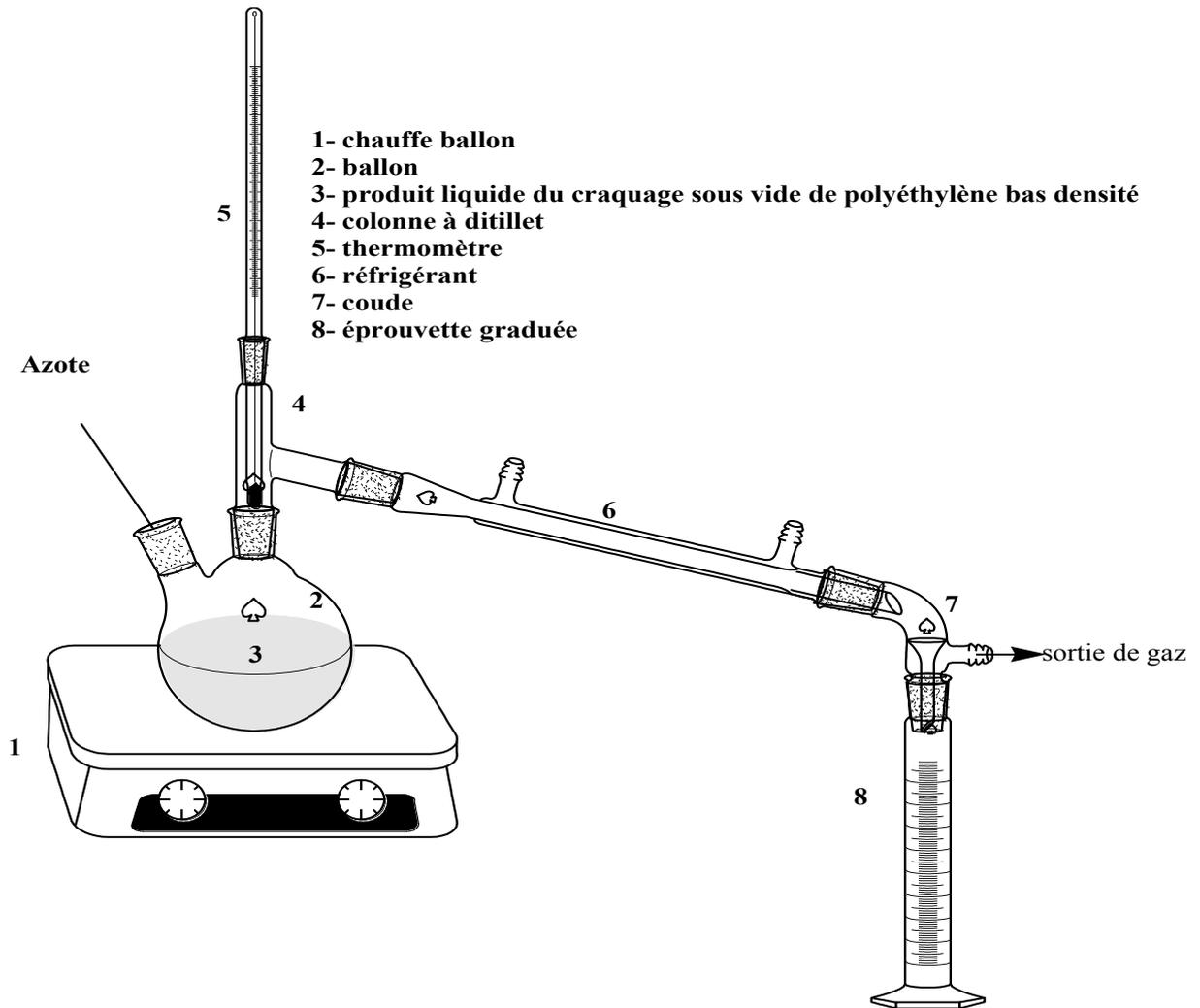
Le mode opératoire se déroule selon les étapes suivantes :

- Montage de l'installation de craquage (comme le montre la **Figure III.3**).
- Chargement du réacteur par 100 g de PEBD. Puis, on règle le débit de l'argan à 80 ml/min. Après, on fixe la pression voulue. Lorsque la pression se stabilise, on allume le chauffe ballon.
- Au cours de la réaction, on note les variations de la pression et de la température en fonction du temps (chaque 10 min). La réaction s'est terminée lorsqu'on a cessé de récupérer de liquide et aussi lorsque la température des vapeurs a commencé à se baisser.
- Ensuite, on éteint le chauffage et on laisse le ballon se refroidir toute en gardant la pression à sa valeur. Après refroidissement, on augmente la pression graduellement jusqu'à la pression atmosphérique et on arrête la pompe.
- On détermine la masse du liquide récupérée et la masse du résidu qui reste dans le ballon.
- On récupère aussi, si elle s'est formée, une fraction lourde semi solide accumulée au niveau du réfrigérant à l'aide d'un brûleur ou par passage de l'eau chaude dans le réfrigérant. On détermine la masse de cette dernière.
- Puis, on nettoie le ballon, la colonne à distiller, le réfrigérant et le ballon et on les met dans l'étuve pour les sécher.
- A la fin, on détermine, par un bilan de matière, le rendement de la fraction liquide, du résidu et des pertes.

Pour la justesse de ces bilans de masse, des parties différentes du dispositif expérimental ont été pesées avant et après chaque expérience, y compris le ballon récepteur du liquide, le condenseur et le réacteur.

### III.3.2 Installation de distillation du produit liquide de craquage de PEBD

Le produit liquide de craquage subit une distillation pour séparer les différentes fractions d'hydrocarbure. On utilise un montage simple de distillation comme montré ci-dessous (**Figure III.5**) où on place dans le ballon le produit liquide de craquage. On récupère nos différentes fractions : ( $PI < 180^{\circ}C$ ), ( $180^{\circ}C < 350^{\circ}C$ ) et ( $> 350^{\circ}C$ ) comme résidu de distillation.



**Figure III.5 :** Installation de la distillation de la fraction liquide de craquage.

### III.4 Caractérisation du produit liquide de craquage thermique

Lorsque les expériences ont été réalisées à l'échelle de laboratoire, les produits liquides de pyrolyse, obtenus à différents paramètres de pression et de température, ont été collectés et analysés par densité selon ASTM D1298.

### III.4.1 Densité

La densité est déterminée en utilisant la norme ASTM D 1298 par un densimètre électronique (DMA 4500 M, **Figure III.6**) à 15 °C. La méthode consiste à injecter 3 ml du produit à analyser par une seringue préalablement nettoyée par un alcool. La lecture de la densité est faite après la stabilisation de la valeur.



**Figure III.6** : Densimètre électronique DMA 4500 M, Anton Paar.

### III.5 Caractérisation de la fraction 180-350 °C du produit liquide de craquage

L'intérêt de l'étude a été basé sur la fraction 180-350 °C. Cette dernière a été caractérisée par la chromatographie en phase gazeuse couplée de spectromètre de masse CG-MS. La densité, la viscosité, la couleur, le point d'éclair, le point d'écoulement, la teneur en cendre, la teneur en soufre, la distillation, l'indice de cétane et le pouvoir calorifique sont déterminés selon les normes en vigueur (Norme ASTM : *American Society for Testing and Materials*).

### III.5.1 Densité

La densité est déterminée par la méthodologie ASTM D 1298 suivant le même protocole décrit précédemment.

### III.5.2 Viscosité cinématique

La viscosité cinématique est une propriété importante pour le gasoil. Selon la norme ASTM D 445 ou ISO 3104, la mesure de la viscosité cinématique de carburant gasoil se fait à 40 °C. Elle est effectuée par mesure du temps d'écoulement d'un volume de produit, sous l'action de son propre poids, entre deux repères à travers un capillaire calibré d'un viscosimètre en verre. La viscosité cinématique  $V$  est exprimée en  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et calculée par la formule **III.1** suivante :

$$V = C \times t \quad \text{III.1}$$

Où :

- $C$  ( $\text{mm}^2/\text{s}^2$ ) : constante d'étalonnage du viscosimètre.
- $t$  (s) : temps d'écoulement moyen.

L'appareillage utilisé est constitué de :

- Viscosimètre à capillaire.
- Support de viscosimètre.
- Bain thermostaté.
- Dispositif de mesure de la température.
- Chronomètre de précision.

Afin de déterminer le temps d'écoulement à 40 °C, un bain thermostaté (**Figure III.7**) a été mis en marche jusqu'à la stabilisation de la température à 40 °C. Un viscosimètre adéquat pour l'essai a été chargé par le produit et placé dans le bain pendant 30 minutes. Une fois la durée de stabilisation de la température de l'essai terminée, le temps d'écoulement de l'échantillon du premier au second repère a été mesuré. L'essai a été répété trois fois, pour avoir une moyenne.



Figure III.7 : Bain de viscosité TV4000 – TAMSON.

### III.5.3 Couleur

La couleur du gasoil est déterminée selon la norme ASTM D 1500. Une prise d'essai du produit est observée sous une source de lumière artificielle. Sa couleur est comparée à celles de verres étalons de couleur variant de 0.5 à 8. L'étalon de couleur correspondant, ou celui dont la couleur est juste supérieure, est pris comme valeur de couleur.

Appareillage (Figure III.8) :

- **Un colorimètre** : composé d'une source de lumière, de verres étalons de couleur, d'un logement muni d'un cache pour l'éprouvette contenant la prise d'essai et d'un viseur.
- **Eprouvettes d'essai** en verre incolore transparent. Il est permis d'utiliser cette éprouvette pour le test de point d'écoulement selon ASTM D97.
- **Caches de l'échantillon.**

La méthode de détermination de la couleur ASTM D 1500 consiste à remplir deux éprouvettes, une avec le gasoil à analyser et l'autre avec de l'eau sur une hauteur d'au moins 50 mm. L'éprouvette de gasoil est placée dans le compartiment destiné à l'échantillon et l'autre dans les compartiments correspondant aux verres étalons et les couvrir avec le cache pour les mettre à l'abri de toute lumière extérieure.

La couleur de l'échantillon est le numéro du verre de couleur identique. Si la couleur de l'échantillon est intermédiaire entre celle de deux verres étalons, la valeur de couleur est le numéro du verre le plus foncé en le faisant précéder de la lettre « L ».



Figure III.8 : Colorimètre SETA- LOVOBOND.

### III.5.4 Point d'éclair

Point d'éclair est la température la plus basse corrigée de la pression barométrique de 101,3 kPa (760 mm Hg), à laquelle l'application d'une flamme d'essai provoque l'inflammation des vapeurs émises par la prise d'essai dans des conditions spécifiques. Le point éclair de gasoil a été déterminé à l'aide de l'appareil de Pensky-Martens HERZOG (Figure III.9) selon la méthode ASTM D 93-62.



**Figure III.9 :** Appareil de mesure du point éclair HERZOG Pensky-Martens.

La prise d'essai est placée du vase de l'appareil, puis chauffée de manière à produire un accroissement de 5 à 6 °C/min de sa température sous agitation continue (90 à 120 tr/min). Une source d'inflammation est dirigée à travers une ouverture du couvercle du vase d'essai tous les 1 °C (le point éclair présumé du gasoil est inférieur à 110°C) et ce à 23°C ±5°C avant le flash présumé.

La flamme doit être présentée d'une façon qu'elle soit abaissée jusqu'au-dessus du vase où sont émises les vapeurs. On laisse la flamme en position basse pendant 1 s et on la relève rapidement jusqu'à sa position haute. Les parties du vase et les accessoires sont nettoyés et séchés avant l'essai.

Le point d'éclair observé est la température de la prise d'essai lue sur le thermomètre au moment où la présentation provoque un éclair net à l'intérieur du vase d'essai. Le point d'éclair corrigé à la pression atmosphérique de 101.3 kPa est calculé par l'équation III.2 :

$$T_c = T_0 + 0.25 (101.3 - P)$$

III.2

Où :

- $T_0$  (°C) : le point éclair observée à la pression barométrique ambiante.
- $P$  (kPa) : la pression atmosphérique ambiante.
- $T_c$  (°C) : le point d'éclair corrigé.

### III.5.5 Point d'écoulement

Le point d'écoulement, déterminé selon la norme ASTM D 97, consiste à faire refroidir le gasoil à une vitesse déterminée et ses caractéristiques d'écoulement sont observées à des intervalles de 3 °C. La température la plus basse à laquelle, il coule encore est notée, elle correspond au point d'écoulement.

#### Appareillage (Figure III.10) :

- Tube à essai cylindrique en verre transparent.
- Thermomètre de type à immersion partielle.
- Bouchon s'adaptant au tube à essai et percé d'un trou central pour thermomètre.
- Jaquette.
- Disque en liège de 6 mm d'épaisseur environ.
- Joint d'étanchéité.
- Bain réfrigérant.

Le tube à essai rempli du gasoil est fermé avec son tube équipé du thermomètre, approprié en fonction du point d'écoulement estimé, dont le début du capillaire se trouve à 3 mm au-dessous de la surface de l'échantillon. Ensuite, il est introduit directement dans la jaquette de  $0 \pm 1.5$  °C puisqu'à la température du laboratoire de 20 °C, le gasoil est encore liquide. Tous les 3 °C, le tube est retiré de la jaquette, il est incliné juste assez pour observer s'il y a encore mouvement de l'échantillon. L'opération d'enlever le tube, observer l'écoulement et le remettre ne doit pas dépasser 3 secondes.



**Figure III.10** : Appareil de mesure de point d'écoulement NORMALAB.

Si le produit n'a pas cessé de couler quand la température atteint 9 °C, il est transféré de la jaquette de  $-18 \pm 1.5$  °C puis continuer à transférer au bain de refroidissement inférieur selon le **Tableau III.3**.

**Tableau III.3** : Distribution des températures entre les différents bains de l'appareil de mesure du point d'écoulement.

Bain	Température du bain (°C)	Température de l'échantillon (°C)
1	$0 \pm 1.5$	9
2	$-18 \pm 1.5$	9 à -6
3	$-33 \pm 1.5$	-6 à -24
4	$-51 \pm 1.5$	-24 à -42

Dès que le gasoil ne coule plus quand le tube est incliné, le maintenir en position horizontale pendant 5 secondes comptés par chronomètre. La température observée dans le thermomètre plus 3 °C est le point d'écoulement.

### III.5.6 Teneur en cendres

Selon ASTM D 482, une prise d'essai du gasoil de 20.4478 g contenue dans un récipient de 50 ml est enflammée et brûlée jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des cendres et du carbone. Le résidu carbonneux est réduit à l'état de cendres par chauffage dans un four à moufle à 775 °C, refroidi et pesé.

#### Appareillage :

- Récipient d'évaporation d'une capacité de 50 ml.
- Four à moufle capable de maintenir une température de  $775 \pm 25$  °C.
- Récipient de refroidissement non garni d'agent déshydratant.
- Balance capable de peser à 0.1 mg près.
- Agitateur.
- Brûleur.

Avant l'analyse, le porte échantillon doit être chauffé dans le four à une température de 700 à 800 °C pendant 10 min au moins puis refroidi (intervalle du temps constant après sortie du four) et pesé à 0.1 mg près. Ces opérations doivent être répétées jusqu'à ce que les résultats de deux pesées consécutives ne diffèrent pas de plus de 0.5 mg.

Après l'analyse, les opérations de chauffage dans le four (pendant 20 à 30 min), de refroidissement et de pesée de la teneur en cendres sont répétées jusqu'à ce que les résultats de deux pesées consécutives ne diffèrent pas de plus de 0.5 mg.

La teneur en cendres est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$A = m_1/m_0 \times 100\% \qquad \text{III.3}$$

Où :

- $m_1$  (g) : masse de cendres
- $m_0$  (g) : masse de la prise d'essai

### III.5.7 Teneur en soufre

Selon la norme ASTM D 4294, la cuve à échantillon, rempli du gasoil à analyser, est placé dans le faisceau émis de l'analyseur de fluorescence X à dispersion d'énergie (**Figure III.11**). Le rayonnement X caractéristique excité résultant est mesuré et le comptage accumulé est comparé aux comptages des standards d'étalonnage qui encadrent la plage de concentration de l'échantillon d'intérêt pour obtenir la concentration de soufre en pourcentage massique (% masse).

Bien que le rayonnement X ne pénètre que sur une courte distance dans l'échantillon, la diffusion de la cellule d'échantillon et de l'échantillon peut varier. Par conséquent, l'analyste doit s'assurer que la cellule d'échantillon est remplie avec l'échantillon au-dessus d'une profondeur minimale, à quel point, un remplissage supplémentaire provoque un changement insignifiant du taux de comptage. D'une manière générale, le remplissage de la coupelle d'échantillon aux trois quarts au moins de la capacité de la cellule d'échantillon sera suffisant. Il faut aussi assurer qu'aucune bulle d'air n'est présente entre la fenêtre de la cellule et l'échantillon liquide.



**Figure III.11** : Analyseur de fluorescence X à dispersion d'énergie, OXFORD Instruments.

### III.5.8 Distillation ASTM

La norme ASTM D 86 définit la méthode de détermination des caractéristiques de la distillation à la pression atmosphérique des produits pétroliers tels que le gasoil. Elle consiste à utiliser une unité de bain de distillation au laboratoire pour déterminer les caractéristiques d'ébullition de la plage des produits.

Le point initial du gasoil à tester est supérieur à 100 °C et son point final est supérieur à 250 °C, donc il appartient au groupe 4 selon l'**annexe 1**. La disposition de l'appareillage, la température du condenseur et les variables opératoires sont dictées dans l'**annexe 2**.

#### Appareillage :

- Ballon de distillation de 125 ml
- Tube condenseur et bain de refroidissement
- Ecran métallique protecteur pour le ballon
- Chauffage électrique
- Plaque de support de ballon pour un dispositif de chauffage électrique
- Plateau support de ballon en céramique muni d'un trou de 50 mm.
- Eprouvette de recette graduée 100 ml  $\pm$  1.0 ml
- Eprouvette pour le résidu de 5 ml
- Thermomètre de mesure de la température des vapeurs à la sortie du ballon vers de condenseur
- Chronomètre
- Déflecteur de gouttes
- Grains de pierre ponce

Afin d'obtenir les caractéristiques de distillation de la fraction 180-350 °C du liquide de craquage, 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 le condenseur et le condensat est recueilli dans une éprouvette graduée. Pendant le test, le volume de condensat récupéré a été mesuré avec précision. 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 du résidu,

selon ASTM-D86. Le liquide restant dans le ballon en fin de distillation correspond au résidu.

**Remarque :** Pour réduire les pertes d'évaporation du distillat, il faut couvrir l'éprouvette avec un morceau de papier isolant de manière à s'appliquer exactement au tube condenseur. Le déflecteur de gouttes est positionné juste avec la paroi de l'éprouvette de recette.

Le pourcentage total de récupération est la somme du pourcentage récupéré et du pourcentage de résidu. Soustraite de 100 %, on obtient le pourcentage total de récupération des pertes. Toutes les lectures de température sont ramenées à la pression de 101.3 kPa par la formule suivante :

$$C_c = 0.0009 (101.03 - P_k) (273 + t_c) \quad \text{III.4}$$

Où :

- **P<sub>k</sub> (kPa)** : pression barométrique régnant au moment de l'essai
- **t<sub>c</sub> (°C)** : température observée
- **C<sub>c</sub>** : correction à ajouter algébriquement à la température observée

Le pourcentage des pertes est corrigé à la pression 101.3 kPa par l'équation **III.5** :

$$L_c = 0.5 + (L - 0.5) / (L + (101.3 + P_k)/800) \quad \text{III.5}$$

Où :

- **L (%)** : pertes observées
- **P<sub>k</sub> (kPa)** : pression barométrique régnant au moment de l'essai
- **L<sub>c</sub> (%)** : pertes corrigées

Le pourcentage de récupération est corrigé par (**III.6**) :

$$R_c = R + (L - L_c) \quad \text{III.6}$$

Où :

- **L (%)** : pertes observées
- **L<sub>c</sub> (%)** : pertes corrigées
- **R (%)** : pourcentage de récupération relevé
- **R<sub>c</sub> (%)** : pourcentage de récupération corrigé

### III.5.9 Indice de cétane

La détermination de l'indice de cétane calculé ICC d'un gasoil s'effectue selon la norme ASTM D 976 par l'équation III.7 :

$$\text{ICC} = 454.74 - 1641.416 D + 774.74 D^2 - 0.554 B + 97.803 (\log B)^2 \quad \text{III.7}$$

Où :

- D : densité à 15 °C
- B (°C) : température à 50 % distillé.

### III.5.10 Pouvoir calorifique

Le point d'aniline, la densité et la teneur en soufre de l'échantillon sont déterminés expérimentalement et le pouvoir calorifique est calculé, selon la norme ASTM D 4529, en utilisant la corrélation empirique suivante :

$$Q_p = 22.9596 - (0.0126587 \times A) + 26640.9 (1/\rho) + 32.622 (A/\rho) - 6.69030 \times 10^{-5} (A)^2 - 9217760 (1/\rho)^2 \quad \text{III.8}$$

Où :

- $Q_p$  (MJ/Kg) : pouvoir calorifique
- A (°C) : point d'aniline.
- $\rho$  (Kg/m<sup>3</sup>) : densité à 15 °C.

La valeur du pouvoir calorifique trouvée est corrigée par la formule III.9 :

$$Q_p' = Q_p - 0.1163 \times S \quad \text{III.9}$$

Avec :

S (% masse) : teneur en soufre.

### III.5.11 Point d'aniline

Des volumes de 10 ml d'aniline et du gasoil sont placés dans un tube et mélangés mécaniquement (agitateur). Le mélange est chauffé jusqu'à ce que les deux phases soient miscibles puis il est refroidi. La température à laquelle il y a rupture de miscibilité (apparition d'un trouble net) représente le point d'aniline.

**Appareillage :**

- Deux pipettes de 10 ml (une réservée à l'aniline et l'autre au produit)
- Montage de l'installation constitué de :
  - ✓ Bain d'eau thermostaté avec thermomètre.
  - ✓ Tube en verre.
  - ✓ Support du tube.
  - ✓ Agitateur.

**III.5.12 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS**

Afin de quantifier les composés chimiques dominants dans les huiles de craquage produites, un chromatographe en phase gazeuse (GC) de type **Agilent Technologies** couplé avec un spectromètre de masse (MS) type **Agilent Technologies** et un détecteur d'ionisation de flamme (FID) a été utilisé.



**Figure III.12 :** Chromatogramme couplé d'un spectromètre de masse.

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 est introduit tout d'abord en tête de la colonne dans l'injecteur par une micro seringue. Une colonne de type HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox dont les dimensions 30 m x 250 µm x 0.25 µm a été utilisée en présence d'hélium de 100 ml/min. Le programme de température du four GC comprend un palier isotherme de 8 °C/min à partir de 40 °C jusqu'à 270 °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, d'ioniser, d'accélérer, de 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. 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<sup>-1</sup> d'hydrogène et de 350 ml.min<sup>-1</sup> 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.

### **III.6 Essais d'exploitation**

Des analyses sont réalisées sur des formulations du gasoil synthétique et du gasoil commercial selon des normes dictées précédemment. Les mélanges préparés sont 5 %, 10 % et 15 % de gasoil synthétique / gasoil commercial.

### **III.7 Simulation et optimisation du procédé de craquage de PEBD**

Le rendement en liquide du craquage thermique dépend de la relation des paramètres définis dans le processus. En termes de modélisation et d'optimisation du processus de craquage, seuls quelques chercheurs se sont concentrés sur l'amélioration de l'optimisation du processus. Dans cette partie, la modélisation et l'optimisation simultanées sont développées pour le processus de craquage thermique, y compris l'effet de chaque paramètre de processus. La modélisation et l'optimisation ont utilisé un outil méthodologie de surface de réponse (MSR) au moyen de logiciel JMP. Une méthode de Plans Composites Centrales (PCC) a été utilisée pour concevoir les travaux expérimentaux en fonction du modèle proposé. La MSR a l'avantage de réduire le nombre d'expériences coûteuses en sélectionnant les bonnes conditions expérimentales. Par conséquent, cette méthode peut être une méthode utilisée pour résoudre le problème d'optimisation dans le but souhaité est de maximiser le

rendement liquide. La température et la pression ont été choisies comme variables indépendantes. Le processus a été optimisé en utilisant la méthodologie de surface de réponse dans le but de maximiser le rendement liquide. La construction du modèle et l'analyse des résultats seront détaillées dans le chapitre 6.

### **III.8 Conclusion**

Dans ce chapitre, la matière première PEBD utilisée dans les expériences, le dispositif de craquage de PEBD et de la distillation du produit liquide de craquage ainsi que les différentes techniques d'analyse des produits ont été présentés. La suite du manuscrit s'attachera donc à décrire les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse. Le chapitre 4 présente les caractéristiques de PEBD et s'intéressera à étudier l'effet de la température et de la pression sur le rendement en craquage thermique sous vide de PEBD.

Les caractéristiques physico-chimiques de la fraction 180-350 °C et sa composition font l'objet du chapitre 5 ainsi les caractéristiques des formulations de gasoil commercial et de gasoil synthétique (fraction 180-350 °C).

### III.9 Démarche expérimentale globale

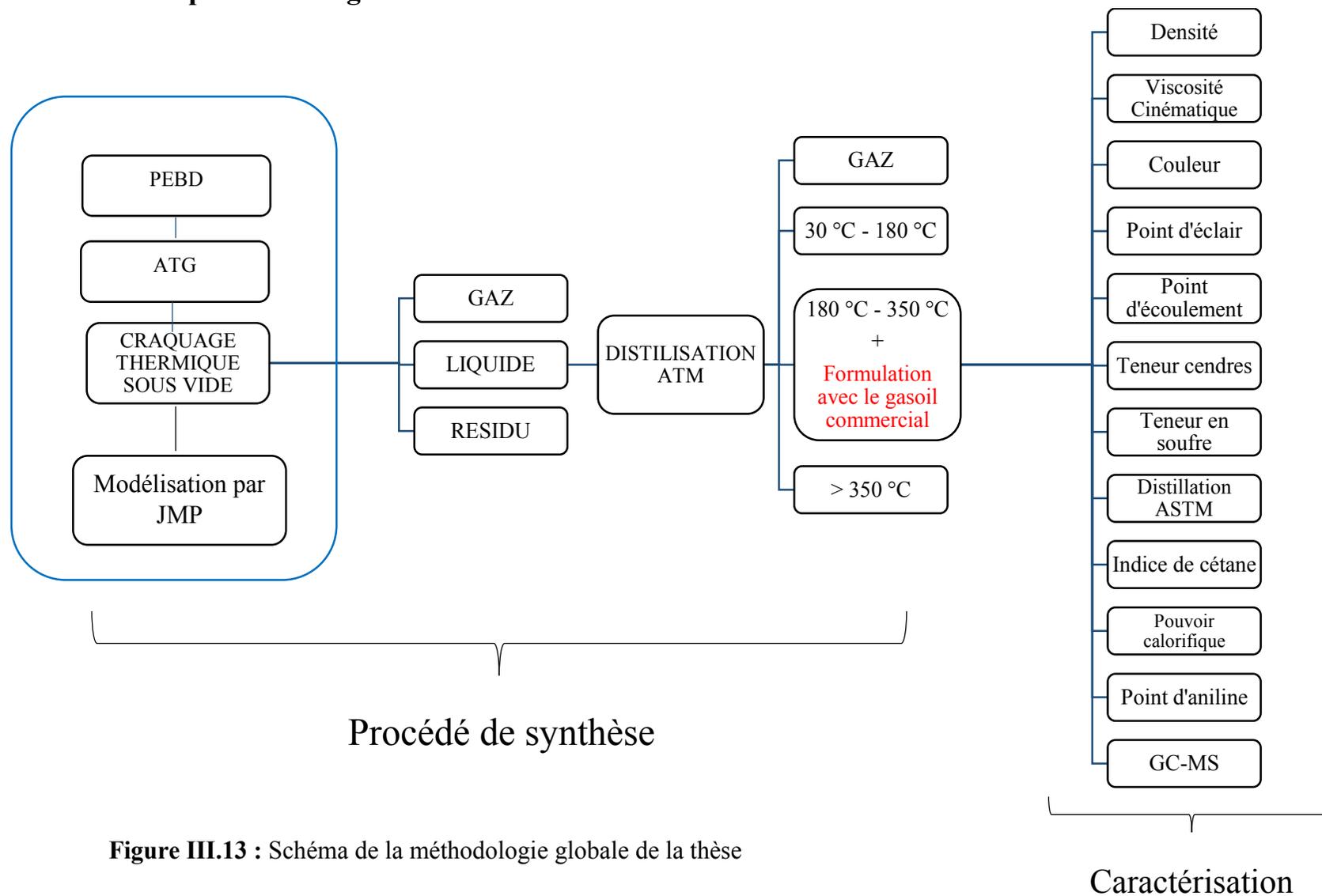


Figure III.13 : Schéma de la méthodologie globale de la thèse

## **Résultats et discussions**

## **Chapitre IV**

# **Etude de l'effet de la température et la pression sur le craquage thermique de PEBD**

## **IV.1 Introduction**

Le craquage est une voie prometteuse pour valoriser les déchets plastiques. Cette méthode peut alors remplacer les voies de valorisation classique qui présentent des problèmes économiques et environnementaux. Plusieurs paramètres peuvent affecter le craquage tels que la température et la pression qui peuvent jouer un rôle fondamental dans le mécanisme de décomposition du polymère.

Dans la première partie de ce chapitre, sont exposés les résultats obtenus lors de la caractérisation de la matière première. Dans la deuxième partie de ce chapitre, une étude expérimentale de dégradation thermique du PEBD dans le réacteur discontinu a été réalisée. Une étude de l'influence de la température et de la pression sous vide sur le rendement en différentes fractions (liquide, gaz et résidu) dérivés du craquage thermique du PEBD a été présentée, suivie d'une optimisation de la température et de la pression afin de maximiser le rendement en liquide et de minimiser le rendement en gaz et en résidu. Et enfin une présentation de la densité de la fraction liquide obtenue à différents paramètres opératoires de température et de pression a été donnée.

## **IV.2 Etude de dégradation de PEBD par analyse thermogravimétrique**

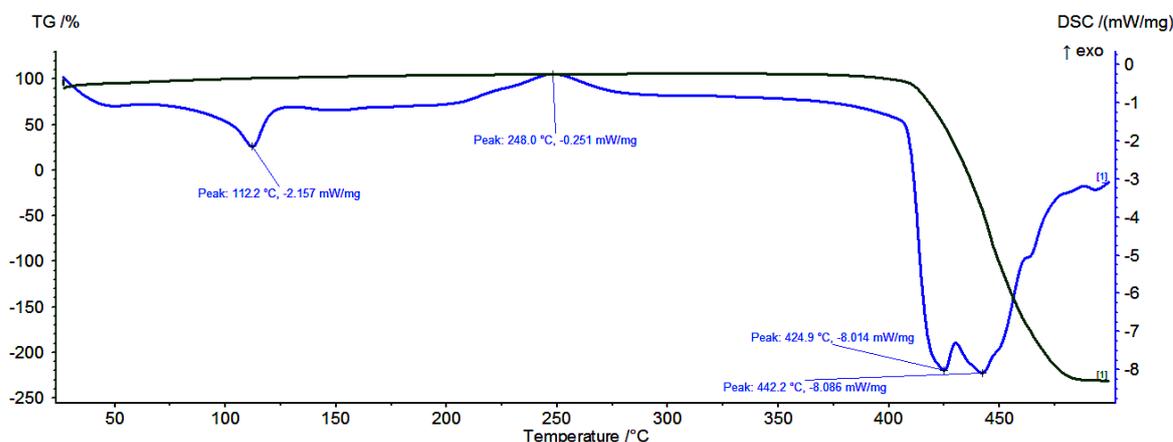
### **IV.2.1 DSC et thermogravimétrie**

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.

Le comportement de dégradation thermique des plastiques peut être mesuré en utilisant un analyseur de thermogravimétrie. L'analyseur produit une courbe d'ATG. La courbe ATG mesure le changement de poids de la substance en fonction de la température et du temps [217].

L'ATG a été effectuée pour les déchets de PEBD en l'absence de catalyseur afin d'examiner les conditions optimales de décomposition thermique.

La courbe de perte de masse du PEBD est présentée dans la **Figure IV.1**. L'analyse de l'allure de la courbe révèle les températures de début et de fin du craquage ainsi que la plage de température dans laquelle la majeure partie de dégradation s'est produite.



**Figure IV.1** : ATG-DSC de déchets de PEBD.

La dégradation thermique du PEBD produit des fractions liquides à base d'hydrocarbures. L'analyse de la **Figure IV.1** montre que le PEBD se dégrade dans une plage de température comprise entre 415 et 485°C avec un taux de dégradation maximal situé à 480°C. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [335]. Cet intervalle permet de faire des expériences en variant la pression dans un intervalle inférieure à la pression atmosphérique. Cette diminution de pression augmente le rendement en fraction liquide et diminue la formation des résidus.

Le tracé DSC illustre à la fois les événements thermiques exothermiques et endothermiques qui se sont produits pendant le balayage de 0 °C à 500 °C. Le changement d'étape endothermique se produit d'abord à température de 112,2 °C avec une hauteur de pic de 2157 mW dû à la fusion, suivi d'un pic exothermique dû à la cristallisation à 442,2 °C avec une hauteur de pic de 8086 mW, qui est ensuite suivi par le pic endothermique dû à la fusion tel que rapporté dans la littérature [336]. Le processus endothermique caractérise les réactions de craquage et le processus exothermique caractérise les réactions de condensation (coke) et de polymérisation (gomme).

## IV.2.2 Analyses minéralogique par DRX

Le diffractogramme RX du PEBD révèle une maille cristalline orthorhombique en exhibant les pics de diffraction caractéristiques aux valeurs  $2\theta$  suivantes :  $21.60^\circ$  et  $24.02^\circ$  [338].

Ces deux pics sont intenses et nettement aigus ce qui est similaire à celui rapporté dans la littérature [339-341] et qui correspond aux diffractions par les plans réticulaires (110) et (020) respectivement [342]. Deux autres pics sont observés dans le diagramme de diffraction du PEBD, l'un d'une intensité plus faible correspond au plan (011) et se situe à  $2\theta = 36.48^\circ$ , l'autre beaucoup moins résolu, vers  $2\theta = 19.57^\circ$  est dû à la partie amorphe du PEBD.

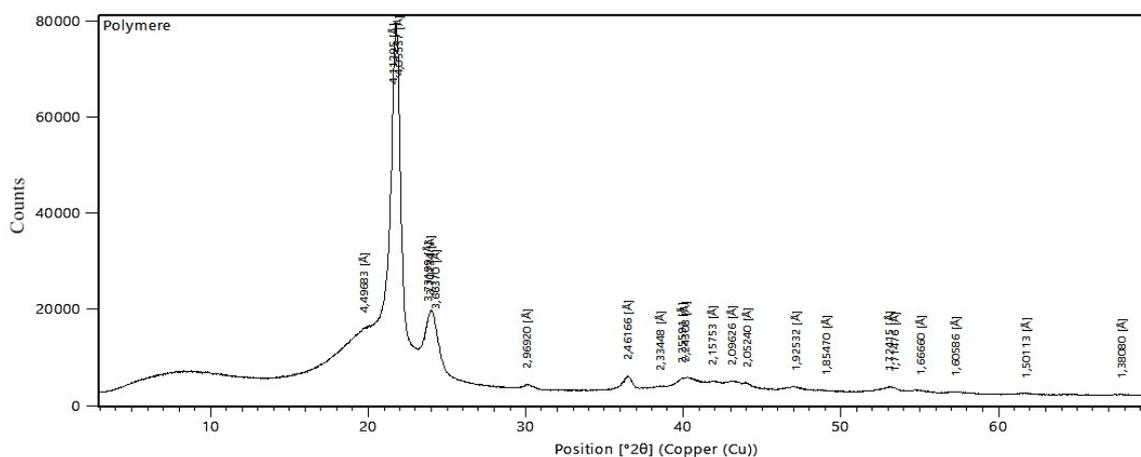


Figure IV.2 : Diffractogramme de PEBD.

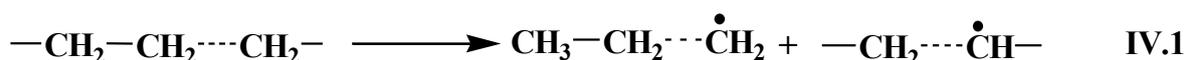
## IV.2.3 Mécanisme de dégradation de PEBD

Le PE est constitué d'une longue chaîne et suit le mécanisme de scission de chaîne aléatoire lors de sa dégradation thermique, qui nécessite une température relativement élevée [337].

Lors du craquage du polymère à différentes températures et parfois supérieure à la température de décomposition, des composés relativement légères contenant des paraffines et des hydrocarbures non saturés (les mono et les dioléfines) sont obtenus dans la fraction liquide. La rupture de la liaison C-C est due généralement au craquage des branchements possédant un alkyl dont le nombre de carbone est le plus inférieur.

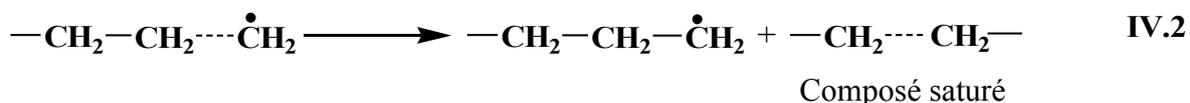
Pour mieux expliquer le phénomène de décomposition, on propose un schéma réactionnel, en se basant sur le mécanisme radicalaire de craquage aléatoire de la chaîne. La rupture aléatoire implique la formation d'un radical libre au branchement alkyl comportant un nombre de carbone le plus bas sur le squelette du polymère, ce qui provoque une fragmentation de la macromolécule en molécules plus légères de différentes longueurs de chaîne.

En premier lieu, la décomposition du polymère nous donne deux radicaux (Réaction IV.1).



Le nombre de carbone dans la réaction (Réaction IV.1) est relativement bas.

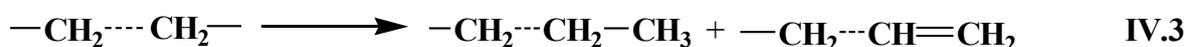
L'activité des radicaux dépend du nombre d'atomes de carbone. Le plus actif est le radical avec un nombre d'atome de carbone inférieur. L'augmentation du nombre d'atome de carbone diminue l'activité du radical qui à son tour se décompose en donnant une molécule paraffinique et un radical actif (Réaction IV.2).



Les paraffines obtenues à chaîne longue peuvent à leur tour se décomposer en donnant des paraffines et des insaturés avec un nombre de carbone inférieur (Réaction IV.3). Par contre, les produits de décomposition des macromolécules donnent des insaturés à longue chaîne qui, à leur tour peuvent se décomposer en donnant les dioléfines (Réactions IV.4).

La décomposition profonde de la macromolécule donne des radicaux actifs à faible nombre d'atome de carbone.

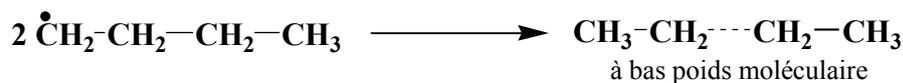
Durant les essais, on obtient des molécules relativement légères stables qui ne subissent pas des décompositions profondes. Par contre les molécules lourdes peuvent se décomposer suite à un craquage profond favorisant la formation des hydrocarbures saturés légers.





Radical à longue chaîne

IV.4



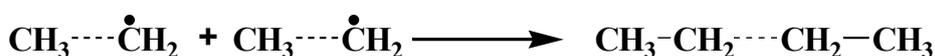
à bas poids moléculaire

Lors du craquage sous vide, on constate la présence de plusieurs réactions qui s'effectuent sur la base des décompositions profondes (plusieurs ruptures de liaison C-C), permettant d'obtenir des radicaux actifs avec un nombre de carbone plus faible. Au niveau du 2<sup>ème</sup> stade, les radicaux obtenus au niveau de l'initiation peuvent attaquer des molécules relativement longues pour obtenir des hydrocarbures saturés et des radicaux où le radical est sur l'atome de carbone éthylénique -CH<sub>2</sub>. A leur tour, ces radicaux peuvent se propager pour favoriser la formation des radicaux ramifiés ce qui est expliqué par les réactions de transfert d'hydrogène.

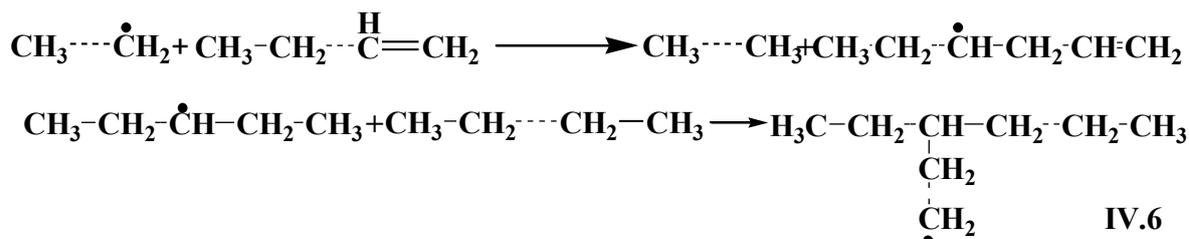
Le stade de propagation donne des radicaux relativement supérieurs, des paraffines à bas poids moléculaires et des insaturés aussi à bas poids moléculaires.

Généralement, le radical libre formé à partir du PEBD peut prendre un hydrogène à partir d'un carbone voisin, conduisant ainsi à la formation d'une extrémité saturée et un nouveau radical, ou à la combinaison avec un autre radical libre afin de produire un alcane. Cela permet d'obtenir une variété d'alcanes à différentes chaînes hydrocarbonées. Les paraffines de chaînes relativement faibles ont été obtenues soit par des réactions de combinaison des radicaux soit par la première étape de décomposition, donnant des molécules saturées stables.

Sur la rupture de la chaîne, il a été constaté qu'il existe les trois (03) réactions combinaison, dismutation et transfert. La présence des hydrocarbures saturés s'explique par la combinaison des radicaux (Réaction IV.5) qui sont produits à des températures modérées. L'obtention des hydrocarbures non saturés s'explique par la présence des réactions de dismutation (Réaction IV.7) pouvant donner des rendements en hydrocarbures non saturés relativement élevés par rapport aux saturés. L'obtention des hydrocarbures ramifiés a été faite par les réactions de transfert (Réaction IV.6) permettant d'obtenir des rendements élevés en isomères avec l'augmentation de nombre de carbone.



IV.5



L'obtention des produits désirés a été observée durant la variation des paramètres opératoires (température et pression). La diminution de la pression réduit la formation du coke. Cette réduction du coke s'explique par la diminution du rapport du temps de contact de la réaction de décomposition par rapport au temps de contact de la réaction de condensation. La diminution de la pression permet de réduire le temps de contact à un temps (t) inférieur au temps de contact de la réaction de condensation favorisant la formation du coke [343, 344].

L'étude de la dégradation thermique du PEBD permet d'observer que l'abstraction d'hydrogène intramoléculaire, suivie par une  $\beta$ -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 [187].

### IV.3 Etude expérimentale de dégradation de PEBD

Dans cette partie, les essais de craquage thermique ont été réalisés dans un réacteur discontinu.

Une masse de 100 g de PEBD a été prise dans le réacteur pour tous les essais. Les rendements des produits liquides, gazeux et solides issus de la dégradation à différentes températures et pressions sous vide ont été élaborés et sont présentés dans le **Tableau IV.1**.

Les paramètres de réaction tels que la température, la pression, le temps de séjour, le type et le débit du gaz de fluidisation et le type de réacteur jouent un rôle majeur dans l'optimisation du rendement et de la composition du produit dans la dégradation thermique des plastiques [215, 307]. La température est l'une des conditions expérimentales les plus importantes en craquage car elle contrôle la réaction de fragmentation de la chaîne polymère. De plus, la température de fonctionnement requise dépend fortement de la nature et

propriétés physico-chimiques du produit. Par exemple, si on préfère produire plus de fraction liquide, il est recommandé de travailler dans un intervalle de température allant de 300 à 500 °C, quel que soit la nature du plastique [215]. Outre la température, la pression régit également les performances de craquage qui peuvent avoir une influence potentielle sur la distribution des produits de la dégradation du plastique [83]. Par conséquent, une température de fonctionnement entre 400 à 430 °C est fixée selon les données des courbes ATG du PEBD et les études de pression sous vide ont abouti à des pressions dans un intervalle de 660 à 690 mm Hg. La pression sous vide a été choisie dans le but de minimiser les réactions secondaires de condensation des hydrocarbures non saturés ayant un point final de 200 °C.

### **IV.3.1 Effet de la température sur le craquage thermique de PEBD**

La température est le paramètre de fonctionnement le plus important dans le craquage car elle contrôle la réaction de craquage de la chaîne polymérique. Les molécules sont attirées ensemble par la force de Van der Waals et cela empêche les molécules de s'effondrer. Lorsque la température dans le système augmente, la vibration des molécules à l'intérieur du système sera plus grande et les molécules auront tendance à s'évaporer de la surface de l'objet. Cela se produit lorsque l'énergie induite par la force de Van der Waals le long des chaînes de polymère est supérieure à l'enthalpie de la liaison C-C dans la chaîne, ce qui aboutit à la production d'une chaîne carbonée [213].

Le **Tableau IV.1** montre les expérimentations réalisées afin d'évaluer l'effet de la température et la pression sur le procédé du craquage. Nous remarquons que le rendement en fraction liquide augmente avec l'augmentation de la température et de la pression. Pour des températures allant de 420 à 430°C, la dégradation du PEBD croit sensiblement. De ce fait, une élévation très significative du rendement a été observée de 40,08 à 81,84 % à une température de 400 °C et de 430 °C, respectivement pour une pression de 690 mm Hg. A partir du **Tableau IV.1**, nous constatons que la température optimale obtenue donnant un rendement élevé en liquide est inférieure à la température obtenue par thermogravimétrie, ceci est bien expliqué par la pression sous vide utilisée lors du craquage.

La **Figure IV.3** montre l'effet de la température à différentes pressions constantes. Il est connu que la température de craquage joue un rôle important sur la distribution du produit [123, 169, 195, 216]. Lorsque le matériau atteint des températures élevées, les différents

composants chimiques subissent une dégradation thermique qui affecte le rendement de conversion et la qualité du produit. L'augmentation de la température de craquage de 400 à 430 °C a entraîné une augmentation significative des rendements en liquide. Aux basses températures, inférieures à 400 °C, les rendements en huile sont réduits en raison des réactions de cokéfaction via la conversion de l'huile liquide en produit solide et/ou un craquage incomplet d'où le rendement en résidu est élevé. A la température de 400 °C, le rendement en liquide était faible de 40.08 à 56.04 % en masse lorsque la pression diminue de 690 à 660 mm Hg, ce qui reflète une pyrolyse incomplète comme déjà indiqué en littérature [345, 346]. En inspectant et en comparant le profil de la **Figure IV.3**, nous avons observé qu'au fur et à mesure que la température augmente, le rendement en liquide augmente jusqu'à atteindre un maximum à 430 °C sous une pression sous vide (**Figures IV.3b et d**) et une diminution du rendement en liquide est observée au milieu de l'intervalle de température due à la réaction de condensation (**Figures IV.3a et c**), en parallèle une augmentation du rendement en résidu est enregistrée. Alors que, le rendement en gaz était relativement faible à 430 °C sous pression sous vide de 690 mm Hg, et la quantité de résidu diminue sensiblement. Nous remarquons aussi que plus la température augmente plus les quantités de produits gazeux augmentent, ce qui se traduit par une augmentation de la récupération des hydrocarbures aliphatiques légers [272, 299, 347, 348].

L'augmentation de la température influe sur l'augmentation du taux de formation de produits liquides et sur la diminution de la formation de résidus solides car le pourcentage de gaz formé était relativement faible. La conversion accrue à des températures plus élevées résulte probablement de l'augmentation du taux des réactions de scission des liaisons de la chaîne principale dans les environnements à haute température.

Les meilleurs rendements en termes de fraction liquide sont obtenus à des températures de 480 à 550 °C à pression atmosphérique [345] et généralement, les températures de craquage sous vide sont relativement basses autour de 420 °C. Autrement dit, les températures allant jusqu'à 420-430 °C (pression sous vide) maximisent la production de liquides et des températures supérieures à 440 °C (pression sous vide) vont augmenter la teneur en produits gazeux tout en minimisant la formation de résidus solides [345]. La formation de gaz dépendait fortement de la température de traitement, une augmentation très élevée de la température du procédé entraîne une augmentation des résidus [349].

Tableau IV.1 : Effet de la température et pression sur le rendement en fraction liquide.

Essai	Paramètres de Procédé		Rendement (% masse)			Densité de la fraction liquide à 15 °C
	Pression (mmHg)	Température (°C)	Fraction liquide	Résidu	Fraction Gazeuse	
01	660	400	56.04	34.48	9.48	0.7911
02	670	400	50.34	38.18	11.48	0.7888
03	680	400	40.66	46.46	12.88	0.7888
04	690	400	40.08	48.54	11.38	0.7816
05	660	410	39.20	50.14	10.66	0.7887
06	670	410	61.10	28.44	10.46	0.7875
07	680	410	73.96	15.68	10.36	0.7870
08	690	410	61.86	29.16	8.98	0.7860
09	660	420	80.68	3.04	16.28	0.7982
10	670	420	67.36	22.66	9.98	0.7887
11	680	420	66.40	27.62	5.98	0.7826
12	690	420	65.46	29.54	5	0.7131
13	660	430	78.04	10	11.96	0.7948
14	670	430	86.68	6.46	6.86	0.7886
15	680	430	83.82	5.82	10.36	0.7944
16	690	430	81.84	0.94	17.22	0.8158

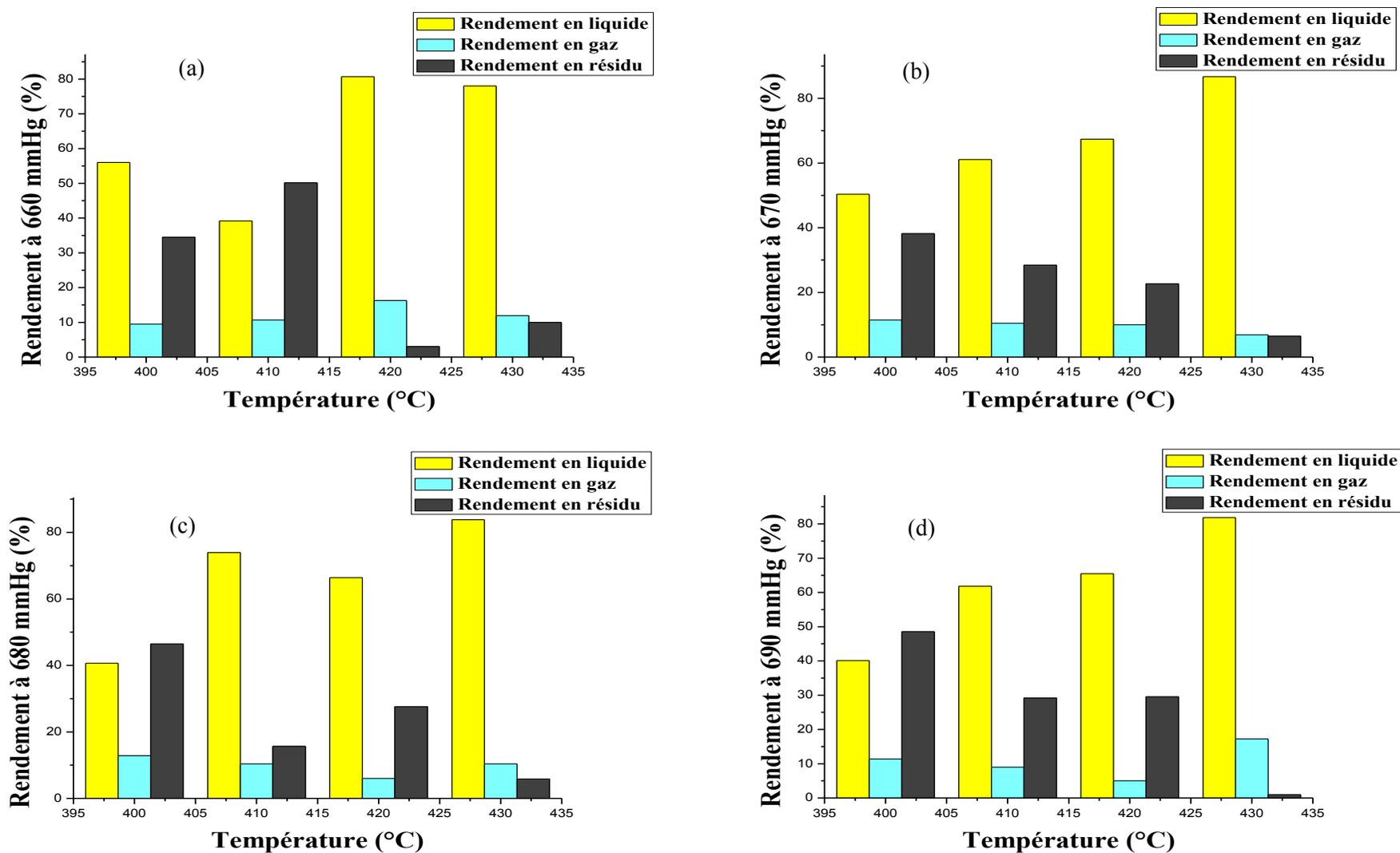


Figure IV.3 : Influence de la température sur le rendement en produits de craquage à : P=660 mm Hg (a), P=670 mm Hg (b), P=680 mm Hg (c), P=690 mm Hg (d).

La **Figure IV.3b** montre que lorsque la température augmente de 400 °C à 430 °C sous une pression de 670 mm Hg, le rendement en liquide croit de 50,34 % à 86,68 %. Cela montre que les conditions de température élevées ont favorisé la réaction de craquage thermique du PEBD, entraînant la rupture de longues chaînes d'hydrocarbures et conduit à une volatilisation, augmentant ainsi le rendement en produits liquides. La quantité de gaz produit reste essentiellement constante avec une augmentation de la température de réaction. Cela s'explique que le polymère se dégrade séquentiellement [4] du polymère au polymère dégradé qui se décompose en produits liquides, résidus et gaz. Une fois qu'une fraction du polymère se dégrade en un produit qui est liquide (à température ambiante), il devient vaporisable et peut être retiré du réacteur en tant que vapeur par le gaz porteur ou subir une thermolyse supplémentaire. Il est probable qu'une fraction presque constante de cette matière liquide ne quitte pas le réacteur avant une thermolyse supplémentaire aux produits gazeux.

Par contre la **Figure IV.3d** indique qu'il n'y avait pas un changement important de quantité de gaz formée. Et à 430 °C et 690 mm Hg, le rendement en résidu a diminué d'environ 0.94%. En effet, l'énergie thermique fournie était suffisante pour décomposer la molécule à longue chaîne de PEBD en molécules à chaînes plus petites, c'est-à-dire en phase liquide ou gazeuse. Une augmentation significative du rendement en liquide a été observée lorsque la température a été augmentée de 420 à 430 °C, c'est-à-dire que le rendement en liquide a augmenté de 65.46 % à 86,68 % en masse. Cependant, une très faible variation du rendement en gaz a été observée lors de l'augmentation de la température de 400 à 410 °C. Cela détermine certes que la température était le paramètre le plus important et elle a une influence remarquable sur le rendement en produits.

D'autre part, l'augmentation du rendement en produit gazeux a été observée de 5 % à 17.22 % lorsque la température a été augmentée de 420 °C à 430 °C. Ce dégagement de gaz était dû au craquage secondaire du produit pétrolier à haute température, ce phénomène a également été soutenu par d'autres chercheurs [350-352].

Les résultats obtenus concordent parfaitement avec les travaux réalisés par *Marcilla et al.* [214] qui ont observé qu'une quantité infime de formation d'huile liquide commençait à une température de 360-385 °C. Le rendement maximal en liquide a été recueilli à 469-494 °C. Alors que *Onwudili et al.* [215] ont observé que la conversion d'huile de PEBD a commencé à 410 °C. Une matière cireuse brune formée à une température inférieure à même température indiquant une conversion incomplète de l'huile. Ils ont conclu que la température

la plus optimale pour obtenir le liquide le plus élevé était de 425 °C pour le PEBD. Dans une autre étude réalisée par *Marcilla et al.* [207], ils ont conclu que la température la plus optimale pour obtenir une huile liquide élevée était à 550 °C. Une augmentation supplémentaire de la température jusqu'à 600 °C n'a fait que réduire le rendement en liquide obtenu [216]. Par conséquent, il peut être résumé que la dégradation thermique de PEBD s'est produite dans un intervalle de température de 360-550 °C.

### **IV.3.2 Effet de la pression sous vide sur le craquage thermique de PEBD**

Des séries d'expériences ont été réalisées sur l'installation du craquage thermique pour observer l'effet de la pression sur le rendement des produits de la dégradation thermique de PEBD (**Figure IV.4**). Cet effet est largement étudié en littérature. *Murata et al.* [165] ont étudié l'effet de la pression sur le produit de pyrolyse du PEHD en utilisant un réacteur à cuve agitée continue à une température élevée et une pression de 0,1-0,8 MPa. Sur la base de ces travaux, il a été constaté que le rendement en gaz augmente largement à 410 °C de 6 % à 13 %, alors qu'une légère augmentation de 4 % à 6 % à 440 °C a été enregistrée avec l'élévation de la pression de 0,1 à 0,8 MPa. Ceci montre que la pression influe sensiblement sur le rendement du produit gazeux formé à haute température. *Murata et al.* [165], rapporte que la vitesse de formation de la double liaison diminue lorsque la pression augmente, ce qui suggère que la pression affecte directement le taux de scission des liaisons C-C dans le polymère. On observe une correspondance entre la formation de doubles liaisons et la scission des liaisons C – C dans les polymères. Nous pouvons conclure que la pression de réaction participe directement à la scission des liaisons C – C dans les polymères. Ils ont également constaté que la pression avait un impact plus important sur le temps de séjour à basse température. Une pression plus élevée augmente généralement le rendement du produit gazeux et affecte la distribution des poids moléculaires pour les produits liquides et gazeux, mais à des températures relativement élevées.

D'autres résultats et interprétation de l'effet de pression sont discutés par *Schubert et al.* [353], ils ont constaté que l'élévation de pression augmente la formation d'hydrocarbures plus courts au prix d'une charge partiellement et non convertie. Cette évolution vers des produits plus légers indique une amélioration des réactions de craquage à des pressions plus élevées. Néanmoins, ce constat peut s'expliquer par de multiples hypothèses plausibles de nature physique et chimique. A savoir, la pression élevée affecte l'état d'agrégation dans le réacteur en inhibant l'évaporation de certaines fractions. La fraction vapeur, la part des

composants gazeux dans le mélange réactionnel, est diminuée, ce qui conduit en outre à une augmentation du temps de séjour en raison du volume réduit. De plus, le transfert de chaleur peut être amélioré grâce à un meilleur transfert de matière vers la phase liquide que vers la phase gazeuse probablement dû à l'augmentation de la pression qui interfère directement la réaction de scission et améliore la rupture de la chaîne.

D'après la littérature, la plupart des chercheurs ont mené leurs études de craquage des plastiques à la pression atmosphérique et se sont concentrés davantage sur le facteur de température. Le temps de séjour n'a pas été porté à l'attention lors de la réalisation de l'expérience puisque l'effet deviendrait moins apparent à des températures plus élevées. En outre, du point de vue économique, des unités supplémentaires telles qu'un compresseur et un transmetteur de pression doivent être ajoutées dans le système global, ce qui augmente le coût d'opération si l'on considère le facteur de pression. Cependant, il convient de noter que ces deux facteurs doivent être pris en compte en fonction de la préférence de distribution du produit, en particulier lorsque la température est inférieure à 450 °C. Il faut noter que des niveaux de pression plus élevés ont également modifié l'état physique et, par conséquent, le volume du mélange [83].

La **Figure IV.4a** montre qu'à la température de 400 °C et une variation de la pression de 600 à 690 mm Hg, la densité de la fraction liquide diminue avec l'augmentation de la pression par contre le rendement liquide diminue et le rendement en résidu augmente. Cela est traduit directement par une rupture de liaison C-C à haute pression ce qui conduit à la formation des molécules avec un nombre de carbones relativement élevé entraînant ainsi une augmentation de la densité. Autrement dit, nous allons favoriser les réactions de condensation des hydrocarbures non saturés. Les produits obtenus par condensation se trouvent dans le résidu, ce qui explique la diminution de la densité de la fraction liquide.

A la température de 410 °C (**Figure VI.4b**), le phénomène est le même, mais, il a été constaté que les réactions de condensation sont beaucoup plus importantes à partir de 680 mm Hg, ce qui augmente le rendement en résidu.

Alors qu'à 420 °C (**Figure VI.4c**), le même profil est constaté (le rendement en liquide à diminuer et le rendement en résidu à augmenter). L'augmentation en rendement de résidu s'explique par la présence des réactions de condensation aussi.

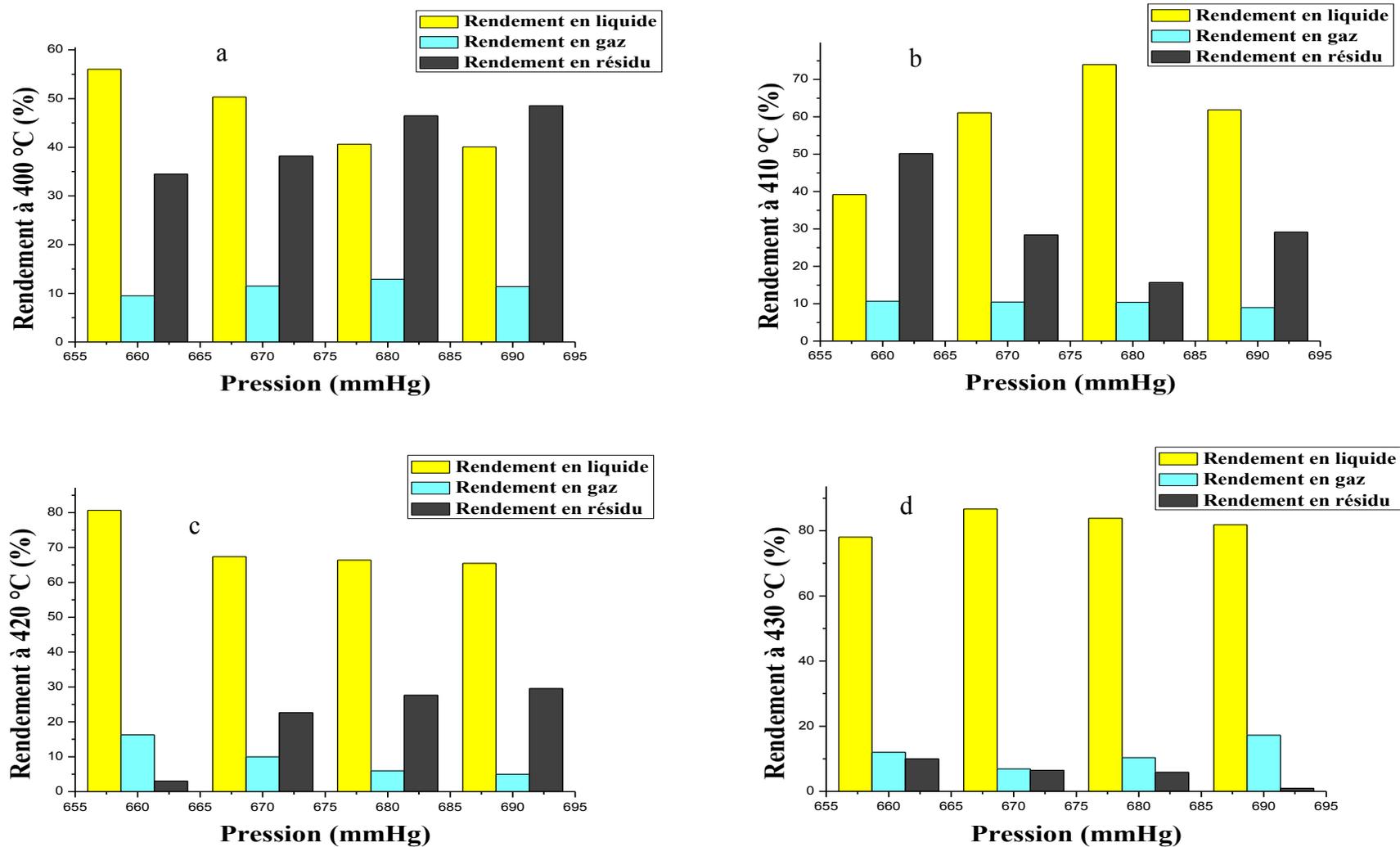


Figure IV.4 : Influence de la pression sur le rendement en produits de craquage à : T=400 °C (a), T=410 °C (b), T=420 °C (c), T=430 °C (d).

La **Figure IV.4d** indique qu'à 430 °C, un rendement maximal en liquide (86.68 % en poids) avec une densité de 0.7886 est obtenu. Cette température correspond à la dégradation profonde des déchets de PEBD. La fraction liquide générée est riche hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques et le processus produit des quantités minimales en résidus suite à la limitation des réactions secondaires de condensation par l'utilisation du vide toute au long de l'installation. Dans ce contexte, il a été aussi suggéré que la pression affectait directement le taux de fragmentation de la bande C – C dans le polymère et le dépôt de résidus [165, 354].

La diminution de la pression avec la variation de la température permet de favoriser le craquage profond dans le but d'obtenir un rendement maximal en liquide tout en minimisant les réactions de condensation ce qui implique la diminution du rendement de gaz et de résidu.

Suite aux résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la pression et la température en fonction du rendement maximal en produit liquide, il ressort que si le rendement maximal attendu est de 86,68 % en masse, le réglage optimal pour que la pyrolyse du plastique atteigne cette quantité est d'utiliser 100 g de PEBD à 430 °C sous une pression de vide de 670 mm Hg pendant 80 min. Le rendement en produit liquide obtenu à partir de ce travail est comparable à ceux rapportés dans la littérature [2, 9, 234, 243, 353].

Le **Tableau IV.2** présente le rendement maximal en liquide obtenu à une température de 430 °C et une pression de 670 mm Hg.

**Tableau IV.2 :** Rendement massique en produits de pyrolyse de polyéthylène basse densité PEBD.

<b>Produits</b>	<b>Gaz</b>	<b>liquide</b>	<b>résidu</b>
<b>Rendement massique (%)</b>	6.86	86.68	6.46

### **IV.3.3 Effet du temps de séjour**

Les travaux de cette thèse se portent essentiellement sur l'étude de l'influence de la température et la pression alors que le temps de séjour a été augmenté, ce qui a favorisé la génération de produits légers dans une certaine mesure. Une comparaison directe de l'effet des seuls ajustements du temps de séjour et des changements induits par la pression a indiqué un impact supplémentaire de la pression du réacteur en plus du temps de séjour. Cela pourrait

être dû à une interaction avec le mécanisme de réaction ou à d'autres effets physiques comme l'influence sur le transfert de chaleur. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement par le présent procédé à la production des fractions liquides tout en minimisant la formation des gaz et des résidus. Cela implique un impact bénéfique des pressions sous vide dans l'intervalle testé sur la dégradation thermique du polymère et sur la formation du produit liquide [353].

#### **IV.3.4 Effet de la température et la pression sur la densité du produit liquide**

La densité est considérée comme une propriété très importante dans les produits pétroliers. Les densités des produits liquides obtenus à partir de la conversion du PEBD doivent être similaires à celle obtenus par distillation des énergies fossiles. Les résultats obtenus lors du craquage thermique de PEBD montrent des valeurs de densités comprises entre 0,7816 g/cm<sup>3</sup> et 0,8158 g/cm<sup>3</sup> à 690 mm Hg et 400°C, et à 690 mm Hg et 430°C, respectivement. Ces valeurs de densité obtenues sont comparables à celles du pétrole telle que rapportée dans la littérature [355].

Nous avons constaté qu'une augmentation de la température du procédé entraîne une augmentation de la densité de liquide, tels qu'indiqués dans les travaux précédents [356-358]. Alors qu'aux températures de 450 à 500 °C, le procédé conduit à une légère augmentation de la densité et le volume obtenu est sensiblement réduit. *Ahmad et al.* [258] ont rapporté une densité d'huile liquide forfaitaire de 0,89 g/cm<sup>3</sup> pour le PE qui est supérieure aux valeurs obtenues. *Speight et James* [359] ont également rapporté des valeurs similaires telles qu'obtenues. *Owusu et al.* [355] ont également constaté que la densité était de 0,796, 0,786 et 0,894 kg/m<sup>3</sup> pour le HDPE, le PP et le PS, respectivement. L'augmentation de la température du procédé entraîne une augmentation de la densité, qui à son tour augmente la viscosité de l'huile [48, 82, 307].

#### **IV.4 Conclusion**

Une étude du comportement de la dégradation thermique du PEBD a été réalisée par l'analyse thermogravimétrique. Les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux obtenus par la littérature.

Une étude expérimentale de la dégradation thermique du PEBD a été effectuée dans un réacteur discontinu à des températures de 400 à 430 °C et des pressions de 660 à 690 mm Hg. Le produit principal obtenu à partir du craquage thermique de PEBD était 86.46 % de liquide avec une faible quantité de résidu et du gaz.

Il a été constaté que l'effet de la température sur le craquage de PEBD est très important. Le rendement en fraction liquide augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 430 °C à pression sous vide. Au-delà de cette température, le rendement en liquide diminue et le rendement en gaz augmente. Par contre, la pression de réaction participe directement à la scission des liens C-C dans les polymères. Une pression plus élevée augmente généralement le rendement du produit gazeux et affecte la distribution des poids moléculaires pour les produits liquides et gazeux, mais à des températures relativement élevées.

## **Chapitre V**

**Etude des caractéristiques de la  
fraction 180-350 °C de distillation et  
ses formulations avec le gasoil  
commercial**

## V.1 Introduction

L'objectif de cette partie est de contribuer à l'augmentation de la production du gasoil en Algérie en recherchant les solutions alternatives tel que les fractions obtenues à partir du craquage de PEBD. La détermination des propriétés physico-chimiques de la fraction 180-350 °C distillée à partir des produits liquides de craquage à savoir : la densité, la viscosité, l'indice de cétane, le point d'écoulement, suivie d'une analyse chromatographique en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG-MS, a été réalisée selon les normes ASTM. D'autre part, des essais d'exploitation ont été effectués afin de déterminer la qualité idéale de la fraction 180-350 °C à ajouter toutes en corrigeant les propriétés. Des formulations de 5, 10 et 15 % en volume de gasoil synthétique/gasoil commercial ont été préparés et analysés. Cette étude a été réalisée dans le but de corriger la densité et le point d'écoulement afin de répondre aux normes algériennes de commercialisation.

## V.2 Caractérisation de la fraction 180-350 °C de distillation du produit liquide de craquage

### V.2.1 Rendement de la distillation

Le produit liquide de craquage sous vide de PEBD, obtenu à 430 °C et 670 mm Hg, a été distillé à la pression atmosphérique pour obtenir un carburant liquide similaire à la fraction gasoil de 180 à 350 °C. Des fractions différentes ont été obtenues et le **Tableau V.1** présente le rendement de chaque fraction et les résultats obtenus concordent avec ceux mentionnés dans les travaux publiés [360]. La fraction 180-350 °C présente le rendement le plus élevé de 39.72 % en masse par rapport au produit liquide à distiller et un rendement de 31.63 % en masse par rapport à 100 g de PEBD craqué.

**Tableau V.1** : Rendement de la distillation de la fraction liquide de craquage de PEBD.

Fractions	Gaz	Fraction (30-180°C)	Fraction (180-350°C)	>350°C
% massique par rapport au produit liquide de craquage	3,73	27,12	39,72	29,42
% massique par rapport à 100 g de PEBD craqué	2,97	21,6	31,63	23,43

## V.2.2 Analyse chromatographique GC-MS

L'analyse GC-MS FID de l'échantillon de la fraction liquide 180-350 °C, obtenue par craquage sous vide à partir des déchets de PEBD, a été réalisée pour déterminer sa composition chimique. Conformément aux différents temps de rétention de la **Figure V.1**, le **Tableau V.2** présente les composés dominants dans la fraction 180-350 °C. Les pics ont été identifiés en comparant avec ceux existant dans la base de données NIST 2012 et Wiley 10e édition (1 000 000 spectres).

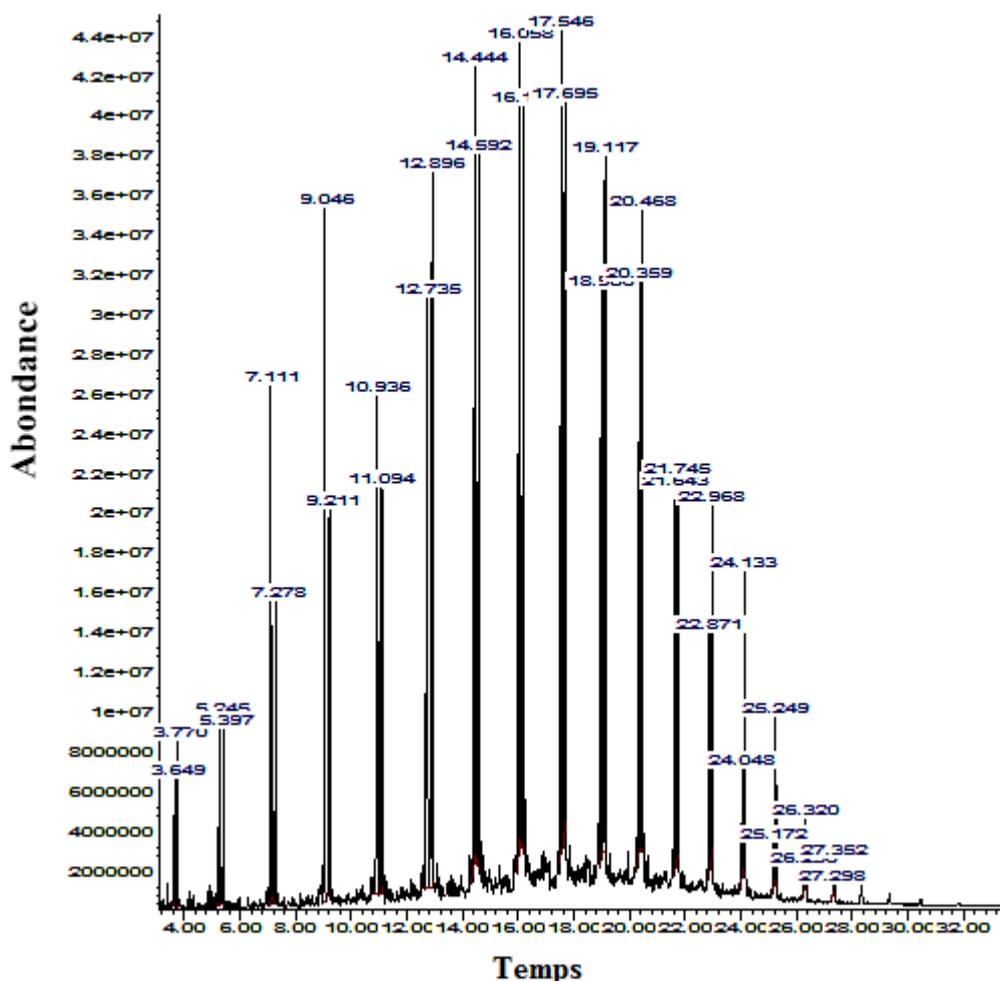


Figure V.1 : Chromatogramme GC-MS du gasoil synthétique.

D'après le **Tableau V.2**, on peut remarquer que la fraction analysée contient des hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques dont le nombre de carbone varie de C<sub>8</sub> à C<sub>24</sub>, avec une teneur en oléfines de 50.511 % et une fraction maximale en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, ce qui est en accord avec d'autres travaux existant en littérature [187, 205, 207, 208].

**Tableau V.2** : Composition du gasoil synthétique par GC-MS.

<b>Pic</b>	<b>Temps de rétention (min)</b>	<b>Hauteur du pic</b>	<b>Surface</b>	<b>% du totale</b>	<b>Noms</b>
1	3,649	6308326	83987786	<b>0,447</b>	<b>Octène</b>
2	3,700	8228467	92704072	<b>0,493</b>	<b>Octane</b>
3	5,245	9512307	125442070	<b>0,668</b>	<b>Nonène</b>
4	5,397	8840461	103609087	<b>0,551</b>	<b>Nonane</b>
5	7,111	27120493	363720354	<b>1,935</b>	<b>Décène</b>
6	7,278	15648301	250430330	<b>1,333</b>	<b>Décane</b>
7	9,046	35848415	714203858	<b>3,801</b>	<b>Undécène</b>
8	9,211	19508828	476327227	<b>2,535</b>	<b>Undécane</b>
9	10,936	27790464	764063122	<b>4,066</b>	<b>Dodécène</b>
10	11,094	20394838	626726061	<b>3,335</b>	<b>Dodécane</b>
11	12,735	30761037	927149805	<b>4,934</b>	<b>Tridécène</b>
12	12,896	37920963	923480235	<b>4,914</b>	<b>Tridécane</b>
13	14,444	40322492	1205821940	<b>6,417</b>	<b>Tétradécène</b>
14	14,592	39561925	1080185606	<b>5,748</b>	<b>Tétradécane</b>
15	16,058	44512788	1288882100	<b>6,859</b>	<b>Pentadécène</b>
16	16,188	41850064	1107117384	<b>5,891</b>	<b>Pentadécane</b>
17	17,546	42781674	1473735135	<b>7,842</b>	<b>Hexadécène</b>
18	17,695	40015992	1134434175	<b>6,037</b>	<b>Hexadécane</b>
19	18,986	28596931	929752390	<b>4,948</b>	<b>Heptadécène</b>
20	19,117	35055816	1142282227	<b>6,078</b>	<b>Heptadécane</b>
21	20,359	28915763	730231030	<b>3,886</b>	<b>Octadécène</b>
22	20,468	34976763	920556182	<b>4,899</b>	<b>Octadécane</b>
23	21,643	19395608	478516753	<b>2,546</b>	<b>Nonadécène</b>
24	21,745	19395271	565739019	<b>3,010</b>	<b>Nonadécane</b>
25	22,871	11833516	230601062	<b>1,227</b>	<b>Eicosène</b>
26	22,968	19400671	376141470	<b>2,002</b>	<b>Eicosane</b>
27	24,048	5420000	104970568	<b>0,559</b>	<b>Henicos-1-ène</b>
28	24,133	16812993	279281152	<b>1,486</b>	<b>Henicosane</b>
29	25,172	2160868	42262273	<b>0,225</b>	<b>1-Docosène</b>
30	25,249	8755452	130259312	<b>0,693</b>	<b>Docosane</b>
31	26,256	1123826	19918591	<b>0,106</b>	<b>9-Tricosène</b>
32	26,320	3599571	59722355	<b>0,318</b>	<b>Tricosane</b>
33	27,298	544755	8675786	<b>0,045</b>	<b>1-Tetracosène</b>
34	27,352	1760493	31415044	<b>0,167</b>	<b>Tetracosane</b>
<b>% des oléfines</b>		<b>50,511</b>	<b>% des saturés</b>		<b>49,489</b>

Cependant, on se réfère au **Tableau V.2**, la teneur en hydrocarbures non saturés ayant un nombre de carbone de C<sub>8</sub> à C<sub>16</sub> est supérieure aux hydrocarbures saturés avec le même nombre d'atomes de carbone (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>). Mais au-delà de celui-ci (à partir de C<sub>17</sub>), la teneur en hydrocarbures saturés est supérieure par rapport aux hydrocarbures non saturés pour le même nombre de carbone. Cela peut s'expliquer par la rupture de la chaîne qui se déroule par combinaison et moins par transfert. La rupture est favorisée à haute température, produisant ainsi une teneur en gaz plus au moins élevée.

Il convient de rappeler que la dégradation thermique des polyoléfines s'effectue 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 [201]. Pour PEBD, la scission de la chaîne est aléatoire donnant naissance à des radicaux libres. Par la suite, une molécule ayant une extrémité insaturée et une autre avec une terminaison de radicaux libres sont formées par la  $\beta$ -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'oléfinés et de dioléfinés et la formation de paraffine vient en deuxième. Les fragments sont transformés après en radicaux diènes, des alcènes et des alcanes. À haute température, la rupture de la chaîne est réalisée avec transfert d'hydrogène intramoléculaire.

D'autre part, l'objectif de notre travail est de minimiser la quantité de la fraction gazeuse riche en fraction propylène – butylène, et la pression sous vide permet de faciliter l'évacuation du gaz ce qui réduit le temps de séjour et d'éviter les réactions de transfert. De plus, les hydrocarbures saturés linéaires peuvent être obtenus en favorisant les réactions de combinaison des radicaux formés dans le mélange réactionnel.

### **V.2.3 Comparaison entre la composition du gasoil synthétique et du gasoil commercial**

Un profil GC-MS similaire du gasoil commercial peut être observé sur la **Figure V.2**, avec une dominance des paraffines allant de C<sub>9</sub> jusqu'à C<sub>28</sub>. En revanche, le gasoil commercial algérien ne contient pas d'oléfinés comme le montre le **Tableau V.3**.

La comparaison de la fraction synthétique obtenue par craquage et du gasoil commercial montre que la fraction synthétique contient près de 50 % d'hydrocarbures non saturés et aucun aromatiques n'ont été détectés.

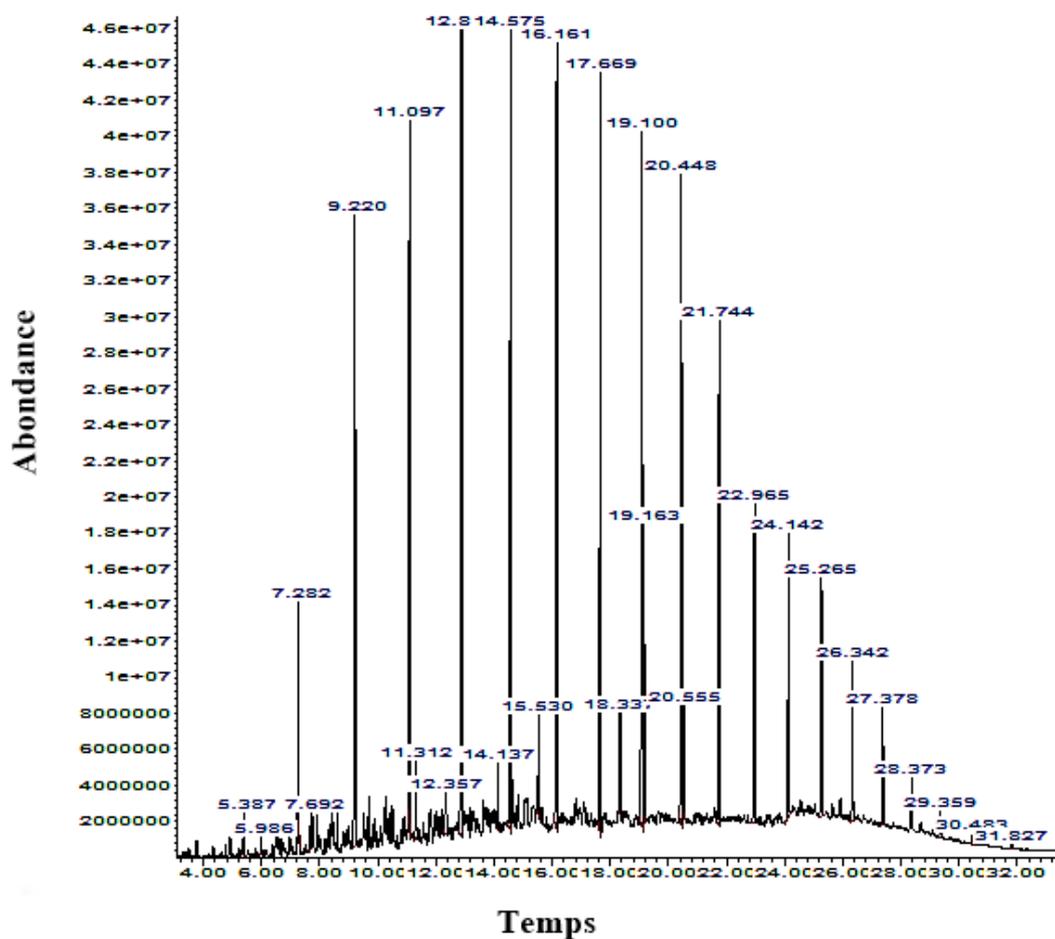


Figure V.2 : Chromatogramme GC-MS du gasoil commercial.

**Tableau V.3** : Composition du gasoil commerciale par GC-MS.

<b>Pic</b>	<b>Temps de rétention (min)</b>	<b>Hauteur du pic</b>	<b>Surface</b>	<b>% du totale</b>	<b>Noms</b>
1	5,387	2318998	38204699	<b>0,338</b>	<b>Nonane</b>
2	5,986	949656	29515380	<b>0,261</b>	<b>Iso-Décane</b>
3	7,282	13926524	171181970	<b>1,515</b>	<b>Décane</b>
4	7,692	2101515	36359670	<b>0,322</b>	<b>Iso-Undécane</b>
5	9,220	36118499	681118164	<b>6,028</b>	<b>Undécane</b>
6	11,097	43567019	829119219	<b>7,337</b>	<b>Dodécane</b>
7	11,312	4273033	68608069	<b>0,607</b>	<b>Iso-Tridécane</b>
8	12,357	2262098	76115451	<b>0,674</b>	<b>Iso-Tetradécane</b>
9	12,894	50853884	1385325259	<b>12,26</b>	<b>Tridécane</b>
10	14,137	3822746	63562154	<b>0,563</b>	<b>Iso-Pentadécane</b>
11	14,575	45076358	1314060044	<b>11,629</b>	<b>Tétradécane</b>
12	15,530	5539057	88910175	<b>0,787</b>	<b>Iso-Hexadécane</b>
13	16,161	43872647	1208363623	<b>10,694</b>	<b>Pentadécane</b>
14	17,669	42291596	1157462483	<b>10,243</b>	<b>Hexadécane</b>
15	18,337	6126449	90441531	<b>0,800</b>	<b>Iso-Octadécane</b>
16	19,100	39295701	947294791	<b>8,383</b>	<b>Heptadécane</b>
17	19,163	17364861	240203455	<b>2,126</b>	<b>Iso-Nonadécane</b>
18	20,448	37528832	752064718	<b>6,656</b>	<b>Octadécane</b>
19	20,555	6405736	91353539	<b>0,808</b>	<b>Iso-Eicosane</b>
20	21,744	29301782	562387383	<b>4,977</b>	<b>Nonadécane</b>
21	22,965	17769296	421790291	<b>3,733</b>	<b>Eicosane</b>
22	24,142	17337617	374199790	<b>3,312</b>	<b>Henicosane</b>
23	25,265	13382215	261258803	<b>2,312</b>	<b>Docosane</b>
24	26,342	9591610	163017579	<b>1,443</b>	<b>Tricosane</b>
25	27,378	6842974	124460408	<b>1,101</b>	<b>Tetracosane</b>
26	28,373	2992355	59520692	<b>0,527</b>	<b>Pentacosane</b>
27	29,390	1497555	36009901	<b>0,319</b>	<b>Hexacosane</b>
28	30,482	610420	19878967	<b>0,176</b>	<b>Heptacosane</b>
29	31,827	236082	7999381	<b>0,071</b>	<b>Octacosane</b>
<b>% des oléfines</b>		<b>00</b>	<b>% des saturés</b>		<b>100</b>

#### V.2.4 Etude des caractéristiques physicochimiques de la fraction 180-350 °C

Comme résumé dans le **Tableau V.4**, les caractéristiques de la fraction 180-350 °C de la décomposition du PEBD dans des conditions optimales ont été comparées aux propriétés

du gasoil commercial algérien. D'un point de vue environnemental, le carburant synthétique ne contient pas de soufre et présente ainsi une solution intéressante à la fois pour les flux de déchets et pour le gasoil commercial. Les résultats illustrés dans le **Tableau V.4** indiquent que le gasoil synthétique présente des caractéristiques acceptables dans les limites des normes algériennes à l'exception de la densité ( $0,8009 \text{ g/cm}^3$ ) qui était inférieure à la limite de la norme et le point d'écoulement ( $-3 \text{ °C}$ ) était supérieur. Une tendance similaire a été observée par *Owusu et al.* [355].

#### V.2.4.1 Densité

La densité est une propriété importante d'un carburant. Si la densité du carburant est élevée, la consommation de carburant sera moindre. Généralement, une huile à faible densité consommera plus de carburant qui pourrait endommager le moteur. Par conséquent, une densité de fuel trop faible ou trop élevée n'est pas souhaitable.

*Selon Khan et al.* [223], la densité de l'huile de pyrolyse plastique (HPP) s'est révélée être de  $0,7477$  à  $40 \text{ °C}$ , ce qui est proche de la densité de l'essence et du kérosène. Par contre, *GRABOWSKI et al.* [8] ont obtenu une huile avec une densité de  $0.809$  à  $40 \text{ °C}$ , aussi par craquage d'un mélange de polyéthylène et polypropylène, proche de celle de kérosène et du gasoil. Ainsi, le carburant conventionnel tel que le gasoil, le kérosène et l'essence peut être remplacé par l'HPP. Aussi dans d'autres travaux de la littérature, les densités de liquide de craquage du PEHD et du PP étaient respectivement de  $0,89$  et  $0,86$  [23]. D'autre part, la densité API pour l'huile du PEBD s'approchait de la valeur standard de l'essence qui était de  $47,75$  [23]. Par conséquent, toutes ces valeurs étaient comparables au carburant gasoil commercial sauf le PEBD qui était comparable à l'essence standard. En termes de densité, toutes les valeurs semblent comparables à la valeur standard commerciale de l'essence et du gasoil.

La densité de notre produit, déterminée par ASTM 1298, présente une valeur de  $0.8009$  à  $15 \text{ °C}$  qui est inférieure à la limite inférieure de gasoil exigée par la norme algérienne (NA 417) qui est de  $0.81$ .

**Tableau V.4 :** Propriétés physicochimiques du gasoil commercial et gasoil synthétique (de 180-350 °C) obtenus par craquage thermique sous vide de PEBD.

Caractéristiques	Unités	Méthodes ASTM	Limites (Norme Algérienne)		Gasoil Commercial	Gasoil synthétique
			Min	Max		
Couleur		D 1500	-	2,5	1,0	1,0
Densité à 15 °C		D 1298	0,8100	0,8500	0,8278	0,8009
Point d'éclair Pensky Martin (V.F)	°C	D 93	55	-	70	78
Point d'écoulement	°C	D 97			-15	-3
Hiver de 1/11 à 30/03	°C		-	-12		
Eté de 01/04 à 30/10	°C		-	-7		
Viscosité à 20 °C	cSt	D 445	-	9,000	4,969	4,041
Teneur en cendres	% masse	D 482	TND	TND	TND	TND
Teneur en soufre	% masse	D 4294	-	0,2500	0,0485	0,0000
Distillation						
65%	°C	D 86	250	-	282	291
90%	°C	D 86	-	350	351	323
Point final	°C	D 86	-	390	375	347
Indice de cétane		D 976	48,0	-	54,8	64,8
Pouvoir calorifique	MJ/Kg	D 4529	-	-	43. 264	43,453

TND : Teneur Non Déterminée

#### **V.2.4.2 Point d'éclair**

C'est la température minimale à laquelle il faut porter le liquide testé pour que les vapeurs émises brûlent spontanément en présence d'une flamme.

L'une des propriétés importantes dans la manipulation des carburants pour prévenir les risques d'incendie pendant le stockage était le point d'éclair. Le point d'éclair du liquide est défini comme la température la plus basse à laquelle il faut porter le liquide testé pour que les vapeurs émises brûlent spontanément en présence d'une flamme [361]. Le point d'éclair de l'huile de craquage de PEHD, de PVC et de PEBD était très proche de l'essence commerciale [349]. Cela indique que le point d'éclair de ces trois plastiques était comparable aux distillats de pétrole léger. Le point d'éclair du PP et du PS était inférieur à celui de l'essence commerciale et du gasoil. Ceci montre que l'huile de craquage de PP et PS est plus facilement vaporisée et nécessite donc une précaution supplémentaire lors de la manipulation.

Le point d'éclair est mesuré selon la méthode ASTM D 93-62. Un faible point d'éclair indique la présence de matériaux hautement volatils dans le carburant qui constituent un grave problème de sécurité lors de la manipulation et du transport. En supprimant les composants plus légers (comme le naphta / l'essence), le point d'éclair de HPP sera augmenté [8, 223].

Le point d'éclair de la fraction étudiée, mesuré selon la norme ASTM D93, est de 78 °C supérieur à la valeur minimale dictée par la norme algérienne NA 2658 qui est de 55 °C. Cela informe que le gasoil ne contient pas de produit volatil et ne présente aucun risque de vaporisation des légers lors de la manipulation. D'après le **Tableau V.4**, le point d'éclair de la fraction étudiée est supérieur au point d'éclair de gasoil commercial algérien et même supérieur à ceux obtenus dans la littérature [8, 317, 349].

#### **V.2.4.3 Point d'écoulement**

Le point d'écoulement est connu comme la température à laquelle le liquide testé cesse de s'écouler lorsqu'il est refroidi à une vitesse standard dans un appareil standard. Le point d'écoulement détermine l'aptitude du carburant de rester à l'état liquide dans des installations à basse température. Le point d'écoulement a été mesuré en utilisant la méthodologie ASTM D 97-57 [8, 223, 362]. Généralement, l'augmentation de la viscosité peut entraîner des pertes

de ces caractéristiques à l'écoulement. Le carburant liquide dont le point d'écoulement est plus bas a une teneur en paraffine moindre mais une plus grande teneur en aromatiques [363]. L'huile de pyrolyse de PEHD, de PP et de PS avait un point d'écoulement inférieur autour de -5, -9 °C et -67 °C respectivement. Ceci indique que l'huile de pyrolyse obtenue à partir de la pyrolyse plastique était riche en teneur aromatique [83].

Le point d'écoulement a été mesuré en utilisant la méthodologie ASTM D97. Le point d'écoulement de la fraction 180-350 °C est de (-3) °C. Cette valeur est supérieure à celle exigée par la norme algérienne NA 2660 en temps froid et en temps chaud et elle est supérieure au gasoil commercial selon le **Tableau V.4**, ce qui montre que cette fraction ne peut pas être utilisée directement comme source de carburant [354, 358].

#### **V.2.4.4 Viscosité**

La viscosité a été définie comme une mesure de la résistance du fluide à l'écoulement. La viscosité est très importante dans l'industrie pétrolière car elle détermine la facilité avec laquelle l'huile peut s'écouler du réservoir au puits pendant le processus d'extraction et joue également un rôle crucial dans le processus d'injection de carburant [258, 364]. La viscosité de l'huile pyrolytique obtenue dépend principalement de la charge de pyrolyse, de la température, des conditions de pression et d'autres variables [8, 223]. Si la viscosité de gasoil est élevée, la finesse des gouttelettes est insuffisante et les pertes de charge sont élevées. Une réduction de la pression d'injection aura lieu et le démarrage à froid sera difficile. Cependant, une faible viscosité peut entraîner le grippage de la pompe à injection.

La viscosité a été mesurée par la norme ASTM D445 à une température de 40 °C. A partir des résultats obtenus, on constate que la viscosité de la fraction 180-280 °C d'huile de craquage de PEBD était de 4.041 cSt qui est comparativement inférieure la limite maximale exigée par la norme algérienne NA 1443 qui est de 9 cSt (**Tableau V.4**). La norme européenne est 2.5-4.5 cSt à 40°C, la viscosité obtenue reste toujours dans la norme.

#### **V.2.4.5 Teneur en cendre**

La teneur en cendres de l'huile est le résidu non combustible (minéral). Les cendres peuvent provenir de composés métalliques solubles dans l'huile ou dans l'eau, ou de solides étrangers tels que la poussière ou la rouille. Le PEHD et le PP ont une teneur en cendres négligeable et ceux-ci indiquent que l'huile de pyrolyse PEHD et PP est exempte de

contamination métallique. La teneur en cendres dans PS était également inférieure à celle du gasoil conventionnel qui était inférieure à 0,01% en poids. Le PEBD avait une teneur en cendres légèrement plus élevée de 0,02% en poids mais la valeur était encore tolérable puisque la différence était très minime [83].

La teneur en cendres de l'huile à analyser a été mesurée en utilisant la méthodologie d'essai ASTM D 482. Du tableau, il est clair que la teneur en cendres de la fraction analysée est négligeable et respecte la norme NA 1660.

#### **V.2.4.6 Teneur en soufre**

La présence de soufre dans les carburants des véhicules provoque des émissions de SO<sub>2</sub>, qui sont un problème environnemental. La teneur élevée en soufre diminue la capacité de conversion catalytique d'un système, ce qui augmente les émissions d'oxydes nitreux (NO), de monoxyde de carbone (CO), d'hydrocarbures et de composés organiques volatils (COV) [223]. L'analyse de l'huile pyrolytique de PEHD, PEBD, PP montre des teneurs très faibles de soufre tandis que l'huile pyrolytiques de déchets plastiques municipaux présence une teneur élevée car ils contiennent de la contamination [8].

La teneur en soufre a été mesurée en utilisant la méthodologie ASTM D 129. Le gasoil synthétique produit est exempt de soufre. Cela est dû à la pureté de déchets de PEBD utilisé comme matière première.

#### **V.2.4.7 Indice de cétane**

L'indice de cétane évalue la qualité d'allumage du carburant gasoil, plus l'indice de cétane du carburant est élevé plus la qualité du carburant est améliorée [365-367]. L'indice de cétane de l'huile de pyrolyse de PEHD était de 31,05 alors que le PP était de 34,35. Même si l'indice de cétane ne respectait pas la norme ASTM 1979, le mélange d'additifs au gasoil peut améliorer la qualité d'allumage du gasoil et a montré une acceptation croissante de nos jours [368].

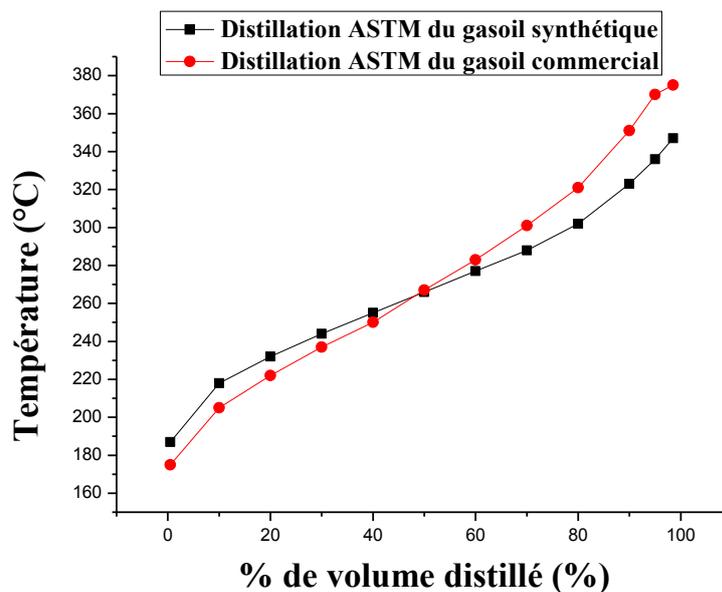
Une combustion de bonne qualité commence par une inflammation rapide suivie d'une combustion complète du carburant. L'indice de cétane permet de mesurer la qualité de cette combustion en fonction du délai d'auto-inflammation. Plus l'indice de cétane est élevé, plus le délai d'inflammation est court et meilleure est la qualité de la combustion.

L'indice de cétane du gasoil synthétique testé est de 64.8, déterminé par ASTM D 976, ce qui reflète une qualité supérieure de carburant. Cette valeur est plus élevée que la limite inférieure exigée par les normes algérienne et internationale et améliorée par rapport au gasoil commercial.

#### V.2.4.8 Distillation ASTM

Le point initial d'un gasoil correspond à la quantité des légers nécessaire au démarrage du moteur à froid. Le point 65% correspond au régime maximal du moteur et le point 90% au régime sévère du moteur. Le point final est très important pour limiter la quantité des imbrulées.

La courbe de distillation ASTM du gasoil synthétique présente un profil similaire au gasoil commercial (voir **Figure V.3**). De plus, les points caractéristiques 65 %, 90 % et le point final sont dans les normes dictées par la norme algérienne NA 1445 (**Tableau V.4**).



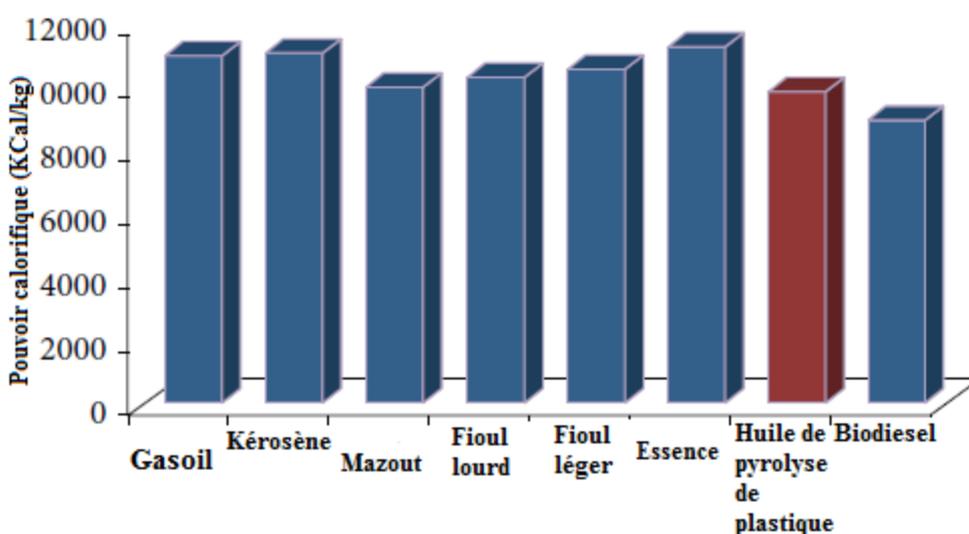
**Figure V.3** : Distillation ASTM de gasoil commercial et gasoil synthétique.

#### V.2.4.9 Pouvoir Calorifique

C'est l'une des propriétés importantes d'un carburant sur lequel son efficacité est jugée. Ce paramètre informe les utilisateurs du véhicule de la valeur énergétique qui peut être dégagée lors de la combustion totale d'une unité de masse de carburant dans des conditions

normalisées de température et de pression. La valeur calorifique de l'HPP a été estimée selon la méthode IP 12/58. Le pouvoir calorifique de HPP était de 9829.3515 kcal/kg. La **Figure V.4** représente une comparaison du pouvoir calorifique du HPP avec d'autres types d'huile [223].

Le pouvoir calorifique expérimental du liquide de craquage de PEHD, de PP et de PEBD est supérieur à 40 MJ/kg [114] et a été considéré comme élevé pour l'utilisation de l'énergie. D'après *Ahmad et al.* [259], le pouvoir calorifique calculé à la fois pour l'huile de PEHD et de PP était supérieur à 45 MJ/kg, et donc très proche des critères commerciaux de l'essence et du gasoil. Des valeurs calorifiques plus élevées des échantillons épurés indiquaient que les impuretés issues des déchets plastiques n'avaient pas de telles structures hydrocarbures ou qu'elles n'étaient pas présentes dans le produit pétrolier. Par conséquent, on peut dire que si le but est la récupération d'énergie, le lavage des déchets plastiques est préférable [369].



**Figure V.4 :** Comparaison du pouvoir calorifique de quelques combustibles [223].

Le pouvoir calorifique de la fraction étudiée a été estimé selon la méthode ASTM D 4529. Le pouvoir calorifique du gasoil synthétique était de 43.45 MJ / kg plus élevé que le pouvoir calorifique du gasoil commercial. Cela peut être expliqué par la présence des hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques comme déjà rapporté dans les travaux de la littérature [172, 370]. Le pouvoir calorifique de l'essence et du gasoil se situe entre 41 et 43 MJ/kg, comme indiqué par *Shakirullah et al.* [371] qui rejoint également le résultat obtenu.

#### V.2.4.10 Point d'aniline

Le point d'aniline est la température minimale à laquelle il y a rupture de la miscibilité des volumes égaux d'aniline ( $C_6H_5NH_2$ ) et l'huile liquide à analyser. Le point d'aniline inférieur indique l'existence plus élevée de composés aromatiques. Inversement, le point d'aniline supérieur indique la plus grande quantité de composés de paraffine dans l'huile. L'oléfine a le point aniline entre ces valeurs aromatiques et paraffiniques [372].

Le point d'aniline est déterminé afin de calculer le pouvoir calorifique mais aussi pour voir l'existence d'aromatique dans le gasoil synthétique.

Le point d'aniline de gasoil synthétique est de 68, cela indique l'existence des paraffines et des oléfines car cette valeur est proche du point d'aniline des paraffines, qui est de 78 °C pour le gasoil et 71 pour l'essence [258], et loin de celle des aromatiques, ce qui montre qu'il n'y a pas d'aromatiques dans le gasoil synthétique.

#### V.2.5 Conclusion

D'après l'analyse physico-chimiques et les caractéristiques de distillation effectuées sur la fraction 180-350 °C produite par craquage thermique sous vide de PEBD, ses propriétés sont dans la gamme de gasoil spécifiée dans ASTM 975 et les normes Européennes EN 590.

L'analyse par GS-MS FID a montré que cette fraction contenait des hydrocarbures saturés normaux et des hydrocarbures non-saturés et possède des propriétés physico-chimiques améliorées par rapport au carburant gasoil commercial, mais le processus nécessite des efforts de production pour obtenir des points d'écoulement inférieurs. Ces propriétés sont également en accord avec les résultats obtenus par *Syamsiro et al.* [373] et *Panda et Singh* [374].

Il ressort de la discussion ci-dessus que la fraction liquide 180-350 °C consiste en un gasoil et peut être utilisée comme un carburant de substitution potentielle dans l'industrie des transports.

### V.3 Caractérisation des formulations de gasoil synthétique et commercial

Il existe des méthodes d'augmenter la production de carburant, y compris le raffinage, par le mélange des produits synthétisés avec du gasoil commercial pour modifier quelques

propriétés et convenir à une variété d'applications commerciales [307, 376]. Par conséquent, la qualité du carburant liquide obtenu a été améliorée en ajoutant différentes quantités de gasoil commercial au gasoil synthétique (fraction 180-350 °C).

Des analyses sont réalisées sur des formulations de gasoil synthétique et du gasoil commercial selon les normes dictées précédemment. Les mélanges préparés sont 5/95, 10/90 et 15/85 % en volume de gasoil synthétique/gasoil commercial.

### **V.3.1 Analyse chromatographique GC-MS**

L'analyse chromatographique des formulations est réalisée afin de déterminer le taux des insaturés dans le mélange. La **Figure V.5** et le **Tableau V.5** présentent la composition et le taux des insaturés pour le mélange 5/95 % en volume de gasoil synthétique/gasoil commercial. La **Figure V.6** et le **Tableau V.6** présentent ceux du mélange 10/90 % en volume de gasoil synthétique/gasoil commercial, et la **Figure V.7** et le **Tableau V.7** présentent ceux de mélange 15/85.

En outre, la teneur en oléfines mesurée par analyse GC-MS dans les formulations a été réduite de 50,511 % dans le carburant liquide d'origine obtenu à partir de la dégradation du PEBD à 11,913 %, 15,524 % et 18,658 % pour un mélange de 5 %, 10 % et 15 % en volume de gasoil de synthèse/gasoil commercial, respectivement.

Dans des conditions de combustion, l'auto-inflammation du gasoil se produit trop tôt dans le cycle moteur. L'effet de l'augmentation du taux en oléfines dans le gasoil diminue le délai physique et augmente le délai chimique d'auto-inflammation, ceci est expliqué et prouvé par ALSEDA et al. [375] dans un moteur à 1500 tr/min. Ces résultats s'expliquent par la chimie des oléfines : les doubles liaisons des oléfines impliquent des réactions compétitives (avec des radicaux) à celles donnant lieu à la flamme froide. De plus, les espèces intermédiaires sont stabilisées par mésomérie. Ajouter des oléfines légères à une base gasoil est une voie d'amélioration envisageable pour la combustion de gasoil [375].

**Tableau V.5 :** Composition de mélange 5/95 % en volume gasoil synthétique/gasoil commerciale par GC-MS.

Pic	Temps de rétention (min)	Hauteur du pic	Surface	% du totale	Noms
1	5,305	581046	7679752	<b>0,430</b>	<b>Nonène</b>
2	5,905	260504	5768656	<b>0,323</b>	<b>Iso-Décane</b>
3	7,175	2141406	57040871	<b>3,191</b>	<b>Décène</b>
4	7,590	731785	11455903	<b>0,641</b>	<b>Iso-Undécane</b>
5	8,908	762967	24660262	<b>1,379</b>	<b>Undécène</b>
6	9,109	4094534	99694542	<b>5,577</b>	<b>Undécane</b>
7	10,790	580399	14285108	<b>0,799</b>	<b>Dodécène</b>
8	10,979	4495661	111821516	<b>6,255</b>	<b>Dodécane</b>
9	11,198	1732974	31615678	<b>1,769</b>	<b>Iso-Tridécane</b>
10	12,239	1254568	33524273	<b>1,875</b>	<b>Iso-Tétradécane</b>
11	12,586	856010	19313016	<b>1,080</b>	<b>Tridécène</b>
12	12,769	5444461	155390506	<b>8,692</b>	<b>Tridécane</b>
13	14,020	1721756	31644406	<b>1,770</b>	<b>Iso-Pentadécane</b>
14	14,282	818647	18640792	<b>1,043</b>	<b>Tétradécène</b>
15	14,460	4922931	142782779	<b>7,987</b>	<b>Tétradécane</b>
16	15,405	1457950	35101624	<b>1,964</b>	<b>Iso-Hexadécane</b>
17	15,884	689364	11884447	<b>0,665</b>	<b>Pentadécène</b>
18	16,047	5473487	153527946	<b>8,588</b>	<b>Pentadécane</b>
19	17,397	760170	18184349	<b>1,017</b>	<b>Hexadécène</b>
20	17,546	5415656	126702523	<b>7,088</b>	<b>Hexadécane</b>
21	18,214	1217393	25514509	<b>1,427</b>	<b>Iso-Octadécane</b>
22	18,840	430094	8582648	<b>0,480</b>	<b>Heptadécène</b>
23	18,972	4426094	107808107	<b>6,031</b>	<b>Heptadécane</b>
24	19,035	1799554	26908849	<b>1,505</b>	<b>Iso-Nonadécane</b>
25	20,204	346195	7377666	<b>0,413</b>	<b>Octadécène</b>
26	20,327	4370161	91292233	<b>5,107</b>	<b>Octadécane</b>
27	20,429	1527130	32559285	<b>1,821</b>	<b>Iso-Eicosane</b>
28	21,498	519899	17801909	<b>0,996</b>	<b>Nonadécène</b>
29	21,614	3967083	83522321	<b>4,672</b>	<b>Nonadécane</b>
30	22,750	239433	4519243	<b>0,253</b>	<b>Eicosène</b>
31	22,840	3174300	67122855	<b>3,755</b>	<b>Eicosane</b>
32	23,927	82673	1005053	<b>0,056</b>	<b>Henicos-1-ène</b>
33	24,015	2660079	53719599	<b>3,005</b>	<b>Henicosane</b>
34	25,061	87003	1132063	<b>0,063</b>	<b>1-Docosène</b>
35	25,139	2269754	44334327	<b>2,480</b>	<b>Docosane</b>
36	26,152	44553	663163	<b>0,037</b>	<b>9-Tricosène</b>
37	26,215	1769231	34261579	<b>1,917</b>	<b>Tricosane</b>
38	27,189	27663	205148	<b>0,011</b>	<b>1-Tetracosène</b>
39	27,251	1281619	24784232	<b>1,386</b>	<b>Tetracosane</b>
40	28,246	959664	17893011	<b>1,001</b>	<b>Pentacosane</b>
41	29,222	628765	13910020	<b>0,778</b>	<b>Hexacosane</b>
42	30,322	325359	8166354	<b>0,457</b>	<b>Heptacosane</b>
43	31,624	118921	3869945	<b>0,216</b>	<b>Octacosane</b>
<b>% des oléfines</b>		<b>11,913</b>	<b>% des saturés</b>		<b>88,087</b>

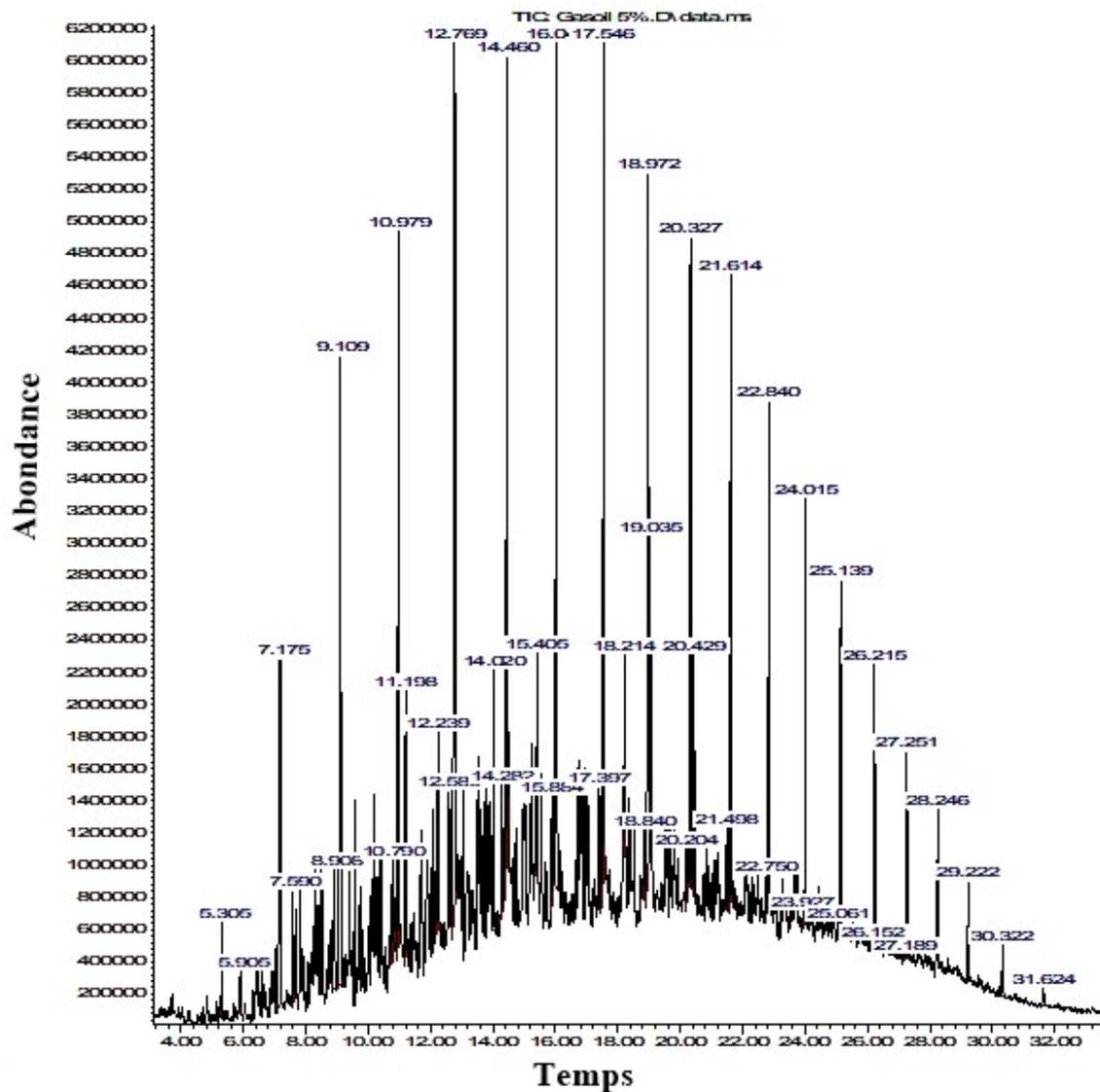


Figure V.5 : Chromatogramme GC-MS de mélange 5/95 % en volume gasoil synthétique/gasoil commercial.

**Tableau V.6 : Composition de mélange 10/90 % en volume gasoil synthétique/gasoil commercial par GC-MS.**

<b>Pic</b>	<b>Temps de rétention (min)</b>	<b>Hauteur du pic</b>	<b>Surface</b>	<b>% du totale</b>	<b>Nom</b>
1	5,308	864054	13319935	<b>0,764</b>	<b>Nonène</b>
2	5,905	414117	9668026	<b>0,555</b>	<b>Iso-Décane</b>
3	7,181	2534399	65832240	<b>3,777</b>	<b>Décène</b>
4	7,594	850676	12427062	<b>0,713</b>	<b>Iso-Undécane</b>
5	8,906	695115	24952511	<b>1,432</b>	<b>Undécène</b>
6	9,109	4067637	96286126	<b>5,524</b>	<b>Undécane</b>
7	10,790	573665	7747489	<b>0,444</b>	<b>Dodécène</b>
8	10,977	4282121	102355093	<b>5,872</b>	<b>Dodécane</b>
9	11,197	1583336	28751677	<b>1,649</b>	<b>Iso-Tridécane</b>
10	12,238	1141873	30620480	<b>1,757</b>	<b>Iso-Tétradécane</b>
11	12,586	1071482	23278170	<b>1,335</b>	<b>Tridécène</b>
12	12,766	5286248	141540637	<b>8,120</b>	<b>Tridécane</b>
13	14,017	1523638	28187402	<b>1,617</b>	<b>Iso-Pentadécane</b>
14	14,284	1230371	26916397	<b>1,544</b>	<b>Tétradécène</b>
15	14,455	4896392	134407602	<b>7,711</b>	<b>Tétradécane</b>
16	15,404	1261134	31025544	<b>1,780</b>	<b>Iso-Hexadécane</b>
17	15,888	1175619	20534017	<b>1,178</b>	<b>Pentadécène</b>
18	16,043	5244183	145712126	<b>8,360</b>	<b>Pentadécane</b>
19	17,403	1077953	26203900	<b>1,503</b>	<b>Hexadécène</b>
20	17,545	5045219	121591784	<b>6,976</b>	<b>Hexadécane</b>
21	18,211	1117451	22494911	<b>1,291</b>	<b>Iso-Octadécane</b>
22	18,842	891476	17798531	<b>1,021</b>	<b>Heptadécène</b>
23	18,972	4354354	103154214	<b>5,918</b>	<b>Heptadécane</b>
24	19,032	1832429	31985594	<b>1,835</b>	<b>Iso-Nonadécane</b>
25	20,205	640957	14034497	<b>0,805</b>	<b>Octadécène</b>
26	20,325	3860262	86439156	<b>4,959</b>	<b>Octadécane</b>
27	20,428	1315680	28248941	<b>1,621</b>	<b>Iso-Eicosane</b>
28	21,504	668043	18165547	<b>1,042</b>	<b>Nonadécène</b>
29	21,613	3752352	77948644	<b>4,472</b>	<b>Nonadécane</b>
30	22,747	358379	6640651	<b>0,381</b>	<b>Eicosène</b>
31	22,840	3218264	63537114	<b>3,645</b>	<b>Eicosane</b>
32	23,926	172752	3039510	<b>0,174</b>	<b>Henicos-1-ène</b>
33	24,014	2707027	48903963	<b>2,806</b>	<b>Henicosane</b>
34	25,054	134870	2160999	<b>0,124</b>	<b>1-Docosène</b>
35	25,137	2099453	38272687	<b>2,196</b>	<b>Docosane</b>
36	26,214	1649505	30134634	<b>1,729</b>	<b>Tricosane</b>
37	27,249	1194625	21622216	<b>1,240</b>	<b>Tetracosane</b>
38	28,244	891883	16168524	<b>0,928</b>	<b>Pentacosane</b>
39	29,222	534421	12455350	<b>0,715</b>	<b>Hexacosane</b>
40	30,322	246470	5816852	<b>0,334</b>	<b>Heptacosane</b>
41	31,629	90954	2690018	<b>0,154</b>	<b>Octacosane</b>
<b>% des oléfines</b>		<b>15,524</b>	<b>% des saturés</b>		<b>84,476</b>

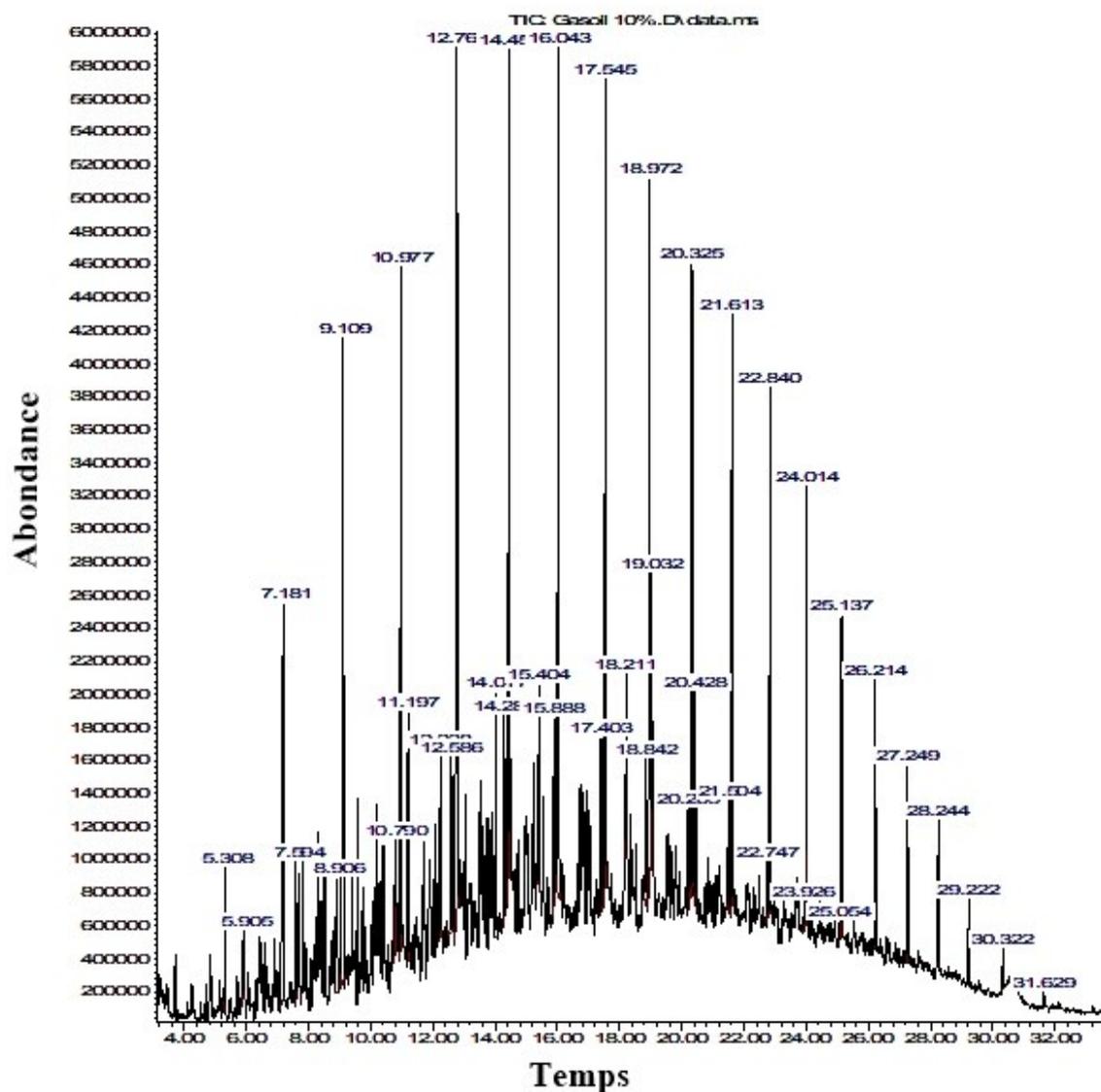


Figure V.6 : Chromatogramme GC-MS de mélange 10/90 % en volume gasoil synthétique/gasoil commercial.

**Tableau V.7 :** Composition de mélange 15/85 % en volume gasoil synthétique/gasoil commercial par GC-MS.

<i>Pic</i>	<i>Temps de rétention (min)</i>	<i>Hauteur du pic</i>	<i>Surface</i>	<i>% du totale</i>	<i>Nom</i>
1	5,309	1024085	15186174	<b>0,731</b>	<b>Nonène</b>
2	5,906	371042	8567650	<b>0,412</b>	<b>Iso-Décane</b>
3	7,182	2736682	72390121	<b>3,483</b>	<b>Décène</b>
4	7,595	863109	13237238	<b>0,637</b>	<b>Iso-Undécane</b>
5	8,914	990690	30340528	<b>1,460</b>	<b>Undécène</b>
6	9,114	3996696	110428488	<b>5,313</b>	<b>Undécane</b>
7	10,796	1068391	22374184	<b>1,076</b>	<b>Dodécène</b>
8	10,986	4869955	120249292	<b>5,785</b>	<b>Dodécane</b>
9	11,199	1690760	31251042	<b>1,504</b>	<b>Iso-Tridécane</b>
10	12,240	1213220	33253778	<b>1,600</b>	<b>Iso-Tétradécane</b>
11	12,594	1619343	34692611	<b>1,669</b>	<b>Tridécène</b>
12	12,775	6407437	159748002	<b>7,686</b>	<b>Tridécane</b>
13	14,021	1558575	28877603	<b>1,389</b>	<b>Iso-Pentadécane</b>
14	14,293	1812536	38214679	<b>1,839</b>	<b>Tétradécène</b>
15	14,463	5820816	153020264	<b>7,362</b>	<b>Tétradécane</b>
16	15,405	1349336	39143670	<b>1,883</b>	<b>Iso-Hexadécane</b>
17	15,895	1693366	33348345	<b>1,604</b>	<b>Pentadécène</b>
18	16,052	5891569	163433848	<b>7,863</b>	<b>Pentadécane</b>
19	17,410	1757754	40842848	<b>1,965</b>	<b>Hexadécène</b>
20	17,556	5965040	144287792	<b>6,942</b>	<b>Hexadécane</b>
21	18,217	1167089	23258931	<b>1,119</b>	<b>Iso-Octadécane</b>
22	18,848	1408672	29167560	<b>1,403</b>	<b>Heptadécène</b>
23	18,982	5331056	124226644	<b>5,977</b>	<b>Heptadécane</b>
24	19,041	1912676	33732675	<b>1,623</b>	<b>Iso-Nonadécane</b>
25	20,213	1041196	22146535	<b>1,066</b>	<b>Octadécène</b>
26	20,330	4323716	102578251	<b>4,935</b>	<b>Octadécane</b>
27	20,432	1369076	28164295	<b>1,355</b>	<b>Iso-Eicosane</b>
28	21,510	967652	27484643	<b>1,322</b>	<b>Nonadécène</b>
29	21,619	3948356	96217392	<b>4,629</b>	<b>Nonadécane</b>
30	22,746	545079	11092314	<b>0,534</b>	<b>Eicosène</b>
31	22,846	3275886	72707168	<b>3,498</b>	<b>Eicosane</b>
32	23,931	287940	5252217	<b>0,253</b>	<b>Henicos-1-ène</b>
33	24,017	2716063	57346207	<b>2,759</b>	<b>Henicosane</b>
34	25,064	174955	2605459	<b>0,125</b>	<b>1-Docosène</b>
35	25,140	2400170	44929865	<b>2,162</b>	<b>Docosane</b>
36	26,145	86444	1200534	<b>0,058</b>	<b>9-Tricosène</b>
37	26,216	1809199	34059516	<b>1,639</b>	<b>Tricosane</b>
38	27,128	77210	1455774	<b>0,070</b>	<b>1-Tetracosène</b>
39	27,250	1323601	24816522	<b>1,194</b>	<b>Tetracosane</b>
40	28,245	959754	17882668	<b>0,860</b>	<b>Pentacosane</b>
41	29,221	641521	14390412	<b>0,692</b>	<b>Hexacosane</b>
42	30,318	330544	7269519	<b>0,350</b>	<b>Heptacosane</b>
43	31,621	113727	3612018	<b>0,174</b>	<b>Octacosane</b>
<b>% des oléfines</b>		<b>18,658</b>	<b>% des saturés</b>		<b>81,342</b>

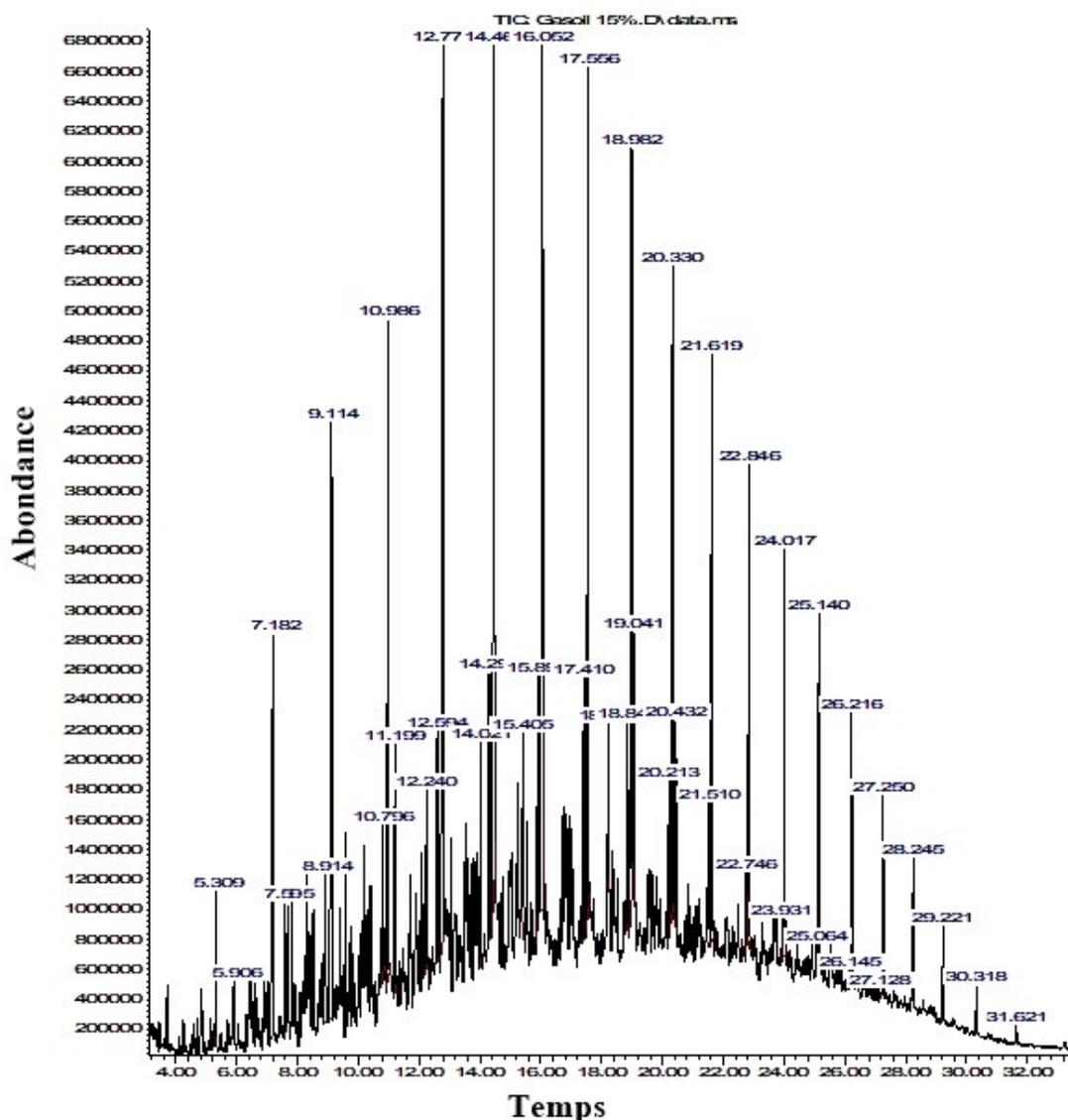


Figure V.7 : Chromatogramme GC-MS de mélange 15/85 % en volume gasoil synthétique/gasoil commercial.

### V.3.2 Variation des caractéristiques physico-chimiques des formulations en fonction du pourcentage volumique du gasoil synthétique ajouté

Les mêmes analyses physico-chimiques effectuées pour le gasoil synthétique et le gasoil commercial sont faites pour les formulations. Le **Tableau V.8** regroupe tous les résultats.

La densité du gasoil synthétique est inférieure à celle du gasoil commercial, l'ajout du produit synthétisé dans le gasoil commercial fait diminuer la densité du mélange. D'après la **Figure V.8a**, la densité décroît en fonction du pourcentage de gasoil synthétique ajouté, ceci n'a pas d'influence jusqu'à ce que la densité soit inférieure à 0.81 à 15 °C qui correspond à

la teneur de gasoil synthétique de 38%. Selon la **Figure V.8a**, la teneur en gasoil synthétique ne doit pas dépasser 38% afin de respecter la norme NA 417. La couleur reste invariable (**Figure V.8b**) à cause de la constance de la composition chimique du gasoil synthétique.

D'après la **Figure V.8c**, le point d'éclair augmente mais reste dans la norme exigée. La valeur du point d'écoulement de gasoil synthétique indique qu'il ne convient pas de l'utiliser tel qu'il est, cette valeur est corrigée par formulation avec le gasoil commercial. Pour respecter les normes en été et en hiver, le taux du gasoil synthétique dans le mélange doit être inférieur à 45% et à 17% respectivement, d'après la **Figure V.8d**.

La viscosité diminue en fonction de la quantité de gasoil synthétique ajoutée mais reste toujours inférieure à la norme de 9 cSt à 40 °C (**Figure V.9a**).

D'après la **Figure V.9b**, la teneur en soufre dans les formulations diminue tout en augmentant le taux du gasoil synthétique dans le mélange car le gasoil synthétique ne contient pas de soufre ce qui améliore la qualité du carburant.

L'indice de cétane caractérise en effet l'aptitude d'un combustible à s'auto-inflammer et il a une indication sur le délai d'auto-inflammation. D'après la **Figure V.9c**, l'indice de cétane augmente en fonction du taux de gasoil synthétique ajoutée. Le délai d'auto-inflammation d'un carburant est d'autant plus court que son indice de cétane est grand, cet effet est étudié par *ALIGROT* dans sa thèse de doctorat [377].

Comme on peut le voir sur la **Figure V.9**, les propriétés du gasoil synthétique telles que la teneur en soufre, le pouvoir calorifique et l'indice de cétane ont été profondément améliorées pour répondre aux exigences et aux spécifications du carburant pour moteur diesel.

**Tableau V.8 :** Propriétés physicochimiques des formulations de gasoil commercial avec de gasoil synthétique.

Caractéristiques	Unités	Méthodes ASTM	Limites (Norme Algérienne)		M5/95 <sup>(a)</sup>	M10/90 <sup>(a)</sup>	M15/85 <sup>(a)</sup>
			Min	Max			
<b>Couleur</b>	-	D 1500	-	2,5	1	1	1
<b>Densité à 15 °C</b>	-	D 1298	0,8100	0,8500	0.8264	0.8252	0.8237
<b>Point d'éclair Pensky Martin (V.F)</b>	°C	D 93	55	-	70	74	75
<b>Point d'écoulement</b>	°C	D 97			-12	-12	-12
<b>Hiver de 1/11 à 30/03</b>	°C	D 97	-	-12			
<b>Été de 01/04 à 30/10</b>	°C	D 97	-	-7			
<b>Viscosité à 20 °C</b>	cSt	D 445	-	9,000	4.751	4.603	4.496
<b>Teneur en cendres</b>	% Masse	D 482	TND	TND	TND	TND	TND
<b>Soufre total</b>	% Masse	D 4294	-	0,2500	0.0429	0.0352	0.0326
<b>Distillation</b>							
<b>65%</b>	°C	D 86	250	-	290	290	291
<b>90%</b>	°C	D 86	-	350	346	346	344
<b>Point final</b>	°C	D 86	-	390	366	370	368
<b>Indice de cétane</b>	-	D 976	48,0	-	54.9	55.5	56.3
<b>Pouvoir calorifique</b>	MJ/Kg	D 4529	-	-	43,279	43,284	43,282

<sup>(a)</sup> : Mélange (% v/v) gasoil synthétique/gasoil commercial

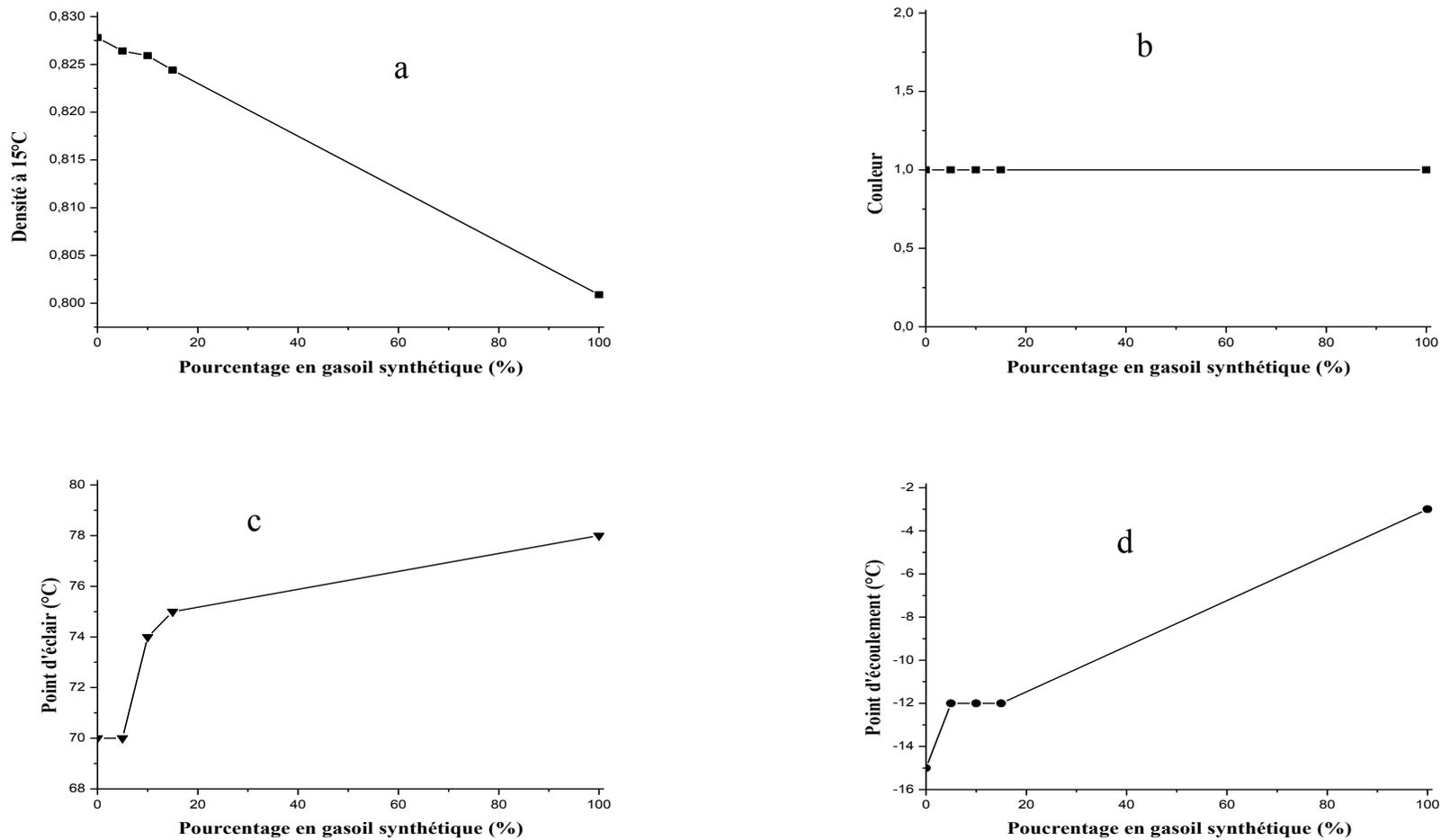


Figure V.8 : Variation de la densité (a), de la couleur (b), du point d'éclair (c) et du point d'écoulement (d) en fonction du % du gasoil synthétique.

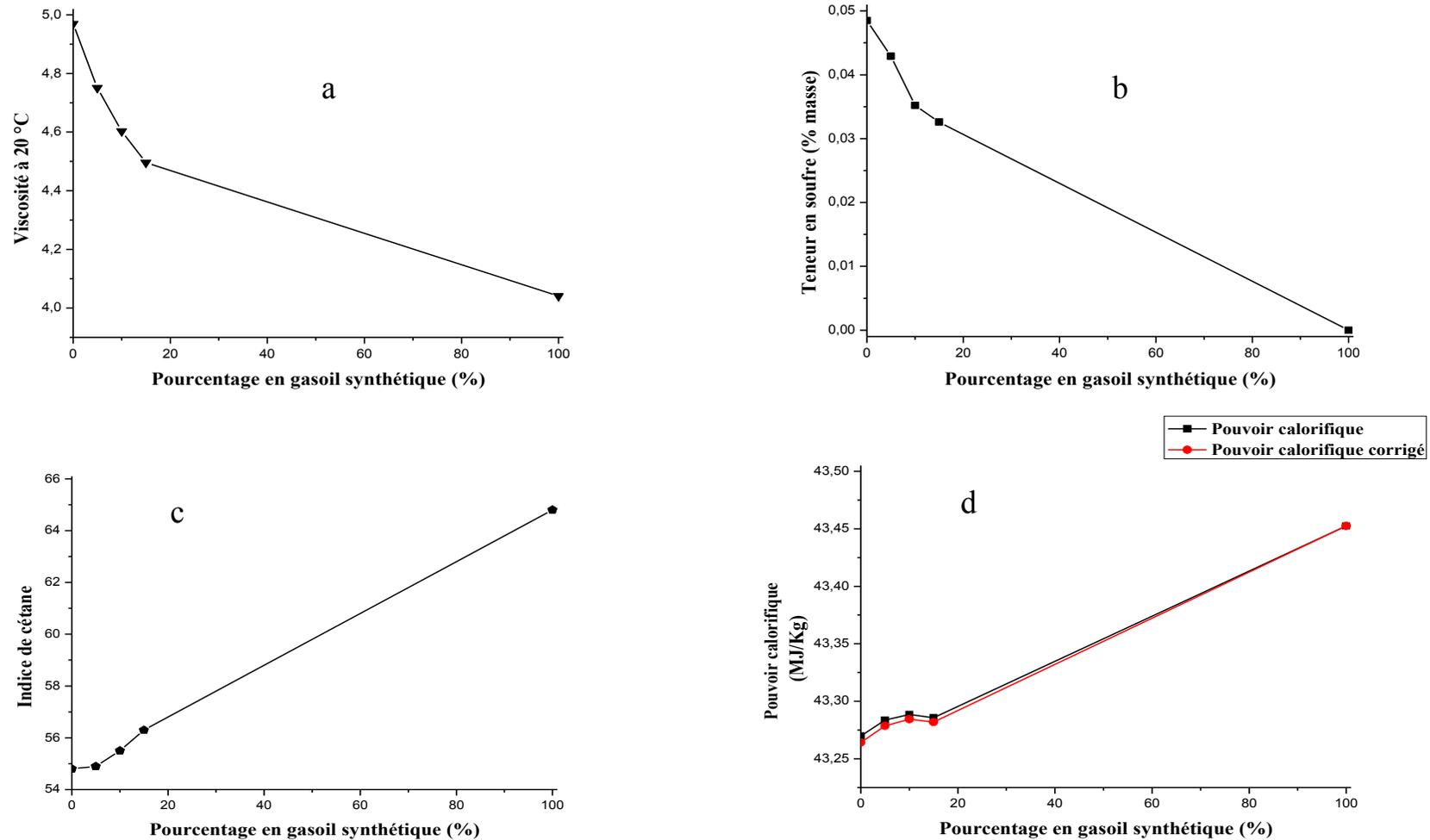
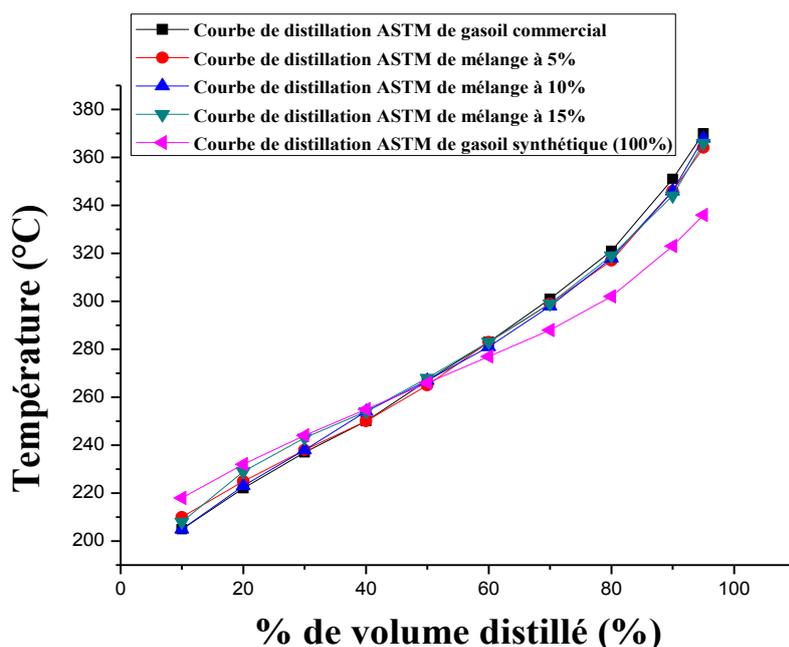


Figure V.9 : Variation de la viscosité (a), de la teneur en soufre (b), de l'indice de cétane (c) et du pouvoir calorifique (d) en fonction du % du gasoil synthétique.

### V.3.3 Distillation ASTM

La **Figure V.10** présente les courbes de distillation ASTM du gasoil synthétique, du gasoil commercial et les formulations.

La comparaison entre les différents points des courbes de distillation ASTM des formulations montre de faibles écarts.



**Figure V.10** : Distillation ASTM des différentes formulations.

### V.4 Conclusion

Les analyses élaborées pour caractériser les formulations 5 %, 10 % et 15 % montrent que l'ajout de gasoil synthétique permet une amélioration du gasoil commercial en ce qui concerne la teneur en soufre, le pouvoir calorifique et l'indice de cétane qui sont les paramètres les plus importants pour la commercialisation du gasoil et au même temps, la densité et le point d'écoulement du gasoil synthétique sont corrigés.

La dose de 38 % de gasoil synthétique est la valeur optimale pour que la formulation soit conforme aux caractéristiques.

## **Chapitre VI**

# **Simulation et optimisation du procédé de craquage thermique sous vide des déchets de PEBD par JMP**

## **VI.1 Introduction**

Dans le langage scientifique, expérience signifie, fait attendu ou provoqué de manière à vérifier une hypothèse, une loi, un modèle et parvenir ainsi à une connaissance théorique de la façon dont se déroulent des phénomènes. Lors des études expérimentales multiparamétriques, le nombre de variables peut être élevé. Les stratégies couramment employées pour mener à bien ces expérimentations sont souvent informelles, parfois quelque peu inutiles et elles peuvent conduire à un nombre de résultats difficiles à exploiter. Pour optimiser l'organisation des expériences et exploiter efficacement les résultats obtenus, le scientifique peut avoir intérêt à recourir à des méthodes telles que les Plans d'Expériences (PE). Le principe général des PE consiste à n'étudier que certains points du domaine expérimental sous investigation, tout en réussissant pourtant à appréhender le phénomène physique étudié sur l'ensemble du domaine considéré [378, 379]. Une difficulté importante de la méthodologie réside alors dans la manière de choisir les points d'études de façon optimale. Dans l'industrie, la connaissance de la méthode des PE apparaît aujourd'hui comme un préalable d'une part à l'amélioration de la qualité des produits et des procédés, et d'autre part à la réduction des temps de développement. La méthode des PE permet en effet d'obtenir un maximum d'informations à un coût minimal. En résumé, les avantages les plus reconnus des PE sont :

- L'efficacité, car seules les expériences indispensables sont réalisées,
- L'exactitude, pour un effort expérimental donné, la plus grande exactitude possible sera atteinte,
- Les interactions, les synergies existant entre les différents paramètres étudiés sont identifiées et mieux comprises.

D'une manière générale, un PE consiste à mettre en évidence et à quantifier l'influence existant entre deux types de variables :

- Le **facteur** : une variable ou un état, qui agit sur le système étudié,
- La **réponse** : une grandeur mesurée afin de connaître les effets des facteurs sur le système. Il convient bien sûr que la réponse soit représentative du phénomène observé.

Plus précisément, les PE visent à établir des relations liant la réponse tant avec les facteurs, qu'avec les facteurs entres eux (interactions). Cette technique des PE, employée dans des domaines aussi divers que l'agriculture, la chimie et la pétrochimie, la biologie, l'électronique, permet d'obtenir une modélisation expérimentale des phénomènes physiques et d'apprécier la confiance à accorder aux résultats [360]. A ce stade, nous tenons à insister sur la différence entre la modélisation de l'expérimentation et la modélisation du phénomène physique. Modéliser l'expérimentation, c'est être capable de prévoir la réponse du phénomène physique uniquement en fonction des paramètres étudiés lors de l'expérimentation et variant dans le domaine d'étude choisi. Cela signifie qu'en général :

- La réponse du modèle de l'expérimentation ne pourra théoriquement pas être extrapolée à des valeurs de paramètres situées en dehors du domaine d'étude.
- Les valeurs quantitatives des réponses seront liées à des configurations particulières de l'expérimentation et ne seront pas non plus forcément extrapolables à d'autres conditions de fonctionnement [380].

Les principales méthodes des PE, liées à des utilisations et des besoins différents sont [378]:

- **La technique de criblage (*screening design*)**. Elle est mise à profit pour explorer un domaine expérimental inconnu. Les plans sont alors conçus de manière à isoler les facteurs influents et examiner les effets principaux des facteurs. La technique de criblage se nomme également, technique principale d'effets.

- **La Méthode de la Surface de Réponse "MSR" (*Response Surface Methodology "RSM"*)**. Elle est mise en œuvre pour élaborer des modèles descriptifs ou prévisionnels des phénomènes étudiés. Elle permet une étude qualitative des facteurs. Son utilisation est intéressante dès lors qu'il faut effectuer des optimisations, mettre au point des formulations permettant d'estimer les interactions entre facteurs ainsi que les effets quadratiques. La MSR permet, grâce à l'idée que l'on peut se faire de la forme de la surface de réponse, d'améliorer la qualité (la robustesse, la fiabilité) des produits.

- **La modélisation par régression (*regression modeling*)**. Elle est faite pour estimer les paramètres d'un modèle précis, en mesurant la dépendance de la ou des réponse(s) à l'égard des entrées du processus.

- **La méthode comparative (*comparative design*)**. Elle permet de trouver la relation cause - effet entre plusieurs facteurs de l'étude et de déterminer le facteur important a priori. La question est ici de savoir si le facteur a un rôle "significatif" dans l'obtention de la

réponse, s'il engendre ou pas un changement crucial de la réponse en fonction de ses différents niveaux.

Ce chapitre vient comme la suite de l'étude expérimentale de craquage de PEBD à différentes températures et différentes pressions sous vide. L'étude permet de dégager un ensemble de facteurs jugés influents sur les réponses étudiées et ainsi d'optimiser les facteurs opératoires du procédé. Ce sixième chapitre sera constitué d'une partie théorique qui présentera les éléments nécessaires au bon déroulement d'une étude basée sur la MSR et une application de ces principes théoriques à notre étude afin d'obtenir les modèles de rendement recherchés.

## **IV.2 Méthodologie de surface de réponse (MSR)**

Les plans d'expériences sont des techniques qui permettent de quantifier les effets de divers facteurs sur une ou des réponses et de les optimiser dans des domaines expérimentaux bien déterminés. On organise une suite d'essais consistant à manipuler les facteurs afin de décrire la méthode permettant d'obtenir la réponse optimale [380, 381]. La méthodologie de surface de réponse fait partie des plans d'expériences utilisés pour l'optimisation. On parle alors d'optimisation indirecte. L'optimisation d'une réponse ou la recherche d'un compromis entre plusieurs réponses consiste à définir, au sein du domaine expérimental, un réglage des facteurs permettant de satisfaire au mieux les exigences énoncées en termes de réponse. La MSR constitue le second volet intéressant de la méthode des PE. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative [382-384].

Parmi les trois types de plans de surface de réponse couramment utilisés à savoir les plans de Box-Behnken [385], les plans de Doehlert [386] et les plans composites centrés [387]. Nous avons choisi le troisième type. Les plans composites se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. En effet, ces plans nous donnent la possibilité de commencer l'étude avec un nombre minimale d'expériences. Ensuite, si le modèle est validé l'étude s'achève le plus souvent sinon, nous avons la possibilité d'ajouter d'autres expériences sans perdre les résultats des essais réalisés précédemment. Les essais supplémentaires permettent d'établir un modèle du second degré. Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de

nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les points en étoile [388]. Les plans composites présentent donc trois parties :

- Le plan factoriel : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude.
- Le plan en étoile : les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude.
- Les points au centre du domaine d'étude. On prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude et cela aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile.

La MSR est une modélisation empirique technique consacrée à l'évaluation de la relation d'un ensemble de facteurs expérimentaux contrôlés et observés avec les résultats [389].

Les étapes d'une étude par plan d'expériences sont rappelées ici :

- Définition de l'objectif.
- Choix des réponses expérimentales.
- Définition des facteurs et niveaux.
- Définition du domaine expérimental d'intérêt.
- Elaboration de la stratégie expérimentale.
- Plan d'expérimentation.
- Expérimentation.
- Analyse globale des résultats d'essais.
- Analyse mathématique des résultats d'essais.
- Analyse statistique du modèle.
- Analyse graphique du modèle.
- Détermination des conditions optimales.

### **VI.2.1 Définition des objectifs**

L'objectif visé lors d'une étude de surface de réponse peut être de :

- Optimiser (maximiser/minimiser) une ou plusieurs réponses ;
- Trouver un compromis satisfaisant entre plusieurs réponses ;
- Construire une cartographie de la variation d'une réponse dans un plan.

La recherche d'un optimum nécessite généralement d'avoir à délimiter, au préalable, une zone probable d'appartenance d'une solution au problème. C'est pourquoi, une étude préliminaire des effets des facteurs (criblage ou étude quantitative) est souvent nécessaire et permet parfois d'apporter des premiers éléments de réponse [390].

## VI.2.2 Définition des réponses

C'est la grandeur qu'on mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable», on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs [391].

## VI.2.3 Définition des facteurs et des niveaux

### VI.2.3.1 Définition des niveaux

La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur sur la réponse, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut. Si l'étude comporte plusieurs facteurs, chacun d'eux aura son domaine de variation. Pour avoir une même représentation pour tous les facteurs, par convention, on note [378] :

- Niveau bas (-1)
- Niveau haut (+1)

### VI.2.3.2 Codage de la matrice d'expérience

Soit A, la variable naturelle ou réelle et X, la variable codée correspondante. Le niveau bas ( $A_-$ ) de la variable naturelle correspond à  $X = -1$ , le niveau haut ( $A_+$ ) à  $X = +1$  et le niveau ( $A_0$ ) à  $X = 0$ . Le passage de la variable naturelle A à la variable codée X, est donné par la relation VI.1 :

$$X = \frac{A - A_0}{pas} \quad (\text{VI.1})$$

Où :

$$A_0 = \frac{A_+ + A_-}{2} \quad (\text{VI.2})$$

$$pas = \frac{A_+ - A_-}{2} \quad (VI.3)$$

### VI.2.4 Domaine expérimental d'intérêt

C'est le domaine expérimental possible. Il représente la combinaison des domaines de variation de chacun des facteurs. Toutes les informations issues des résultats expérimentaux ne seront valables que dans ce domaine [392, 393].

### VI.2.5 Matrice d'expériences

Une matrice d'expériences est un objet mathématique qui représente sous forme codée les expériences à réaliser. Elle est constituée de N lignes correspondant à N expériences et n colonnes correspondant à n variables. Une même matrice d'expériences peut être utilisée dans divers domaines.

Généralement, le nombre d'expériences N est calculé en se basant sur la formule VI.4 ci-dessous [394-396] :

$$N = 2^n + 2n + n_c \quad (VI.4)$$

Où : n est le nombre de facteurs,  $n_c$  est le point central des essais de répétition.

### VI.2.6 Définition du domaine expérimental

Le domaine expérimental dans les surfaces de réponses peut être de forme cubique, sphérique ou même quelconque. Généralement, on utilise un domaine expérimental cubique lorsque la région à étudier est bornée par des contraintes individuelles. Dans les matrices sphériques, les points expérimentaux sont disposés sur une sphère. Les matrices d'expériences utilisées varient avec le modèle postulé. Dans le cas où le modèle est un polynôme du second degré, les matrices utilisées sont [397] :

- **Domaine expérimental sphérique** : on distingue alors :
  - Matrices d'expériences composites ;
  - Matrices d'expériences Doehlert ;
  - Matrices de Box Behnken ;
  - Matrices d'expériences hybrides.
- **Domaine expérimental cubique** : on a :
  - Matrices d'expériences de Box Behnken ;

- Matrices d'expériences composites ;
- Hoke D6.

Il est toujours nécessaire dans l'étude des surfaces de réponses de réaliser des expériences au centre du domaine qui permettront de :

- Avoir certaines propriétés comme l'orthogonalité, l'iso-variance par rotation, la précision uniforme ... etc.
- Obtenir une information sur la variabilité de la réponse expérimentale (estimation de la variance expérimentale)
- Tester la validité du modèle postulé [398].

### VI.2.7 Plan d'expérience

Le plan d'expérience correspond à la traduction de la matrice d'expériences en variables réelles. C'est un tableau qui comporte N lignes et k colonnes. L'expérimentateur doit examiner le plan d'expérimentation pour voir si toutes les expériences sont réalisables et ne présentent pas de danger [399].

### VI.2.8 Analyse mathématique des résultats d'essais

L'analyse mathématique consiste à estimer, grâce à la méthode des moindres carrés, les coefficients du modèle et les résidus, à savoir les écarts entre les valeurs observées et les valeurs prédites par le modèle pour chacun des traitements du plan d'expériences. La méthode des moindres carrés garantit une estimation sans biais des coefficients du modèle.

L'analyse mathématique des résultats d'essais a pour objectif de calculer les coefficients du modèle ( $a_0, a_i, a_{ii}, a_{ij}$ ) et par la suite les résidus qu'engendre ce modèle. Les modèles mathématiques utilisés sont souvent des modèles polynômiaux car ils sont faciles à traiter en utilisant le calcul matriciel. Ils sont simples et permettent une démarche séquentielle. Le polynôme utilisé est rarement du premier degré. Il est généralement du second degré (Equation VI.5) [400] :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^n a_{ij} X_i X_j \quad (\text{VI.5})$$

Où :  $Y$  est la réponse du système,  $a_0$  est la limite excentrée,  $a_i$  est l'effet principal du premier ordre,  $a_{ii}$  est l'effet principal du second degré et  $a_{ij}$  est l'effet d'interaction,  $X_i$  et  $X_j$  sont des codes expérimentaux de facteur.

Les valeurs de probabilité  $p$  de chaque coefficient sont utilisées comme outil pour déterminer la signification de chaque coefficient et une valeur  $p$  inférieure a indiqué une signification plus élevée du coefficient correspondant [401].

Le signe d'un coefficient (+ ou -) définit le sens de la relation entre l'effet et la réponse. Le signe (+) signifie une augmentation de la réponse quand le facteur passe du niveau bas au niveau haut alors que le signe (-) indique une baisse de la réponse quand le facteur passe du niveau bas au niveau haut. La valeur absolue des coefficients traduit les effets moyens des facteurs.

### **VI.2.9 Analyse statistique du modèle**

L'analyse statistique du modèle est l'étape principale de l'analyse des résultats. Elle se base sur les données de l'analyse mathématique. Son objectif est d'identifier les facteurs statistiquement influents sur les réponses observées [402].

L'équation du modèle empirique n'est qu'une approximation de la réalité. La mise en œuvre de tests statistiques doit nous permettre de porter un jugement sur les résultats obtenus :

- Connaître la qualité des estimations des coefficients.
- Estimer la validité du modèle avec les résidus traduisant les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées (Analyse de la variance ANOVA).
- Estimer la qualité descriptive du modèle dans le domaine expérimental  $R^2$  et  $R^2_{\text{ajusté}}$  [403].

Pour valider le modèle, l'analyse de la variance ANOVA a été évaluée à partir de la représentation graphique des données expérimentales pour obtenir l'interaction entre les variables indépendantes et leurs réponses pour évaluer les paramètres statistiques. Le comportement statistique a été vérifié par le test F dans le même programme. La précision du modèle polynomial ajusté était dictée par le coefficient de  $R^2$ . Plus cette valeur est proche de 1 (100 %), plus la qualité descriptive du modèle est satisfaisante. Les termes significatifs

du modèle ont été évalués par la valeur de probabilité (valeur P) à un intervalle de certitude de 95 % [399].

### **VI.2.10 Analyse graphique**

L'analyse graphique des résultats d'essais permet une restitution plus visuelle des résultats d'essais et de leur analyse.

#### **VI.2.10.1 Graphe d'adéquation du modèle**

La construction du graphe d'adéquation du modèle repose sur un nuage de points qui matérialise en abscisse la variation de la réponse mesurée et en ordonnée, la variation de la réponse calculée à partir du modèle obtenu. La représentation de la première bissectrice permet de porter visuellement un jugement sur l'alignement des points : plus le nuage est proche de cette première bissectrice, plus le modèle décrit convenablement la variation des résultats d'essais. Le graphe d'adéquation permet alors de traduire graphiquement la qualité descriptive  $R^2_{\text{ajusté}}$  du modèle [403].

#### **VI.2.10.2 Surfaces de réponse**

Le tracé de la surface de réponse tridimensionnelle et des contours associés est une représentation graphique de l'équation de régression. Il est tracé pour comprendre l'interaction des variables et localiser le niveau optimal de chaque variable pour une réponse maximale. Chaque surface de réponse tracée pour les rendements en liquide, en gaz et en résidu représente les différentes combinaisons de deux variables de test simultanément tout en maintenant l'autre variable au niveau zéro [404].

Le plan horizontal de la figure matérialise le domaine de variation de 2 facteurs ; l'axe vertical présente la variation de la réponse à partir du modèle. Au-delà de 2 facteurs, il est nécessaire de maintenir à un niveau constant les facteurs dont les variations ne sont pas décrites dans le plan horizontal.

### **VI.2.11 Etude de désirabilité (Détermination des conditions de l'optimum)**

L'objectif final de la méthodologie de surface de réponse est l'optimisation du processus. Ainsi, les modèles développés peuvent être utilisés pour la simulation et l'optimisation. Pour optimiser le processus avec deux ou plusieurs réponses de sortie, il est utile d'utiliser le

concept de fonction de désirabilité. La fonction de désirabilité est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour l'optimisation des processus de réponses multiples en sciences et en ingénierie. Il combine plusieurs réponses en une réponse appelée fonction de désirabilité en choisissant une valeur de 0 (une ou plusieurs caractéristiques sont inacceptables) à 1 (toutes les caractéristiques du processus sont sur la cible). Chacune des réponses estimées est transformée en une valeur de désirabilité individuelle allant de 0 à 1. La valeur de la désirabilité individuelle augmente à mesure que la désirabilité de la réponse correspondante augmente. La désirabilité globale du processus est calculée comme une moyenne géométrique des fonctions de désirabilité individuelles [405].

### **VI.3 Logiciel des plans d'expérience**

Les logiciels de plan d'expériences [406, 407] possèdent des bibliothèques de plans classiques et ils permettent aussi de construire le plan le mieux adapté à l'étude. Ces logiciels sont très marqués par leur origine statistique et peuvent rebuter certains utilisateurs.

Les logiciels de plans d'expériences effectuent non seulement le calcul des coefficients mais aussi tous les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique. Ils sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tout le domaine d'étude, pour effectuer des analyses de variance, pour tracer les courbes d'adéquation du modèle, pour construire les surfaces de réponse et pour déterminer les zones d'intérêt et les conditions à l'optimum [408].

Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer rapidement de multiples analyses et de regarder ses données sous tous les angles. Les logiciels de plans d'expérience sont devenus des outils absolument indispensables pour la construction de plans complexes et l'interprétation approfondie des résultats du plan. Néanmoins, ces logiciels nécessitent tous une bonne connaissance de la méthode des plans d'expériences et ne peuvent pas être utilisés sans une formation solide aux plans d'expérience.

Parmi ces logiciels, on peut citer le logiciel JMP 9.0 de l'institut SAS créé dans les années 1980, qui est un logiciel spécialisé pour la construction et l'analyse de plans d'expériences. Il permet de bâtir et d'analyser des plans de criblage, des plans pour la surface de réponse, des méthodes comparatives, etc. Pour estimer les modèles, il utilise soit la méthode des moindres carrés usuelle (MLR) soit la méthode des moindres carrés partielle (PLS) [409].

## **VI.4 Modélisation du processus par l'application de la méthode de surface de réponse**

### **VI.4.1 Objectifs et définition des facteurs et réponses**

L'objectif de cette étude est d'étudier l'impact de la température et de la pression (facteurs) sur le rendement en produits de craquage de PEBD. Le but est de déterminer les conditions optimales afin de maximiser le rendement en liquide et minimiser le rendement en gaz et en résidu (réponses).

### **VI.4.2 Domaine expérimental**

L'étude d'optimisation a été menée sur les facteurs jugés influents à savoir la pression et la température de craquage. Les deux facteurs jugés susceptibles d'affecter l'opération de craquage sont tous des facteurs continus ou quantitatifs, c'est à dire des facteurs dont on peut maîtriser le réglage et qui peuvent adopter toutes les valeurs numériques réelles dans l'intervalle choisi.

La température qui est directement liée au flux de vapeur sortant du ballon chauffé donc au débit de condensation. Afin de tester ce paramètre, deux températures du procédé sont choisis pour la modélisation 410 °C et 430 °C, avec un pas de variation égal à 10 °C. Ce domaine expérimental a été choisi selon l'ATG. En effet, un chauffage à une température inférieure à 410 °C augmente la durée d'atteinte de l'ébullition d'où l'augmentation du temps de traitement et un rendement élevé en cire. Cependant, l'atteinte d'une température qui dépasse 430 °C provoque l'augmentation de rendement en gaz. L'intervalle de la pression sous vide a été choisi dans le but de maximiser le rendement en liquide. La pression utilisée est de 670 et 690 mm Hg avec un pas de 10 mm Hg. Les réponses étudiées sont le rendement en liquide, en gaz et en résidu.

### **VI.4.3 Codage des facteurs**

Le plan d'expérimentation est basé sur la méthode de surface de réponse (MSR) pour 2 facteurs X1 et X2 et 3 niveaux (-1, 0, +1) (voir **Tableau VI.1**).

- **Les facteurs**

X1 correspond à la température de processus variant dans l'intervalle [410-430 °C] ;

X2 correspond à la pression de la réaction prise dans l'intervalle [670-690 mm Hg].

- **Les réponses**

Y1 est le rendement en liquide ;

Y2 est le rendement en gaz ;

Y3 est le rendement en résidu.

**Tableau VI.1** : Domaine de variation des facteurs ou domaine d'étude pour la surface de réponse.

Facteurs	Unité	Code	Niveau		
			-1	0	+1
<b>Température</b>	°C	X1	410	420	430
<b>Pression</b>	mm Hg	X2	670	680	690

#### **VI.4.4 Etablissement du modèle empirique et du plan d'expérience**

Dans le cadre des plans destinés à l'étude des surfaces de réponse, une forme de modélisation est généralement retenue, il s'agit des modèles polynomiaux du second degré.

Dans le cas présent, le modèle polynomial relatif à l'expression des trois (3) réponses, rendement en liquide Y1, en gaz Y2 et en résidu Y3, en fonction des deux facteurs X1 et X2 s'écrit donc (Equation VI.6) :

$$Y = a_0 + a_1 X1 + a_2 X2 + a_{11} X1^2 + a_{22} X2^2 + a_{12} X1 X2 \quad (VI.6)$$

$a_0$  est l'ordonnée à l'origine et les autres termes ( $a_1, a_2, a_{11}, a_{22}, a_{12}$ )

L'application de la formule VI.4, lorsque  $n=2$  et  $n_c=2$ , donne un totale de 10 expériences permettant d'obtenir la meilleure matrice possible.

#### **VI.5 Résultats et discussions**

Le **Tableau VI.2** illustre les différentes réponses (rendement en liquide (Y1), rendement en gaz (Y2) et rendement en résidu (Y3)) obtenues à différentes conditions expérimentales de température X1 et pression X2. Dix (10) expériences ont été réalisées conformément à la

matrice de conception expérimentale réelle. Les résultats montrent que Y1, Y2 et Y3 varient de 61.1 à 86.68 %, de 8.98 à 17.22 % et de 0.94 à 29.16 %, respectivement. Ceci confirme l'influence des deux facteurs étudiés sur les trois réponses pour le procédé étudié (craquage).

**Tableau VI.2 :** Plan d'expérimentation, matrice du modèle et résultats d'essais (valeurs codées).

N° d'expérience	Variables		Réponses		
	X1 : Température (°C)	X2 : Pression (mm Hg)	Y1 : Rendement en liquide (%)	Y2 : Rendement en gaz (%)	Y3 : Rendement en résidu (%)
01	-1	-1	61,1	10,46	28,44
02	-1	+1	61,86	8,98	29,16
03	+1	+1	81,84	17,22	0,94
04	+1	-1	86,68	6,86	6,46
05	0	-1	67,36	9,98	22,66
06	0	+1	65,46	12	22,54
07	+1	0	83,82	10,36	5,82
08	-1	0	73,96	10,36	15,68
09	0	0	71,4	5,98	22,62
10	0	0	71,46	5,96	22,58

### VI.5.1 Effet des facteurs (Analyse mathématique)

Le signe d'un coefficient (+ ou -) définit le sens de la relation entre l'effet connexe et la réponse. Le signe positif indique que lorsque la valeur d'un effet change, la valeur de la réponse change également dans le même sens, tandis que pour le signe négatif, la réponse agit dans le sens opposé. La valeur absolue des coefficients mesure la force de la relation [410].

Les résultats des coefficients, montrés dans le **Tableau VI.3**, ont révélé que la variable indépendante de la température (X1) avait un effet significatif sur le rendement en liquide (P=0.0038 inférieure à 0.05). Le coefficient de X1 est positif donc une augmentation de la température entraînait une augmentation du rendement en liquide. La même chose a également été observée pour le carré de la température (X1<sup>2</sup>) mais avec un effet moindre que la température. L'interaction (X1X2) ne peut être mise en évidence sur la base des résultats

de la valeur p. Cela indique que toutes les variables indépendantes ne peuvent pas interagir en raison du test de valeur p du modèle insignifiant. Une valeur de p supérieure à 0.05 a été observée pour la pression (X2) ce qui montre que le modèle est insignifiant mais en chimie, la pression affecte la composition des produits obtenus et le rendement en liquide.

Pour le rendement en gaz, aucun facteur n'est significatif mais il existe une interaction positive importante entre la température et la pression basée sur le test de la valeur p.

**Tableau VI.3 : Signification des paramètres et leurs interactions sur les réponses (Y1, Y2 et Y3).**

<b>Termes</b>	<b>Estimation</b>	<b>Erreur standard</b>	<b>t</b>	<b>P</b>
<b>Rendement en liquide (Y1)</b>				
<b>Constantes</b>	71,715714	2,240494	32,01	<,0001*
<b>X1</b>	9,2366667	1,530549	6,03	0,0038*
<b>X2</b>	-0,996667	1,530549	-0,65	0,5504
<b>X1*X2</b>	-1,4	1,874532	-0,75	0,4967
<b>X1*X1</b>	6,8885714	2,454338	2,81	0,0485*
<b>X2*X2</b>	-5,591429	2,454338	-2,28	0,0850
<b>Termes</b>	<b>Estimation</b>	<b>Erreur standard</b>	<b>t</b>	<b>P</b>
<b>Rendement en gaz (Y2)</b>				
<b>Constantes</b>	7,2557143	1,169474	6,20	0,0034*
<b>X1</b>	0,7733333	0,798903	0,97	0,3879
<b>X2</b>	1,8166667	0,798903	2,27	0,0854
<b>X1*X2</b>	2,96	0,978452	3,03	0,0390*
<b>X1*X1</b>	1,8185714	1,281094	1,42	0,2288
<b>X2*X2</b>	2,4485714	1,281094	1,91	0,1286
<b>Termes</b>	<b>Estimation</b>	<b>Erreur standard</b>	<b>t</b>	<b>P</b>
<b>Rendement en résidu (Y3)</b>				
<b>Constante</b>	21,028571	2,934379	7,17	0,0020*
<b>X1</b>	-10,01	2,004563	-4,99	0,0075*
<b>X2</b>	-0,82	2,004563	-0,41	0,7034
<b>X1*X2</b>	-1,56	2,455078	-0,64	0,5597
<b>X1*X1</b>	-8,707143	3,214451	-2,71	0,0536
<b>X2*X2</b>	3,1428571	3,214451	0,98	0,3836

Cependant, en ce qui concerne le rendement en résidu, la température (X1) avait un effet significatif en se basant sur la valeur de P ( $P=0.0075<0.05$ ). Le coefficient négatif (**Tableau VI.3**) de ce facteur relève qu'une augmentation de la température entraîne une diminution du rendement en liquide. Aucune interaction entre les facteurs ne peut être mise en évidence sur la base des résultats de la valeur P de Y3. Cela indique que toutes les variables indépendantes ne peuvent pas interagir en raison du test de valeur p du modèle insignifiant.

Quant à la signification des coefficients polynomiaux, leurs valeurs de p suggèrent que le principal facteur influençant le rendement en liquide et le rendement en résidu est la température.

### VI.5.2 Modèle mathématique

A partir des coefficients (**Tableau VI.3**) et selon la méthode des moindres carrés, on peut établir les modèles mathématiques, mathématiques des trois réponses en fonction de la température et la pression, suivantes (Equations VI.7, VI.8, VI.9) :

$$Y1 = 71.72 + 9.237 * X1 - 0.997 * X2 + X1 * (X2 * -1.4) + X1 * (X1 * 6.889) + X2 * (X2 * -5.591) \quad (VI.7)$$

$$Y2 = 7.256 + 0.773 * X1 + 1.817 * X2 + X1 * (X2 * 2.96) + X1 * (X1 * 1.819) + X2 * (X2 * 2.449) \quad (VI.8)$$

$$Y3 = 21.029 - 10.01 * X1 - 0.82 * X2 + X1 * (X2 * -1.56) + X1 * (X1 * -8.707) + X2 * (X2 * 3.143) \quad (VI.9)$$

### VI.5.3 Analyse statistique

#### VI.5.3.1 Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance (ANOVA) permettra de valider les modèles postulés. Les résultats de l'ANOVA pour les équations quadratiques, donnés par le logiciel JMP 9.0, sont présentés dans le **Tableau VI.4** (pour les trois réponses Y1, Y2 et Y3). L'ANOVA suggère que l'équation et la relation réelle entre la réponse et les variables significatives sont adéquates si la valeur de P inférieure à 0.05, ce qui indique qu'un modèle peut être considéré comme statistiquement significatif.

L'analyse de la régression des trois modèles (Y1, Y2 et Y3) indique que les carrés des moyennes des modèles sont supérieurs aux carrés des moyennes des résidus. Par ailleurs, les rapports de Fisher des trois modèles indiquent des valeurs de 9.7300, 4.4040 et 6.6259, respectivement pour les modèles des Y1, Y2 et celui de Y3, correspondant à des probabilités

de 0.0234, 0.0880 et 0.0454, respectivement. Dans ce cas-ci, les deux effets ont une valeur  $p$  plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l'effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95%. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que les deux modèles de Y1 ( $F = 9.7300$ ,  $P=0.0234 < 0.05$ ) et de Y3 ( $F = 6.6259$ ,  $P=0.0454 < 0.05$ ) expriment de forte significativité vis-à-vis des réponses expérimentales de Y1 et de Y3 (les modèles sont statistiquement significatifs).

La valeur  $F$  élevée implique que le modèle représente de manière significative la variation qui existe dans le craquage du PEBD par rapport aux deux réponses (Y1 et Y3). Cette valeur indique également la pertinence du modèle considéré pour prédire les résultats expérimentaux. Alors que, la valeur  $p$  implique que les termes du modèle ont probablement un effet réel sur le rendement en liquide et sur le rendement en résidu.

Cependant, pour le modèle de Y2, la valeur  $F$  est égale à 8,4865, correspondant à une probabilité de 0.0880 (valeur statistiquement non significative  $P > 0,05$ ). Ce qui indique que les variations de la réponse ne sont pas bien expliquées par les équations de régression.

Le défaut d'ajustement (*lack of fit*) définit l'écart systématique entre le modèle réel et le modèle postulé. Il serait significatif si le modèle n'est pas bien ajusté aux expériences, c'est-à-dire la valeur de  $P$  est inférieure à 0,05. Les valeurs  $F$  du défaut d'ajustement étaient de 10411.13, 25529.49 et 40182.38, respectivement pour les modèles des Y1, Y2 et celui de Y3, correspondant aux probabilités de 0.0072, 0.0046 et 0.0037, respectivement. Ceci indique que les manques d'ajustement des trois modèles sont significatifs par rapport à l'erreur pure. Ceci est traduit par le fait que le modèle choisi par l'expérimentateur avant l'expérience est probablement un peu différent du modèle réel qui régit le phénomène étudié : il y a un écart entre ces deux modèles. Même lorsque le test de défaut d'ajustement est significatif, le modèle est en aucun cas invalidé car l'invalidation du modèle dépend principalement de leur probabilité. A partir de l'analyse des variances des modèles ainsi que de leurs défauts d'ajustement, les deux modèles Y1 et Y3 ont de fortes puissances d'explication des résultats expérimentaux et sont jugés bons.

**Tableau VI.4 :** Analyse de la variance (ANOVA) du modèle et des défauts d'ajustement pour les réponses Y1, Y2 et Y3.

Source	ddl	Somme des carrés	Carré moyen	F	P
<b>Rendement en liquide (Y1)</b>					
Modèle	5	683,80214	136,760	9,7300	0,0234*
Défaut d'ajustement	3	56,220095	18,7400	10411,13	0,0072*
Erreur pure	1	0,001800	0,0018		
Résidus	4	56,22190	14,055		
Total	9	740,02404			
Source	ddl	Somme des carrés	Carré moyen	F	P
<b>Rendement en gaz (Y2)</b>					
Modèle	5	84,325145	16,8650	4,4040	0,0880
Défaut d'ajustement	3	15,317695	5,10590	25529,49	0,0046*
Erreur pure	1	0,000200	0,00020		
Résidus	4	15,317895	3,8295		
Total	9	99,643040			
Source	ddl	Somme des carrés	Carré moyen	F	P
<b>Rendement en résidu (Y3)</b>					
Modèle	5	798,73769	159,748	6,6259	0,0454*
Défaut d'ajustement	3	96,437714	32,1459	40182,38	0,0037*
Erreur pure	1	0,000800	0,0008		
Résidus	4	96,43851	24,110		
Total	9	895,17620			

ddl : Degré de liberté ;

F : rapport de Fichier ;

P : probabilité ;

\* Valeurs statistiquement significatives ( $P < 0,05$ ).

### VI.5.3.2 Analyse statistique des éléments des modèles

La qualité du modèle polynomial de chaque réponse a été exprimée par le coefficient de détermination ( $R^2$ ,  $R^2_{\text{ajusté}}$ ), présentée dans le **Tableau VI.5** pour les trois réponses.  $R^2$  est une mesure de la quantité de variations autour de la moyenne expliquées par le modèle et est égal à 0,9240, 0,8463 et 0,8923 pour Y1 (rendement en liquide), Y2 (rendement en gaz) et Y3 (rendement en résidu), respectivement. Le  $R^2_{\text{ajusté}}$  est ajusté en fonction du nombre de termes dans le modèle et il diminue à mesure que le nombre de termes dans le modèle augmente, si ces termes supplémentaires n'ajoutent pas de valeur au modèle. Il est égal à

0,8291, 0,6541 et 0,7576 pour Y1, Y2 et Y3, respectivement. Les valeurs élevées de  $R^2$  et  $R^2_{\text{ajusté}}$  obtenues pour la réponse Y1 indiquent un bon ajustement des données expérimentales à l'équation (VI.7). Plus les valeurs  $R^2$  et  $R^2_{\text{ajusté}}$  sont proches de l'unité, plus les variables sont expliquées par les modèles mathématiques.

Pour la réponse Y2, la valeur  $R^2 = 0,8463$ , indiquant que 84.63 % de la variabilité de la réponse du rendement en gaz pourraient être expliquées par le modèle. Le coefficient de détermination ajusté  $R^2$  ( $R^2_{\text{ajusté}} = 0,6541$ ) n'était pas satisfaisant pour confirmer la significativité du modèle de cette réponse (Y2).

Concernant la réponse Y3, la valeur du coefficient de détermination ( $R^2 = 0,8923$ ) indique que le modèle est suffisant pour décrire le procédé et 89.23 % de variation, pour le rendement en résidu de craquage, est attribuée aux variables indépendantes et seulement 10,67 % de la variation totale n'a pas pu être expliquée par le modèle. La valeur du coefficient de détermination ajusté ( $R^2_{\text{ajusté}} = 0,7576$ ) est également supérieure à 0.70 pour plaider en faveur d'une significativité élevée du modèle.

Étant donné que l'étude globale contient plusieurs réponses donc ce n'est pas facile d'ajuster le choix des intervalles pour toutes les réponses à la fois, mais le plus important dans notre étude c'était la première réponse (rendement en liquide (Y1)).

**Tableau VI.5** : Estimations et statistiques des coefficients des réponses (Y1, Y2 et Y3).

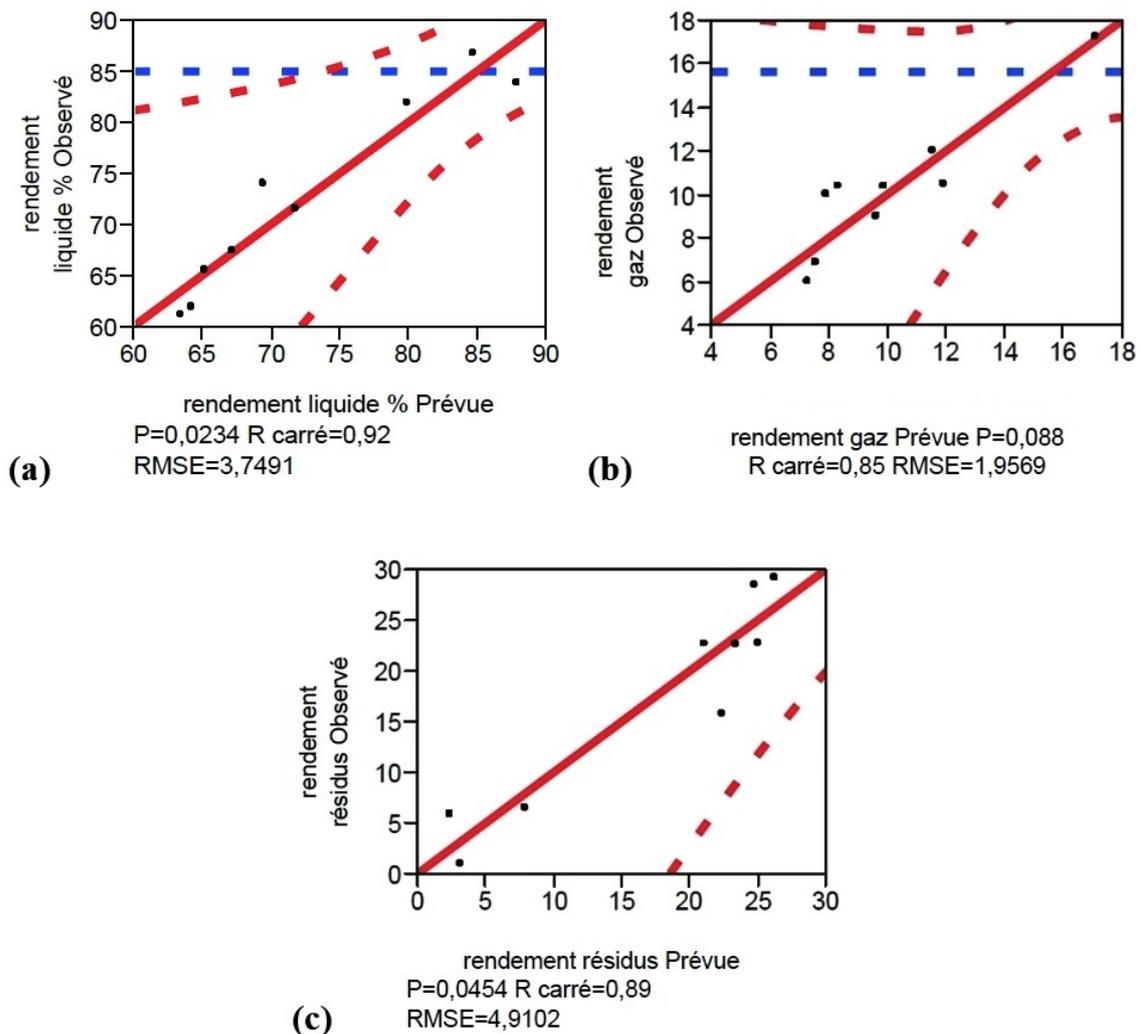
	Y1	Y2	Y3
R carré	0,924027	0,846272	0,892269
R carré ajusté	0,829061	0,654113	0,757605
Racine de l'erreur quadratique moyenne	3,749063	1,956904	4,910156
Moyenne de la réponse	72,494	9,816	17,69
Observations (ou sommes pondérées)	10	10	10

## VI.5.4 Analyse graphique des modèles

### VI.5.4.1 Graphique d'adéquation des modèles

Les graphiques de la **Figure VI.1** représentent les réponses prévues par rapport aux réponses observées pour les trois réponses (Y1, Y2 et Y3). Les valeurs observées sont les données de réponse mesurées pour chaque expérience tandis que les valeurs prévues sont

obtenues par le calcul de chaque réponse à partir de l'équation quadratique de chaque modèle. A partir de ces **Figures VI.1**, on peut constater que les points de données sur chaque graphique étaient raisonnablement distribués près de la ligne droite, indiquant une bonne relation entre les valeurs observées et prévues de la réponse. Les résultats suggèrent que les modèles quadratiques sélectionnés ont montré un bon ajustement aux données expérimentales. Par conséquent, les modèles peuvent être considéré comme pertinents pour les prédictions et l'optimisation.

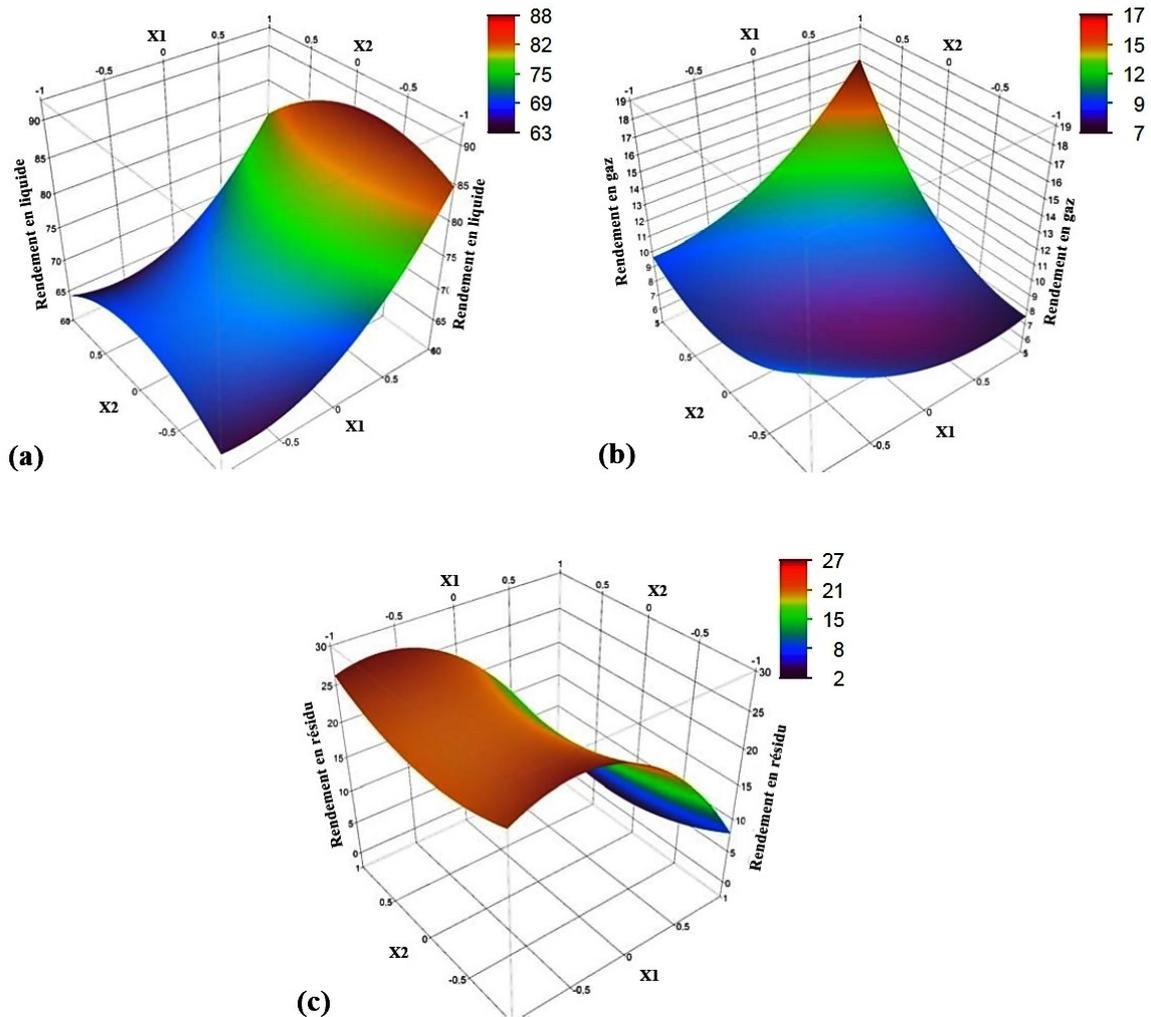


**Figure VI.1** : Graphiques des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour les trois réponses : (a) rendement en liquide, (b) rendement en gaz et (c) rendement en résidu.

#### VI.5.4.2 Analyse de surface de réponse et des contours

Pour observer l'effet des facteurs sur la réponse plus en détails, des tracés de surface et de contours de réponse en trois dimensions (3D) ont été construits. Ces graphiques

représentent la relation entre les réponses et les niveaux de deux facteurs [411]. La **Figure VI.2** représente la surface de réponse 3D et les tracés de contours de l'effet de la température et de la pression (T et P) sur les trois réponses (Y1, Y2 et Y3). Les deux facteurs ont démontré des effets quadratiques sur chaque réponse, donc le point maximum est situé à l'intérieur de la région expérimentale. Le tracé de contour montre l'emplacement précis du point optimal pour ces paramètres.



**Figure VI.2 :** Graphiques de surface de réponse pour l'effet de température et la pression sur les trois réponses : (a) rendement en liquide, (b) rendement en gaz et (c) rendement en résidu.

La réponse Y1 (**Figure VI.2a**) a augmenté jusqu'à une température d'environ  $X1 = +1$ . Le tracé de contour indique que la récupération maximale se situe à des valeurs de température de +1 et une pression de 0 à +0.5. À l'extrémité inférieure de la température ( $X1=+1$ ), la réponse Y1 augmente avec l'augmentation de la pression de -1 à -0.4 jusqu'à

une récupération d'environ 87 %. Cependant, à l'extrémité supérieure de la température ( $X_1 = -1$ ), le même effet est observé mais à des faibles rendements autour de 63 et 69 %. Cet effet indique que les valeurs de température supérieures à 420 °C et la pression entre 670 et 680 mm Hg favorisent le rendement en liquide, et donc le craquage mais l'interaction entre la température de la réaction et la pression sous vide de procédé est négligeable.

La **Figure VI.2b** représente la relation entre la température de réaction et la pression sur le rendement en gaz. Comme on peut constater que, lorsque la température de réaction augmente le rendement en gaz augmente. Ce dégagement de gaz est dû au craquage secondaire du produit pétrolier à haute température, ce phénomène a également été soutenu par d'autres chercheurs [350-352].

L'effet combiné de la température et de la pression sur le rendement en résidu de craquage de PEBD est représenté sur la **Figure VI.2c**. On peut observer qu'avec l'augmentation de la température, le rendement en résidu diminue. L'effet de la pression n'est pas significatif. La quantité des résidus doit être faible afin d'éviter leur grossissement et leur solidification. En effet, l'augmentation du rendement en résidu conduit à la diminution du rendement et la qualité du liquide.

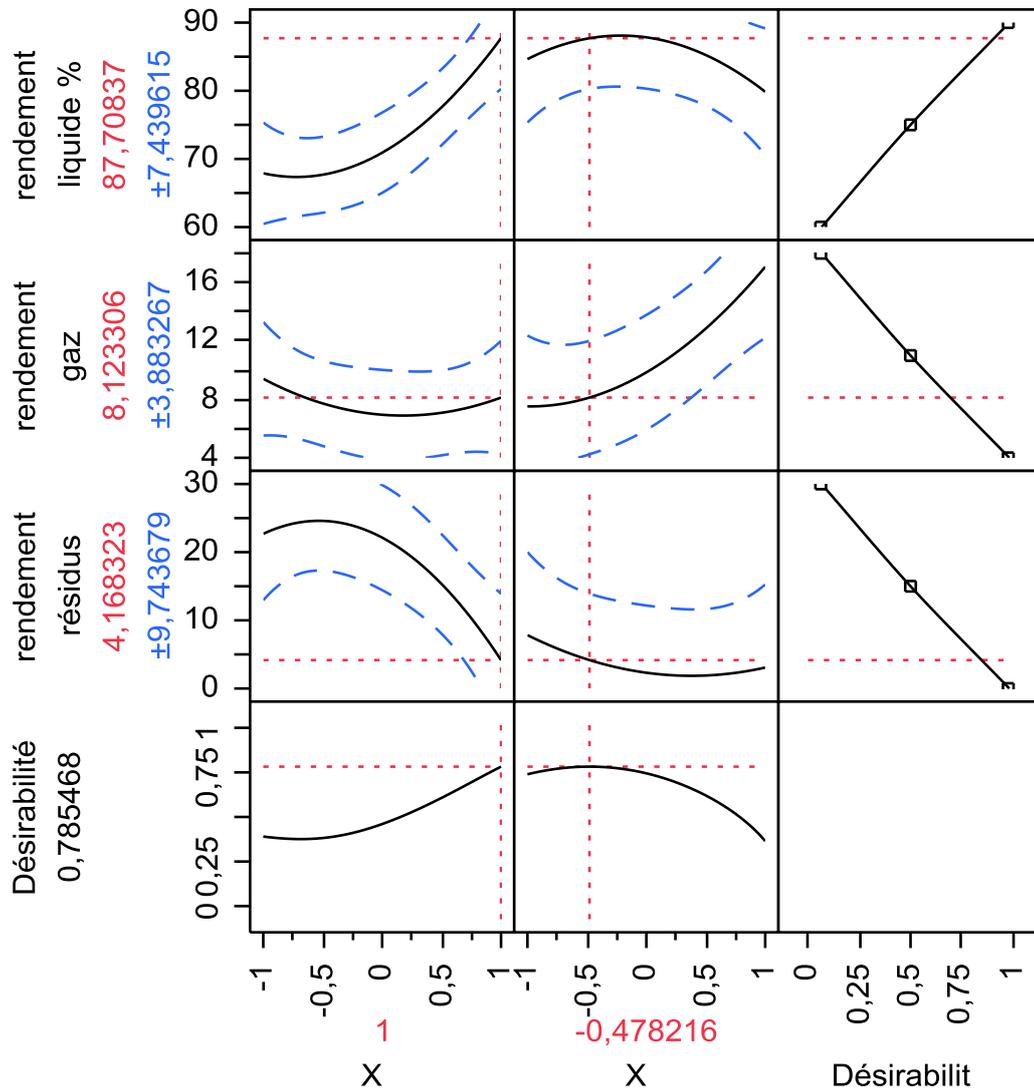
### **VI.5.5 Étude de la désirabilité**

L'objectif a été fixé d'optimiser la température et la pression pour la maximisation du rendement en liquide et la minimisation du rendement en gaz et en résidu. Le modèle, d'après la **Figure VI.3**, est capable de prédire ces rendements.

La fonction de désirabilité pour obtenir des rendements optimaux a été ajustée par le modèle des moindres carrés. Le niveau de variable donnant la désirabilité la plus élevée a été sélectionné comme niveau optimal. Les niveaux optimisés des variables ( $X_1$ ,  $X_2$ ) ont été déterminés à l'aide des profils (**Figure VI.3**) pour les valeurs prédites de rendement en liquide, en gaz et en résidu et de la fonction de désirabilité.

Le résultat d'optimisation numérique généré sur la base d'une désirabilité de 78.55 % correspond à une température de 430 °C et une pression de 675.21 mm Hg. Dans ces conditions, le rendement prédit en liquide était de 87.71 %, le rendement en gaz de 8.12 % et le rendement en résidu de 4.17 % ce qui étaient en bon accord avec les valeurs

expérimentales de 86.68 %, 6.86% et 4.46 %, respectivement. Les conditions optimales sont rassemblées dans le **Tableau VI.6**.



**Figure VI.3** : Profil de prévision des conditions optimales de craquage sous vide de PEBD.

Les valeurs réelles A des facteurs à l'optimum sont calculées par l'équation VI.1.

A partir de l'équation VI.1 :  $A = (X * Pas) + A^{\circ}$

Pour la température optimale ( $T_{opt}$ ) :  $T_{opt} = (1 * 10) + 420 = 430 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Pour la pression optimale ( $P_{opt}$ ) :  $P_{opt} = (-0.478216 * 10) + 680 = 675.2178 \text{ mmHg}$

**Tableau VI.6 : Rendements et conditions optimales de craquage de PEBD.**

<b>Facteurs</b>	<b>Facteurs codés</b>	<b>Valeurs de facteurs</b>	<b>Rendement en liquide Y1 (%)</b>		<b>Rendement en gaz Y2 (%)</b>		<b>Rendement en résidu Y3 (%)</b>	
			Préd	Expér	Préd	Expér	Préd	Expér
<b>Température</b>	+1	430 °C	87.71	86.68	8.12	6.86	4.17	6.46
<b>Pression</b>	-0.478216	675.22 mm Hg						

*Préd : Prédite.*

*Expér : Expérimentale.*

## **VI.6 Conclusion**

Ce chapitre a porté sur l'étude de la méthodologie des plans d'expérience en tant que technique d'organisation et de traitement des résultats expérimentales dépendants de variables complexes. Les éléments bibliographiques essentiels relatifs à la méthodologie et leur importance dans la recherche scientifique ont été présentés. Dans la présente étude, grâce aux plans d'expériences et plus précisément à la méthodologie de surface de réponse, nous avons pu modéliser et optimiser le processus de craquage thermique sous vide des déchets de PEBD, ainsi que d'analyser les données expérimentales en utilisant le logiciel JMP 9.0.

# **Conclusion générale et perspectives**

Les déchets plastiques sont principalement éliminés par enfouissement ou incinération, mais ces procédés peuvent contribuer à des problèmes sanitaires et environnementaux en provoquant des émissions toxiques nocives. Afin de réduire les menaces causées par ces déchets plastiques, ils doivent être recyclés et surtout valorisés.

Le craquage est l'un des méthodes de valorisation des déchets plastiques, permettant l'obtention des fractions d'hydrocarbures dont la composition varie en fonction des différents paramètres appliqués. L'intérêt de cette étude a pour objectif principal de valoriser les déchets industriels de PEBD en gasoil de qualité, afin d'augmenter le taux de production du carburant diesel.

- L'ATG des déchets de PEBD montre que le polyéthylène basse densité se dégrade dans une plage de température comprise entre 415 et 485 °C avec un taux maximal de dégradation situé à 480 °C.

- La dégradation thermique du PEBD a été effectuée dans un réacteur discontinu à des températures de 400 à 430 °C et des pressions sous vide de 660 à 690 mm Hg. Ces variations nous permettent de déterminer les paramètres optimales afin d'obtenir un rendement maximal en produits liquides tout en minimisant le rendement en gaz et en résidu.

- L'augmentation de la température de craquage de 400 à 430 °C a entraîné une augmentation significative des rendements en liquide de 40,08 à 86,68 % respectivement. Aux basses températures inférieures à 400 °C, les rendements en huile sont réduits à cause des réactions de condensation via la conversion de l'huile liquide en produit solide et/ou un craquage incomplet d'où le rendement en résidu est élevé. A des températures supérieures de 430 °C, le rendement en liquide diminue et le rendement en gaz augmente.

- L'augmentation du rendement du produit gazeux a été observée de 5% à 17,22% lorsque la température a été augmentée de 420 °C à 430 °C. Ce dégagement du gaz était dû au craquage secondaire du produit pétrolier à haute température.

- A une température fixe entre 400-420 °C et une variation de la pression de 600 à 690 mm Hg, le rendement en liquide diminue et le rendement en résidu augmente. Cela se traduit directement par une rupture de liaison C-C à haute pression ce qui conduit à la formation des molécules avec un nombre de carbones relativement faible. Autrement dit, nous allons favoriser les réactions de condensation des hydrocarbures non saturés. A 430 °C et 690 mm Hg, un rendement maximal en liquide (86,68 % en poids) avec une densité de 0,7886, est obtenu. Cette température correspond à la dégradation profonde des déchets de PEBD et le

processus produit des quantités minimales en résidus suite à la limitation des réactions de condensation.

- L'analyse de la densité de la fraction liquide du craquage thermique de PEBD montre des valeurs comprises entre  $0,7816 \text{ g/cm}^3$  et  $0,8158 \text{ g/cm}^3$  dans les intervalles de température et de pression étudiées. Ces valeurs de densité obtenues sont comparables à celles de pétrole.
- Le produit liquide de craquage de PEBD, obtenu à  $430 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $670 \text{ mm Hg}$ , est distillé à la pression atmosphérique en différentes fractions. La fraction  $180\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ , qui est la fraction à étudier, présente le rendement le plus élevé de  $39.72 \%$  en masse par rapport au produit liquide distillé et un rendement de  $31.63 \%$  en masse par rapport à  $100\text{g}$  de PEBD craqué.
- L'analyse GC-MS FID de la fraction  $180\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$  montre qu'elle contient des hydrocarbures dont le nombre de carbone varie de  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{24}$ , avec une fraction maximale en  $\text{C}_{12}\text{-}\text{C}_{18}$ . Un profil GC-MS similaire peut être observé, pour le gasoil commercial, avec une dominance des paraffines de  $\text{C}_9$  à  $\text{C}_{28}$ . En revanche, le gasoil commercial algérien ne contient pas d'oléfines. La comparaison des deux profils montre que la fraction synthétique contient près de  $50 \%$  d'hydrocarbures non saturés.
- Le produit synthétique présente une densité de  $0.8009$  à  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  qui est inférieure à la limite inférieure de gasoil exigée par la norme algérienne de  $0.81$ .
- Le point d'éclair de la fraction étudiée est de  $78 \text{ }^\circ\text{C}$  supérieur à la valeur minimale dicté par la norme qui est de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cela informe qu'elle ne contient pas de produit volatil et ne présente aucun risque de vaporisation des légers lors de la manipulation.
- Le point d'écoulement de la fraction  $180\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$  est de  $-3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette valeur est supérieure à celle exigé par la norme en temps froid et en temps chaud ce qui montre que cette fraction ne peut pas être utilisée directement comme carburant.
- La viscosité de la fraction  $180\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$  est de  $4.041 \text{ cSt}$  qui est comparativement inférieure la limite maximale exigé par la norme algérienne de  $9 \text{ cSt}$ . La teneur en cendres de la fraction analysée est négligeable.
- L'indice de cétane du gasoil synthétique testé est de  $64.8$ , amélioré par rapport au gasoil commercial, ce qui reflète une qualité supérieure de carburant.
- Le pouvoir calorifique du gasoil synthétique était de  $43.45 \text{ MJ/kg}$  plus élevé que le pouvoir calorifique du gasoil commercial.
- Le point d'aniline de gasoil synthétique est de  $68$ , indique l'existence des paraffines et des oléfines car cette valeur est proche du point d'aniline des paraffines, qui est de  $78 \text{ }^\circ\text{C}$

et loin de celle des aromatiques ce qui montre que le gasoil synthétique ne contient pas d'aromatiques.

Sur la base de l'étude des résultats d'analyses, la fraction liquide 180-350 °C est un gasoil de qualité et peut être donc utilisé comme un carburant de substitution potentielle dans l'industrie des transports. Dans cet objectif, plusieurs formulations ont été préparées et analysées.

- La teneur en oléfines déterminée par analyse GC-MS dans les formulations a été réduite de 50.51% dans le gasoil synthétique à 11.913, 15.524 et 18.658% (vol) pour les formulations de 5%, 10% et 15% de gasoil de synthèse/gasoil commercial, respectivement. L'effet de l'augmentation du taux en oléfines dans le gasoil est de diminuer le délai physique et d'augmenté le délai chimique d'auto-inflammation d'où une amélioration de la combustion de gasoil.

- La densité décroît en fonction du pourcentage de gasoil synthétique ajouté, ceci n'a pas d'influence jusqu'à ce que la densité soit inférieure à 0.81 à 15 °C qui correspond à la teneur de gasoil synthétique de 38% et plus.

- Le point d'éclair du gasoil synthétique augmente mais reste dans la norme exigée. Par contre, son point d'écoulement est corrigé par formulation avec un gasoil commercial. Pour respecter les normes, le taux du gasoil synthétique dans le mélange doit être inférieur à 45% en été et à 17% en hiver. La viscosité diminue en fonction de la quantité de gasoil synthétique ajoutée mais reste toujours inférieure à la norme de 9 cSt à 40°C.

- La comparaison entre les différents points des courbes de distillation ASTM des formulations montre de faibles écarts mais reste dans les normes.

- Les analyses élaborées pour caractériser les formulations de 5%, 10% et 15% montrent que le gasoil synthétique ajoute une amélioration en terme de qualité au gasoil commercial en ce qui concerne la teneur en soufre, le pouvoir calorifique et l'indice de cétane qui sont les paramètres les plus importants pour la commercialisation du gasoil.

L'optimisation de deux paramètres expérimentaux (température et la pression), pour maximiser le rendement en liquide et minimiser le rendement en gaz et le rendement en résidu, a été réalisée par la méthode du plan d'expériences. Un processus d'optimisation avec un nombre réduit d'expériences coûteuses a été atteint avec succès par la méthodologie de surface de réponse (MSR) sur le logiciel JMP 9.0. La signification statistique, l'analyse de régression et la méthodologie de surface de réponse ont été réalisées à l'aide de données obtenues expérimentalement dans des conditions de fonctionnement variables.

La valeur optimisée des variables expérimentales était de 430 °C et 675.22 mm Hg pour la température de réaction et la pression respectivement pour produire un rendement maximum de liquide provenant de craquage thermique sous vide de PEBD. La valeur prédite et expérimentale du liquide a été estimée à 87.71 % et 86.68 %. La valeur pour le gaz a été de 8.12 % et 6.86 % et pour le résidu a été de 4.17 % et 6.46% dans des conditions optimales. Le modèle quadratique obtenu s'adapte bien pour prédire la réponse du rendement en liquide et en gaz avec un coefficient de détermination élevé de  $R^2$  (0,924 et 0.892 respectivement).

Dans le domaine expérimental considéré, les courbes de contributions soulignent l'importance majeure du facteur température sur le rendement en liquide et le rendement en résidu. Le facteur pression joue aussi un rôle non négligeable dans l'obtention de meilleures performances, mais à un degré moindre par rapport à la température, ce qui peut aussi s'expliquer par la plage de pressions explorées relativement étroite. En outre, les expériences de craquage ont révélé que le rendement en liquide augmente à mesure que la température augmente jusqu'à 430 °C et la tendance inverse est vraie pour la production du résidu.

Pour conclure, le craquage est un procédé innovant pour remplacer les modes de valorisations de déchets plastiques actuellement utilisés. Dans ce cadre, le craquage thermique est recommandé à pression sous vide pour minimiser les réactions de condensation en produisant des fractions de carburant répondant aux normes internationales.

Afin d'améliorer le procédé de craquage thermique sous vide et le rendre plus rentable, plusieurs perspectives peuvent être proposées :

- Etude de l'effet de la température et de la pression sur la composition des différentes fractions de craquage (liquide, gaz et résidu).
- Etude des caractéristiques du résidu et du gaz.
- Utilisation d'un nouveau modèle de chauffe ballon avec lequel, on peut maîtriser la vitesse de chauffage afin d'étudier l'effet de ces paramètres sur le rendement en produits de craquage.
- Analyse de l'impact du procédé du craquage sur l'environnement et la santé du manipulant.
- Utilisation d'autres déchets plastiques tels que le PEHD, le PP et des mélanges de plastiques.
- Utilisation des déchets ménagers afin d'étudier l'effet de contaminant sur le craquage thermique sous vide et la qualité et le rendement en liquide obtenu.

# **Références bibliographiques**

- [1] BUEKENS, A. G. et HUANG, H. Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 1998, vol. 23, no 3, p. 163-181.
- [2] ACHILIAS, D. S., ROUPAKIAS, Ch, MEGALOKONOMOS, P., *et al.* Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of hazardous materials*, 2007, vol. 149, no 3, p. 536-542.
- [3] WOŁOSIEWICZ-GŁĄB, Marta, PIĘTA, Paulina, SAS, Sebastian, *et al.* Plastic waste depolymerization as a source of energetic heating oils. In : *E3S Web of Conferences*. EDP Sciences, 2017. p. 02044.
- [4] PANDA, Achyut K., SINGH, Raghubansh K., et MISHRA, D. K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, vol. 14, no 1, p. 233-248.
- [5] MARTÍNEZ NARRO, Gerardo, POZOS VÁZQUEZ, Cuauhtémoc, et MERCADO GONZÁLEZ, Martha Ofelia. Viscosity reduction of heavy crude oil by dilution with hydrocarbons obtained via chemical recycling of plastic wastes. *Petroleum Science and Technology*, 2019, vol. 37, no 12, p. 1347-1354.
- [6] SYAMSIRO, Mochamad, CHENG, Shuo, HU, Wu, *et al.* Liquid and gaseous fuels from waste plastics by sequential pyrolysis and catalytic reforming processes over Indonesian natural zeolite catalysts. *Waste Technology*, 2014, vol. 2, no 2, p. 44-51.
- [7] ALI, M. F. et QURESHI, M. S. Transportation fuels from catalytic co-pyrolysis of plastic wastes with petroleum residues: evaluation of catalysts by thermogravimetric analysis. *Petroleum science and technology*, 2013, vol. 31, no 16, p. 1665-1673.
- [8] GRABOWSKI, Łukasz, GLINIĄK, Maciej, WOŁOSIEWICZ-GŁĄB, Marta, *et al.* Possibilities of using the hydrocarbon fraction from the depolymerization process for combined heat and power systems. *Energy & fuels*, 2017, vol. 31, no 3, p. 2914-2918.
- [9] AGUADO, J., SERRANO, D. P., et ESCOLA, J. M. Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, vol. 47, no 21, p. 7982-7992.
- [10] LIU, Sibao, KOTS, Pavel A., VANCE, Brandon C., *et al.* Plastic waste to fuels by hydrocracking at mild conditions. *Science Advances*, 2021, vol. 7, no 17, p. eabf8283.
- [11] CHAMAS, Ali, MOON, Hyunjin, ZHENG, Jiajia, *et al.* Degradation rates of plastics in the environment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, vol. 8, no 9, p. 3494-3511.
- [12] DEMIRBAS, A. et TAYLAN, O. Recovery of gasoline-range hydrocarbons from petroleum basic plastic wastes. *Petroleum Science and Technology*, 2015, vol. 33, no 23-24, p. 1883-1889.
- [13] BOCKHORN, H., HORNUNG, A., et HORNUNG, U. Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, vol. 46, no 1, p. 1-13.
- [14] ZHU, Jia-Ming, LIU, Jia-Bao, SIDDIQUI, Muhammad Kamran, *et al.* Fuel gas production from asphaltene and recycled polyethylene. *Petroleum Science and Technology*, 2020, vol. 38, no 5, p. 428-431.

- [15] RASHID, Mohammad Mamunor. A New Kind of Renewable Energy: Production of Aromatic Hydrocarbons Naphtha Chemical by Thermal Degradation of.. *American Journal of Climate Change*, 2012, vol. 1, p. 145-153.
- [16] AL-SALEM, Sultan M. Thermal pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) in a novel fixed bed reactor system for the production of high value gasoline range hydrocarbons (HC). *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, vol. 127, p. 171-179.
- [17] LETTIERI, Paola et AL-SALEM, Sultan M. Thermochemical treatment of plastic solid waste. In : *Waste*. Academic Press, 2011. p. 233-242.
- [18] <https://www.europarl.europa.eu/news/fr/headlines/society/20181212STO21610/dechets-plastiques-et-recyclage-dans-l-ue-faits-et-chiffres-infographie>. 28-11-2021 à 16h12
- [19] SCOTT, D. S., CZERNIK, S. R., PISKORZ, J., *et al.* Fast pyrolysis of plastic wastes. *Energy & Fuels*, 1990, vol. 4, no 4, p. 407-411.
- [20] WILLIAMS, Paul T. et SLANEY, Edward. Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling*, 2007, vol. 51, no 4, p. 754-769.
- [21] SARKER, M., RASHID, M. M., et MOLLA, M. Waste Plastic Conversion into Hydrocarbon Fuel Materials. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 2011, vol. 5, p. 603-609.
- [22] UÇAR, Suat, KARAGÖZ, Selhan, YANIK, Jale, *et al.* Copyrolysis of scrap tires with waste lubricant oil. *Fuel Processing Technology*, 2005, vol. 87, no 1, p. 53-58.
- [23] THOMPSON, Richard C., SWAN, Shanna H., MOORE, Charles J., *et al.* Our plastic age. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, vol. 364, no 1526, p. 1973-1976.
- [24] YAMAMOTO, Takashi, YASUHARA, Akio, SHIRAISHI, Hiroaki, *et al.* Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere*, 2001, vol. 42, no 4, p. 415-418.
- [25] JAMBECK, Jenna R., GEYER, Roland, WILCOX, Chris, *et al.* Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 2015, vol. 347, no 6223, p. 768-771.
- [26] BALAKRISHNAN, Rahul Kumar et GURIA, Chandan. Thermal degradation of polystyrene in the presence of hydrogen by catalyst in solution. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, vol. 92, no 8, p. 1583-1591.
- [27] ZHOU, Chuanbin, FANG, Wenjun, XU, Wanying, *et al.* Characteristics and the recovery potential of plastic wastes obtained from landfill mining. *Journal of cleaner production*, 2014, vol. 80, p. 80-86.
- [28] HARDING, K. G., DENNIS, J. S., VON BLOTTNITZ, Harro, *et al.* Environmental analysis of plastic production processes: Comparing petroleum-based polypropylene and polyethylene with biologically-based poly-β-hydroxybutyric acid using life cycle analysis. *Journal of biotechnology*, 2007, vol. 130, no 1, p. 57-66.
- [29] MISKOLCZI, Norbert, BARTHA, Laszlo, DEAK, Gy, *et al.* Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, vol. 86, no 2, p. 357-366.
- [30] MISKOLCZI, N., BARTHA, L., et DEÁK, Gy. Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polymer degradation and stability*, 2006, vol. 91, no 3, p. 517-526.

- [31] KIM, S. Pyrolysis kinetics of waste PVC pipe. *Waste management*, 2001, vol. 21, no 7, p. 609-616.
- [32] BEGLEY, Timothy H. et HOLLIFIELD, Henry C. High-performance liquid chromatographic determination of migrating poly (ethylene terephthalate) oligomers in corn oil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 1990, vol. 38, no 1, p. 145-148.
- [33] Agence Nationale des Déchets. « Campagne de caractérisation des déchets ménagers et assimilés ». Algérie 2019. <https://and.dz/site/wp-content/uploads/RapportPlastique.pdf>
- [34] SHAFIEE, Shahriar et TOPAL, Erkan. When will fossil fuel reserves be diminished?. *Energy policy*, 2009, vol. 37, no 1, p. 181-189.
- [35] OWEN, Nick A., INDERWILDI, Oliver R., et KING, David A. The status of conventional world oil reserves—Hype or cause for concern?. *Energy policy*, 2010, vol. 38, no 8, p. 4743-4749.
- [36] SARKER, Moinuddin, MOHAMMED, ASM Din, RASHID, Mohammad M., *et al.* New alternative energy from solid waste plastics. In : *2009 1st International Conference on the Developments in Renewable Energy Technology (ICDRET)*. IEEE, 2009. p. 1-4.
- [37] KUNWAR, Bidhya, WIJAYLAPALA, Hevagamage, THIEME, Janet, *et al.* A simple portable gas chromatograph for the monitoring of biomass gasification. *J Sens. Instrum*, 2013, vol. 1, p. 1e16.
- [38] CRESPO, Antonio, HERNANDEZ, J., et FRANDBSEN, Sten. Survey of modelling methods for wind turbine wakes and wind farms. *Wind Energy: An International Journal for Progress and Applications in Wind Power Conversion Technology*, 1999, vol. 2, no 1, p. 1-24.
- [39] HENDERSON, Andrew R., MORGAN, Colin, SMITH, Bernie, *et al.* Offshore wind energy in Europe—a review of the state-of-the-art. *Wind Energy: An International Journal for Progress and Applications in Wind Power Conversion Technology*, 2003, vol. 6, no 1, p. 35-52.
- [40] MIMIKOU, M. A. et BALTAS, E. A. Climate change impacts on the reliability of hydroelectric energy production. *Hydrological Sciences Journal*, 1997, vol. 42, no 5, p. 661-678.
- [41] YILDIZ, Bilge et KAZIMI, Mujid S. Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, vol. 31, no 1, p. 77-92.
- [42] ERHAN, Sevim Z., SHARMA, Brajendra K., et PEREZ, Joseph M. Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants. *Industrial Crops and Products*, 2006, vol. 24, no 3, p. 292-299.
- [43] SHARMA, Brajendra K., DOLL, Kenneth M., et ERHAN, Sevim Z. Oxidation, friction reducing, and low temperature properties of epoxy fatty acid methyl esters. *Green chemistry*, 2007, vol. 9, no 5, p. 469-474.
- [44] SHARMA, Brajendra K., PEREZ, Joseph M., et ERHAN, Sevim Z. Soybean oil-based lubricants: A search for synergistic antioxidants. *Energy & fuels*, 2007, vol. 21, no 4, p. 2408-2414.
- [45] SHARMA, Brajendra, RASHID, Umer, ANWAR, Farooq, *et al.* Lubricant properties of Moringa oil using thermal and tribological techniques. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2009, vol. 96, no 3, p. 999-1008.

- [46] SHARMA, Brajendra K., ADHVARYU, ATANU, et ERHAN, Sevim Z. Friction and wear behavior of thioether hydroxy vegetable oil. *Tribology International*, 2009, vol. 42, no 2, p. 353-358.
- [47] SHARMA, Brajendra K., MOSER, Bryan R., VERMILLION, Karl E., *et al.* Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. *Fuel Processing Technology*, 2014, vol. 122, p. 79-90.
- [48] MISKOLCZI, N., ANGYAL, A., BARTHA, L., *et al.* Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*, 2009, vol. 90, no 7-8, p. 1032-1040.
- [49] MLSNA, Todd et KUNWAR, Bidhya. Upgrading bio-oil with a combination of synthesis gas and alcohol. In : *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*. 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA : AMER CHEMICAL SOC, 2013.
- [50] ELORDI, Gorka, OLAZAR, Martín, LOPEZ, Gartzten, *et al.* Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, vol. 85, no 1-2, p. 345-351.
- [51] KUNWAR, Bidhya, CHENG, H. N., CHANDRASHEKARAN, Sriram R., *et al.* Plastics to fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 54, p. 421-428.
- [52] GRZYBOWSKI, P. Przetwarzanie odpadów poliolefinowych na produkty paliwowe. *Chemik*, 2012, vol. 66, no 7, p. 725-734.
- [53] SOKOŁOWSKI, J., ROKICKI, G., MARCZEWSKI, M., *et al.* Thermal-catalytic recycling of polyolefins and polystyrene. *Czasopismo Techniczne. Chemia*, 2008, vol. 105, no 2-Ch, p. 311-321.
- [54] Association of Plastic Manufacturers Europe. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Belgium: European Association of Plastics Recycling and Recovery Organisations; 2015. p. 1–32.
- [55] AL-SALEM, S. M., LETTIERI, Paola, et BAEYENS, Jan. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste management*, 2009, vol. 29, no 10, p. 2625-2643.
- [56] SCHEIRS, John. Polymer recycling: science, technology and applications. *John! Wiley & Sons Ltd, Journals, Baffins Lane, Chichester, Sussex PO 19 1 UD, UK, 1998. 591*, 1998.
- [57] ACHILIAS, D. S. et KARAYANNIDIS, G. P. The chemical recycling of PET in the framework of sustainable development. *Water, air and soil pollution: Focus*, 2004, vol. 4, no 4, p. 385-396.
- [58] AL-SALEM, S. M., LETTIERI, Paola, et BAEYENS, J. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, vol. 36, no 1, p. 103-129.
- [59] DEMIRBAS, Ayhan. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, vol. 72, no 1, p. 97-102.

- [60] GARFORTH, Arthur A., ALI, Salmiaton, HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, Jesús, *et al.* Feedstock recycling of polymer wastes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, vol. 8, no 6, p. 419-425.
- [61] KIRAN, N., EKINCI, E., et SNAPE, C. E. Recycling of plastic wastes via pyrolysis. *Resources, Conservation and Recycling*, 2000, vol. 29, no 4, p. 273-283.
- [62] JCR. Plastics recycling. Final assessment report. St. Catherine's College JCR, University of Oxford (UK). Available at: <http://hadriel.caths.cam.ac.uk/jcr/html/>; 2006.
- [63] AZAPAGIC, Adisa, PERDAN, Slobodan, et CLIFT, Roland (ed.). *Sustainable development in practice: case studies for engineers and scientists*. John Wiley & Sons, 2004.
- [64] FORTELNÝ, Ivan, MICHÁLKOVÁ, Danuše, et KRULIŠ, Zdeněk. An efficient method of material recycling of municipal plastic waste. *Polymer degradation and stability*, 2004, vol. 85, no 3, p. 975-979.
- [65] AL-MAADED, Mohammed, MADI, N. K., KAHRAMAN, Ramazan, *et al.* An overview of solid waste management and plastic recycling in Qatar. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, vol. 20, no 1, p. 186-194.
- [66] DRAIN, K. F., MURPHY, W. R., et OTTERBURN, M. S. Polymer waste-resource recovery. *Conservation & Recycling*, 1981, vol. 4, no 4, p. 201-218.
- [67] RUJ, Biswajit, PANDEY, Vivek, JASH, Priyajit, *et al.* Sorting of plastic waste for effective recycling. *Int. J. Appl. Sci. Eng. Res*, 2015, vol. 4, no 4, p. 564-571.
- [68] INGHAM, A. Improving markets for waste plastics. *Anon Improv Recycl Mark*, 2006, p. 81-132.
- [69] MASANET, E., AUER, R., TSUDA, D., *et al.* An assessment and prioritization of "design for recycling" guidelines for plastic components. In : *Conference Record 2002 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment (Cat. No. 02CH37273)*. IEEE, 2002. p. 5-10.
- [70] AL-SALEM, S. M. Establishing an integrated databank for plastic manufacturers and converters in Kuwait. *Waste Management*, 2009, vol. 29, no 1, p. 479-484.
- [71] MASTELLONE, M. L. Thermal treatments of plastic wastes by means of fluidized bed reactors. PhD Thesis. *Second University of Naples: Italy*, 1999.
- [72] KARTALIS, C. N., PAPASPYRIDES, C. D., PFAENDNER, R., *et al.* Mechanical recycling of post-used HDPE crates using the restabilization technique. II: Influence of artificial weathering. *Journal of applied polymer science*, 2000, vol. 77, no 5, p. 1118-1127.
- [73] KOWALSKA, Ewa, WIELGOSZ, Zbigniew, et PELKA, Janina. Use of post-life waste and production waste in thermoplastic polymer compositions. *Polymers and Polymer Composites*, 2002, vol. 10, no 1, p. 83-92.
- [74] STRAPASSON, R., AMICO, S. C., PEREIRA, M. F. R., *et al.* Tensile and impact behavior of polypropylene/low density polyethylene blends. *Polymer testing*, 2005, vol. 24, no 4, p. 468-473.
- [75] LEI, Yong, WU, Qinglin, YAO, Fei, *et al.* Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 2007, vol. 38, no 7, p. 1664-1674.

- [76] MERAN, Cemal, OZTURK, Orkun, et YUKSEL, Mehmet. Examination of the possibility of recycling and utilizing recycled polyethylene and polypropylene. *Materials & Design*, 2008, vol. 29, no 3, p. 701-705.
- [77] BRACHET, P., HØYDAL, L. T., HINRICHSEN, E. L., *et al.* Modification of mechanical properties of recycled polypropylene from post-consumer containers. *Waste Management*, 2008, vol. 28, no 12, p. 2456-2464.
- [78] LA MANTIA, Francesco. *Handbook of plastics recycling*. iSmithers Rapra Publishing, 2002.
- [79] CHEN, Tong, GUO, Ying, LI, Xiaodong, *et al.* Emissions behavior and distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/Fs) from cement kilns in China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, vol. 21, no 6, p. 4245-4253.
- [80] WONG, S. L., NGADI, Norzita, ABDULLAH, Tuan Amran Tuan, *et al.* Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2015, vol. 50, p. 1167-1180.
- [81] BUTLER, Eoin, DEVLIN, Ger, et MCDONNELL, Kevin. Waste polyolefins to liquid fuels via pyrolysis: review of commercial state-of-the-art and recent laboratory research. *Waste and biomass valorization*, 2011, vol. 2, no 3, p. 227-255.
- [82] MIANDAD, R., BARAKAT, M. A., ABURIAZAIZA, Asad S., *et al.* Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, vol. 102, p. 822-838.
- [83] SHARUDDIN, Shafferina Dayana Anuar, ABNISA, Faisal, DAUD, Wan Mohd Ashri Wan, *et al.* A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy conversion and management*, 2016, vol. 115, p. 308-326.
- [84] PATNAIK, Satyanarayan, KUMAR, Sachin, et PANDA, Achyut K. Thermal degradation of eco-friendly alternative plastics: kinetics and thermodynamics analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, vol. 27, no 13, p. 14991-15000.
- [85] MA, Chuan, YU, Jie, WANG, Ben, *et al.* Chemical recycling of brominated flame retarded plastics from e-waste for clean fuels production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 61, p. 433-450.
- [86] HITA, Idoia, ARABIOURRUTIA, Miriam, OLAZAR, Martin, *et al.* Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 56, p. 745-759.
- [87] SERRANO, D. P., AGUADO, J., et ESCOLA, J. M. Developing advanced catalysts for the conversion of polyolefinic waste plastics into fuels and chemicals. *ACS Catalysis*, 2012, vol. 2, no 9, p. 1924-1941.
- [88] BAYTEKIN, Bilge, BAYTEKIN, H. Tarik, et GRZYBOWSKI, Bartosz A. Retrieving and converting energy from polymers: deployable technologies and emerging concepts. *Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, no 12, p. 3467-3482.
- [89] ARANDES, Jose M., ABAJO, Iñaki, LOPEZ-VALERIO, Danilo, *et al.* Transformation of several plastic wastes into fuels by catalytic cracking. *Industrial & engineering chemistry research*, 1997, vol. 36, no 11, p. 4523-4529.

- [90] UCAR, Suat, KARAGÖZ, Selhan, KARAYILDIRIM, Tamer, *et al.* Conversion of polymers to fuels in a refinery stream. *Polymer degradation and stability*, 2002, vol. 75, no 1, p. 161-171.
- [91] ARANDES, Jose M., TORRE, Iker, CASTANO, Pedro, *et al.* Catalytic cracking of waxes produced by the fast pyrolysis of polyolefins. *Energy & fuels*, 2007, vol. 21, no 2, p. 561-569.
- [92] WILK, V. et HOFBAUER, H. Conversion of mixed plastic wastes in a dual fluidized bed steam gasifier. *Fuel*, 2013, vol. 107, p. 787-799.
- [93] ARENA, Umberto et DI GREGORIO, Fabrizio. Energy generation by air gasification of two industrial plastic wastes in a pilot scale fluidized bed reactor. *Energy*, 2014, vol. 68, p. 735-743.
- [94] ERKIAGA, Aitziber, LOPEZ, Gartzzen, AMUTIO, Maider, *et al.* Syngas from steam gasification of polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, 2013, vol. 109, p. 461-469.
- [95] TOLEDO, Jose M., AZNAR, Maria P., et SANCHO, Jesús A. Catalytic air gasification of plastic waste (polypropylene) in a fluidized bed. Part II: effects of some operating variables on the quality of the raw gas produced using olivine as the in-bed material. *Industrial & engineering chemistry research*, 2011, vol. 50, no 21, p. 11815-11821.
- [96] KIM, Jin-Won, MUN, Tae-Young, KIM, Jin-O., *et al.* Air gasification of mixed plastic wastes using a two-stage gasifier for the production of producer gas with low tar and a high caloric value. *Fuel*, 2011, vol. 90, no 6, p. 2266-2272.
- [97] ERKIAGA, Aitziber, LOPEZ, Gartzzen, BARBARIAS, Itsaso, *et al.* HDPE pyrolysis-steam reforming in a tandem spouted bed-fixed bed reactor for H<sub>2</sub> production. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2015, vol. 116, p. 34-41.
- [98] SAAD, Juniza Md, NAHIL, Mohamad Anas, et WILLIAMS, Paul T. Influence of process conditions on syngas production from the thermal processing of waste high density polyethylene. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2015, vol. 113, p. 35-40.
- [99] NAMIOKA, Tomoaki, SAITO, Atsushi, INOUE, Yukiharu, *et al.* Hydrogen-rich gas production from waste plastics by pyrolysis and low-temperature steam reforming over a ruthenium catalyst. *Applied Energy*, 2011, vol. 88, no 6, p. 2019-2026.
- [100] BARBARIAS, Itsaso, LOPEZ, Gartzzen, ALVAREZ, Jon, *et al.* A sequential process for hydrogen production based on continuous HDPE fast pyrolysis and in-line steam reforming. *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 296, p. 191-198.
- [101] WU, Chunfei et WILLIAMS, Paul T. A novel Ni–Mg–Al–CaO catalyst with the dual functions of catalysis and CO<sub>2</sub> sorption for H<sub>2</sub> production from the pyrolysis–gasification of polypropylene. *Fuel*, 2010, vol. 89, no 7, p. 1435-1441.
- [102] BARBARIAS, Itsaso, LOPEZ, Gartzzen, ARTETXE, Maite, *et al.* Pyrolysis and in-line catalytic steam reforming of polystyrene through a two-step reaction system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, vol. 122, p. 502-510.
- [103] MCCAFFREY, W. C., KAMAL, M. R., et COOPER, D. G. Thermolysis of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, vol. 47, no 1, p. 133-139.
- [104] HORVAT, Norbert. *Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis and polyethylene oil hydrogenation*. PhD Thesis. University of Waterloo, 1996.

- [105] YOSHIOKA, Toshiaki, GRAUSE, Guido, EGER, Christian, *et al.* Pyrolysis of poly (ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant. *Polymer degradation and stability*, 2004, vol. 86, no 3, p. 499-504.
- [106] AGUADO, J., SERRANO, D. P., SAN MIGUEL, G., *et al.* Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2007, vol. 78, no 1, p. 153-161.
- [107] SMOLDERS, K. et BAEYENS, Jan. Thermal degradation of PMMA in fluidised beds. *Waste Management*, 2004, vol. 24, no 8, p. 849-857.
- [108] BALLICE, Levent, YÜKSEL, Mithat, SAĞLAM, Mehmet, *et al.* Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of low-and high-density polyethylene. *Energy & fuels*, 1998, vol. 12, no 5, p. 925-928.
- [109] AHRENFELDT, Jesper. *Characterization of biomass producer gas as fuel for stationary gas engines in combined heat and power production*. PhD Thesis, Technical University of Denmark, 2007.
- [110] SOREK, Agata, BORECKI, Mariusz, et OSTROWSKA-POPIELSKA, Patrycja. Wybrane odpady tworzyw sztucznych jako źródła paliw alternatywnych w przemyśle metalurgicznym. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, 2012, vol. 64, no 4, p. 47-57.
- [111] WALENDZIEWSKI, J., KAŁUŻYŃSKI, M., et SURMA, A. Określenie potencjału odpadów i ich rodzajów do produkcji stałych paliw alternatywnych. *Politechnika Wroclawska*, 2007.
- [112] ALMEIDA, Débora et MARQUES, Maria de Fátima. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. *Polímeros*, 2016, vol. 26, p. 44-51.
- [113] MADORSKY, Samuel L., STRAUS, Sidney, THOMPSON, Dorothy, et al. Pyrolysis of polyisobutene (vistanex), polyisoprene, polybutadiene, GR-S, and polyethylene in a high vacuum. *Journal of Polymer Science*, 1949, vol. 4, no 5, p. 639-664.
- [114] ABNISA, Faisal et DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, 2014, vol. 87, p. 71-85.
- [115] DING, Weibing, LIANG, Jing, et ANDERSON, Larry L. Thermal and catalytic degradation of high density polyethylene and commingled post-consumer plastic waste. *Fuel Processing Technology*, 1997, vol. 51, no 1-2, p. 47-62.
- [116] WALENDZIEWSKI, Jerzy et STEININGER, Mieczysław. Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines. *Catalysis Today*, 2001, vol. 65, no 2-4, p. 323-330.
- [117] VENKATESH, Koppampatti R., HU, Jianli, WANG, W., *et al.* Hydrocracking and hydroisomerization of long-chain alkanes and polyolefins over metal-promoted anion-modified zirconium oxides. *Energy & Fuels*, 1996, vol. 10, no 6, p. 1163-1170.
- [118] DING, Weibing, LIANG, Jing, et ANDERSON, Larry L. Hydrocracking and hydroisomerization of high-density polyethylene and waste plastic over zeolite and silica– alumina-supported Ni and Ni– Mo sulfides. *Energy & Fuels*, 1997, vol. 11, no 6, p. 1219-1224.
- [119] HESSE, Nathan D. et WHITE, Robert L. Polyethylene catalytic hydrocracking by PtHZSM-5, PtHY, and PtHMCM-41. *Journal of applied polymer science*, 2004, vol. 92, no 2, p. 1293-1301.

- [120] DUFAUD, Véronique et BASSET, Jean-Marie. Catalytic hydrogenolysis at low temperature and pressure of polyethylene and polypropylene to diesels or lower alkanes by a zirconium hydride supported on silica-alumina: a step toward polyolefin degradation by the microscopic reverse of ziegler–natta polymerization. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, vol. 37, no 6, p. 806-810.
- [121] MURTY, M. V. S., RANGARAJAN, P., GRULKE, E. A., *et al.* Thermal degradation/hydrogenation of commodity plastics and characterization of their liquefaction products. *Fuel Processing Technology*, 1996, vol. 49, no 1-3, p. 75-90.
- [122] DE LA PUENTE, Gabriela, KLOCKER, C., et SEDRAN, U. Conversion of waste plastics into fuels: Recycling polyethylene in FCC. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, vol. 36, no 4, p. 279-285.
- [123] WALENDZIEWSKI, Jerzy. Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment. *Fuel*, 2002, vol. 81, no 4, p. 473-481.
- [124] FENG, Zhen, ZHAO, Jianmin, ROCKWELL, Jeff, *et al.* Direct liquefaction of waste plastics and coliquefaction of coal-plastic mixtures. *Fuel processing technology*, 1996, vol. 49, no 1-3, p. 17-30.
- [125] LUO, Mingsheng et CURTIS, Christine W. Effect of reaction parameters and catalyst type on waste plastics liquefaction and coprocessing with coal. *Fuel processing technology*, 1996, vol. 49, no 1-3, p. 177-196.
- [126] RAMDOSS, Prakash K. et TARRER, Arthur R. High-temperature liquefaction of waste plastics. *Fuel*, 1998, vol. 77, no 4, p. 293-299.
- [127] DING, W. B., TUNTAWIROON, W., LIANG, J., *et al.* Depolymerization of waste plastics with coal over metal-loaded silica-alumina catalysts. *Fuel Processing Technology*, 1996, vol. 49, no 1-3, p. 49-63.
- [128] ROTHENBERGER, Kurt S., CUGINI, Anthony V., THOMPSON, Robert L., *et al.* Investigation of first-stage liquefaction of coal with model plastic waste mixtures. *Energy & fuels*, 1997, vol. 11, no 4, p. 849-855.
- [129] TAGHIEL, M. Mehdi, FENG, Zhen, HUGGINS, Frank E., *et al.* Coliquefaction of waste plastics with coal. *Energy & Fuels*, 1994, vol. 8, no 6, p. 1228-1232.
- [130] WANG, Li et CHEN, Peng. Development of first-stage co-liquefaction of Chinese coal with waste plastics. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2004, vol. 43, no 2, p. 145-148.
- [131] YASUDA, Hajime, YAMADA, Osamu, ZHANG, Aihua, *et al.* Hydrogasification of coal and polyethylene mixture. *Fuel*, 2004, vol. 83, no 17-18, p. 2251-2254.
- [132] KARAGÖZ, Selhan, YANIK, Jale, UÇAR, Suat, *et al.* Catalytic coprocessing of low-density polyethylene with VGO using metal supported on activated carbon. *Energy & fuels*, 2002, vol. 16, no 5, p. 1301-1308.
- [133] KARAGÖZ, Selhan, YANIK, Jale, UÇAR, Suat, *et al.* Catalytic and thermal degradation of high-density polyethylene in vacuum gas oil over non-acidic and acidic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2003, vol. 242, no 1, p. 51-62.
- [134] KARAGÖZ, Selhan, KARAYILDIRIM, Tamer, UÇAR, Suat, *et al.* Liquefaction of municipal waste plastics in VGO over acidic and non-acidic catalysts☆. *Fuel*, 2003, vol. 82, no 4, p. 415-423.

- [135] KARAYILDIRIM, Tamer, YANIK, Jale, UCAR, Suat, *et al.* Conversion of plastics/HVGO mixtures to fuels by two-step processing. *Fuel processing technology*, 2001, vol. 73, no 1, p. 23-35.
- [136] JOO, Hyun Ku et CURTIS, Christine W. Catalytic coprocessing of plastics with coal and petroleum resid using NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Energy & fuels*, 1996, vol. 10, no 3, p. 603-611.
- [137] HARRISON, Graham et ROSS, Andrew B. Use of tyre pyrolysis oil for solvent augmentation in two-stage coal liquefaction. *Fuel*, 1996, vol. 75, no 8, p. 1009-1013.
- [138] ANDERSON, Larry L., CALLEN, Marisol, DING, Weibing, *et al.* Hydrocprocessing of scrap automotive tires and coal. Analysis of oils from autoclave coprocessing. *Industrial & engineering chemistry research*, 1997, vol. 36, no 11, p. 4763-4767.
- [139] IBRAHIM, Manjula M. et SEEHRA, Mohindar S. Effects of hydrogen pressure and temperature on free radicals produced in coal-tire coprocessing. *Fuel processing technology*, 1996, vol. 49, no 1-3, p. 197-205.
- [140] LIU, Z., ZONDLO, J. W., et DADYBURJOR, D. B. Tire liquefaction and its effect on coal liquefaction. *Energy & fuels*, 1994, vol. 8, no 3, p. 607-612.
- [141] TANG, Ying et CURTIS, Christine W. Thermal and catalytic coprocessing of waste tires with coal. *Fuel processing technology*, 1996, vol. 46, no 3, p. 195-215.
- [142] MARCH, Jerry. Advanced organic chemistry Reaction, Mechanisms, And Structure. 1992.
- [143] BIN JUMAH, Abdulrahman, ANBUMUTHU, Vanithasri, TEDSTONE, Aleksander A., *et al.* Catalyzing the hydrocracking of low density polyethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, vol. 58, no 45, p. 20601-20609.
- [144] OHKITA, Hironobu, NISHIYAMA, Ryuji, TOCHIHARA, Yoshihisa, *et al.* Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene. *Industrial & engineering chemistry research*, 1993, vol. 32, no 12, p. 3112-3116.
- [145] PARK, D. W., HWANG, E. Y., KIM, J. R., *et al.* Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts. *Polymer degradation and stability*, 1999, vol. 65, no 2, p. 193-198.
- [146] LEE, S. Y., YOON, J. H., KIM, J. R., *et al.* Catalytic degradation of polystyrene over natural clinoptilolite zeolite. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, vol. 74, no 2, p. 297-305.
- [147] BELTRAME, Pier Luigi, CARNITI, Paolo, AUDISIO, Guido, *et al.* Catalytic degradation of polymers: Part II—Degradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 1989, vol. 26, no 3, p. 209-220.
- [148] VASILE, Cornelia, PAKDEL, Hooshang, MIHAI, Brebu, *et al.* Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics. *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, vol. 57, no 2, p. 287-303.
- [149] BAGRI, Ranbir et WILLIAMS, Paul T. Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2002, vol. 63, no 1, p. 29-41.
- [150] GARFORTH, A. A., LIN, Y.-H., SHARRATT, P. N., *et al.* Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidised-bed reactor. *Applied Catalysis A: General*, 1998, vol. 169, no 2, p. 331-342.

- [151] UEMICHI, Yoshio, AYAME, Akimi, KASHIWAYA, Yasunori, *et al.* Gas chromatographic determination of the products of degradation of polyethylene over a silica—alumina catalyst. *Journal of Chromatography A*, 1983, vol. 259, p. 69-77.
- [152] UEMICHI, Yoshio, NAKAMURA, Junko, ITOH, Toshihiro, *et al.* Conversion of polyethylene into gasoline-range fuels by two-stage catalytic degradation using Silica—Alumina and HZSM-5 Zeolite. *Industrial & engineering chemistry research*, 1999, vol. 38, no 2, p. 385-390.
- [153] AGUADO, J., SERRANO, D. P., ESCOLA, J. M., *et al.* Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, vol. 69, no 1, p. 11-16.
- [154] LUO, Guohua, SUTO, Tomohiko, YASU, Satomi, *et al.* Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, vol. 70, no 1, p. 97-102.
- [155] NEGELEIN, Darrel L., LIN, Rong, et WHITE, Robert L. Effects of catalyst acidity and HZSM-5 channel volume on polypropylene cracking. *Journal of applied polymer science*, 1998, vol. 67, no 2, p. 341-348.
- [156] HESSE, Nathan D., LIN, Rong, BONNET, Edouard, *et al.* In situ analysis of volatiles obtained from the catalytic cracking of polyethylene. *Journal of applied polymer science*, 2001, vol. 82, no 12, p. 3118-3125.
- [157] CARDONA, Salvador C. et CORMA, Avelino. Tertiary recycling of polypropylene by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor: use of spent equilibrium FCC commercial catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, vol. 25, no 2-3, p. 151-162.
- [158] JACOBS, P. A., FLANIGEN, Edith M., JANSEN, J. C., *et al.* *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier, 2001.
- [159] NWANKWOR, Peter E., ONUIGBO, Immaculata O., CHUKWUNEKE, Chikaodili E., *et al.* Synthesis of gasoline range fuels by the catalytic cracking of waste plastics using titanium dioxide and zeolite. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 2021, vol. 12, no 1, p. 77-86.
- [160] AJIBOLA, Abosede A., OMOLEYE, James A., et EFEOVBOKHAN, Vincent E. Catalytic cracking of polyethylene plastic waste using synthesised zeolite Y from Nigerian kaolin deposit. *Applied Petrochemical Research*, 2018, vol. 8, no 4, p. 211-217.
- [161] MUNIR, Dureem, AMER, Hassaan, ASLAM, Rabya, *et al.* Composite zeolite beta catalysts for catalytic hydrocracking of plastic waste to liquid fuels. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2020, vol. 9, no 2, p. 1-13.
- [162] MASUDA, Takao, KUWAHARA, Hiroshi, MUKAI, Shin R., *et al.* Production of high quality gasoline from waste polyethylene derived heavy oil over Ni-REY catalyst in steam atmosphere. *Chemical engineering science*, 1999, vol. 54, no 13-14, p. 2773-2779.
- [163] SØRUM, L., GRØNLI, M. G., et HUSTAD, J. E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel*, 2001, vol. 80, no 9, p. 1217-1227.
- [164] FARAVELLI, Tiziano, PINCIROLI, M., PISANO, F., *et al.* Thermal degradation of polystyrene. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2001, vol. 60, no 1, p. 103-121.

- [165] MURATA, Katsuhide, SATO, Kenji, et SAKATA, Yusaku. Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, vol. 71, no 2, p. 569-589.
- [166] MASTRAL, F. J., ESPERANZA, E., GARCIA, P., *et al.* Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, vol. 63, no 1, p. 1-15.
- [167] FAKHRHOSEINI, Seyed Mousa et DASTANIAN, Majid. Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model. *Journal of Chemistry*, 2013, vol. 2013.
- [168] BRIDGWATER, Anthony V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 2012, vol. 38, p. 68-94.
- [169] KAMINSKY, W., PREDEL, M., et SADIKI, A. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer degradation and stability*, 2004, vol. 85, no 3, p. 1045-1050.
- [170] CHA, Wang Seog, KIM, Sang Bum, et MCCOY, Benjamin J. Study of polystyrene degradation using continuous distribution kinetics in a bubbling reactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2002, vol. 19, no 2, p. 239-245.
- [171] DOLEŽAL, Zdeněk, PACÁKOVÁ, Věra, et KOVÁŘOVÁ, Jana. The effects of controlled aging and blending of low-and high-density polyethylenes, polypropylene and polystyrene on their thermal degradation studied by pyrolysis gas chromatography. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, vol. 57, no 2, p. 177-185.
- [172] KIM, Seung-Soo et KIM, Seungdo. Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 2004, vol. 98, no 1-2, p. 53-60.
- [173] WOO, Oh Sang, AYALA, Nancy, et BROADBELT, Linda J. Mechanistic interpretation of base-catalyzed depolymerization of polystyrene. *Catalysis Today*, 2000, vol. 55, no 1-2, p. 161-171.
- [174] WOO, Oh Sang et BROADBELT, Linda J. Recovery of high-valued products from styrene-based polymers through coprocessing: Experiments and mechanistic modeling. *Catalysis today*, 1998, vol. 40, no 1, p. 121-140.
- [175] CHAN, J. H. et BALKE, S. T. The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses. *Polymer degradation and stability*, 1997, vol. 57, no 2, p. 135-149.
- [176] HAYASHI, Jun-ichiro, NAKAHARA, Takeshi, KUSAKABE, Katsuki, *et al.* Pyrolysis of polypropylene in the presence of oxygen. *Fuel Processing Technology*, 1998, vol. 55, no 3, p. 265-275.
- [177] JAKAB, E., VARHEGYI, G., et FAIX, OI. Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000, vol. 56, no 2, p. 273-285.
- [178] KAMINSKY, W. Thermal recycling of polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1985, vol. 8, p. 439-448.

- [179] KIANG, J. K. Y., UDEN, P. C., et CHIEN, J. C. W. Polymer reactions—Part VII: Thermal pyrolysis of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 1980, vol. 2, no 2, p. 113-127.
- [180] LATTIMER, Robert P. Direct analysis of polypropylene compounds by thermal desorption and pyrolysis—Mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1993, vol. 26, no 2, p. 65-92.
- [181] MARCILLA, A., BELTRAN, M., et CONESA, J. A. Catalyst addition in polyethylene pyrolysis: Thermogravimetric study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, vol. 58, p. 117-126.
- [182] MURATA, Katsuhide, HIRANO, Y., SAKATA, Y., *et al.* Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, vol. 65, no 1, p. 71-90.
- [183] ONU, P., VASILE, C., CIOCILTEU, S., *et al.* Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, vol. 49, no 1-2, p. 145-153.
- [184] RANZI, E., DENTE, Mario, FARAVELLI, Tiziano, *et al.* Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, vol. 40, p. 305-319.
- [185] SETH, Deepyaman et SARKAR, Amitava. Thermal pyrolysis of polypropylene: effect of reflux-condenser on the molecular weight distribution of products. *Chemical engineering science*, 2004, vol. 59, no 12, p. 2433-2445.
- [186] TSUCHIYA, Yoshio et SUMI, Kikuo. Thermal decomposition products of polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1969, vol. 7, no 7, p. 1599-1607.
- [187] BOCKHORN, Ht, HORNUNG, A., HORNUNG, U., *et al.* Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, vol. 48, no 2, p. 93-109.
- [188] AUDISIO, G., SILVANI, A., BELTRAME, P. L., *et al.* Catalytic thermal degradation of polymers: Degradation of polypropylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1984, vol. 7, no 1-2, p. 83-90.
- [189] SAKATA, Y., UDDIN, M. Azhar, KOIZUMI, K., *et al.* Thermal degradation of polyethylene mixed with poly (vinyl chloride) and poly (ethyleneterephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 1996, vol. 53, no 1, p. 111-117.
- [190] SINGH, Jasvinder, KUMAR, Surendra, et GARG, Madhukar O. Kinetic modelling of thermal cracking of petroleum residues: A critique. *Fuel processing technology*, 2012, vol. 94, no 1, p. 131-144.
- [191] ARSHAD, Haroon, SULAIMAN, Shaharin A., HUSSAIN, Zahid, *et al.* Microwave assisted pyrolysis of plastic waste for production of fuels: a review. In : *MATEC Web of conferences*. EDP Sciences, 2017. p. 02005.
- [192] DEMIRBAS, A. Recent advances in waste processing technologies for upgrading of synthetic fuels. *Energy education science and technology*, 2004, vol. 13, p. 1-12.

- [193] AGUADO, Roberto, OLAZAR, Martín, GAISÁN, Beatriz, *et al.* Kinetics of polystyrene pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 2003, vol. 92, no 1-3, p. 91-99.
- [194] FINK, Margit et FINK, Johannes Karl. Plastics recycling coupled with enhanced oil recovery. A. critical survey of the concept. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 1997, vol. 40, p. 187-200.
- [195] WILLIAMS, Elizabeth A. et WILLIAMS, Paul T. Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, vol. 40, p. 347-363.
- [196] KIM, Joo-Sik, KAMINSKY, W., et SCHLESSELMANN, B. Pyrolysis of a fraction of mixed plastic wastes depleted in PVC. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 1997, vol. 40, p. 365-372.
- [197] DI BLASI, Colomba. Linear pyrolysis of cellulosic and plastic waste. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 1997, vol. 40, p. 463-479.
- [198] Herbold O.: *Apparatus for the pyrolysis of waste products*. Patent US 4,062,304 (1977).
- [199] Kurisu S.: *Thermal decomposition apparatus*. Patent US 4,074, 979 (1978).
- [200] Wilwerding C.M.: *et al.*: *Thermal decomposition apparatus*, patent US 4,439,209 (1984).
- [201] SINGH, Baljit et SHARMA, Nisha. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer degradation and stability*, 2008, vol. 93, no 3, p. 561-584.
- [202] SEO, Young-Hwa, LEE, Kyong-Hwan, et SHIN, Dae-Hyun. Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, vol. 70, no 2, p. 383-398.
- [203] TAKUMA, Kazuhiko, UEMICHI, Yoshio, et AYAME, Akimi. Product distribution from catalytic degradation of polyethylene over H-gallosilicate. *Applied Catalysis A: General*, 2000, vol. 192, no 2, p. 273-280.
- [204] HUANG, Wei-Chiang, HUANG, Mao-Suan, HUANG, Chiung-Fang, *et al.* Thermochemical conversion of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts. *Fuel*, 2010, vol. 89, no 9, p. 2305-2316.
- [205] HUSSEIN, Zahraa A., SHAKOR, Zaidoon M., ALZUHAIIRI, Mohammed, *et al.* Thermal and catalytic cracking of plastic waste: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2021, p. 1-18.
- [206] KASSARGY, Chantal. *Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus de plastique par craquage catalytique*. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique; École Doctorale des Sciences et de Technologie (Beyrouth), 2018.
- [207] MARCILLA, Antonio, BELTRÁN, M. I., et NAVARRO, R. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 86, no 1-2, p. 78-86.
- [208] LOPEZ-CUESTA, J.-M., LONGUET, Claire, et CHIVAS-JOLY, C. Thermal degradation, flammability, and potential toxicity of polymer nanocomposites. In : *Health and Environmental Safety of Nanomaterials*. Woodhead Publishing, 2021. p. 343-373.

- [209] JIN, Zechen, CHEN, Dezhen, YIN, Lijie, *et al.* Molten waste plastic pyrolysis in a vertical falling film reactor and the influence of temperature on the pyrolysis products. *Chinese journal of chemical engineering*, 2018, vol. 26, no 2, p. 400-406.
- [210] KLAIMY, Sophie. *PYROLYSE THERMIQUE ET CATALYTIQUE DES POLYMERES UTILISES DANS LES EMBALLAGES*. Thèse de doctorat. Université de LILLE, 2019.
- [211] Laurent Guy, Contribution au recyclage des polyéthylènes par une thermolyse ménagée en solution : contrôles, mécanismes et valorisation. Thèse de doctorat. Université de LYON 1, 1997.
- [212] KASSARGY, Chantal, AWAD, Sary, BURNENS, Gaetan, *et al.* 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, vol. 127, p. 31-37.
- [213] SOBKO, A. A. Generalized van der Waals-Berthelot equation of state. In : *Doklady Physics*. SP MAIK Nauka/Interperiodica, 2008. p. 416-419.
- [214] MARCILLA, A., BELTRÁN, M. I., et NAVARRO, R. Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, vol. 86, no 1, p. 14-21.
- [215] ONWUDILI, Jude A., INSURA, Nagi, et WILLIAMS, Paul T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, vol. 86, no 2, p. 293-303.
- [216] WILLIAMS, Paul T. et WILLIAMS, Elizabeth A. Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, vol. 51, no 1-2, p. 107-126.
- [217] KUMAR, Sachin et SINGH, R. K. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Brazilian journal of chemical engineering*, 2011, vol. 28, p. 659-667.
- [218] CHIN, Bridgid Lai Fui, YUSUP, Suzana, AL SHOAIBI, Ahmed, *et al.* Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene. *Energy conversion and management*, 2014, vol. 87, p. 746-753.
- [219] MARCILLA, A., GARCÍA-QUESADA, J. C., SÁNCHEZ, S., *et al.* Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene–polypropylene mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, vol. 74, no 1-2, p. 387-392.
- [220] JUNG, Su-Hwa, CHO, Min-Hwan, KANG, Bo-Sung, *et al.* Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel processing technology*, 2010, vol. 91, no 3, p. 277-284.
- [221] SAKATA, Yusaku, UDDIN, Md Azhar, et MUTO, Akinori. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, vol. 51, no 1-2, p. 135-155.
- [222] ÇEPELIOĞULLAR, Özge et PÜTÜN, Ayşe E. Utilization of two different types of plastic wastes from daily and industrial life. *Journal of Selcuk University Natural and Applied Science*, 2013, vol. 2, no 2, p. 694-706.

- [223] KHAN, M. Z. H., SULTANA, M., AL-MAMUN, M. R., *et al.* Pyrolytic waste plastic oil and its diesel blend: fuel characterization. *Journal of environmental and public health*, 2016, vol. 2016.
- [224] LOPEZ, Gartzén, OLAZAR, Martín, AGUADO, Roberto, *et al.* Vacuum pyrolysis of waste tires by continuously feeding into a conical spouted bed reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 2010, vol. 49, no 19, p. 8990-8997.
- [225] LUDLOW-PALAFIX, Carlos et CHASE, Howard A. Microwave-induced pyrolysis of plastic wastes. *Industrial & engineering chemistry research*, 2001, vol. 40, no 22, p. 4749-4756.
- [226] WESTERHOUT, R. W. J., VAN KONINGSBRUGGEN, M. P., VAN DER HAM, Aloysius GJ, *et al.* Techno-economic evaluation of high temperature pyrolysis processes for mixed plastic waste. *Chemical Engineering Research and Design*, 1998, vol. 76, no 3, p. 427-439.
- [227] ISHIHARA, Yumiko, NANBU, Hidesaburo, IKEMURA, Tadashi, *et al.* Catalytic decomposition of polyethylene using a tubular flow reactor system. *Fuel*, 1990, vol. 69, no 8, p. 978-984.
- [228] ABBAS-ABADI, Mehrdad Seifali, HAGHIGHI, Mehdi Nekoomanesh, YEGANEH, Hamid, *et al.* Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2014, vol. 109, p. 272-277.
- [229] AISIEN, Eki Tina, OTUYA, Ifechukwude Christopher, et AISIEN, Felix Aibuedefe. Thermal and catalytic pyrolysis of waste polypropylene plastic using spent FCC catalyst. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, vol. 22, p. 101455.
- [230] XU, Fanfan, WANG, Bo, YANG, Dan, *et al.* Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: Pyrolysis behaviors and kinetic analysis. *Energy Conversion and Management*, 2018, vol. 171, p. 1106-1115.
- [231] SINGH, R. K., RUJ, Biswajit, SADHUKHAN, A. K., *et al.* Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 1: Effect of temperature, product optimization, and degradation mechanism. *Journal of environmental management*, 2019, vol. 239, p. 395-406.
- [232] TUFFI, R., D'ABRAMO, S., CAFIERO, L. M., *et al.* Thermal behavior and pyrolytic degradation kinetics of polymeric mixtures from waste packaging plastics. *Express Polymer Letters*, 2018, vol. 12, no 1, p. 82-99.
- [233] COSTA, Paula, PINTO, F., RAMOS, A. M., *et al.* Study of the pyrolysis kinetics of a mixture of polyethylene, polypropylene, and polystyrene. *Energy & Fuels*, 2010, vol. 24, no 12, p. 6239-6247.
- [234] KAMINSKY, W., SCHLESSELMANN, B., et SIMON, C. M. Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas. *Polymer Degradation and Stability*, 1996, vol. 53, no 2, p. 189-197.
- [235] MISKOLCZI, N., BORSODI, N., BUYONG, F., *et al.* Production of pyrolytic oils by catalytic pyrolysis of Malaysian refuse-derived fuels in continuously stirred batch reactor. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol. 92, no 5, p. 925-932.
- [236] SHAH, Jasmin, JAN, Muhammad Rasul, *et al.* Thermo-catalytic pyrolysis of polystyrene in the presence of zinc bulk catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, vol. 45, no 5, p. 2494-2500.

- [237] JAN, M. Rasul, SHAH, Jasmin, et GULAB, Hussain. Catalytic degradation of waste high-density polyethylene into fuel products using BaCO<sub>3</sub> as a catalyst. *Fuel processing technology*, 2010, vol. 91, no 11, p. 1428-1437.
- [238] MISKOLCZI, N., BARTHA, L., DEÁK, Gy, *et al.* Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, vol. 72, no 2, p. 235-242.
- [239] GARCÍA, R. A., SERRANO, D. P., et OTERO, D. Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic–mesoporous materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, vol. 74, no 1-2, p. 379-386.
- [240] ADRADOS, Aitziber, DE MARCO, Isabel, CABALLERO, Blanca Maria, *et al.* Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. *Waste Management*, 2012, vol. 32, no 5, p. 826-832.
- [241] UEMURA, Yoshimitsu, AZEURA, Miho, OHZUNO, Yoshihiro, *et al.* Flash-pyrolyzed product distribution of major plastics in a batch reactor. *Journal of chemical engineering of Japan*, 2001, vol. 34, no 10, p. 1293-1299.
- [242] LEE, Kyong-Hwan et SHIN, Dae-Hyun. Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction. *Waste Management*, 2007, vol. 27, no 2, p. 168-176.
- [243] SHAH, Jasmin, JAN, M. Rasul, MABOOD, Fazal, *et al.* Catalytic pyrolysis of LDPE leads to valuable resource recovery and reduction of waste problems. *Energy Conversion and Management*, 2010, vol. 51, no 12, p. 2791-2801.
- [244] ABBAS-ABADI, Mehrdad Seifali, HAGHIGHI, Mehdi Nekoomanesh, et YEGANEH, Hamid. Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor. *Fuel processing technology*, 2013, vol. 109, p. 90-95.
- [245] LEE, Kyong-Hwan, NOH, Nam-Sun, SHIN, Dae-Hyun, *et al.* Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, vol. 78, no 3, p. 539-544.
- [246] LEE, K.-H. Composition of aromatic products in the catalytic degradation of the mixture of waste polystyrene and high-density polyethylene using spent FCC catalyst. *Polymer degradation and stability*, 2008, vol. 93, no 7, p. 1284-1289.
- [247] SERRANO, D. P., AGUADO, José, ESCOLA, J. M., *et al.* Performance of a continuous screw kiln reactor for the thermal and catalytic conversion of polyethylene–lubricating oil base mixtures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, vol. 44, no 2, p. 95-105.
- [248] MISKOLCZI, N. et NAGY, R. Hydrocarbons obtained by waste plastic pyrolysis: comparative analysis of decomposition described by different kinetic models. *Fuel processing technology*, 2012, vol. 104, p. 96-104.
- [249] AGUADO, José, SERRANO, D. P., ESCOLA, J. M., *et al.* Catalytic conversion of low-density polyethylene using a continuous screw kiln reactor. *Catalysis Today*, 2002, vol. 75, no 1-4, p. 257-262.
- [250] LÓPEZ, A., DE MARCO, I., CABALLERO, B. M., *et al.* Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 173, no 1, p. 62-71.

- [251] SADAKA, Faten. *Etude de la dégradation contrôlée de polydiènes: Application au recyclage des déchets pneumatiques*. Thèse de doctorat. Le Mans, 2010.
- [252] GAO, Feng. *Pyrolysis of waste plastics into fuels*. PhD Thesis. University of Canterbury, 2010.
- [253] OFOMA, Ifedinma. *Catalytic pyrolysis of polyolefins*. Thèse de doctorat. Georgia Institute of Technology, 2006.
- [254] MENÉNDEZ, J. A., ARENILLAS, A., FIDALGO, Beatriz, *et al.* Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91, no 1, p. 1-8.
- [255] HAQUE, Kazi E. Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review. *International journal of mineral processing*, 1999, vol. 57, no 1, p. 1-24.
- [256] FERNÁNDEZ DÍEZ, Yolanda, ARENILLAS DE LA PUENTE, Ana, et MENÉNDEZ DÍAZ, José Ángel. *Microwave heating applied to pyrolysis*. InTech, 2011.
- [257] LAM, Su Shiung et CHASE, Howard A. A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis. *Energies*, 2012, vol. 5, no 10, p. 4209-4232.
- [258] AHMAD, Imtiaz, KHAN, M. Ismail, KHAN, Hizbullah, *et al.* Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. *International journal of green energy*, 2015, vol. 12, no 7, p. 663-671.
- [259] MICHAEL, P. A. Plastic waste total in MSW. *Society of the Plastic Industry*, 2010, p. 101-104.
- [260] SURIAPPARAO, Dadi V. et VINU, R. Resource recovery from synthetic polymers via microwave pyrolysis using different susceptors. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2015, vol. 113, p. 701-712.
- [261] ROBINSON, J. P., KINGMAN, S. W., SNAPE, C. E., *et al.* Scale-up and design of a continuous microwave treatment system for the processing of oil-contaminated drill cuttings. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, vol. 88, no 2, p. 146-154.
- [262] JONES, Dafydd A., LELYVELD, T. P., MAVROFIDIS, S. D., *et al.* Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resources, conservation and recycling*, 2002, vol. 34, no 2, p. 75-90.
- [263] SURESH, Aravind, ALAGUSUNDARAM, Alaguabirami, KUMAR, Ponnusamy Senthil, *et al.* Microwave pyrolysis of coal, biomass and plastic waste: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, vol. 19, no 5, p. 3609-3629.
- [264] AISHWARYA, K. N. et SINDHU, Nangarthody. Microwave assisted pyrolysis of plastic waste. *Procedia technology*, 2016, vol. 25, p. 990-997.
- [265] UNDRI, Andrea, ROSI, Luca, FREDIANI, Marco, *et al.* Fuel from microwave assisted pyrolysis of waste multilayer packaging beverage. *Fuel*, 2014, vol. 133, p. 7-16.
- [266] UNDRI, Andrea, ROSI, Luca, FREDIANI, Marco, *et al.* Efficient disposal of waste polyolefins through microwave assisted pyrolysis. *Fuel*, 2014, vol. 116, p. 662-671.
- [267] CHANDRA, Usha (ed.). *Microwave heating*. BoD—Books on Demand, 2011.
- [268] AGUADO, J., SERRANO, D. P., SAN MIGUEL, G., *et al.* Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, vol. 79, no 1-2, p. 415-423.

- [269] WALLIS, Michael D. et BHATIA, Suresh K. Thermal degradation of high density polyethylene in a reactive extruder. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, vol. 92, no 9, p. 1721-1729.
- [270] WALLIS, Michael D., SARATHY, Sandeep, BHATIA, Suresh K., *et al.* Catalytic degradation of high-density polyethylene in a reactive extruder. *Industrial & engineering chemistry research*, 2008, vol. 47, no 15, p. 5175-5181.
- [271] CHEN, Dezhen, YIN, Lijie, WANG, Huan, *et al.* Pyrolysis technologies for municipal solid waste: a review. *Waste management*, 2014, vol. 34, no 12, p. 2466-2486.
- [272] CONESA, Juan A., FONT, Rafael, MARCILLA, Antonio, *et al.* Pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor. *Energy & Fuels*, 1994, vol. 8, no 6, p. 1238-1246.
- [273] HERNÁNDEZ, Ma del Remedio, GARCÍA, Ángela N., GÓMEZ, Amparo, *et al.* Effect of residence time on volatile products obtained in the HDPE pyrolysis in the presence and absence of HZSM-5. *Industrial & engineering chemistry research*, 2006, vol. 45, no 26, p. 8770-8778.
- [274] SHELLEY, Suzanne. Plastics reborn. *Chemical Engineering*, 1992, vol. 99, no 7, p. 30.
- [275] KAMINSKY, Walter. Possibilities and limits of pyrolysis. In : *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. Basel : Hüthig & Wepf Verlag, 1992. p. 145-160.
- [276] MCCAFFREY, W. C., COOPER, D. G., et KAMAL, M. R. Tertiary recycling of polyethylene: mechanism of liquid production from polyethylene by thermolysis/reactive distillation. *Polymer degradation and stability*, 1998, vol. 62, no 3, p. 513-521.
- [277] SHABTAI, Joseph, XIAO, Xin, et ZMIERCZAK, W. Depolymerization– liquefaction of plastics and rubbers. 1. Polyethylene, polypropylene, and polybutadiene. *Energy & fuels*, 1997, vol. 11, no 1, p. 76-87.
- [278] LIN, Y.-H., YANG, M.-H., YEH, T.-F., *et al.* Catalytic degradation of high density polyethylene over mesoporous and microporous catalysts in a fluidised-bed reactor. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, vol. 86, no 1, p. 121-128.
- [279] ARTETXE, Maite, LOPEZ, Gartzzen, AMUTIO, Maider, *et al.* Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process. *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 207, p. 27-34.
- [280] HÁJEKOVÁ, E., ŠPODOVÁ, L., BAJUS, M., *et al.* Separation and characterization of products from thermal cracking of individual and mixed polyalkenes. *Chemical Papers*, 2007, vol. 61, no 4, p. 262-270.
- [281] PREDEL, M. et KAMINSKY, W. Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, vol. 70, no 3, p. 373-385.
- [282] BERRUECO, C., MASTRAL, F. J., ESPERANZA, E., *et al.* Production of waxes and tars from the continuous pyrolysis of high density polyethylene. Influence of operation variables. *Energy & fuels*, 2002, vol. 16, no 5, p. 1148-1153.
- [283] ARABIOURRUTIA, Miriam, ELORDI, Gorka, LOPEZ, Gartzzen, *et al.* Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, vol. 94, p. 230-237.

- [284] TAKUMA, Kazuhiko, UEMICHI, Yoshio, SUGIOKA, Masatoshi, *et al.* Production of aromatic hydrocarbons by catalytic degradation of polyolefins over H-gallosilicate. *Industrial & engineering chemistry research*, 2001, vol. 40, no 4, p. 1076-1082.
- [285] ELORDI, Gorka, OLAZAR, Martin, LOPEZ, Gartzzen, *et al.* Product yields and compositions in the continuous pyrolysis of high-density polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 2011, vol. 50, no 11, p. 6650-6659.
- [286] GRAUSE, Guido, MATSUMOTO, Shotaro, KAMEDA, Tomohito, *et al.* Pyrolysis of mixed plastics in a fluidized bed of hard burnt lime. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, no 9, p. 5459-5466.
- [287] SHAH, Sajid Hussain, KHAN, Zahid Mahmood, RAJA, Iftikhar Ahmad, *et al.* Low temperature conversion of plastic waste into light hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 179, no 1-3, p. 15-20.
- [288] LOPEZ, Gartzzen, ARTETXE, Maite, AMUTIO, Maider, *et al.* Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 73, p. 346-368.
- [289] KAMINSKY, Walter. Pyrolysis of plastic waste and scrap tyres in a fluid bed reactor. *Resource Recovery and Conservation*, 1980, vol. 5, no 3, p. 205-216.
- [290] SIMON, C. M. et KAMINSKY, W. Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, vol. 62, no 1, p. 1-7.
- [291] HAMAD, Kotiba, KASEEM, Mosab, et DERI, Fawaz. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. *Polymer degradation and stability*, 2013, vol. 98, no 12, p. 2801-2812.
- [292] MASTELLONE, M. L., PERUGINI, F., PONTE, M., *et al.* Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, vol. 76, no 3, p. 479-487.
- [293] CHO, Min-Hwan, JUNG, Su-Hwa, et KIM, Joo-Sik. Pyrolysis of mixed plastic wastes for the recovery of benzene, toluene, and xylene (BTX) aromatics in a fluidized bed and chlorine removal by applying various additives. *Energy & fuels*, 2010, vol. 24, no 2, p. 1389-1395.
- [294] KAMINSKY, W. et KIM, Joo-Sik. Pyrolysis of mixed plastics into aromatics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, vol. 51, no 1-2, p. 127-134.
- [295] MASTRAL, José F., BERRUECO, César, et CEAMANOS, Jesús. Pyrolysis of high-density polyethylene in free-fall reactors in series. *Energy & fuels*, 2006, vol. 20, no 4, p. 1365-1371.
- [296] SIMON, C. M., KAMINSKY, W., et SCHLESSELMANN, B. Pyrolysis of polyolefins with steam to yield olefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1996, vol. 38, no 1-2, p. 75-87.
- [297] SODERO, Sean F., BERRUTI, Franco, et BEHIE, Leo A. Ultraprolytic cracking of polyethylene—a high yield recycling method. *Chemical engineering science*, 1996, vol. 51, no 11, p. 2805-2810.

- [298] KAMINSKY, W., SCHLESSELMANN, B., et SIMON, C. Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995, vol. 32, p. 19-27.
- [299] MILNE, Bruce J., BEHIE, Leo A., et BERRUTI, Franco. Recycling of waste plastics by ultrapyrolysis using an internally circulating fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, vol. 51, no 1-2, p. 157-166.
- [300] CONESA, J. A., FONT, R., et MARCILLA, A. Comparison between the pyrolysis of two types of polyethylenes in a fluidized bed reactor. *Energy & fuels*, 1997, vol. 11, no 1, p. 126-136.
- [301] ARTETXE, Maite, LOPEZ, Gartzzen, ELORDI, Gorka, *et al.* Production of light olefins from polyethylene in a two-step process: pyrolysis in a conical spouted bed and downstream high-temperature thermal cracking. *Industrial & engineering chemistry research*, 2012, vol. 51, no 43, p. 13915-13923.
- [302] DELLA ZASSA, M., FAVERO, M., et CANU, P. Two-steps selective thermal depolymerization of polyethylene. 1: Feasibility and effect of devolatilization heating policy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, vol. 87, no 2, p. 248-255.
- [303] JAMRADLOEDLUK, Jindaporn et LERTSATITTHANAKORN, Chaloenporn. Characterization and utilization of char derived from fast pyrolysis of plastic wastes. *Procedia Engineering*, 2014, vol. 69, p. 1437-1442.
- [304] BASU, Prabir. *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Academic press, 2010.
- [305] WILLIAMS, Paul T. et WILLIAMS, Elizabeth A. Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis. *Energy & Fuels*, 1999, vol. 13, no 1, p. 188-196.
- [306] ANTELAVA, Ana, JABLONSKA, Natalia, CONSTANTINOU, Achilles, *et al.* Energy Potential of Plastic Waste Valorization: A Short Comparative Assessment of Pyrolysis versus Gasification. *Energy & Fuels*, 2021, vol. 35, no 5, p. 3558-3571.
- [307] MIANDAD, R., BARAKAT, M. A., ABURIAZAIZA, Asad S., *et al.* Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International biodeterioration & biodegradation*, 2017, vol. 119, p. 239-252.
- [308] CUNLIFFE, A. M., JONES, N., et WILLIAMS, P. T. Pyrolysis of composite plastic waste. *Environmental technology*, 2003, vol. 24, no 5, p. 653-663.
- [309] BABU, B. V. et CHAURASIA, A. S. Modeling for pyrolysis of solid particle: kinetics and heat transfer effects. *Energy Conversion and Management*, 2003, vol. 44, no 14, p. 2251-2275.
- [310] FINK, Johannes Karl. Pyrolysis and combustion of polymer wastes in combination with metallurgical processes and the cement industry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, vol. 51, no 1-2, p. 239-252.
- [311] BUEKENS, Alfons G. et SCHOETERS, Jos G. Technical methods in plastics pyrolysis. In : *Macromolecular Symposia*. Weinheim, Germany : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1998. p. 63-81.
- [312] SAKATA, Yusaku. Catalytic degradation of polyethylene and polypropylene to fuel oil. In : *Macromolecular Symposia*. Weinheim, Germany : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1998. p. 7-18.

- [313] SAKATA, Yusaku, UDDIN, Md Azhar, KOIZUMI, Kazuo, *et al.* Catalytic degradation of polypropylene into liquid hydrocarbons using silica-alumina catalyst. *Chemistry letters*, 1996, vol. 25, no 3, p. 245-246..
- [314] UEMICHI, Yoshio, TAKUMA, Kazuhiko, et AYAME, Akimi. Chemical recycling of poly (ethylene) by catalytic degradation into aromatic hydrocarbons using H-Ga-silicate. *Chemical Communications*, 1998, no 18, p. 1975-1976.
- [315] YOSHIDA, Tadashi, AYAME, Akimi, et KANO, Hisao. Gasification of Polyethylene over Solid Catalysts (Part 1) Study by the Use of a Micro Batchwise Reactor. *Bulletin of The Japan Petroleum Institute*, 1975, vol. 17, no 2, p. 218-225.
- [316] PASSAMONTI, Francisco J. et SEDRAN, Ulises. Recycling of waste plastics into fuels. LDPE conversion in FCC. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 125, p. 499-506.
- [317] HORVAT, Norbert et NG, Flora T. Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel. *Fuel*, 1999, vol. 78, no 4, p. 459-470.
- [318] SERRANO, D. P., AGUADO, J., VICENTE, G., *et al.* Effects of hydrogen-donating solvents on the thermal degradation of HDPE. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2007, vol. 78, no 1, p. 194-199.
- [319] AGUADO, J., SERRANO, D. P., VICENTE, G., *et al.* Enhanced production of  $\alpha$ -olefins by thermal degradation of high-density polyethylene (HDPE) in decalin solvent: effect of the reaction time and temperature. *Industrial & engineering chemistry research*, 2007, vol. 46, no 11, p. 3497-3504.
- [320] SCALENGHE, Riccardo. Resource or waste? A perspective of plastics degradation in soil with a focus on end-of-life options. *Heliyon*, 2018, vol. 4, no 12, p. e00941.
- [321] UDDIN, Md Azhar, KOIZUMI, Kazuo, MURATA, Katsuhide, *et al.* Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. *Polymer degradation and stability*, 1997, vol. 56, no 1, p. 37-44.
- [322] NÚÑEZ ZORRIQUETA, Ignacio Javier. *Pyrolysis of polypropylene by Ziegler-Natta catalysts*. PhD Thesis. Staats-und Universitätsbibliothek Hamburg Carl von Ossietzky, 2006.
- [323] AWAJA, Firas et PAVEL, Dumitru. Recycling of PET. *European polymer journal*, 2005, vol. 41, no 7, p. 1453-1477.
- [324] ÇEPELIOĞULLAR, Özge et PÜTÜN, Ayşe E. Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis. *Energy conversion and management*, 2013, vol. 75, p. 263-270.
- [325] SHIOYA, M. Development of waste plastics liquefaction technology, feedstock recycle in Japan. In : *Proceedings of the Third International Symposium of Feedstock Recycling of Plastics and other Innovative Plastics Recycling Techniques. Karlsruhe, Germany, Sept. 25-28, 2005*. 2005.
- [326] ALMUKHTAR, R. S. et ABDUALLAH, S. I. H. Characterization of liquid produced from catalytic pyrolysis of mixed polystyrene and polyethylene terephthalate plastic. *Engineering and Technology Journal*, 2018, vol. 36, no 1A.
- [327] THOMPSON, Christian. Window of opportunity. WWF-UK for a living planet, July 2005.

- [328] CHAQMAQCHEE, Faten Adel Ismael, BAKER, Amara Ghareeb, et SALIH, Najeba Farhad. Comparison of various plastics wastes using X-ray fluorescence. *American Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2017, vol. 5, no 2, p. 24-27.
- [329] MIRANDA, Rosa, YANG, Jin, ROY, Christian, *et al.* Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study. *Polymer degradation and stability*, 1999, vol. 64, no 1, p. 127-144.
- [330] LÓPEZ, A., DE MARCO, I., CABALLERO, B. M., *et al.* Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol. 92, no 2, p. 253-260.
- [331] SHAH, Naresh, ROCKWELL, Jeff, et HUFFMAN, Gerald P. Conversion of waste plastic to oil: direct liquefaction versus pyrolysis and hydroprocessing. *Energy & fuels*, 1999, vol. 13, no 4, p. 832-838.
- [332] HOPEWELL, Jefferson, DVORAK, Robert, et KOSIOR, Edward. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, vol. 364, no 1526, p. 2115-2126.
- [333] WILLIAMS, Elizabeth A. et WILLIAMS, Paul T. The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 1997, vol. 70, no 1, p. 9-20.
- [334] MILLER, Stephen J. *Process for converting waste plastic into lubricating oils*. U.S. Patent No 6,822,126, 23 nov. 2004.
- [335] BUDSAEREECHAI, Supattra, HUNT, Andrew J., et NGERNYEN, Yuvarat. Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines. *RSC advances*, 2019, vol. 9, no 10, p. 5844-5857.
- [336] TSUKAME, T., KUTSUZAWA, M., SEKINE, H., *et al.* Identification of polyethylene by differential scanning calorimetry: application to forensic science. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 1999, vol. 57, no 3, p. 847-851.
- [337] DAS, Pallab et TIWARI, Pankaj. Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, vol. 128, p. 69-77.
- [338] KE, Fuyou, JIANG, Xingwen, XU, Hongyao, *et al.* Ternary nano-CaCO<sub>3</sub>/poly (ethylene terephthalate) fiber/polypropylene composites: Increased impact strength and reinforcing mechanism. *Composites science and technology*, 2012, vol. 72, no 5, p. 574-579.
- [339] LAHROUNI, A. et ARMAN, J. Etude de mélanges de polyéthylène et de polystyrène par diffraction de rayons X et par densimétrie. *European polymer journal*, 1995, vol. 31, no 4, p. 347-352.
- [340] CHEN, Dong-Hua, HONG, Ling, NIE, Xu-Wen, *et al.* Study on rheological properties and relaxational behavior of poly (dianilinephosphazene)/low-density polyethylene blends. *European polymer journal*, 2003, vol. 39, no 5, p. 871-876.
- [341] MOLY, K. A., RADUSCH, H. J., ANDROSH, R., *et al.* Nonisothermal crystallisation, melting behavior and wide angle X-ray scattering investigations on linear low density polyethylene (LLDPE)/ethylene vinyl acetate (EVA) blends: effects of compatibilisation and dynamic crosslinking. *European polymer journal*, 2005, vol. 41, no 6, p. 1410-1419.

- [342] BUNN, CoW. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The “shape” of the  $\text{CH}_2$  group. *Transactions of the Faraday Society*, 1939, vol. 35, p. 482-491.
- [343] KUMAR, Sachin et SINGH, R. K. Thermolysis of high-density polyethylene to petroleum products. *Journal of Petroleum Engineering*, 2013, vol. 2013.
- [344] RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, Miguel, LIAUW, Christopher Mark, ALLEN, Norman Sidney, *et al.* Degradation and stabilisation of poly (ethylene-stat-vinyl acetate): 1–Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polymer Degradation and stability*, 2006, vol. 91, no 1, p. 154-164.
- [345] ABOULKAS, A., MAKAYSSI, T., BILALI, L., *et al.* Co-pyrolysis of oil shale and plastics: Influence of pyrolysis parameters on the product yields. *Fuel processing technology*, 2012, vol. 96, p. 209-213.
- [346] AHMAD, Nauman, AHMAD, Nabeel, MAAFA, Ibrahim M., *et al.* Thermal conversion of polystyrene plastic waste to liquid fuel via ethanolysis. *Fuel*, 2020, vol. 279, p. 118498.
- [347] SERRANO, D. P., AGUADO, J., ESCOLA, J. M., *et al.* Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, vol. 58, p. 789-801.
- [348] AGUADO, Roberto, OLAZAR, Martín, SAN JOSÉ, María J., *et al.* Wax formation in the pyrolysis of polyolefins in a conical spouted bed reactor. *Energy & fuels*, 2002, vol. 16, no 6, p. 1429-1437.
- [349] SINGH, Rohit Kumar, RUJ, Biswajit, SADHUKHAN, Anup Kumar, *et al.* Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 2: Effect of process temperature on product characteristics and their future applications. *Journal of Environmental Management*, 2020, vol. 261, p. 110112.
- [350] AHMAD, Nabeel, ABNISA, Faisal, et DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Liquefaction of natural rubber to liquid fuels via hydrous pyrolysis. *Fuel*, 2018, vol. 218, p. 227-235.
- [351] AHMAD, Nabeel, ABNISA, Faisal, et DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Synthesis of valuable intermediate products from natural rubber under supercritical alcohol conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, vol. 139, p. 196-204
- [352] ZHANG, Lei, ZHOU, Bo, DUAN, Peigao, *et al.* Hydrothermal conversion of scrap tire to liquid fuel. *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 285, p. 157-163.
- [353] SCHUBERT, Teresa, LEHNER, Markus, KARNER, Thomas, *et al.* Influence of reaction pressure on co-pyrolysis of LDPE and a heavy petroleum fraction. *Fuel Processing Technology*, 2019, vol. 193, p. 204-211.
- [354] SINGH, Rohit Kumar et RUJ, Biswajit. Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste. *Fuel*, 2016, vol. 174, p. 164-171.
- [355] OWUSU, Prosper Achaw, BANADDA, Noble, ZZIWA, Ahamada, *et al.* Reverse engineering of plastic waste into useful fuel products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, vol. 130, p. 285-293.

- [356] YAN, Guoxun, JING, Xiaodong, WEN, Hao, *et al.* Thermal cracking of virgin and waste plastics of PP and LDPE in a semibatch reactor under atmospheric pressure. *Energy & Fuels*, 2015, vol. 29, no 4, p. 2289-2298.
- [357] MUHAMMAD, Chika, ONWUDILI, Jude A., et WILLIAMS, Paul T. Thermal degradation of real-world waste plastics and simulated mixed plastics in a two-stage pyrolysis–catalysis reactor for fuel production. *Energy & Fuels*, 2015, vol. 29, no 4, p. 2601-2609.
- [358] KHAN, Razia, AHMAD, Imtiaz, KHAN, Hizbullah, *et al.* Production of diesel-like fuel from spent engine oil by catalytic pyrolysis over natural magnetite. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2016, vol. 120, p. 493-500.
- [359] SPEIGHT, James G. *Handbook of petroleum product analysis*. John Wiley & Sons, 2015.
- [360] ODEJOBI, O. J., OLADUNNI, A. A., SONIBARE, J. A., *et al.* Oil yield optimization from co-pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE), polystyrene (PS) and polyethylene terephthalate (PET) using simplex lattice mixture design. *Fuel Communications*, 2020, vol. 2, p. 100006.
- [361] LIAW, Horng-Jang, TANG, Chia-Ling, et LAI, Jim-Shoung. A model for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid. *Combustion and Flame*, 2004, vol. 138, no 4, p. 308-319.
- [362] BOZBAS, Kahraman. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, vol. 12, no 2, p. 542-552.
- [363] Schlumberger. Pour point. Oilfield glossary; 2015. [https://glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/p/pour\\_point.aspx](https://glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/p/pour_point.aspx) consulté 02-12-2021 à 10h55.
- [364] MEYER, Richard F. et ATTANASI, Emil D. Heavy oil and natural bitumen-strategic petroleum resources. *World*, 2003, vol. 434, p. 650-7.
- [365] COOKSON, David J., LATTEN, Jozef L., SHAW, Ian M., *et al.* Property-composition relationships for diesel and kerosene fuels. *Fuel*, 1985, vol. 64, no 4, p. 509-519.
- [366] BECKER, A. E. et FISCHER, H. G. M. A suggested index of diesel fuel performance. *SAE Transactions*, 1934, p. 376-384.
- [367] KUMAR, Sachin, PRAKASH, R., MURUGAN, S., *et al.* Performance and emission analysis of blends of waste plastic oil obtained by catalytic pyrolysis of waste HDPE with diesel in a CI engine. *Energy conversion and management*, 2013, vol. 74, p. 323-331.
- [368] NINO, E. *Fuels and Combustion*. Rex Bookstore, Inc., 1997.
- [369] SOGANCIOGLU, Merve, AHMETLI, Gulnare, et YEL, Esra. A comparative study on waste plastics pyrolysis liquid products quantity and energy recovery potential. *Energy Procedia*, 2017, vol. 118, p. 221-226.
- [370] GÉLINAS, Laurent. *Plastiques biosourcés: étude de leur performance environnementale comparativement aux plastiques pétrochimiques*. Éditions universitaires européennes, 2014.
- [371] SHAKIRULLAH, M., AHMAD, Waqas, AHMAD, Imtiaz, *et al.* Oxidative desulphurization study of gasoline and kerosene: role of some organic and inorganic oxidants. *Fuel processing technology*, 2010, vol. 91, no 11, p. 1736-1741.

- [372] Schlumberger. Aniline point test. Oilfield glossary; 2015. [https://glossary.oilfield.slb.com/en/terms/a/aniline\\_point\\_test](https://glossary.oilfield.slb.com/en/terms/a/aniline_point_test) consulted 02-12-2021 à 10h56.
- [373] SYAMSIRO, Mochamad, SAPTOADI, Harwin, NORSUJANTO, Tinton, *et al.* Fuel oil production from municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors. *Energy Procedia*, 2014, vol. 47, p. 180-188.
- [374] PANDA, Achyut K. et SINGH, R. K. Experimental optimization of process for the thermo-catalytic degradation of waste polypropylene to liquid fuel. *Advances in Energy Engineering (AEE)*, 2013, vol. 1, no 3, p. 74-84.
- [375] ALSEDA, Dorothee, MONTAGNE, Xavier, et DAGAUT, Philippe. Homogeneous Charge Compression Ignition: Formulation Effect of a Diesel Fuel on the Initiation and the Combustion-Potential of Olefin Impact in a Diesel Base Fuel. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 2008, vol. 63, no 4, p. 419-432.
- [376] GOAD, Mahmoud Abdel et ALI, Rasha. Thermal and catalytic cracking of plastic wastes into hydrocarbon fuels. *International Journal of Engineering and Information Systems*, 2017, vol. 1, no 5, p. 56-61.
- [377] ALIGROT, Catherine. *Etude expérimentale et théorique du délai d'auto-inflammation de différents carburants dans une chambre de combustion à volume constant*. Thèse de doctorat. ECOLE CENTRALE DE LYON, 1994.
- [378] WAHDAME, Bouchra. *Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences*. 2006. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté; Université de Technologie de Belfort-Montbeliard.
- [379] DUTTA, Neelanjan, MONDAL, Pradip, et GUPTA, Anirban. Optimization of process parameters using response surface methodology for maximum liquid yield during thermal pyrolysis of blend of virgin and waste high-density polyethylene. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2022, vol. 24, no 3, p. 1182-1193.
- [380] SELVAGANAPATHY, T., MUTHUVELAYUDHAM, R., et JAYAKUMAR, M. Process parameter optimization study on thermolytic polystyrene liquid fuel using response surface methodology (RSM). *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 26, p. 2729-2739.
- [381] HANCCO, V., POILÂNE, C., et CHEN, Jie. Composite lin/époxy: optimisation par plan d'expériences. In : *17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17)*. 2011. p. 50.
- [382] GOUPY, Jacques. Plans d'expériences pour surfaces de réponse. 1999.
- [383] BOX, George EP, HUNTER, William H., HUNTER, Stuart, *et al.* *Statistics for experimenters*. New York : John Wiley and sons, 1978.
- [384] VIVIER, Stéphane. *Stratégies d'optimisation par la méthode des Plans d'Expériences, et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par Eléments Finis*. 2002. Thèse de doctorat. Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I.
- [385] BOX, George EP et BEHNKEN, Donald W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics*, 1960, vol. 2, no 4, p. 455-475.
- [386] DOEHLERT, David H. Uniform shell designs. *Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)*, 1970, vol. 19, no 3, p. 231-239.

- [387] BOX, G. E. P. Wilson. KB [1951] On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Journal of the Royal Statistical Society, Series B*, 1951, vol. 13, no 1, p. 1-45.
- [388] FADIL, M., FARAH, A., IHSSANE, B., *et al.* Optimisation des paramètres influençant l'hydrodistillation de *Rosmarinus officinalis* L. par la méthodologie de surface de réponse Optimization of parameters influencing the hydrodistillation of *Rosmarinus officinalis* L. by response surface methodology. *J. Mater. Environ. Sci*, 2015, vol. 6, no 8, p. 2346-2357.
- [389] ABDI, YASSINE. Modélisation de la rugosité de surface et des efforts de coupe lors de l'usinage du polyamide de PA6 en utilisant la méthodologie de surface de réponse (MSR). 2016.
- [390] AIT BENAMARA, Dehbia et MEZIANE, Karima. *Optimisation de la formation du précipité du mélange des eaux d'injection et de gisement dans l'industrie pétrolière*. 2017. Thèse de doctorat. UMMTO.
- [391] GOPINATH, Soundararajan et DEVAN, P. K. Optimization and Prediction of reaction parameters of plastic Pyrolysis oil production using Taguchi Method. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol*, 2020, vol. 39, no 2, p. 91-103.
- [392] WONG, S. L., NGADI, N., AMIN, N. A. S., *et al.* Pyrolysis of low density polyethylene waste in subcritical water optimized by response surface methodology. *Environmental technology*, 2016, vol. 37, no 2, p. 245-254.
- [393] JOPERT JR, Ney, DA SILVA, Alexsandro Araujo, et DA COSTA MARQUES, Mônica Regina. Enhanced diesel fuel fraction from waste high-density polyethylene and heavy gas oil pyrolysis using factorial design methodology. *Waste Management*, 2015, vol. 36, p. 166-176
- [394] KUMAR, Mohit, MISHRA, P. K., et UPADHYAY, S. N. Pyrolysis of Saccharum munja: optimization of process parameters using response surface methodology (RSM) and evaluation of kinetic parameters. *Bioresource Technology Reports*, 2019, vol. 8, p. 100332.
- [395] KUMAR, Sachin et SINGH, R. K. Optimization of process parameters by response surface methodology (RSM) for catalytic pyrolysis of waste high-density polyethylene to liquid fuel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, vol. 2, no 1, p. 115-122.
- [396] VIVIER, Stéphane. *Stratégies d'optimisation par la méthode des Plans d'Expériences, et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par Eléments Finis*. 2002. Thèse de doctorat. Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I.
- [397] BEN CHABANE, Celia. *Optimisation de l'extraction de la pectine à partir d'écorce de citron en utilisant la méthodologie des surfaces de réponses*. 2013. Thèse de doctorat. UMMTO.).
- [398] ISTADI, Istadi, SUHERMAN, S., et BUCHORI, Luqman. Optimization of reactor temperature and catalyst weight for plastic cracking to fuels using response surface methodology. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2010, vol. 5, no 2, p. 103.
- [399] QUESADA, L., PÉREZ, A., GODOY, V., *et al.* Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different mathematical models. *Energy Conversion and Management*, 2019, vol. 188, p. 19-26.

- [400] LASSIBILLE, Gérard, MINGAT, Alain, *et al.* L'estimation de modèles à variable dépendante dichotomique-La sélection universitaire et la réussite en première année d'économie. 1977.
- [401] NOR, Norfarina Muhamad, MOHAMAD, Rosfarizan, FOO, Hooi Ling, *et al.* Improvement of folate biosynthesis by lactic acid bacteria using response surface methodology. *Food Technology and Biotechnology*, 2010, vol. 48, no 2, p. 243-250.
- [402] RABIER, François. *Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire*. 2007. Thèse de doctorat.
- [403] WASSILA, MEGHACHOU. *Mémoire*. 2014. Thèse de doctorat. Université d'Oran.
- [404] DE LIMA, Cristian JB, COELHO, Luciana F., et CONTIERO, Jonas. The use of response surface methodology in optimization of lactic acid production: focus on medium supplementation, temperature and pH control. *Food Technology and Biotechnology*, 2010, vol. 48, no 2, p. 175-181.
- [405] POPOV, Stevan, RANKOVIĆ, Jovana, DODIĆ, Jelena, *et al.* Bioethanol Production from Raw Juice as Intermediate of Sugar Beet Processing: A Response Surface Methodology Approach. *Food Technology & Biotechnology*, 2010, vol. 48, no 3.
- [406] JACQUES, GOUPY. Plans d'expériences. *Techniques de l'ingénieur. Traité Analyse Chimique et Caractérisation P*, 1992, vol. 230, p. 1-20.
- [407] GOUPY, Jacques. What kind of experimental design for finding and checking robustness of analytical methods?. *Analytica chimica acta*, 2005, vol. 544, no 1-2, p. 184-190.
- [408] DUPRAT, Frédéric, SCHOEFS, Franck, et SUDRET, Bruno. Surfaces de réponse physiques et polynomiales. 2012.
- [409] GOULON-SIGWALT-ABRAM, Aurélie. *Une nouvelle méthode d'apprentissage de données structurées: applications à l'aide à la découverte de médicaments*. 2008. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [410] PAL, Ajay et KHANUM, Farhath. Identification and Optimization of Critical Medium Components Using Statistical Experimental Designs for Enhanced Production of Xylanase from *Aspergillus flavus* DFR-6. *Food Technology & Biotechnology*, 2011, vol. 49, no 2.
- [411] MONTGOMERY, Douglas C. Design and analysis of experiments. *Jonh Wiley & Sons. Quinta edición. New York*, 2001.

# **Annexes**

**Annexe 1 : Tableau de classification des produits à analyser par distillation ASTM.**

<b>Group Characteristics</b>					
	Group 0	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
Sample characteristics	natural gasoline				
Distillate type					
Vapor pressure at 37.8°C, kPa		≥65.5	<65.5	<65.5	<65.5
100°F, psi		≥9.5	<9.5	<9.5	<9.5
(Test Methods D 323, D 4953, D 5190, D 5191, D 5482, IP 69 or IP 394)					
Distillation, IBP °C				≤100	>100
°F				≤212	>212
EP °C		≤250	≤250	>250	>250
°F		≤482	≤482	>482	>482

**Annexe 2 : Conditions de déroulement de la distillation ASTM D86.**

<b>Conditions During Test Procedure</b>					
	Group 0	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
Temperature of cooling bath <sup>A</sup> °C	0-1	0-1	0-5	0-5	0-60
°F	32-34	32-34	32-40	32-40	32-140
Temperature of bath around receiving cylinder °C	0-4	13-18	13-18	13-18	±3
°F	32-40	55-65	55-65	55-65	±5
					of charge temperature
Time from first application of heat to initial boiling point, min	2-5	5-10	5-10	5-10	5-15
Time from initial boiling point to 5 % recovered, s		60-100	60-100		
to 10 % recovered, min	3-4				
Uniform average rate of condensation from 5 % recovered to 5 mL in flask, mL/min	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Time recorded from 5 mL residue to end point, min	5 max				

# **Productions scientifiques**

### Publications internationales

- ✓ DAHOU, Meriem, HAMMADOU NÉE MESDOUR, Souad, KADDOUR, Omar, *et al.* Valorization of polyethylene waste by vacuum cracking. *Petroleum Science and Technology*, 2022, p. 1-13.  
<https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2047065>

### Communications Internationales

- DAHOU Meriem, KADDOUR Omar et MIMOUN Hadj. Valorisation des déchets de polyéthylène basse densité en cires : méthodes d'obtention et caractérisation. *Séminaire Internationale Environnement et Toxicologie SINENTOX Constantine, 18-19 Février 2019.* (Poster)
- DAHOU Meriem, KADDOUR Omar, MIMOUN Hadj. Valorisation des déchets de polyéthylène en carburant. *Premier Symposium International sur la Chimie des Polymères et Applications (SICPA-2019), 23 -25Février, 2019, Taghit, Algérie.* (Poster)
- DAHOU Meriem, KADDOUR Omar, MIMOUN Hadj. Thermal cracking of polyethylene waste to obtain a synthetic oil. *8<sup>th</sup> International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry ISHC8 2018, 08-10 Avril 2019, Boumerdès, Algérie.* (Poster)
- DAHOU Meriem, KADDOUR Omar, MIMOUN Hadj. Upgrading low-density polyethylene waste into grease. *8<sup>th</sup> International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry ISHC8 2018, 08-10 Avril 2019, Boumerdès, Algérie.* (Orale)

### Communications Nationales

- DAHOU Meriem, KADDOUR Omar, MIMOUN Hadj. Valorisation des déchets plastiques en produits à valeur énergétique. *Première Conférence Nationale sur La Protection de l'Environnement et les Energies Renouvelables CNPER1-18, 10 Mai 2018, Batna, Algerie.*(Orale)
- DAHOU Meriem, KADDOUR Omar, MIMOUN Hadj. Craquage thermique des déchets de polyéthylène en vue d'obtenir une huile synthétique. *Séminaire National sur la Sécurité Alimentaire et Développement Durable SSADD'19, 23-24 Avril 2019. Bab Ezzouar, Alger, Algérie.* (Poster)

- DAHOU Meriem, KADDOUR Omar, MIMOUN Hadj. Recyclage des déchets plastique en produits à valeur ajoutée par voie chimique. *2<sup>ème</sup> Conférence Nationale en Chimie des Matériaux 02-03 Juillet 2019, Boumerdes, Algérie.* (Poster)