

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

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



**Faculté de Technologie**

**Thèse de Doctorat**

Présentée par :

**Youghourta ZERDANE**

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT – LMD** en :

**Filière : Energies Renouvelables**

**Spécialité : Energies Renouvelables en Mécanique**

**Étude, caractérisation et mise au point d'un  
combustible innovant élaboré à partir des huiles de  
graissage usagées**

**Devant le jury composé de :**

Mr Mansouri Kacem	Professeur	UMBB	Président
Mr Hachemi Madjid	Professeur	UMBB	Directeur
Mr Tazerout Mohand	Professeur	IMT-Atlantique (Nantes)	Co- Directeur
Mr Liazid Abdlekrim	Professeur	Univ-Tlemcen	Examineur
Mr Himrane Nabil	MCA	UMBB	Examineur
Mr Tarabet Lyes	Professeur	EMP Bordj El Bahri	Examineur

Année Universitaire 2022/2023

# Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu le Tout-Puissant pour m'avoir donné santé, énergie et volonté nécessaires pour mener à bien mes études et mes travaux de recherche.

Je voudrais remercier grandement, monsieur le professeur Madjid HACHEMI mon directeur de thèse et directeur du laboratoire Energétique et Mécanique et Ingénierie (LEMI), pour la confiance qu'il m'a témoigné en acceptant la direction scientifique de mes travaux de thèse, qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente, ses conseils et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le professeur Mohand TAZEROUT mon co-directeur de thèse, de m'avoir ouvert les portes de l'IMT Atlantique, et d'être à l'origine d'une Codirection (UMBB-IMT Atlantique NANTES). Qu'il trouve ici, l'expression de ma gratitude pour ses conseils toujours judicieux, ses encouragements, et les opportunités qu'il nous a offertes dans le domaine des carburants innovants.

Bien entendu, j'adresse également mes vifs remerciements à mon encadreur Monsieur Jean-François LARGEAU, maître-assistant à l'Icam Nantes, de m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour avoir mis à ma disposition tous les moyens techniques du laboratoire, pour le temps qu'il a accordé depuis le début de ma thèse, pour ces directives, ces conseils judicieux et son aide inestimable lors de la rédaction de chacun des chapitres de la thèse.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Naim AKKOUICHE maître-assistant à l'IMT Atlantique de NANTES pour le temps qu'il m'a consacré lors de mon stage au niveau de l'IMT et pour ces directives et conseils.

Ma profonde gratitude va à Monsieur Kacem MANSOURI, professeur à l'université de Boumerdes, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce Jury.

Un grand merci pour Monsieur Abdelkrim LIAZID, professeur à l'université de Tlemcen, Monsieur Nabil HIMRANE, Maître de Conférences A à l'UMBB et Monsieur Lyes TARABET, professeur à l'EMP, pour avoir accepté d'examiner mon travail de thèse. Je les remercie les uns et les autres pour le temps consacré à mon travail, malgré leurs charges.

A titre plus personnel, j'adresse toute mon affection à tous les membres de ma famille, en particulier ma femme, ma mère, et mes chères enfants pour leur soutien moral et leurs encouragements.

Enfin, je dédie ce travail à la mémoire de mon défunt chère père.

## **Bibliographie de l'auteur**

### **Publications dans des revues à comité de lecture**

1. Y. ZERDANE, J.F. LARGEAU, N. AKKOUICHE, M. HACHEMI, M. TAZEROUT. "Catalytic effects of eggshell ash on the conversion of used engine oil to fuel by pyrolysis (Chemical Engineering Communications, 2022.)  
<https://doi.org/10.1080/00986445.2022.2067749>

### **Conférences**

1. Y. ZERDANE, M. HACHEMI, M. TAZEROUT, J.F. LARGEAU. "Characterization of used engine oil and possibility of recovery». ICAMRE, Algerie, 2018.
2. Y. ZERDANE, J.F. LARGEAU, N. AKKOUICHE, M. HACHEMI, M. TAZEROUT. "Transformation of waste engine oil into fuel by pyrolysis». ICACE, Tunisie, 2020.

## **Résumé**

L'évolution de La croissance démographique, l'industrialisation et les changements dans les modes de consommation ont entraîné une augmentation de la demande mondiale d'énergie et des problèmes mondiaux liés à la production de déchets. Cette situation a provoqué l'épuisement des combustibles fossiles et la dégradation de l'environnement. La recherche d'autres sources d'énergie alternatives, disponibles, renouvelables, techniquement réalisables, économiquement rentables et plus respectueuses de l'environnement, est devenue une nécessité et une priorité majeure. Les huiles moteur usagées, qui sont considérées comme des déchets dangereux, sont l'un des candidats potentiels à une utilisation comme carburant alternatif au diesel, car leurs propriétés physiques et chimiques et leur contenu énergétique leur permettent d'être utilisées comme carburants dans les moteurs à combustion interne.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à mettre au point un combustible à partir d'un mélange d'huile usagée collectée chez un garagiste par voie de pyrolyse. Dans un premier temps l'huile a subi un traitement par filtration sous vide pour éliminer la suie et les grandes particules, ensuite, l'huile filtré a été pyrolysée dans un réacteur cylindrique en discontinue. Les rendements des produits obtenus ont été calculés suivie d'une caractérisation et analyse de la composition de ces produits par plusieurs technique d'analyse.

Dans le but d'étudier la possibilité de l'amélioration et de l'optimisation des rendements et de la qualité des produits pyrolytiques obtenu, notamment, le liquide de pyrolyse et les gaz incondensables, des réactions de pyrolyse catalytique de l'huile usagée ont été effectuée à l'aide d'un catalyseur préparé à base de coquilles d'œufs. Une étude des propriétés de ce catalyseur réalisée.

Selon les résultats de caractérisation des produits obtenus, la composition des liquides de pyrolyse peut être comparée à la composition du gasoil conventionnel et qu'elles peuvent être utilisées comme carburant alternatif. De plus, la formation des gaz incondensables peut fournir une source précieuse de matières premières à valeur ajoutée. D'autre part, l'utilisation de cendres de coquille d'œuf comme catalyseur a montré l'effet positif de ce catalyseur sur le rendement et la composition des produits liquides et gazeux obtenus.

## **Mots clés**

Energie, Carburants alternatifs, Pyrolyse, déchets, environnement.

## **Abstract**

The evolution of population growth, industrialization and changes in consumption patterns have led to an increase in global demand for energy and global problems related to the generation of waste. This situation has caused the depletion of fossil fuels and environmental degradation. The search for other alternative sources of energy, available, renewable, technically feasible, economically profitable and more respectful of the environment, has become a necessity and a major priority. Used engine oils, which are considered hazardous waste, are one of the potential candidates for use as an alternative fuel to diesel, as their physical and chemical properties and energy content allow them to be used as fuels in engines. internal combustion.

In this work, we were interested in developing a fuel from a mixture of used oil collected from a garage by means of pyrolysis. First, the oil underwent a vacuum filtration treatment to remove soot and large particles, then the filtered oil was pyrolyzed in a discontinuous cylindrical reactor. The yields of the products obtained were calculated followed by a characterization and analysis of the composition of these products by several analytical techniques.

In order to study the possibility of improving and optimizing the yields and quality of the pyrolysis products obtained, in particular the pyrolysis liquid and the incondensable gases, catalytic pyrolysis reactions of used oil were carried out at the using a catalyst prepared from eggshells. A study of the properties of this catalyst carried out.

According to the characterization results of the products obtained, the composition of the pyrolysis liquids can be compared to the composition of conventional diesel and that they can be used as an alternative fuel. In addition, the formation of incondensable gases can provide a valuable source of value-added raw materials. On the other hand, the use of eggshell ash as a catalyst has shown the positive effect of this catalyst on the yield and composition of the liquid and gaseous products obtained.

## **Key words**

Energy, alternative fuels, pyrolysis, waste, environment.

## ملخص

أدى تطور النمو السكاني والتصنيع والتغيرات في أنماط الاستهلاك إلى زيادة الطلب العالمي على الطاقة والمشاكل العالمية المتعلقة بتوليد النفايات. وقد أدى هذا الوضع إلى استنفاد الوقود الأحفوري وتدهور البيئة. إن البحث عن مصادر بديلة أخرى للطاقة، متاحة ومتجددة وممكنة تقنيًا ومربحة اقتصاديًا وأكثر احترامًا للبيئة، أصبح ضرورة وأولوية رئيسية. تعتبر زيوت المحركات المستعملة، التي تعتبر نفايات خطيرة، من المرشحين المحتملين لاستخدامها كوقود بديل للديزل، حيث تسمح خواصها الفيزيائية والكيميائية ومحتوى الطاقة باستخدامها كوقود في المحركات، الاحتراق الداخلي.

في هذا العمل، كنا مهتمين بتطوير وقود من خليط من الزيوت المستعملة التي تم جمعها من مرآب عن طريق الانحلال الحراري. أولاً، خضع الزيت لمعالجة ترشيح فراغ لإزالة السخام والجسيمات الكبيرة، ثم تم تحليل الزيت المرشح بالحرارة في مفاعل أسطواني متقطع. تم حساب غلة المنتجات التي تم الحصول عليها متبوعاً بتوصيف وتحليل تركيبية هذه المنتجات من خلال العديد من التقنيات التحليلية.

من أجل دراسة إمكانية تحسين وتحسين الغلات وجودة المنتجات الانحلال الحراري التي تم الحصول عليها، على وجه الخصوص، سائل الانحلال الحراري والغازات غير القابلة للتكثيف، تم إجراء تفاعلات الانحلال الحراري التحفيزي للزيت المستخدم باستخدام محفز محضر من قشر البيض. تم إجراء دراسة لخصائص هذا المحفز.

وفقاً لنتائج توصيف المنتج التي تم الحصول عليها، يمكن مقارنة تركيبية سوائل الانحلال الحراري بتركيبية الديزل التقليدي بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن يوفر تكوين غازات غير قابلة للتكثيف مصدرًا قيمًا للمواد. ويمكن استخدامها كوقود بديل من ناحية أخرى، فإن استخدام رماد قشر البيض كمحفز أظهر التأثير الإيجابي لهذا المحفز على. الخام ذات القيمة المضافة. محصول وتركيب المنتجات السائلة والغازية التي تم الحصول عليها.

## الكلمات الدالة.

الطاقة ، الوقود البديل ، الانحلال الحراري ، النفايات ، البيئة

## SOMMAIRE

Nomenclature .....	iv
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux .....	vii
Introduction Générale.....	1
Chapitre 1 : Etat de l'art .....	1
1.1 Introduction .....	6
1.2 Evolution de la Consommation mondiale d'énergie .....	6
1.3 Evolution de la Consommation d'énergie en Algérie .....	8
1.4 Consommation d'énergie et Changement climatique.....	9
1.5 Production de déchets et enjeux environnementaux et économiques.....	10
1.5.1 Aperçu sur la production mondiale de déchets.....	10
1.5.2 Aperçu sur la production de déchets en Algérie.....	12
1.6 Lubrifiants de graissage neufs .....	15
1.6.1 Origines des lubrifiants.....	15
1.6.2 Composition des huiles de lubrification .....	16
1.6.3 Lubrifiants moteur .....	18
1.7 Huiles de graissage usagées.....	21
1.7.1 Catégories des huiles usagées.....	22
1.7.2 Contaminants des huiles usagées et leurs origines .....	23
1.7.3 Gisement des huiles usagées à travers quelques pays du monde.....	24
1.8 Traitement et transformation des huiles moteur usagées.....	26
1.8.1 Recyclage et Régénération des huiles usagées .....	26
1.8.2 La pyrolyse .....	29
1.9 Conclusion.....	36
Chapitre 2 : Matières premières et méthodes expérimentales et de caractérisation .....	37
2.1 Introduction .....	38
2.2 Matériels et procédures de caractérisation.....	38
2.2.1 Mesure du point d'éclair.....	38
2.2.2 Mesure du Pouvoir calorifique .....	39
2.2.3 Mesure de la Viscosité.....	40
2.2.4 Détermination de l'indice de viscosité .....	41
2.2.5 Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier.....	42
2.2.6 Analyse Spectrométrie de fluorescence des rayons X.....	44
2.2.7 Analyse par microscopie électronique à balayage.....	44

2.2.8	Détermination des surfaces spécifiques.....	45
2.2.9	Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse .	46
2.2.10	Analyse thermogravimétrique .....	50
2.2.11	Analyse par micro-chromatographie .....	51
2.2.12	Analyse par spectrométrie a émission optique .....	52
2.3	Identification de l'huile usagée utilisée.....	53
2.3.1	Origine.....	53
2.3.2	Classification vis-à-vis de la réglementation algérienne .....	54
2.3.3	Propriétés de l'huile moteur usagée.....	54
2.4	Identification du catalyseur utilisé.....	59
2.4.1	Aperçu sur les coquilles d'œufs .....	60
2.4.2	Préparation du catalyseur .....	60
2.4.3	Caractérisation du catalyseur.....	62
2.5	Conclusion.....	66
Chapitre 3 : Production de carburant par pyrolyse de l'huile moteur usagée.....		67
3.1	Introduction .....	68
3.2	Présentation du banc d'essais .....	68
3.3	Protocole expérimental.....	70
3.3.1	Filtration de l'huile moteur usagée.....	70
3.3.2	Pyrolyse de l'huile moteur usagée.....	71
3.4	Produits de pyrolyse de l'huile moteur usagée.....	72
3.5	Caractérisation des produits de pyrolyse de l'huile usagée obtenu .....	73
3.5.1	Caractérisation du liquide de pyrolyse .....	73
3.5.2	Caractérisation des Gaz incondensables obtenus par pyrolyse de l'huile usagée.....	77
3.6	Conclusion.....	78
Chapitre 4 : Effets d'utilisation du catalyseur sur le rendement et la composition des produits issus de la pyrolyse des huiles usagées. ....		80
4.1	Introduction .....	81
4.2	Bilan matière .....	81
4.3	Propriétés des produits liquides et gaz incondensables obtenus.....	83
4.3.1	Propriétés du liquide de pyrolyse obtenu .....	83
4.3.2	Propriétés des gaz incondensables obtenus .....	90
4.4	Conclusion.....	91
Conclusion générale et Perspectives .....		92
Références bibliographiques .....		96

Annexes ..... 101

## Nomenclature

Abbreviation	Signification
ASTM	American Society for Testing and Material
SAE	Society of Automotive Engineers
EN	European Norm
DRX	Diffractionnée aux rayons X
MEB	Microscope électronique à balayage
BET	Brunauer, Emmett et Teller
ATG	Analyse thermogravimétrique
DTG	Thermogravimétrie différentielle
CO	Monoxyde de carbone
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
CEREFÉ	Commissariat aux énergies renouvelables et à l'efficacité énergétique
TEP	Tonne équivalent pétrole
FID	Détection à ionisation de flammes
GC	Chromatographe en phase gazeuse
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
PME	Petites et moyennes entreprises
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques

## Liste des figures

Figure 1.1: Evolution de la consommation mondiale de l'énergie primaire (BP, 2022). .....	7
Figure 1.2: Approvisionnement énergétique total mondial par région géographique, 1990 2019 (Agency, 2021). .....	8
Figure 1.3 : Emissions de CO <sub>2</sub> due à la combustion des énergies fossiles et à l'industrie.....	10
Figure 1.4 : Production de déchets municipaux par région (Banque mondiale, 2018). .....	11
Figure 1.5 : La production de déchets spéciaux dans le monde (Banque mondiale, 2018). ....	12
Figure 1.6 : Quantité de quelques types de déchets dangereux et spéciaux dangereux (Agence nationale des déchets, 2020). .....	13
Figure 1.7 : Les principaux modes de valorisation des différents types de déchets. ....	14
Figure 1.8 : Utilisation mondiale des lubrifiants (Fuentes et al., 2007). .....	18
Figure 1.9 : Quantité des huiles moteurs usagées produites par catégorie du véhicule (agence nationale des déchets, 2018). .....	25
Figure 1.10 : Schéma du traitement acide/terres de l'huile de lubrification usagée. ....	29
Figure 1.11 : Schéma de principe de la pyrolyse de l'huile usagée .....	31
Figure 1.12 : Schéma de l'unité de pyrolyse à l'échelle du laboratoire (Nerin et al., 2000). ....	35
Figure 1.13 : Schéma de procédé de pyrolyse (Ahmed et al., 2016). ....	35
Figure 2.14 : Pensky – Martens NPM 450 .....	39
Figure 2.15 : Bombe calorimétrique Parr-6200. ....	40
Figure 2.16 : Bains viscosimétriques .....	41
Figure 2.17 : Abaque de Groff .....	42
Figure 2.18 : Analyseur FTIR Perkin Elmer .....	43
Figure 2.19 : Analyseur Bruker-Axs : S8 TIGER .....	44
Figure 2.20 : Analyseur MEB FEI quanta 650. ....	45
Figure 2.21 : Analyseur BET NOVA-3000 .....	45
Figure 2.22 : Schéma de principe de la GC-MS .....	49
Figure 2.23 : GC-MS Perkin- Elmer-Clarus 680 .....	50
Figure 2.24 : Analyseur ATG SDT Q600 TA-Instruments. ....	51
Figure 2.25 : Micro-CG Agilent 3000-A .....	52
Figure 2.26 : Analyseur Spectrol M .....	53
Figure 2.27 : Photo d'échantillon d'huile moteur usagée utilisée .....	54
Figure 2.28 : Courbe ATG de l'huile moteur usagée. ....	56
Figure 2.29 : Courbe DCS de l'huile moteur usagée .....	56
Figure 2.30 : Matériels utilisé pour la préparation du catalyseur. ....	61
Figure 2.31 : Schéma montrant le processus d'obtention d'oxyde de calcium à partir d'une coquille d'œuf. ....	61
Figure 2.32 : Spectres FTIR des cendres de coquille d'œuf. ....	63
Figure 2.33 : Morphologie de Surface des cendres de coquille d'œuf. ....	64
Figure 3.34 : Photo du réacteur utilisé .....	69
Figure 2.35 : Vue d'ensemble du montage expérimental. ....	69
Figure 2.36 : Schéma du dispositif expérimental de pyrolyse catalytique des huiles usagées.	70

Figure 2.37 : Dispositif de filtration sous-vide .....	70
Figure 3.38 :Produits liquides et solide de pyrolyse obtenus .....	72
Figure 3.39 : Echantillonnage des gaz incondensables de pyrolyse .....	72
Figure 3.40 : Fractions obtenus par les expériences de pyrolyse des huiles moteurs usagées .	73
Figure 3.41 : Fractions obtenus par les expériences de pyrolyse des huiles moteurs usagées .	74
Figure 3.42 : Répartition des types de groupes d'hydrocarbures dans le liquide de pyrolyse obtenu .....	75
Figure 3.43 : Répartition des types de groupes d'hydrocarbures dans le liquide de pyrolyse obtenu .....	77
Figure 3.44 : Spectres FTIR de la Fractions liquide obtenus .....	78
Figure 4.45 : Spectres FTIR des liquides de pyrolyse obtenus, (a) sans catalyseur ;(b) 20% m cat;(c) 40 % m cat;(d) 60 % m cat.....	84
Figure 4.46 : Répartition des types de groupes d'hydrocarbures.....	87
Figure 4.47 : Mécanisme général de génération d'hydrocarbures à valeur ajoutée dans les réactions de pyrolyse catalytique réalisées.....	88
Figure 4.48 : Distribution du nombre de carbone. ....	89

## Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Consommation nationale par forme d'énergie en Algérie. ....	9
Tableau 1.2 : Classification d'une huile minérale sur la base des structures moléculaire .....	16
Tableau 1.3 : Additifs des lubrifiants neufs .....	17
Tableau 1.4 : Huile moteur 15W-30 (Ahmed et al., 2016). ....	19
Tableau 1.5 : Huiles générant des huiles usagées claires .....	22
Tableau 1.6 : Huiles générant des huiles usagées noires.....	23
Tableau 1.7 : Polluants et leurs sources. (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000) .....	24
Tableau 1.8 : Exemple de catalyseurs et leurs utilisation.....	32
Tableau 1.9 : Rendements (% en poids) en produits issus des procédés de pyrolyse dans la littérature (Zouad et al., 2019).....	33
Tableau 2.10 : Conditions opératoires du GC-MS .....	46
Tableau 2.11 : Contribution au nombre effectif de carbones (Panek et al., 2014 ; Scanlon and Willis, 1985).....	48
Tableau 2.12 : Classification des huiles moteurs usagées selon le décret algérien n°06-104..	54
Tableau 2.13 : Caractéristiques physico-chimiques des huiles étudiées (usagée et neuve).....	57
Tableau 2.14 : Teneur en métaux en trace (en mg/l).....	58
Tableau 2.15 : Composition chimiques des cendres de coquilles d'œufs.....	65
Tableau 2.16 : Propriétés de surface du catalyseur .....	66
Tableau 3.17 : Nombre de carbone contenu dans le liquide de pyrolyse obtenu .....	76
Tableau 4. 18 : Effets de la pyrolyse catalytique sur le rendement des produits obtenus.....	82
Tableau 4.19 : Composition des gaz incondensables obtenus .....	90

# **Introduction Générale**

Aujourd'hui, le monde est confronté à des défis majeurs dans les domaines de l'énergie, du climat et des défis sociaux. La croissance démographique accroît les besoins énergétiques humains pour assurer et maintenir le développement économique et social. L'évolution de la population mondiale (de 7 à 9 milliards en 2050) va et devrait conduire à une augmentation significative de la consommation d'énergie.

Les combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) représentent l'essentiel du mix énergétique consommé dans le monde et ces sources d'énergie sont principalement utilisées dans les domaines du chauffage, des transports et de la production d'énergie, ainsi que dans l'agriculture et l'industrie. La forte consommation de ce type d'énergie entraîne la génération et la libération de polluants atmosphériques tels que les particules fines et les gaz à effet de serre, tels que le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le méthane (CH<sub>4</sub>) et l'oxyde nitreux (NO<sub>x</sub>). Ces émissions ont un impact important sur l'environnement, notamment la pollution de l'air et le réchauffement climatique. L'utilisation de matières fossiles ne cesse d'augmenter de nos jours, accélérant l'épuisement des réserves limitées de pétrole avec inévitablement une augmentation des prix du pétrole (Altunet al. 2007 ; Lertsathapornsuket al. 2008).

Le développement de la croissance démographique, les besoins croissants en énergies fossiles et l'industrialisation ont également créé le problème de la production de déchets, notamment les huiles moteur usagée générées par plusieurs secteurs tel que le secteur de l'automobile, aéronautique et maritime, dont la production a été estimée à 45 millions de tonnes/an dans le monde (Maceiras et al. 2016). Ce type de déchet représente un grand danger environnemental, en raison de sa contamination par des produits résiduels et d'additifs ajoutés à l'huile neuve et par les produits de dégradation lors de son utilisation. Une élimination inappropriée de ce déchet chargé en métaux lourds, phénols, hydrocarbures aromatiques polycycliques et autres contaminants à un impact négatif sur le sol et qualité des eaux superficiels et souterraines et menace la santé humaine (Adibah et al. 2017 ; Maceiras et al. 2016). Selon les experts, « *un litre d'huile usagée peut polluer un million de litres d'eau* ».

Afin de pouvoir faire face à tous les problèmes reliés à La croissance de la demande énergétique mondiale, la baisse des réserves fossiles et le dérèglement dangereux du climat causé par la pollution, oblige les États et les scientifiques à chercher des sources alternatives d'énergies nouvelles et renouvelables. Les carburants alternatifs et renouvelables ont le potentiel de jouer un rôle et de résoudre de nombreux problèmes liés à la pollution de l'air et au réchauffement climatique, car ce sont des sources d'énergie durables et économiquement

viables. La mise au point d'un carburant innovant de substitution doit être techniquement réalisable, économiquement compétitif, écologiquement acceptable et facilement disponible.

La possibilité de production des carburants alternatifs à partir des déchets générés, particulièrement, les huiles moteurs usagées peut offrir des avantages très intéressants tel que le traitement et l'élimination de ce déchets en lui donnant une seconde vie et la production d'un carburant innovant.

Plusieurs recherches ont été faites afin de développer des techniques de substitution d'un carburant à partir des huiles moteurs usagées. La présence d'un mélange d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans ces huiles moteurs considérés comme une source potentielle d'énergie de grande valeur. Plusieurs recherches spécialisées sont axées sur le développement des méthodes de substitution y compris la pyrolyse (Ahmad et al., 2016).

La pyrolyse est un processus thermochimique qui implique la décomposition de matières organiques en utilisant la chaleur dans une atmosphère inerte. Avec cette technique on obtient trois fractions : gazeuses, liquides huileux pouvant être utilisées comme combustible et résidus carbonés qui pourra être réutilisé pour d'autres applications. Le craquage thermique des macromolécules organiques complexes en plus petites sont impliquées dans ce processus qui se déroule généralement en quatre étapes y compris l'initiation, le transfert la décomposition et terminaison (Faravelli et al., 2001). Le rendement du produit dépend des conditions opératoires telles que la température, le temps de séjour, les vitesses de chauffage, l'humidité et la composition de la charge et il dépend aussi de la présence des éléments toxiques. Les produits pyrolytiques obtenus par cette méthode peuvent être améliorés catalytiquement en utilisant des catalyseurs.

Les travaux de cette thèse visent à appliquer la technique de pyrolyse pour produire un carburant innovant similaire au gasoil commercial à partir de l'huile moteur usagée. La démarche expérimentale adoptée afin de produire une huile de pyrolyse de meilleure qualité avec un taux de conversion en liquide important a été initialement mise en œuvre par l'étude des caractéristiques des huiles moteurs usagées utilisées dans un premier temps. Le travail sera, dans un second temps, focalisé sur la préparation et la synthèse d'un catalyseur à partir des coquilles d'œufs et l'étude de ses caractéristiques.

Enfin, l'effet de l'utilisation du catalyseur synthétisé sur les produits liquides et gaz incondensables obtenus par pyrolyse catalytique d'huile moteur usagée a été étudié et les résultats ont été comparés à ceux déjà obtenus dans la littérature.

Cette thèse est ainsi structurée :

**Le premier chapitre :** Présente un aperçu bibliographique sur l'évolution de la consommation mondiale en énergie, la croissance démographique et la production des déchets. En plus, un aperçu sur la situation en Algérie. Après, nous aurons à nous intéresser plus particulièrement aux lubrifiants, aux huiles moteur usagées, aux procédés de valorisation des déchets notamment par la voie de pyrolyse.

**Le second chapitre :** Il sera consacré principalement à la présentation des équipements, et méthodes utilisés dans le travail de thèse, des dispositifs de caractérisation et d'analyse des matières premières utilisées (huiles moteurs usagées et catalyseur), de la méthode de préparation et de synthèse du catalyseur ainsi que l'étude de ses propriétés.

**Le troisième chapitre :** Une présentation du banc d'essai ainsi que le protocole opératoire utilisée dans les réactions de pyrolyse de l'huile moteur usagée ont été donnée. Un bilan matière des produits obtenu par ces réactions a été établi. De plus, une caractérisation des liquides et gaz incondensables a été réalisé par plusieurs technique d'analyses.

**Le quatrième chapitre :** Il étudie l'influence de l'utilisation d'un catalyseur préparé au laboratoire (cendres de coquilles d'œufs) sur le rendement et la qualité des produits de pyrolyse de l'huile usagées. Dans cette optique, nous avons procédé à l'étude de l'influence de ce catalyseur avec des pourcentages différents sur le rendement et la nature des liquides et des gaz incondensables obtenus. Enfin, ce travail se terminera par une conclusion générale et des recommandations pratiques incluses à la fin et qui se rapporteront en fait, à la problématique énoncée dans l'introduction de thèse.

# **Chapitre 1 : Etat de l'art**

## **1.1 Introduction**

Ce chapitre donne d'abord un aperçu sur l'évolution de la croissance mondiale de la consommation d'énergie, de la croissance démographique et de la production mondiale de déchets, en mettant en lumière sur leurs impacts sur l'environnement et l'économie mondiale. Ensuite, un aperçu des gisements, des origines et des catégories d'huiles moteur usagées qui sont des déchets dangereux générés en grande quantité dans le monde.

De plus le concept de valorisation de ces déchets par deux principaux modes notamment, la valorisation énergétique et la valorisation matière afin de permettre une réduction des quantités des déchets générés et leurs donner une seconde vie. Enfin, La transformation de ces huiles moteurs usagées en une source d'énergie durable par voie de pyrolyse et de pyrolyse catalytique a été abordé et discuté.

## **1.2 Evolution de la Consommation mondiale d'énergie**

Le développement économique et social de nos sociétés est directement lié à l'abondance et à la disponibilité des ressources énergétiques. Sans énergie, l'humanité n'aurait pas pu suivre la croissance démographique et économique qui a commencé il y a des milliers d'années.

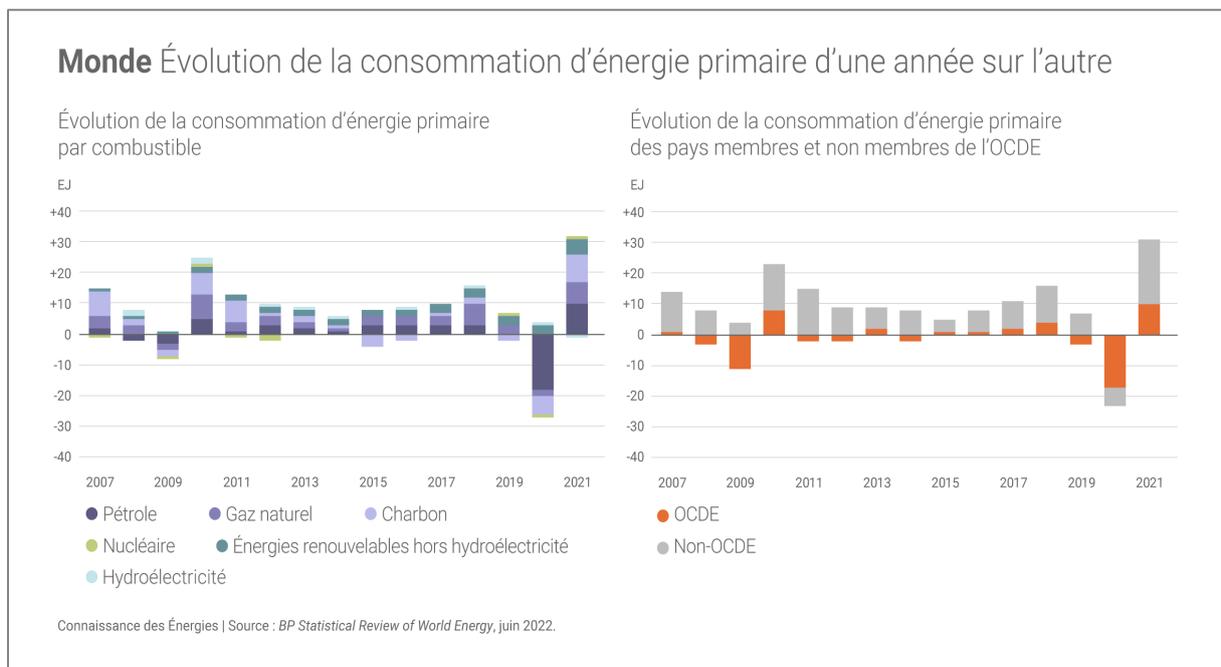
Aujourd'hui, la demande mondiale en énergie ne cesse de croître. Globalement, la consommation totale augmente avec le niveau d'industrialisation et la croissance démographique qui a atteint 7 milliards au début du 21<sup>ème</sup> siècle.

Les différentes sources d'énergies primaires utilisées sont les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon), le nucléaire, la biomasse et les déchets, l'hydroélectricité et autres (géothermie, éolienne, solaire).

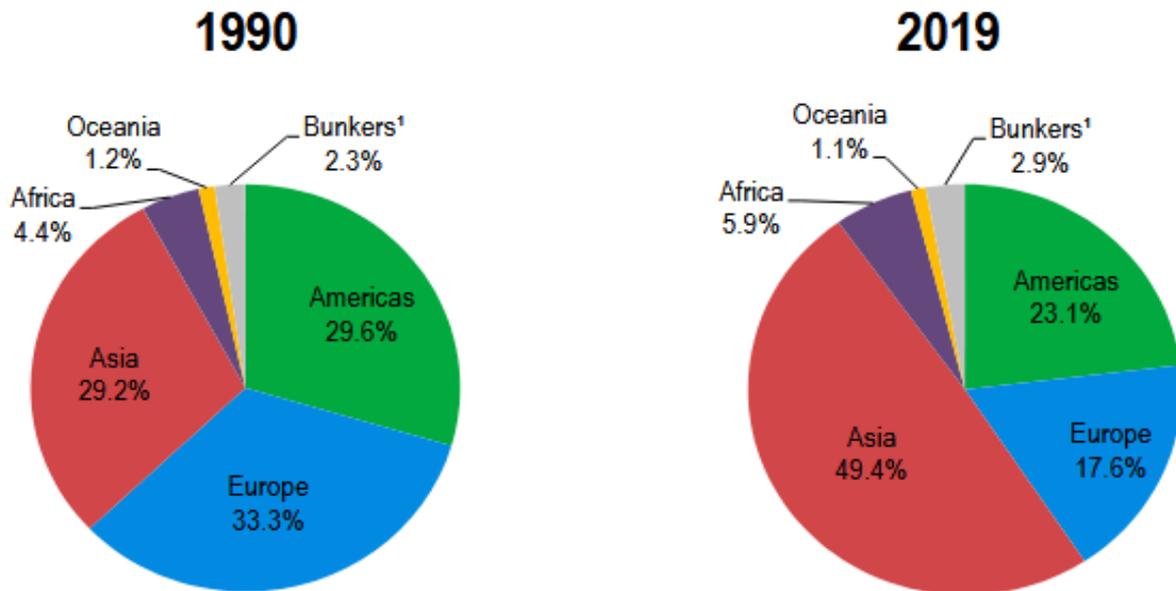
Les combustibles fossiles sont les principales sources qui peuvent couvrir la demande mondiale d'énergie, ils représentent la plus grande partie de La consommation mondiale d'énergie primaire. Selon le « *Statistical Review of World Energy 2022* » publié par le groupe bp en 28 juin 2022, les énergies fossiles ont encore comptées pour plus de 82 % de la consommation d'énergie primaire et plus de 61% de la production d'électricité dans le monde en 2021. Le charbon a en particulier compté à lui seul pour 36 % du mix électrique mondial dans la même année contre 35% en 2020. En valeur absolue, la consommation d'énergies fossiles est restée « globalement inchangée » entre 2019 et 2021.

L'évolution de la consommation mondiale d'énergie continue de suivre une tendance haussière. En 2021, la consommation mondiale d'énergie primaire s'est élevée à 595,15 exajoules : elle a augmenté de 5,8 % par rapport à 2020 et a retrouvé un niveau supérieur à la consommation pré-Covid-19 (+ 1,3% par rapport à 2019). Cette hausse de la demande a été tirée par les économies émergentes précises la même source. La **Figure 1.1** montre l'accroissement important de la consommation mondiale d'énergie primaire selon le rapport de BP de 2022.

La variation de la consommation diffère d'un pays à un autre en fonction de son émergence et développement technologique, industriels et économique. La **Figure 1.2**, récapitule l'évolution de la consommation d'énergie primaire en fonction des zones géographiques selon le rapport de l'AIE et ce pour la période entre 1990 et 2019.



**Figure 1.1:** Evolution de la consommation mondiale de l'énergie primaire (BP, 2022).



**Figure 1.2:** Approvisionnement énergétique total mondial par région géographique, 1990 2019 (Agency, 2021).

### 1.3 Evolution de la Consommation d'énergie en Algérie

L'Algérie est l'un des pays producteurs des énergies fossiles, principalement le gaz et le pétrole. L'accroissement de la consommation de l'énergie en Algérie a fait augmenter ces besoins énergétiques ces dernières années. Selon le bilan énergétique de l'année 2019 du ministère de l'énergie, La consommation nationale totale d'énergie a connu une hausse de 3,0 % pour s'établir à 66,9 millions de tonnes équivalent pétrole (M Tep) en 2019. Le **Tableau 1.1**, illustre la consommation nationale par forme d'énergie durant la période 2018-2019.

Selon le Commissariat aux énergies renouvelables et à l'Efficacité énergétique (CEREFÉ), l'examen des bilans énergétiques nationaux réalisés par le ministère de l'Énergie entre 2010 et 2019 quant à la consommation finale d'énergie, fait ressortir qu'un total de 410 millions TEP ont été consommés au cours des dix dernières années, dont 90 millions TEP dans l'industrie et le BTP (Bâtiment et Travaux publics), soit 22 % de la consommation globale, 142 millions TEP dans les transports, soit 35 % et 177 millions TEP dans le résidentiel et le tertiaire, soit 43 %.

**Tableau 1.1** : Consommation nationale par forme d'énergie en Algérie.

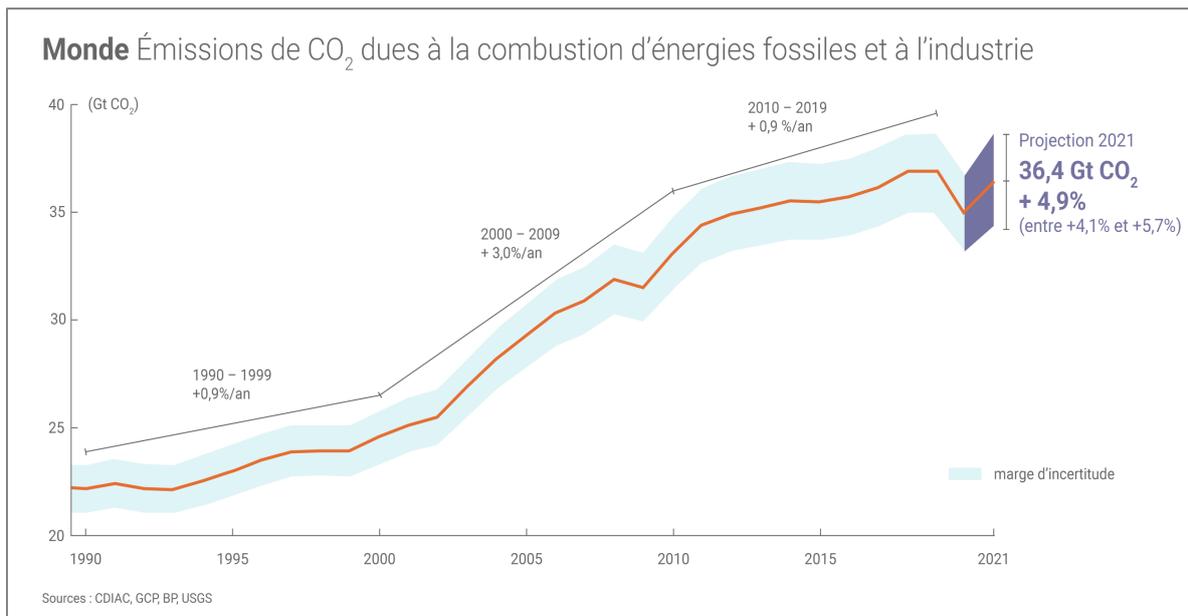
Produit	Unités	2018	2019	Evolution		
				Quantité	(%)	
Gaz naturel	K Tep	24 982	25 947	965	3,9	
	10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup>	26 436	27 458			
Produits pétroliers	K Tep	16 105	16 730	625	3,9	
	K tonnes	15 405	16 010			
Electricité	K Tep	18 337	18 714	377	2,1	
	GWh	76 572	81 384			
GPL	K Tep	2 638	2 860	223	8,4	
	K tonnes	2 235	2 424			
Pétrole brut*	K Tep	1 151	1 070	-81	-7,1	
	K tonnes	1 044	970			
Condensat	K Tep	28	27	-1	-1,9	
	K tonnes	24	24			
Produits solides dont :	K Tep	90	67	-23	-25,9	
	▶ Coke Sidérurgique	K tec	97			80
	▶ Bois	10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup>	113			56
Autres:	K Tep	1 633	1 486	-147	-9,0	
	▶ GNL**	10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup>	267			295
	▶ GHF	10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup>	1 461			1 278
<b>Total</b>	<b>K Tep</b>	<b>64 964</b>	<b>66 902</b>	<b>1 939</b>	<b>3,0</b>	

(\*)- La consommation de pétrole brut est constituée des autoconsommations aux champs et raffineries et des pertes ;  
(\*\*)- La consommation de GNL est constituée principalement des pertes (évaporation).

## 1.4 Consommation d'énergie et Changement climatique

L'augmentation de la consommation mondiale d'énergie primaire, en particulier les combustibles fossiles, entraîne une augmentation proportionnelle des émissions de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, considéré comme le gaz à effet de serre le plus rejeté dans l'atmosphère.

Selon le bilan annuel du Global Carbon Project (GCP), publié en 2022 en COP26 et qui est montré par la **Figure 1.3**. Les émissions mondiales de CO<sub>2</sub> dues à la combustion d'énergies fossiles et à l'industrie pourraient s'élever à 36,4 milliards de tonnes en 2021 selon l'estimation « moyenne » du GCP.



**Figure 1.3** : Emissions de CO<sub>2</sub> due à la combustion des énergies fossiles et à l'industrie.

## 1.5 Production de déchets et enjeux environnementaux et économiques

### 1.5.1 Aperçu sur la production mondiale de déchets

La Génération des déchets est à la fois une préoccupation mondiale et une alternative économique. La croissance démographique mondiale et l'industrialisation provoque une augmentation des quantités de déchets générés (tous types confondus).

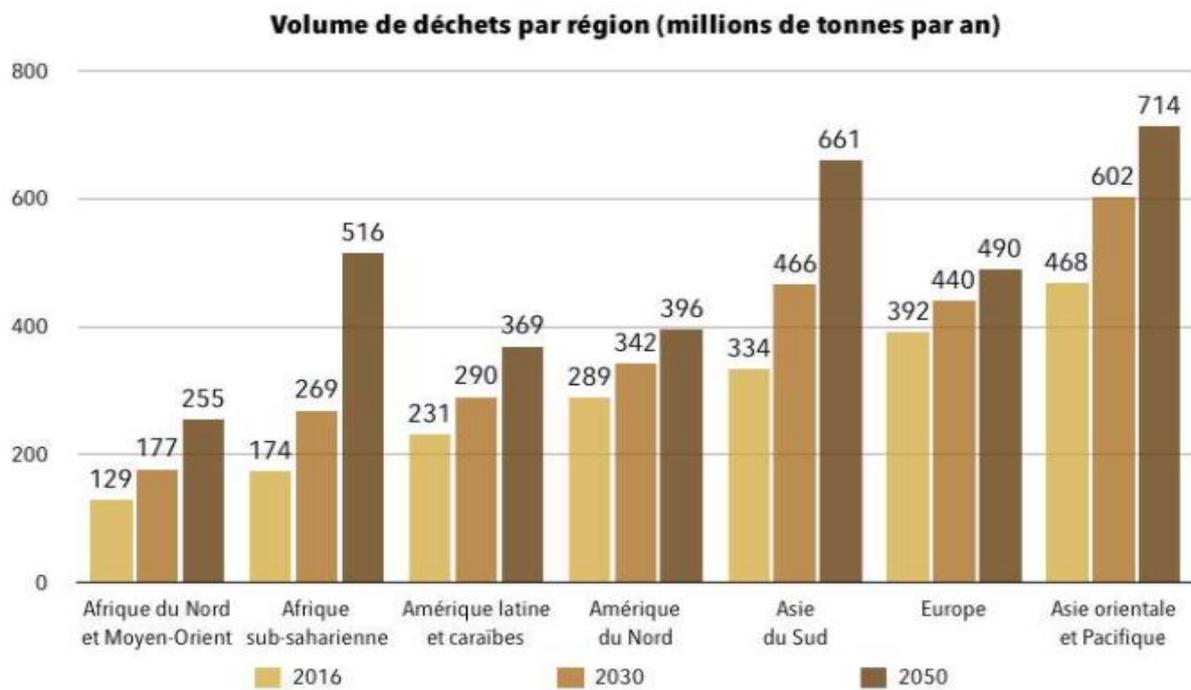
La production annuelle de déchets municipaux (déchets ménagers et autres déchets pris en charge par une commune ou une collectivité territoriale) dépasse déjà les 2 milliards de tonnes par an, cette quantité risque d'augmenter de 70 % pour atteindre les 3,4 milliards de tonnes en 2050, d'après la banque mondiale.

En Afrique subsaharienne, les quantités générées peuvent atteindre le triple de la masse des déchets, avec plus de 516 millions de tonnes contre 174 millions aujourd'hui. La **Figure 1.4** donne le volume des déchets municipaux par région, estimé par la banque mondiale en 2018.

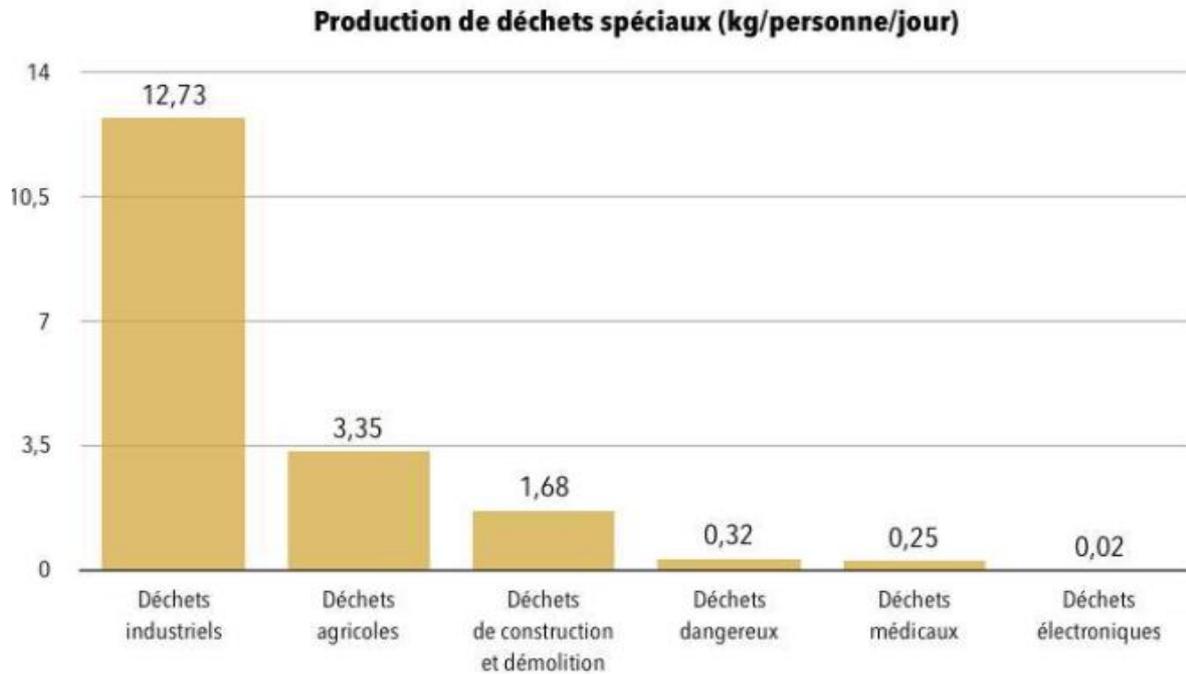
L'industrie en génère ainsi 18 fois plus, soit 12,7 kg de déchets par jour et par habitant. Ces déchets non dangereux (ferraille, papier-carton, verre, textile, bois, plastique...) peuvent être valorisés, par exemple comme combustible en remplacement du pétrole. Le problème

provient surtout des déchets dangereux (matériaux contenant de l'amiante, déchets médicaux, appareils contenant des PCB et PCT...), particulièrement difficiles à traiter et qui présentent un haut niveau de toxicité pour l'environnement. L'agriculture est également une importante productrice de déchets, mais il s'agit souvent de détritiques organiques faisant l'objet d'une collecte séparée et pouvant être réutilisés comme engrais ou pour la nourriture du bétail.

La **Figure 1.5**, montre les quantités de déchets spéciaux rejetés dans le monde selon les estimations fournies par la Banque mondiale en 2018.



**Figure 1.4 :** Production de déchets municipaux par région (Banque mondiale, 2018).



**Figure 1.5 :** La production de déchets spéciaux dans le monde (Banque mondiale, 2018).

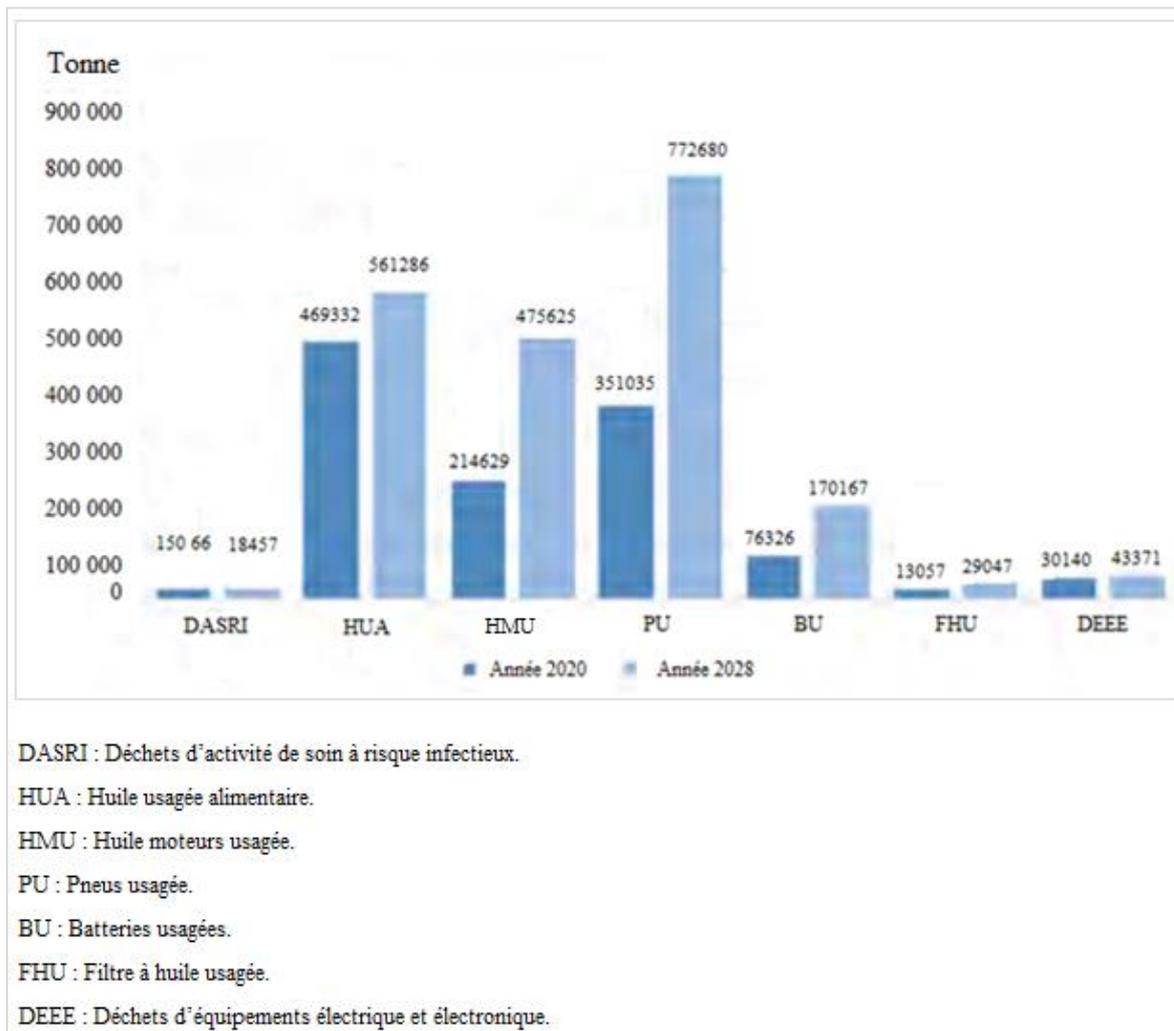
### 1.5.2 Aperçu sur la production de déchets en Algérie

En Algérie, les quantités de différents types de déchets générés ne cessent d'augmenter en raison de la croissance démographique et du développement urbain, ce qui contribue de manière significative à l'augmentation de ces quantités. En 2020, la population globale a été estimée à environ de 43 millions d'habitants d'après l'office nationale des statistiques ainsi la quantité des déchets ménager assimiler DMA est estimée à environ de 13,5 millions de tonnes. Les déchets spéciaux (SD) et spéciaux dangereux (DSD), caractérisés par leur dangerosité pour l'environnement et la santé publique, provenant des activités industrielles, agricoles et de soin, sont également en augmentation. Selon les statistiques et prévisions fournies par l'Agence Nationale des Déchets (AND) et présentées dans la **Figure 1.6**, ces quantités sont en augmentation pour toutes les catégories de déchets.

La gestion de toutes ces catégories de déchet est soumise à une réglementation nationale bien spécifique notamment :

- Le Décret exécutif n°2006-104 du 29 du février 2006 fixant la nomenclature des déchets, y compris les déchets spéciaux dangereux.
- Le décret exécutif n° 93-161 du 10 juillet 1993 interdit le déversement des huiles et lubrifiants dans le milieu naturel.

- Le décret exécutif n° 05-315 du 10 Septembre 2005 fixe les modalités de déclaration des déchets spéciaux dangereux
- La Loi n° 01-19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets.
- Le décret n° 04-409 du 14 décembre 2004 fixe les modalités de transport des déchets spéciaux dangereux.



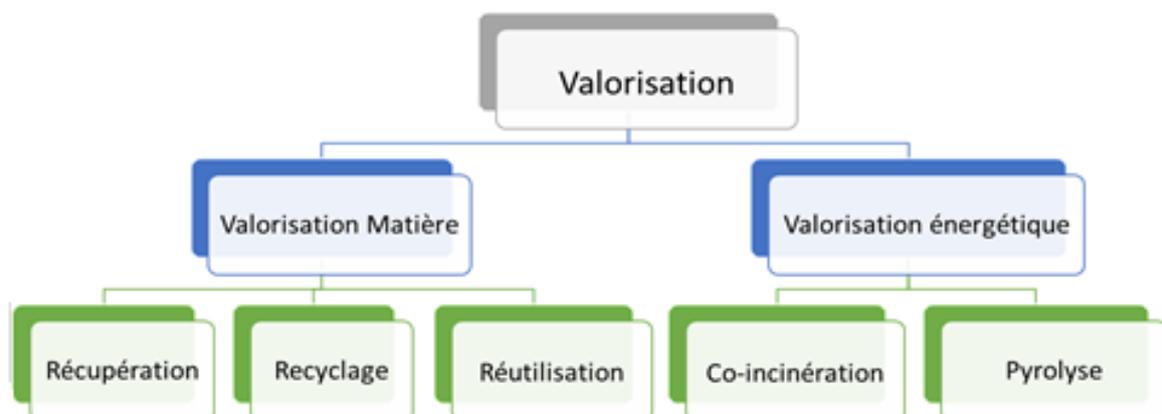
**Figure 1.6 :** Quantité de quelques types de déchets dangereux et spéciaux dangereux (Agence nationale des déchets, 2020).

Cette hausse de la production de déchets à travers le monde peut s'avérer un problème écologique, notamment s'ils sont mal gérés. Une mauvaise gestion des déchets entraîne d'importants risques sanitaires et environnementaux. De nombreuses maladies propagées par des mauvaises conditions sanitaires peuvent affecter la santé des populations. Des pollutions du sol, des eaux souterraines et superficielles, ainsi que de l'air si ces déchets sont brûlés, menacent l'environnement.

Pour éviter ces risques liés aux déchets, des mesures d'atténuation doivent être mises en place pour réduire les quantités produites en respectant le processus de gestion des déchets qui commence par la pré-collecte en séparant ces déchets à la source dans des conditionnements adaptés à leurs types et natures, le respect des conditions et des exigences relatives à la collecte, transport et stockage de ces déchets et en fin de les acheminer à des centres de traitement pour élimination ou valorisation.

Le traitement et la valorisation de ce flux important de déchets générés devient une alternative économique et environnementale intéressante, car il permet d'une part, l'atténuation du degré de la pollution et du risque sur la santé humaine et sur l'environnement, d'autre part, il fournit d'autres sources d'énergies durables comme, les biocarburants, biomasse, les carburants innovants à travers la valorisation énergétique et il permet aussi de fournir de la matière première pour l'industrie par voie de recyclage. Tous ces produits sont une solution à valeur ajoutée, durable et économiquement viable.

La **Figure 1.7**, illustre les différentes voies principales de valorisation des déchets et les produits qui en résultent



**Figure 1.7** : Les principaux modes de valorisation des différents types de déchets.

Parmi ces différents déchets on trouve les huiles moteurs usagées, classées comme déchets dangereux, elles sont générées en grandes quantités à travers le monde. Un aperçu des gisements, des origines et des catégories d'huiles moteur usagées ainsi que les modes de traitement et de valorisation ont été développés dans cette étude.

## 1.6 Lubrifiants de graissage neufs

L'huile de graissage est une substance onctueuse d'origine pétrolière de couleur claire utilisée pour la lubrification des parties mobiles des moteurs et des machines pour réduire les frottements entre les parties en mouvement, assurer l'isolation électrique et la Protection anticorrosion. Les performances et les caractéristiques sont différentes d'un lubrifiant à l'autre, leur seul point commun est qu'ils sont tous composés d'un constituant principal appelé « base lubrifiante » qui représente 75 à 85 % de l'huile et qui peut être d'origine pétrolière ou synthétique.

### 1.6.1 Origines des lubrifiants

Les lubrifiants peuvent être d'origine animale ou végétale, pétrolière ou de synthèse.

- **Lubrifiants d'origine végétale ou animale**

Les lubrifiants naturels sont utilisés depuis la plus haute Antiquité jusqu'à nos jours. Ils entrent dans la composition des graisses et des lubrifiants. Néanmoins, ils présentent quelques inconvénients comme leurs décompositions rapides à haute température.

- **Lubrifiants d'origine pétrolière**

Les lubrifiants d'origine pétrolière sont les plus utilisés, car ils sont produits en grande quantité à partir de la distillation du pétrole. Ils présentent une bonne stabilité thermique et une résistance à l'oxydation.

- **Les lubrifiants de synthèse**

Les lubrifiants de synthèse ou bases synthétiques, sont obtenues par synthèse chimique comme l'addition d'un produit sur lui-même ou polymérisation, ou l'addition d'un produit sur un autre comme l'estérification, l'alkylation, la fluoration etc. Elle montre de meilleures propriétés physiques qu'une huile minérale, elles sont surtout utilisées dans le domaine de l'aéronautique.

## 1.6.2 Composition des huiles de lubrification

Elles sont constituées d'une huile de base minérale ou synthétique, et d'un groupe d'additifs ajoutant chacun une propriété particulière afin d'améliorer le rôle de ces huiles.

### I. Huiles de base minérales

Ce sont les huiles les plus utilisées aussi bien dans les applications automobiles, qu'industrielles, elles proviennent de la distillation sous vide du pétrole brut, plus des quantités d'additifs. Elles se caractérisent par de bonnes propriétés telles que la stabilité à l'oxydation, la stabilité thermique.

Ces huiles minérales sont dites à base paraffinique, à base naphénique, ou aromatique, selon le type d'hydrocarbures qui détermine ces caractéristiques physico-chimiques de l'ensemble du composé (Total energy, 2022).

**Tableau 1.2 :** Classification d'une huile minérale sur la base des structures moléculaires

Structure	Fraction principale	Caractéristiques
A base de paraffines chaînes rectilignes ou ramifiées	plus de 75 % de paraffines	Densité < 900 kg/m <sup>3</sup> Indice de viscosité 93-105
A base de naphène	plus de 70 % de naphènes	Densité 900 - 940 kg/m <sup>3</sup> Indice de viscosité 30-80
Aromatique	plus de 50 % d'aromates	Densité > 940 kg/m <sup>3</sup> Indice de viscosité 0-40

### II. Huiles de base synthétiques

Ce sont des huiles obtenues par voie chimique. Dans ce cas, on fabrique la molécule de base dont on a besoin, afin de créer le produit désiré qui est l'huile de base, dont les propriétés physico-chimiques sont prédéterminées. Ensuite, on rajoute une quantité d'additifs nécessaires pour répondre aux spécifications d'utilisation (Total energy, 2022).

### III. Additifs

Les additifs sont très nombreux, ils présentent environ 25 % de la masse totale de l'huile utilisée, chacun ayant une fonction bien définie. Leur rôle est d'améliorer les propriétés physico-chimiques des huiles lubrifiantes, afin de prolonger la durée de vie du moteur et de l'huile et pour ralentir la dégradation rapide de ces huiles.

Les additifs généralement utilisés sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 1.3 : Additifs des lubrifiants neufs**

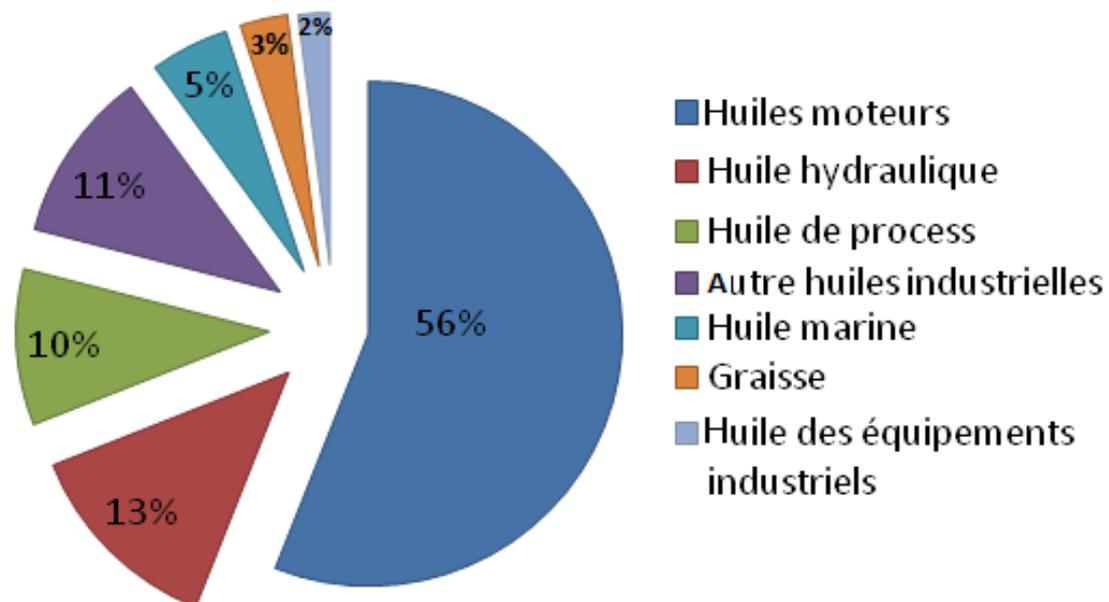
Additifs	Rôle
Les antioxydants	Les antioxydants sont utilisés pour diminuer ou empêcher l'oxydation des huiles, en utilisant soit des inhibiteurs radicalaires ou des destructeurs d'hydroperoxy susceptible d'introduire de nouvelle chaîne d'oxydation.
Les détergents	Les détergents sont des additifs qui possèdent des propriétés nettoyant vis-à-vis d'une surface solide mouillée, ils se caractérisent par un PH basique ou neutre pour prévenir la formation des dépôts à chaud. Grâce à leur alcalinité, ils peuvent neutraliser également des produits acides qui se forment durant la combustion.
Les dispersants	Les dispersants sans cendre sont des adjuvants, qui ont les propriétés de maintenir en suspension des particules solides dans l'huile, Ils évitent ainsi le risque de dépôt dans les parties froides du moteur
Les antirouilles et anti corrosions	Les antirouilles et anti corrosions protègent les parties métalliques, ils retardent l'apparition de la rouille qui provient de la corrosion humide. Ils évitent l'altération d'un matériau provenant des gaz de combustion contre la corrosion.
Les améliorants de l'indice de viscosité	Les améliorants de l'indice de viscosité qui ont pour rôle d'améliorer la diminution de la viscosité lors de l'élévation de température dans le moteur.
Les abaisseurs du point d'écoulement	Les abaisseurs du point d'écoulement sont des additifs qui ont pour rôles le retardement de la formation des cristaux de paraffines à basse température
Les antis mousses	Les antis mousses sont des additifs solubles dans l'huile, à base de silicone, de très haute masse molaire, ils empêchent la formation du bulles liquide air, qui se forme à la surface d'huile lubrifiante.

### 1.6.3 Lubrifiants moteur

Les lubrifiants utilisés pour le graissage des moteurs sont des produits provenant le plus souvent du raffinage du pétrole brut, mais aussi du traitement chimique d'autres hydrocarbures naturels ou de houille.

Le raffinage du brut, consiste essentiellement en une distillation à pression atmosphérique ou sous vide, permettant de séparer : les gaz, les produit légers (ou sont sélectionnées les carburants essences et gasoil), puis les huiles et les produits lourds. Tout lubrifiant permet, comme son nom l'indique, la lubrification des pièces en mouvement.

L'huile moteur est un lubrifiant des parties du moteur en mouvement comme le vilebrequin, les pistons, la chemise du cylindre, l'arbre à cames et le culbuteur. Les huiles moteurs représentent une grande partie des lubrifiants utilisés dans le monde, comme le montre la **Figure 1.8**.



**Figure 1.8** : Utilisation mondiale des lubrifiants (IETC, 2013).

### 1.6.3.1 Classification des huiles moteurs lubrifiantes

Les normes de classification des lubrifiants moteurs proviennent de quatre grands organismes mondiaux suivants :

- SAE (Society of Automotive Engineers)
- API (American Petroleum Institute)
- Mill (Military lubricant)
- CCMC (Comité des Constructeurs du Marché Commun)

### 1.6.3.2 Caractéristiques et propriétés d'une huile classée SAE

Le **Tableau 1.4**, donne un exemple d'huile de lubrification moteur classée SAE et résume ces caractéristiques.

**Tableau 1.4** : Huile moteur 15W-30 (Ahmed et al., 2016).

Type	Normes	Huile moteur neuve
Grade SAE	-	5W-30
Viscosité à 100 °C, cSt,	ASTM D 445	11,0
Viscosité à 40 °C, cSt,	ASTM D 445	61,7
Indice de viscosité		172
Cendres sulfatées, % massique,	ASTM D 874	0,8
Phosphorous, wt %	(ASTM D4981)	0.08
Viscosité HTHS, mPa·s à 150 °C,	ASTM D 4683	3,1
Point d'écoulement, °C,	ASTM D 97	- 42
Point d'éclair, °C,	ASTM D 92	230
Masse volumique à 15,6 °C, kg/l,	ASTM D 4052	0.855

### **1.6.3.3 Principaux contaminants des huiles moteurs et leurs origines**

#### **I. Impuretés et poussières de l'atmosphère**

Elles s'introduisent dans les moteurs en fonctionnement par l'admission (cas de filtre à air inefficace ou en son absence), l'huile et le carburant (en cas de souillure avant usage par manque de précautions en cours de manipulation ou de stockage).

#### **II. Eau**

Elle provient de la condensation à l'intérieure des moteurs (par suite d'un fonctionnement à température insuffisante), surtout dans le cas d'atmosphère chargée d'humidité, du fait des variations de pression en marche et des appels d'air à l'arrêt. Les fuites de mélange eau et antigel sont encore plus nocives que l'eau seule.

#### **III. Abrasifs divers**

Ils comprennent :

- Le sable
- Les produits de rodage des soupapes, utilisés sous forme de pâtes ou de suspensions solides.
- Les poussières provenant d'opérations d'usinage.
- Les produits utilisés pour le sablage des bougies.

Un nettoyage apparemment complet des surfaces internes d'un moteur neuf ou après révision laisse parfois une quantité non négligeable de ces abrasifs dans les conduites d'huile et divers recoins ou, en l'absence d'une filtration, l'huile les recueille et les met en circulation. Or, une seule particule suffisamment grosse, et pourvu qu'elle parvienne à se loger dans le jeu d'un palier est susceptible de causer un dommage irréparable.

Ces incidents ont souvent tendance à se produire lors de la mise en service d'un moteur neuf, de sorte que des pièces se trouvent ainsi affectées pour le reste de leur vie

#### **IV. Carbone**

Il résulte du passage des produits de combustion du carburant dans l'huile du carter ; cette pollution peut atteindre des valeurs très importantes, surtout dans le cas des moteurs diesel

fonctionnant en surcharge, avec filtres à air encrassés (réduction de la quantité d'air nécessaire à la combustion). Le carbone ou suie est à l'origine des dépôts trouvés dans les moteurs.

## **V. Sels de plomb**

Ils proviennent de la combustion des essences éthylées.

## **VI. Carburants et combustibles**

Ils s'introduisent dans l'huile par l'effet de la dilution (défaut du circuit d'alimentation, mauvaise combustion, fonctionnement du moteur à froid...etc.).

## **VII. Métaux lourds**

Lors d'utilisation des huiles pour le graissage des moteurs il peut y avoir des contaminations par les éléments suivants :

- **Le fer (Fe)** : en provenance des pièces en fonte et en acier.
- **Le cuivre (Cu)** de l'étain et du plomb : résultant plus communément de l'usure des coussinets et des paliers.
- **Le chrome (Cr)** : dans le cas d'utilisation des segments et de portées chromées ou d'eau de refroidissement additionnée de bichromate de soude.
- **L'aluminium (Al)** : dû à l'usure des pistons

## **1.7 Huiles de graissage usagées**

Une huile usagée est une huile qui est devenue inadéquate pour l'utilisation à laquelle elle était initialement destinée à cause de l'altération de ses propriétés et sa contamination par plusieurs polluants. Cette substance comprend deux catégories, les huiles noires qui regroupent les huiles motrices et certaines huiles industrielles (huiles frigorifiques, huiles de paliers, etc.), les huiles hautement dégradées et polluées, ainsi que les huiles claires des transformateurs, des circuits hydrauliques et des turbines, peu polluées et généralement chargées d'eau et de particules.

Ces huiles usagées sont classées comme déchets dangereux dans la réglementation algérienne et européenne en vigueur en raison de leurs effets potentiels sur la santé et l'environnement (RPAC RAC, 2000).

### 1.7.1 Catégories des huiles usagées

#### A. Huiles claires

Les huiles claires proviennent généralement des transformateurs, des circuits hydrauliques et des turbines. Ces huiles sont peu polluées et sont généralement chargées d'eau et de particules. Le **Tableau 1.5**, montre les catégories de lubrifiants générant des huiles usagées claires retenues par l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME).

**Tableau 1.5** : Huiles générant des huiles usagées claires

Origine	Spécificité
Industrielle	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Huiles pour mouvements</li> <li>• Huiles pour turbines</li> <li>• Huiles pour transmissions hydrauliques</li> <li>• Huiles isolantes pour transformateurs</li> <li>• Huiles non solubles pour le travail des métaux</li> </ul>
Industrielle/automobile	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Huiles pour amortisseurs</li> </ul>

#### B. Huiles noires

Les huiles noires comprennent les huiles moteurs et certaines huiles industrielles (huiles de trempe, de laminage...), ce sont des huiles fortement dégradées et contaminées. Le **Tableau 1.6**, montre les catégories de lubrifiants générant des huiles usagées noirs retenues par l'ADEME.

**Tableau 1.6 :** Huiles générant des huiles usagées noires.

Origine	Spécificité
Automobile	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toutes huiles finies pour moteurs essences y compris les huiles dites mixtes</li> <li>• Huiles pour moteurs Diesel dites « Tourisme »</li> <li>• Huiles pour moteurs Diesel pour véhicules utilitaires</li> <li>• Huiles multi fonctionnelles</li> <li>• Huiles pour transmissions automatiques</li> <li>• Huiles pour engrenages automobile</li> </ul>
Industrielle	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tous fluides caloporteurs</li> <li>• Huiles pour le traitement thermique</li> <li>• Huiles pour compresseurs frigorifiques</li> <li>• Huiles pour compresseurs d'aires</li> <li>• Huiles pour engrenages industriels</li> <li>• Huiles pour moteurs non comprises dans les autres huiles</li> </ul>

### 1.7.2 Contaminants des huiles usagées et leurs origines

Une fois l'huile neuve utilisée, elle devient de l'huile usée qui contient divers polluants pouvant avoir des effets négatifs sur l'environnement et la santé humaine. Le **Tableau 1.7** montre certains des contaminants qui peuvent être présents dans l'huile moteur usagée.

**Tableau 1.7** : Polluants et leurs sources. (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000)

Polluants	Exemples	Source
Hydrocarbures aromatiques polynucléaires( HAP)	-	Pétrole – base lubrifiante
Hydrocarbures aromatiques mononucléaires	Alkyl benzènes	Pétrole – base lubrifiante
Hydrocarbures aromatiques di-nucléaires	Naphtalènes	Pétrole – base lubrifiante
Hydrocarbures chlorés	Trichloréthylène	Utilisation huile polluée
Métaux	Baryum	Dans les additifs
	Aluminium	Dans les moteurs
	Plomb	Dans le combustible
	Zinc, Chrome	-

### 1.7.3 Gisement des huiles usagées à travers quelques pays du monde

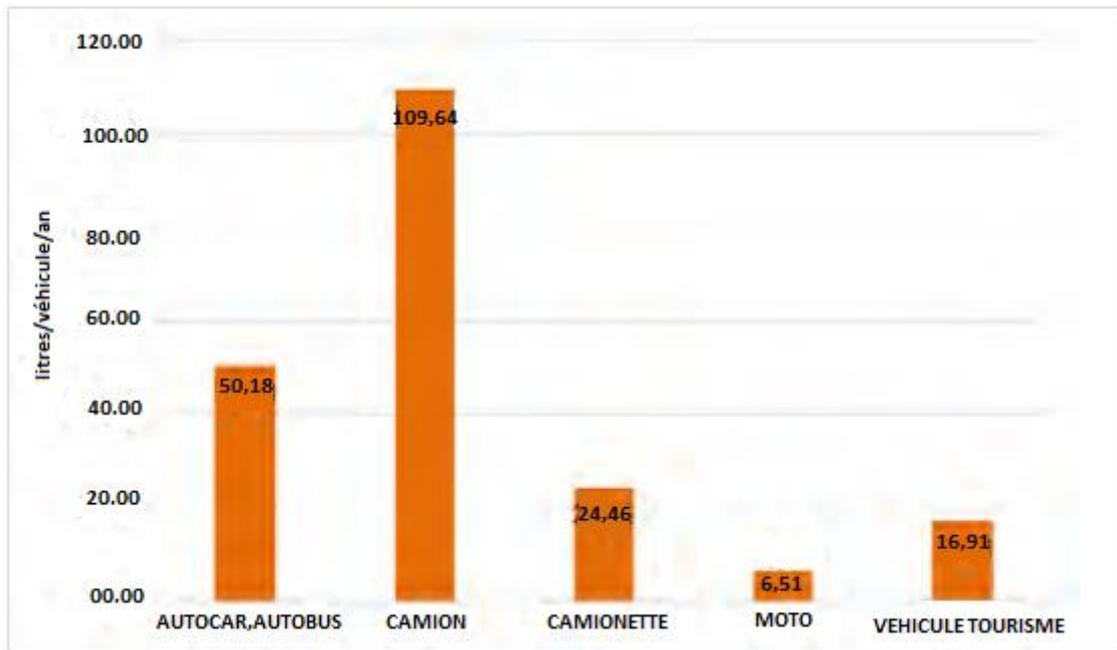
Le volume des huiles moteurs usagées générées ne cesse de croître d'année en année du fait de l'augmentation de l'industrialisation en générale.et du parc d'automobile mondiale. Ci-dessous quelques quantités générées à travers déférentes pays du monde :

- **Algérie**

Le marché algérien des lubrifiants neufs avoisinerait 180 000 tonnes, utilisés dans les deux secteurs de l'industrie et de transports. L'usage de ces lubrifiants générerait selon le ministère de l'Aménagement du territoire et de l'environnement près de 90.000 tonnes d'huiles usagées, soit 50 % du volume global.

Les huiles moteurs (huiles noires) représentent la majorité de ce déchet avec 72.000 tonnes, alors que les 18.000 tonnes restantes sont des huiles industrielles (huiles claires) (Portail Algerien des ENERGIES RENOUVELABLES, 2015).

La **Figure 1.9**, résume les estimations données en 2018 par l'agence nationale des déchets, sur les quantités des huiles moteurs usagées produites par catégorie du véhicule.



**Figure 1.9 :** Quantité des huiles moteurs usagées produites par catégorie du véhicule (agence nationale des déchets, 2018).

- **Canada (Québec)**

Selon les chiffres fournis par les récupérateurs à RECYC-QUÉBEC, environ de 79 millions de litres des huiles usagées ont été générées par les différents secteurs. (RECYC-QUÉBEC, 2010).

- **France**

Selon l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie dans son rapport de 2012, les quantités des huiles qui ont été générées par les différents secteurs en France est de 227 014 tonnes pour les huiles noires et 67 846 tonnes pour les huiles claires (Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie, 2012).

La gestion de ces huiles est soumise à la réglementation définie en 1979 et a été modifiée à plusieurs reprises. Il est aujourd'hui défini par les articles R 543-3 à R 543-15 du Code de l'environnement et par deux arrêtés.

- **Union européenne**

L'union européenne UE, consomme environ 5,8 millions de tonnes d'huiles par an, environ 50 % de ces huiles deviendront usagées, soit environ 3 millions de tonnes d'huile usagée à gérer chaque année. La gestion de ces huiles est encadrée par la directive 2008/98/CE du 19 novembre 2008 relative aux déchets.

#### **1.7.4 Gestion des huiles usagées en Algérie**

En Algérie, la gestion des huiles usagées est encadrée et organisée par le Décret exécutif n°4-88 du 22 mars 2004 portant réglementation de l'activité de traitement et de régénération des huiles usagées.

Actuellement, la gestion de ces huiles se limite à la seule activité de collecte à travers une dizaine de collecteurs qui sont constitués de PME privées, agréés par le ministère de l'environnement, qui n'arrive même pas à ramasser tous les déchets générés, ainsi que du groupe Naftal qui a collecté plus de 250.000 tonnes à raison de 20 % à 25 % de la quantité générée annuellement de lubrifiants usagées, depuis son engagement dans cette activité en 1986. La quantité collectée par Naftal à travers le pays, reste insuffisante par rapport aux quantités de lubrifiants usagés générés. Face à l'absence des unités de traitement et de recyclage et l'importance du montant d'investissement à engager pour créer ce type d'installations, les collecteurs procèdent à l'exportation de ces huiles à l'état brut vers d'autres pays qui possèdent des unités de traitement comme l'Espagne et la Grèce d'après NAFTAL.

### **1.8 Traitement et transformation des huiles moteur usagées**

Actuellement, de nombreux chercheurs ont orienté leurs travaux vers la recherche de bonnes solutions pour traiter les huiles moteur usagées. Plusieurs méthodes ont été développées dans le sens de recycler pour produire des matières premières comme de l'huile neuve ou de convertir ces huiles en énergie valorisable par plusieurs mécanismes.

#### **1.8.1 Recyclage et Régénération des huiles usagées**

La régénération des huiles lubrifiantes usagées est considérée comme une option pour le traitement et l'élimination de ces déchets. Cette technique est utilisée depuis plusieurs années et en particulier au cours de seconde guerre mondiale. Le grand besoin en pétrole pendant la période du conflit a encouragé la réutilisation de tous les types de matériaux, y compris les lubrifiants.

L'évolution des procédés de régénération n'a pas cessé d'avancer, notamment, en matière des produits utilisés car les méthodes conventionnelles de recyclage de l'huile moteur usagée nécessitent une technologie coûteuse telle que la distillation sous vide ou l'utilisation de substances toxiques telles que l'acide sulfurique. Ces procédés produisent également des sous-produits polluants à forte teneur en soufre (Zouad et al., 2019).

La récupération de l'huile de base à partir de l'huile usagée pour une réutilisation en tant que produit recyclé est une solution recommandée dans le cas de la pollution de l'environnement. L'utilisation de matériaux non dangereux à moindre coût est en effet la meilleure solution (Hsu and Liu, 2011). Parmi ces techniques on trouve :

#### **a. La méthode acide-terres**

La méthode dite acide-terres est utilisée dans le recyclage de l'huile moteur usagée. Ce processus commence d'abord par la filtration d'huile usagée pour éliminer les impuretés telles que les copeaux métalliques, sable, Poussière, particules et micro impuretés à l'aide d'un entonnoir muni d'un papier filtre, ensuite, une pompe à vide est reliée à un ballon de filtration dans lequel l'entonnoir est fixé à l'aide d'un bouchon en caoutchouc. Après la filtration, l'huile usagée est agitée à fond pour favoriser l'homogénéité (Mazouzi et al., 2014). Après centrifugation, l'huile est laissée au repos pour la décantation dans un bécher. Le mélange du liquide décanté est distillé pour éliminer l'eau, l'essence et autres liquides.

La suite du protocole consiste à traiter l'huile par l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) concentrée à 98 % dans l'ampoule à décantation avec une forte agitation du mélange. Après repos, deux phases ont été formés. L'huile acide est mélangée à la terre pour éliminer les mercaptans et autres contaminants et pour améliorer la couleur de l'huile. Ainsi, 30 à 42 % des boues acides sont pratiquement brûlées, la matière restante étant le résidu de combustion. La **Figure 1.10** résume les étapes de traitement par la technique acide/terre.

D'après la littérature, Cette méthode présente cependant des inconvénients, car elle génère une importante quantité de polluants et ne permet pas de traiter les huiles multigrades modernes comme il est difficile d'éliminer également les impuretés asphaltées

#### **b. La méthode d'extraction par solvant**

La méthode d'extraction par solvant est une technique qui est utilisé dans le recyclage des huiles moteurs usagées, elle permet d'améliorer certaines propriétés de l'huile de base tel que l'indice de viscosité et la stabilité d'oxydation. Le solvant permet aux composants

aromatiques indésirables (extraits) d'être sélectivement dissous, laissant les composants saturés souhaitables, en particulier les alcanes, sous la forme d'une phase séparée (les raffinats). Cette technique passe généralement par trois étapes : la déshydratation et l'élimination des hydrocarbures légers, l'élimination des contaminants des additifs et le traitement des produits finaux.

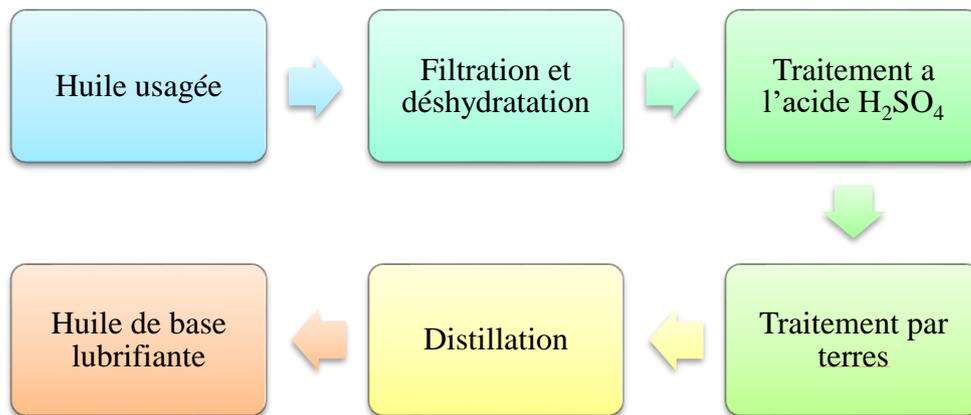
Premièrement, Le mixte huile-boues déshydratées sont mélangées avec un solvant composé principalement de (alcool butylique, alcool isopropylique, méthyléthylcétone), une centrifugation de tout le mélange a été réalisée pour récupérer l'huile et le solvant après la décantation des boues au fond (Elbashir et al., 2002).

Deuxièmement, Le solvant récupéré est transféré dans une unité de récupération appropriée. En revanche, l'huile extraite est distillée dans une colonne sous vide puis traitée à l'argile ; elle subira éventuellement un hydrotraitement afin d'éliminer la couleur et l'odeur.

L'efficacité moyenne de la récupération de l'huile lors de l'extraction par solvant est d'environ 0,7 kg/kg en huile usagée.

### **c. La séparation par membrane**

La technique de séparation par membrane est une autre méthode de régénération des huiles lubrifiantes usagées. Le procédé consiste à faire passer l'huile usagée à travers une membrane sous une température de 40 °C et une pression de 0,1 MPa, en continue afin d'éliminer les particules métalliques et les poussières dans ces huiles moteur. Cette technique améliore de plus la viscosité et le point d'éclair des huiles récupérées. Par contre, cette technique présente plusieurs inconvénients tel que le coût élevé de ces membranes et leurs expositions surtout à des encrassements en présence de particules de taille importante.



**Figure 1.10 :** Schéma du traitement acide/terres de l'huile de lubrification usagée.

Le recyclage des huiles moteur usagées et leur utilisation comme carburant est un domaine prometteur et d'actualité. La plupart des lubrifiants sur le marché sont généralement obtenus à partir de ressources pétrolières. Le traitement des huiles usagées permet de produire des carburants ou des huiles de base. Convertir ces huiles en carburant diesel est très intéressant, d'une part, cela permettra de réduire la consommation d'énergies fossiles, et d'autre part, de protéger ainsi l'environnement tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre. La pyrolyse des huiles moteur usagées est l'une des voies les plus prometteuses pour transformer ces déchets en un produit utilisable comme carburant alternatif.

### 1.8.2 La pyrolyse

La pyrolyse est une technique de décomposition thermique en l'absence d'oxygène qui convertit la matière première en trois produits intermédiaires : solides (charbon), liquides (composés de haut poids moléculaire qui se condensent lors du refroidissement) et gazeux (produits gazeux de bas poids moléculaire). Il existe deux types principaux, la pyrolyse rapide ou flash et la pyrolyse lente. Ces types de pyrolyse diffèrent par les conditions de fonctionnement tels que, la température, la vitesse de chauffage et le temps de séjour (Bridgwater, 2012).

### **1.8.2.1 Les types de processus de pyrolyse**

#### **A. La Pyrolyse lente**

La pyrolyse lente se caractérise par une vitesse de chauffage lente, moins de 10 °C/min, ce qui se traduit par un temps de séjour plus long. En revanche, ils conduisent à des conversions secondaires de produits primaires, ce qui favorise la formation de plus de coke, de goudrons et de produits stables (Martínez et al., 2013). La caractéristique principale de la pyrolyse lente est la production de charbon.

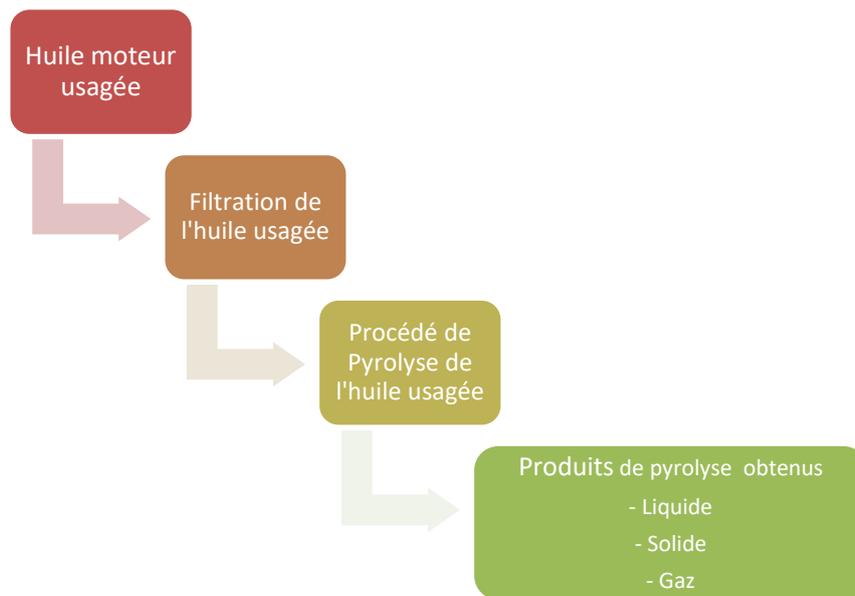
#### **B. La pyrolyse intermédiaire**

Les procédés de pyrolyse intermédiaires ont généralement des températures de réaction dans la plage de 400 à 500 °C, des vitesses de chauffage relativement lentes. Cette méthodologie convient à une variété de matières premières (Li et al., 2013).

#### **C. La pyrolyse rapide**

La pyrolyse rapide (pyrolyse) implique une pyrolyse spontanée, qui se caractérise par des vitesses de chauffage très élevées qui donnent lieu à des produits intermédiaires de pyrolyse, qui se condensent avant d'autres réactions permettant aux espèces de poids moléculaire plus élevé de se décomposer en produits gazeux (Bridgwater and Peacocke, 2000).

Le procédé de pyrolyse rapide nécessite généralement une alimentation avec une très faible charge et des dimensions adaptées au réacteur utilisé, afin de pouvoir récupérer rapidement les vapeurs dégagées. Une pyrolyse rapide à température modérée 450 à 650°C produit des liquides et le matériau est chauffé à grande vitesse. Le temps de séjour de la vapeur dans le réacteur est habituellement moins de deux secondes.



**Figure 1.11** : Schéma de principe de la pyrolyse de l'huile usagée

### 1.8.2.2 Utilisation de catalyseur dans les réactions de pyrolyse

La pyrolyse catalytique est tout procédé de pyrolyse impliquant l'utilisation d'un catalyseur afin d'optimiser le rendement ou les propriétés souhaitées du produit. Plusieurs travaux recherches ont été axés sur cette technique. Parmi les premiers catalyseurs utilisés en craquage catalytique étaient les argiles, Alumine amorphe et silice. Chaque catalyseur favorise une distribution spécifique des produits du craquage catalytique. Le choix du catalyseur repose sur plusieurs paramètres tels que, l'activité, la sélectivité, la stabilité ou encore, l'aspect économique. Pour cela, le catalyseur doit être facile à régénérer et de faible coût. Le **Tableau 1.8**, résume les principaux catalyseurs utilisés dans la littérature.

**Tableau 1.8** : Exemple de catalyseurs et leurs utilisation

Type de catalyseur	Utilisation
L'alumine	L'alumine est largement utilisée dans le craquage catalytique des matières organiques et se trouve sous plusieurs formes. Selon la méthode de préparation et de traitement, l'alumine est susceptible de devenir acide et donc de présenter une activité catalytique élevée.
Le dioxyde de silicium	Traité ou combiné avec d'autres additifs avant son utilisation dans le craquage catalytique des déchets d'hydrocarbures. L'ajout du catalyseur Ni/SiO <sub>2</sub> aux déchets graisseux conduit, en général, à la formation d'une huile de pyrolyse contenant moins de composés aromatiques que dans le cas de l'utilisation d'une pyrolyse simple (Ooi et al., 2004)
Les oxydes	Il existe plusieurs oxydes purs qui ont été utilisés pour traiter les déchets d'hydrocarbures tels que : <ul style="list-style-type: none"> <li>- L'oxyde de magnésium (MgO) ;</li> <li>- L'oxyde de calcium (CaO) ;</li> <li>- Le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>).</li> </ul>
Les tamis moléculaires	La structure de ces catalyseurs (réseaux cristallins) est constituée par des enchaînements tridimensionnels de tétraèdres SiO <sub>4</sub> et AlO <sub>4</sub> , liés par leurs sommets. Les tamis moléculaires ou zéolites sont

	extrêmement actifs et ont été largement utilisés dans le craquage catalytique des hydrocarbures. Divers types de zéolithes ont été testés dans la littérature tel que les travaux réalisés par (Rehan et al., 2016).
--	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

### 1.8.2.3 Travaux réalisés

Plusieurs travaux sur le recyclage des matières premières (déchets organique) par voie de pyrolyse ont été utilisée pour laquelle ces matières sont craquées pour produire des huiles pyrolytiques, des gaz et du charbon. Ce procédé favorise le traitement des déchets à forte teneur en hydrocarbures et contenant de longues chaînes pour donner lieu à des composants à chaîne courte par dissociation. Plusieurs déchets ont fait l'objet de traitement par cette technique tels que le plastique, les pneus usagés et les huiles de graissage usagées (Sánchez et al., 2012).

L'utilisation de la pyrolyse comme procédé de traitement des huiles usagées a montré plusieurs résultats satisfaisants. Les études menées dans cette optique ont permis de produire des huiles pyrolytiques, des gaz et du charbon. L'huile de pyrolyse et les gaz incondensables obtenus possèdent un pouvoir calorifique élevé et le résidu solide produit est utilisé comme substitut du charbon actif. Le produit gazeux présente un intérêt considérable en tant que source d'hydrogène (Shen and Zhang, 2003). Les rendements des fractions obtenus par pyrolyse varient en fonction de la technique de chauffage utilisée et les conditions opératoires. Le **Tableau 1.9**, résume quelques résultats des travaux déjà réalisés.

**Tableau 1.9 :** Rendements (% en poids) en produits issus des procédés de pyrolyse dans la littérature (Zouad et al., 2019)

Auteur	Fraction Gaz	Fraction Huile	Fraction solide
Moliner et al., 2007	34,6	60,4	5,0
Nerín et al., 2000	50,4	46,2	3,4
Lázaro et al., 2002	44,7	50,6	4,7
Uçar et al., 2005	10,0	88,4	1,6

D'après les résultats mentionnés dans le tableau 1.9, la partie liquide était dominante pour l'ensemble des résultats des différents travaux qui ont été réalisés. Par contre, la fraction solide est toujours la plus faible pour tous ces cas. Au cours des réactions de pyrolyse, une grande partie de l'huile résultante peut provenir de la distillation ou de l'évaporation qui se produit lorsque l'huile usée est chauffée. Ces processus transfèrent les hydrocarbures des parties d'huile usée non craquée du réacteur vers le système de condensation et vers le produit pétrolier récupéré. Le rendement élevé de la fraction liquide représente un avantage significatif et un potentiel de réutilisation de ce produit comme combustible.

En plus de la différence en matière de rendement des produits de pyrolyse, la composition de ces produits variés aussi en fonction des conditions opératoires, comme il a été démontré par l'étude comparative entre les travaux de Moliner et al. (Moliner et al., 1997), qui ont obtenu des rendements élevés en alcanes, en oléfines légères et en aromatiques légers connus sous le nom de BTX (benzène, toluène, xylène) et les travaux de (Lázaro et al., 2002) qui ont obtenu des quantités encore plus élevées en méthane et en oléfines légères.

Dans une autre étude d'Ahmed et al. (Ahmed et al., 2016), les ferrites de baryum et de strontium ont été utilisées comme catalyseurs dans les réactions de pyrolyse des huiles moteur usagées. Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que le catalyseur utilisé n'a pas d'effet sur le rendement du produit liquide pyrolytique par rapport à celui obtenu par pyrolyse thermique, d'autre part, il a un effet sur la composition des paraffines, des oléfines, des naphènes et des aromatiques contenues dans le liquide obtenu. Cette étude a montré également que la qualité de la fraction liquide obtenue par pyrolyse catalytique est en cohérence avec celle du carburant diesel standard. Pour cela elle pourra être considéré comme candidat potentiel pour une Applications alternative comme carburant innovant. L'utilisation d'un autre catalyseur (l'alumine et la zéolite) dans les réactions de pyrolyse, a été étudié par Demirbas (Demirbas, 2008). Les résultats obtenus ont permis de constater une augmentation des rendements des produits liquides avec l'augmentation de la température.

Les rendements de pyrolyses catalytiques zéolitiques étaient : 7.5, 15.7, 21.8, et 35,7 % à 275, 505, 569 et 620 °K, Respectivement. Les rendements de pyrolyse catalytique d'alumine étaient de : 6.6, 14.7, 22.2 et 41.8 % à 275, 505, 569, et 620 °K, respectivement.

En comparant les résultats obtenus pour les deux catalyseurs on remarque que Les rendements de produits liquides issus de la pyrolyse de l'huile usagée en présence d'alumine sont supérieurs à celles obtenus par l'utilisation des zéolites.

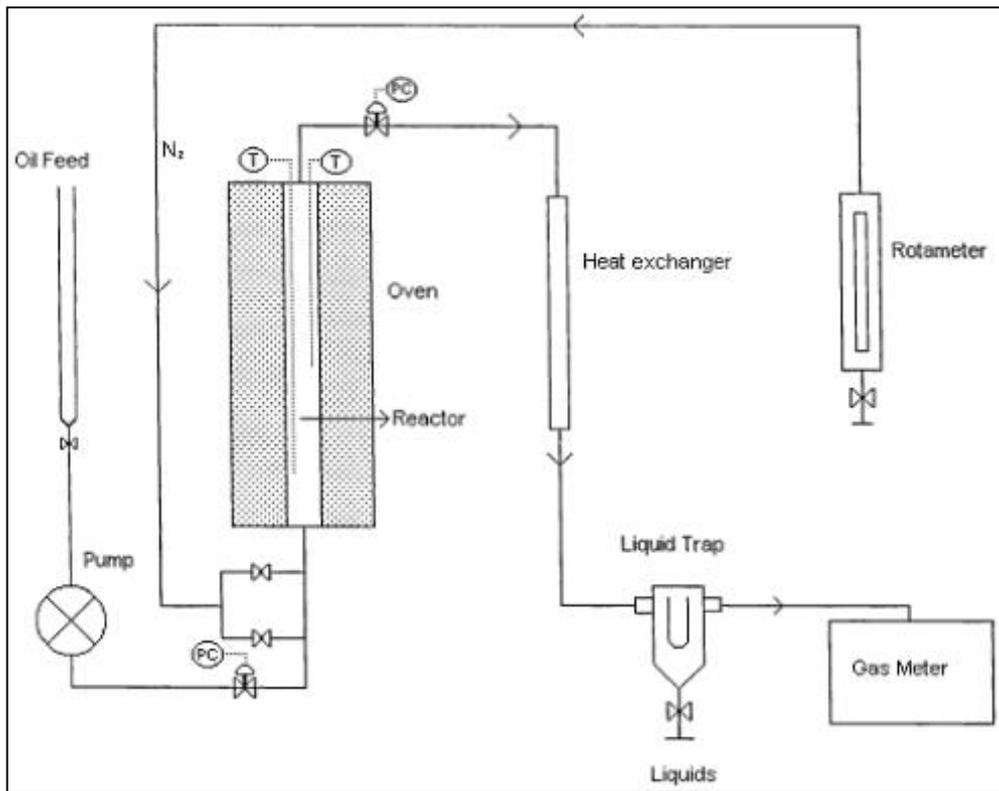


Figure 1.12 : Schéma de l'unité de pyrolyse à l'échelle du laboratoire (Nerin et al., 2000).

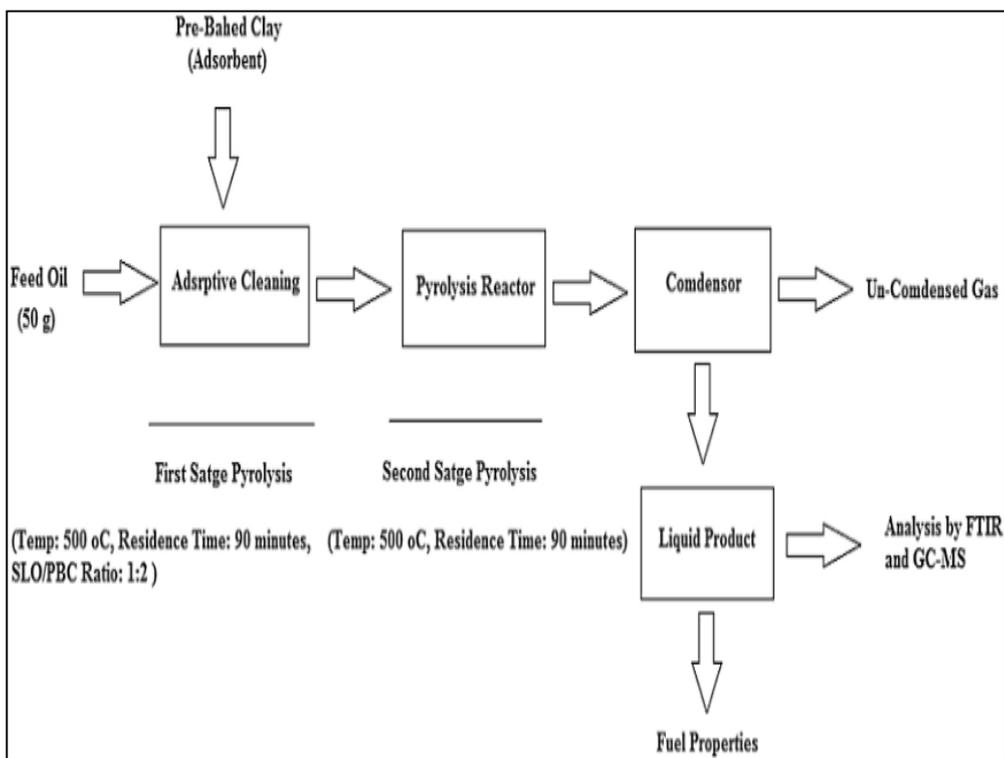


Figure 1.13 : Schéma de procédé de pyrolyse (Ahmed et al., 2016).

## **1.9 Conclusion**

D'après la revue de la littérature citée ci-dessus, le monde aujourd'hui est en face à des enjeux énergétiques et environnementaux majeurs liés à la consommation d'énergie et la génération des déchets notamment les huiles moteurs usagées. Dans cette revue plusieurs procédés de valorisation des déchets ont été abordés, notamment la valorisation énergétique par l'application du procédé de pyrolyse catalytique qui s'est avérée être un outil performant pour traiter et transformer les huiles moteurs usagées générés en grandes quantités à travers le monde en un carburant innovant. Le rendement et la qualité des produits obtenus, principalement, la fraction liquide était le principal problème qui a attiré l'attention des chercheurs sur l'utilisation des techniques de pyrolyse catalytique dans ce domaine.

Dans le Chapitre de l'Etat de l'art, ces catalyseurs ont été appliqués pour avoir un rendement optimal des liquides pyrolytiques obtenus, conduisant à la production des carburant de bonne qualité similaires aux combustibles commerciales. Plusieurs études de pyrolyse catalytiques en utilisant des différents produits chimiques comme catalyseurs ont été utilisés dans la littérature.

La recherche et l'étude de nouveau catalyseurs de synthèse peut être très intéressant pour améliorer le rendement et la qualité des produits pyrolytiques obtenus en plus de fournir et d'assurer la disponibilité de ces catalyseurs a des moindres couts par rapport aux catalyseurs chimiques utilisé dans la littérature.

# **Chapitre 2 : Matières premières et méthodes expérimentales et de caractérisation**

## **2.1 Introduction**

Ce chapitre présente les matières premières et les méthodes utilisées dans les expérimentations menées dans le cadre de nos travaux de production d'un carburant similaire au carburant commercial tel que le gasoil, par pyrolyse catalytique d'huile moteur usagée. Un aperçu des différentes techniques et outils analytiques utilisés dans la caractérisation des matières premières et des produits de pyrolyse est fourni. L'huile moteur usagée utilisée est identifiée et certaines propriétés physicochimiques ont été déterminées. Le comportement thermique de cette huile a été étudié par (ATG). Une analyse des métaux lourds contenus dans l'huile usagée a été réalisée par spectrométrie à émission optique (SEO).

Enfin, une vue d'ensemble a été donnée sur les coquilles d'œufs utilisées pour la préparation d'un catalyseur qui entre ensuite dans les réactions de pyrolyse catalytiques de l'huile moteur usagée. La composition chimique et Les propriétés de ce catalyseur ont été déterminées et étudiées.

## **2.2 Matériels et procédures de caractérisation**

### **2.2.1 Mesure du point d'éclair**

Le point d'éclair est l'une des caractéristiques d'inflammabilité les plus importantes des liquides inflammables et des substances à bas point de fusion. L'American Society for Testing and Materials (ASTM), définit le point d'éclair comme la température la plus basse, corrigée à une pression de 101,3 kPa, à laquelle l'application d'une source de chaleur provoque l'inflammation des vapeurs d'un échantillon dans des conditions d'essai particulières et appropriées.

L'analyse du point d'éclair donne une indication sur la présence de composés volatils dans le combustible et sur la température à laquelle l'échantillon doit être chauffé, dans des conditions normalisées, pour produire suffisamment de vapeur afin de former un mélange inflammable avec l'air.

Dans notre étude on a utilisé un appareil de type Pensky – Martens NPM 450 pour déterminer le point d'éclair des huiles usagées, conformément à la norme ASTM D93.



**Figure 2.14 :** Pensky – Martens NPM 450  
(Laboratoire CRD-SONATRACH).

### 2.2.2 Mesure du Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique d'un combustible se définit comme étant l'énergie libérée au cours de sa combustion dans un milieu en excès d'oxygène. Il caractérise donc les carburants entre eux. On définit deux types de pouvoir calorifique : le pouvoir calorifique inférieur PCI, ou le pouvoir calorifique supérieur PCS. Le premier se distingue de l'autre par sa valeur inférieure due au fait que lors de son calcul, l'énergie de condensation de l'eau dégagée n'est pas prise en compte.

La mesure du PCI et du PCS a été réalisée à l'aide d'une bombe calorimétrique (Parr-modèle 6200). Cet appareil permet, grâce à un simple bilan thermique, d'estimer ces pouvoirs calorifiques. Au préalable, il faut calibrer la machine afin d'en estimer son équivalent en eau. Pour cet effet, un combustible de pouvoir calorifique connu est brûlé dans la bombe, celle-ci étant complètement immergée dans un bain d'eau considéré adiabatique. La mesure de l'élévation de température de l'eau donne l'équivalent en eau recherché :

$$m_{\text{comb}} \text{ PCS} = (m_e + m_{\text{eqcal}}) C_p (T_F - T_0) \quad (2.1)$$

Où  $m_{\text{comb}}$ ,  $m_e$  et  $m_{\text{eqcal}}$  sont respectivement la masse de combustible, la masse d'eau dans le calorimètre et la masse d'eau équivalente du calorimètre.  $C_p$  correspond au pouvoir calorifique de l'eau et  $(T_F - T_0)$  à l'écart de températures de l'eau du calorimètre durant l'expérience.

Si H% désigne la teneur massique en hydrogène de l'huile et  $M_{H_2O}$ , la masse molaire de l'eau, la masse d'eau qui se condense dans la bombe au cours de la combustion est exprimée par :

$$\frac{10}{2} H\% M_{H_2O} \quad (2.2)$$

Connaissant la chaleur latente de vaporisation  $L_v$  de l'eau, le PCI est donné alors par :

$$PCI = PCS - \frac{10}{2} H\% M_{H_2O} L_v \quad (2.3)$$



**Figure 2.15** : Bombe calorimétrique Parr-6200  
(Labratoire CRD-SONATRACH)

### 2.2.3 Mesure de la Viscosité

La viscosité est définie comme le rapport de la force de cisaillement agissant sur une unité de surface au gradient de vitesse qui existe entre les différentes couches du fluide. Elle caractérise la résistance d'un fluide à l'écoulement. L'ajout de certains additifs permet d'améliorer la viscosité sous haute température.

Le but de cette mesure est la détermination de temps nécessaire pour qu'un volume de produit s'écoule, dans des conditions normalisées.

La viscosité de l'huile moteur se mesure à 40 °C et à 100 °C, par un capillaire calibré. Dans notre étude, l'analyse a été effectuée par un Viscosimètres de type Ubbelohde HVU490.



**Figure 2.16 :** Bains viscosimétriques  
(Labratoire CRD-SONATRACH).

#### **2.2.4 Détermination de l'indice de viscosité**

L'indice de viscosité de l'huile usagée utilisée a été déterminé suivant la norme ASTM D 2270 à l'aide de la table ASTM (abaque de Groff), représentée sur la **Figure 2.17**. Cette table fixe directement l'indice de viscosité en croisant des valeurs de viscosité cinématique à 40°C et à 100°C

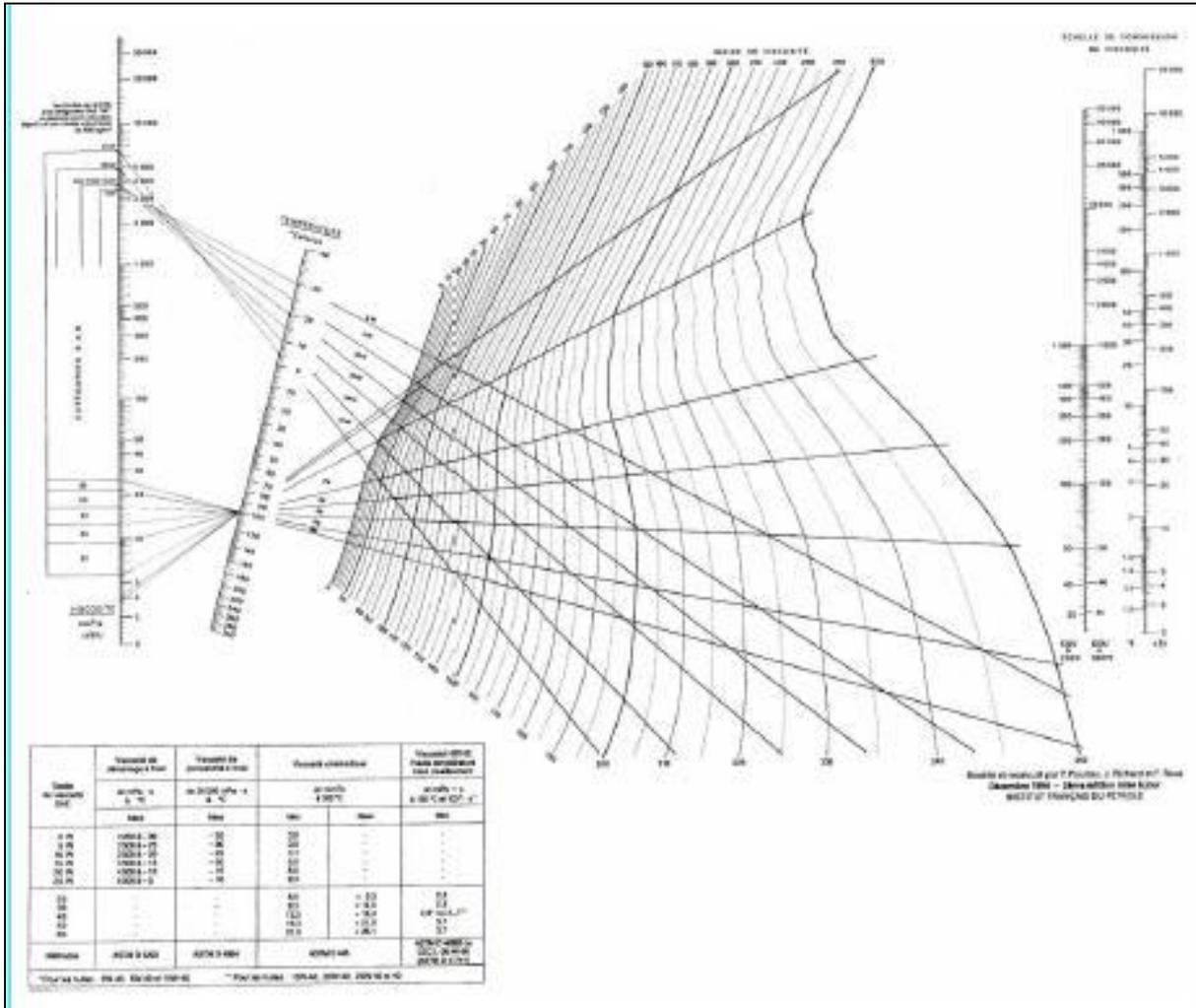


Figure 2.17 : Abaque de Groff

### 2.2.5 Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique qui permet d'étudier et de caractériser les types de vibrations et de déplacements des liaisons chimiques reliant les atomes dans les molécules. Une molécule est considérée comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques dont chaque oscillateur représenterait un type de déplacement. Ces oscillateurs sont mis en résonance par une perturbation de leur état d'équilibre ; la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode qui permet d'étudier et de caractériser tous ces types de vibrations et de déplacements. Le matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde d'excitation appartient au domaine infrarouge ( $2,5\mu\text{m} \leq \lambda \leq 15\mu\text{m}$ ). Lorsque la fréquence du champ électromagnétique associée au rayonnement est égale à la fréquence d'un des modes de vibration d'une molécule du matériau,

il y a absorption d'énergie et de ce fait, la molécule entre en vibration et passe d'un niveau d'énergie stable à un autre niveau instable.

L'analyse spectrale du faisceau transmis permet d'observer les bandes d'absorption correspondant à une vibration, ou à une combinaison de vibrations, pour une longueur d'onde donnée. Chaque type de groupement vibre dans des domaines de longueurs d'onde (ou de nombre d'ondes  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] =  $10^4 \lambda^{-1}$  bien définis, selon le mode de vibration. L'onde émise, créée lors de la réflexion interne du faisceau infrarouge dans un cristal, interagit avec l'échantillon à analyser et son absorption permet de sonder l'épaisseur de cet échantillon, jusqu'à quelques dizaines de micromètres pour l'obtention d'un spectre.

Dans ce travail, la spectroscopie infrarouge a été utilisée dans la caractérisation structurale de l'huile usagée et du catalyseur élaboré (cendres de coquilles d'œufs). L'analyse a été effectuée en utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Perkin-Elmer, au niveau du Laboratoire de l'Icam-France.



**Figure 2.18 :** Analyseur FTIR Perkin Elmer  
(Laboratoire Icam-Nantes, France)

### **2.2.6 Analyse Spectrométrie de fluorescence des rayons X**

L'analyse par Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) est l'une des meilleures techniques pour effectuer l'analyse élémentaire dans toutes sortes d'échantillons, qu'ils soient sous forme liquide, solide ou en poudre.

Dans ce présent travail l'analyse (XRF) a été réalisée à l'aide d'un spectromètre séquentiel propriétaire (Bruker-Axs : S8 TIGER) avec un logiciel de traitement de données : Spectra-plus. Après avoir réglé tout paramètres de mesure (kV-mA, cristal analyseur, collimateur, longueur d'onde d'émission, temps de mesure et détecteur), des courbes sont tracées pour chaque élément et calibré afin de déterminer la concentration de l'échantillon. La perte l'allumage (LOI) est obtenue par calcination dans une étuve à 1050 °C pendant 2 h ; il exprime la fraction volatile de l'échantillon (humidité, CO<sub>2</sub>, matière organique, etc.). L'analyse est semi-quantitatif et elle est réalisée sur des pastilles qui sont ensuite exposées à une source primaire de rayons X.



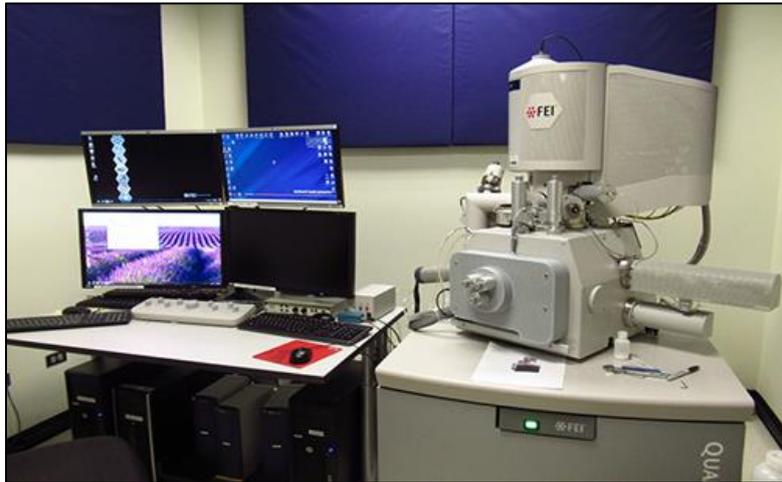
**Figure 2.19** : Analyseur Bruker-Axs : S8 TIGER  
(Laboratoire CRD-SONATRACH)

### **2.2.7 Analyse par microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée afin d'analyser la forme et la taille des différents constituants et plus encore leurs compositions chimiques des matériaux.

Dans cette étude l'analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée par un appareil de Modèle FEI quanta 650 qui utilise un filament de tungstène (W).

Cette technique permet de produire des images en haute résolution de la surface en utilisant le principe des interactions électrons-matière. L'analyse a été réalisée dans le laboratoire CRD-SONATRACH).



**Figure 2.20 :** Analyseur MEB FEI quanta 650  
(Laboratoire CRD-SONATRACH)

### **2.2.8 Détermination des surfaces spécifiques**

La détermination des surfaces spécifiques représente une tâche majeure pour la caractérisation des solides poreux et finement dispersés. L'adsorption de gaz est la méthode la plus appropriée pour mesurer la surface spécifique (BET). Dans cette étude Les propriétés de surface ont été déterminées par un analyseur de surface (Quanta chrome Station Nova A).



**Figure 2.21 :** Analyseur BET NOVA-3000

### 2.2.9 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, abrégé (CPG-MS), de l'anglais gas chromatography-mass spectrometry, est une technique d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse, pour la séparation des composés d'un échantillon, et de la spectrométrie de masse, pour la détection et l'identification des composés en fonction de leur rapport masse sur charge. Cette technique permet d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances présentes en très petites quantités, voire en traces.

Dans notre travail les analyses de caractérisation par chromatographie ont été réalisées par un spectromètre en phase gazeuse couplé à la Mass (GC-MS-FID), de la marque (Perkin-Elmer-Clarus 680). L'objectif de cette analyse est de caractériser les produits liquides obtenus par pyrolyse de l'huile moteur usagée. Le programme et les conditions de fonctionnement du GC-MS sont résumés dans le **Tableau 2.10** ci-dessous :

**Tableau 2.10** : Conditions opératoires du GC-MS

Composants et paramètres	Caractéristiques GC-MS Clarus 680
Détecteur	Détection à ionisation de flammes
Colonne	SLB-5MS de Dimensions (30 m x 0,25 mm ; film épais de 0,25 $\mu$ m), marque Agilent
Gaz vecteur	Hélium
Débit du gaz vecteur	1 ml/min
Programmes et température du four	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Température initiale : 30 °C maintenu durant 10min</li> <li>- Vitesse de chauffage : 2 °C/min jusqu'à 100 °C</li> <li>- Vitesse de chauffage : 5 °C/min jusqu'à 300 °C</li> <li>Maintien à 300 °C durant 5min</li> </ul>

Temps d'analyse	90 min
Température d'injection est	275 °C

Dans Cette partie, la méthode de quantification et la correction des résultats GC-MS-FID a été inspirée des travaux de (Naim et al.2016). Pour obtenir l'analyse qualitative, les temps de rétention et les spectres (MS) des pics obtenus avec bases de données (NIST) ont été comparés. Alors que pour obtenir l'analyse quantitative, un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) a été utilisé.

La méthode de normalisation de la surface du pic a été utilisée pour calculer les pourcentages des composés. Les facteurs de réponse qui servent à corriger la surface (FID) de sa courbe de réponse en fonction de la réponse d'un composé donné au dispositif de détection étaient pris en compte. Cette méthode est également utilisée pour étalonnage (GC-FID). La réponse (FID)obtenue en fonction du temps de rétention a subi un traitement à l'aide d'un programme avec le logiciel MATLAB afin de calculer la ligne de base adéquate et corriger la courbe en utilisant la réponse des facteurs et calculer la surface du pic. Le pourcentage en masse de chaque composant est obtenu en multipliant son pic par son facteur de réponse pondérale (RF) relatif (un multiplicateur) (Naim et al., 2016).

Dans cette étude, l'équation ci-dessous a été utilisé pour calculer le facteur de réponse relatif de chaque composant (RF comp), par rapport à l'heptane (Faiola et al., 2012 ; Jones, 1998 ; Scanlon and Willis, 1985), comme suit :

$$\mathbf{RF_{Comp}} = \frac{\mathbf{M_{Comp} * ECN_{Heptane}}}{\mathbf{M_{Heptane} * ECN_{Heptane}}} \quad (2.4)$$

Avec :

M : Masse moléculaire.

ECN : Nombre de Carbone Effectif.

RF : Facteur de Réponse.

Le **Tableau 2.11**, donne les différentes contributions des groupes de la molécule au calcul de l'ECN. La somme de ces contributions données par les atomes de la molécule avec les corrections faites pour la présence de groupes fonctionnels représente le calcul (ECN). La correction et la normalisation du FID réponse et le calcul du pourcentage de masse ( $Y_j$ ) de la  $j^{\text{ème}}$  composante est obtenue par l'équation suivante :

$$Y_j = \frac{RF_j * A_j}{\sum_{K=1}^{N_2} RF_k * A_k} \quad (2.5)$$

Avec :

$A_j$  : Aire de pic de la  $j^{\text{ème}}$  composante ;

$N_2$  : Nombre global de pics.

Enfin, la quantité du  $j^{\text{ème}}$  composant, présent dans le  $i^{\text{ème}}$  échantillon d'huile de masse  $m_i$ , est déterminé par l'équation suivante :

$$Q_i^{\text{oil}} = m_i * sY_j \quad (2.6)$$

**Tableau 2.11** : Contribution au nombre effectif de carbones (Panek et al., 2014 ; Scanlon and Willis, 1985).

Type d'atome	Occurrence	Contribution ECN
Carbone (C)	• Aliphatique	• +1.00
	• Aromatique	• +1.00
	• Oléfinique	• +0.95
	• Acétylène	• +1.30
	• Carbonyle	• 0.00
	• Carboxyle	• 0.00
Oxygène (O)	• Nitrile	• 0.30
	• Ether	• -1.00
	• Alcool primaire	• -0.60
	• Alcool secondaire	• -0.75
	• Alcool tertiaire,	• -0.25
	• Ester	

Chlore (Cl)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Comme deux atomes de chlore ou plus sur Atome de carbone aliphatique unique</li> <li>• En atome de carbone oléfinique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• - 0.12 per chlorine</li> <li>• 0.05</li> </ul>
Azote (N)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amine</li> </ul>	Valeur similaire à l'atome d'oxygène dans alcool correspondant

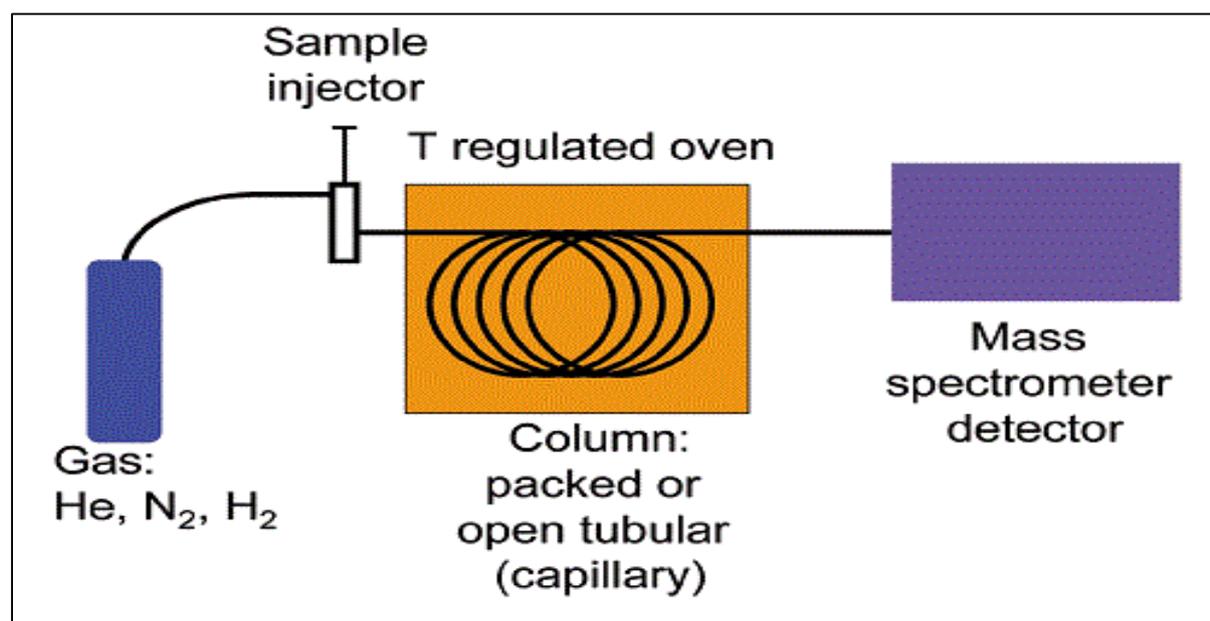


Figure 2.22 : Schéma de principe de la GC-MS

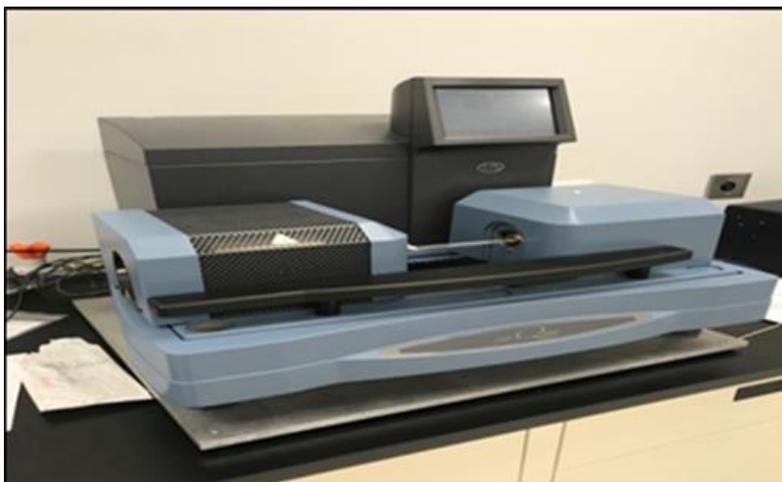


**Figure 2.23 :** GC-MS Perkin- Elmer-Clarus 680  
(Laboratoire IMT Atlantique Nantes-France).

### 2.2.10 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon soumis à une évolution de la température dans une atmosphère gazeuse contrôlée. Les mesures servent principalement à suivre la décomposition de la substance analysée et à prévoir sa stabilité thermique. Les informations recueillies peuvent ainsi nous renseigner sur le comportement thermique d'un matériau tel que, la dégradation de la masse en fonction de la température, la cinétique chimique de la réaction de pyrolyse (Cheng et al.2016).

Le matériel d'analyse utilisé est le SDT Q600 TA-Instruments, sous atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 °C/min, la sensibilité d'équilibre de l'équipement est de 0,1 g et la précision calorimétrique est de  $\pm 2\%$  (selon le métal normes). La masse d'huile utilisée pour cette analyse est de 14,43 mg.



**Figure 2.24 :** Analyseur ATG SDT Q600 TA-Instruments  
(Laboratoire CRAPC).

### 2.2.11 Analyse par micro-chromatographie

La micro-chromatographie en phase gazeuse ( $\mu$ GC) est la technologie préférée pour ces analyses de gaz rapides. Les avantages des systèmes ( $\mu$ GC) sont, outre la rapidité, la réduction de la taille de l'instrument et de leurs limites de détection. La technologie ( $\mu$ GC) utilise des capillaires de diamètre étroit à moyen et des micro-colonnes qui permettent une analyse compacte des gaz. Ces colonnes, associées à un détecteur approprié, permettent une analyse plus rapide et des limites de détection plus basses. C'est une amélioration par rapport aux techniques (GC) conventionnelles. Théoriquement, la réduction du diamètre caractéristique, étant l'intérieur du diamètre de la colonne pour les colonnes tubulaires ouvertes et la taille des particules pour les colonnes garnies, est la meilleure approche pour augmenter la vitesse de séparation en chromatographie en phase gazeuse.

Dans la présente étude, L'appareil utilisé est un micro-CG de marque Agilent 3000-A. équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour analyser les hydrocarbures présents dans le gaz et un détecteur de conductivité thermique (TCD) pour analyser l' $H_2$ , CO et  $CO_2$ .



**Figure 2.25 :** Micro-CG Agilent 3000-A  
(Laboratoire IMT Atlantique Nantes-France).

### 2.2.12 Analyse par spectrométrie à émission optique

La spectrométrie par émission optique avec excitation par étincelle (OES spark) est la technique d'analyse la plus fiable et la plus établie pour déterminer la fraction massique ou l'identification (Identification Positive des Matières, PMI) des métaux et de leurs alliages. L'avantage de la spectrométrie par émission optique (OES) par rapport aux autres techniques est son temps d'analyse court avec une précision exceptionnelle, même à faible teneur en éléments.

En spectrométrie par émission optique (OES) avec excitation par étincelle, un arc ou une étincelle (ARC/SPARK) est généré entre deux électrodes par énergie électrique. L'échantillon lui-même agit comme l'une des électrodes. L'énergie introduite vaporise le matériau de l'échantillon et les atomes et ions libérés sont excités par une explosion d'électrons. Le rayonnement émis est guidé dans un système optique, où il est décomposé en composantes spectrales individuelles. Chaque élément contenu dans l'échantillon émet à plusieurs longueurs d'onde et peut donc être converti en valeurs numériques mesurées par l'intermédiaire de détecteurs sensibles à la lumière. L'intensité de rayonnement mesurée de cette façon est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon. Sur la base de matériaux de référence certifiés (CRMs) ayant des valeurs de concentration et des compositions d'alliage différentes, l'intensité et la concentration de rayonnement mesurées sont converties en fonction mathématique. La relation mathématique ainsi déterminée permet la conversion de l'énergie d'émission des échantillons inconnus en concentrations d'éléments.

L'appareil utilisé dans notre travail est le Spectroil M (**Figure 2.26**). Cet instrument est destiné à analyser des huiles lubrifiantes. Il est conforme aux spécifications de la norme ASTM D6595, il est capable d'analyser toute l'usure métallique, contaminant et additifs typiques pouvant se trouver dans les huiles de turbine à gaz et des moteurs diesel et essence par spectrométrie d'émission atomique à électrodes en disque rota. L'objectif de notre analyse est de caractériser les métaux lourds présents dans l'huile moteur usagée étudiée.

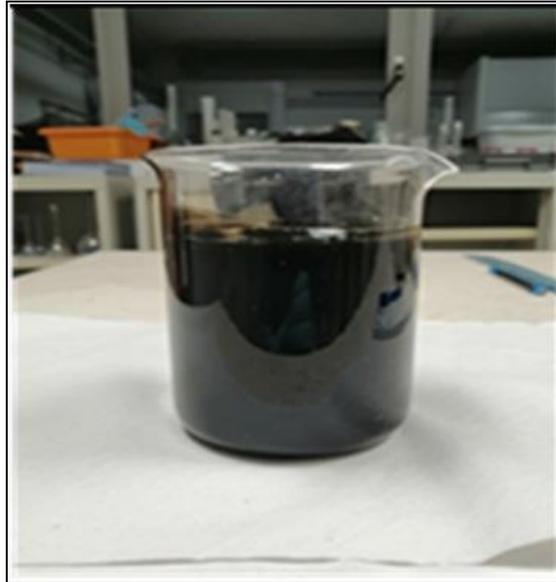


**Figure 2.26** :Analyseur Spectrol M  
(Laboratoire CRD-SONATRACH)

## **2.3 Identification de l'huile usagée utilisée**

### **2.3.1 Origine**

L'huile moteurs usagée utilisée dans notre étude est un mélange des huiles de graissage des moteurs automobiles récupérées chez un garagiste. Cette huile a été utilisée dans les expériences de pyrolyse afin de produire des combustibles alternatifs similaires au diesel commercial.



**Figure 2.27** : Photo d'échantillon d'huile moteur usagée utilisée

### 2.3.2 Classification vis-à-vis de la réglementation algérienne

Le décret exécutif n°06-104 du 28 février 2006 fixe la nomenclature des déchets y compris les déchets spéciaux dangereux. **Les huiles moteurs usagées sont considérées comme des déchets spéciaux dangereux (SD).**

**Tableau 2.12** : Classification des huiles moteurs usagées selon le décret algérien n°06-104

Rubrique	Annexe	Description	Classe	Dangerosité
13	III	Huiles et combustibles liquides usagés (sauf huiles alimentaires et huiles figurant aux catégories 5, 12 et 19)	SD	NA
13.2	III	Huile moteur, de boîte de vitesses et de lubrification usagées		

### 2.3.3 Propriétés de l'huile moteur usagée

La connaissance des propriétés d'un produit permet de comprendre son comportement dans le milieu réactionnel, de mesurer ses performances, et enfin de modifier ou d'améliorer son utilisation. Elle permet également de découvrir les différents avantages et inconvénients qui peuvent provenir de ce déchet dangereux. La connaissance de ces Propriétés peut nous orienter vers un mode traitement approprié.

### **2.3.3.1 Etudes du Comportement thermique**

Le comportement thermique de l'huile usagée utilisée dans cette étude a été réalisé par un analyseur thermogravimétrique (ATG). Le résultat de l'analyse présenté par les deux figures **Figure 2.28** et **Figure 2.29**, montrent la dégradation thermique de l'huile moteur usagée en fonction de la température. D'après ce résultat, le comportement thermique de l'huile usagée peut être divisé en trois parties :

#### **- Première partie**

La première diminution de masse s'est produit dans la plage de température de 50 °C à 200 °C en raison de l'élimination de l'eau et de la vaporisation de la matière légère (Hu et al. 2017).

#### **- Deuxième partie**

Dans la seconde plage de température entre 200 °C et 500 °C une forte perte de masse a été observée qui est due à la destruction de la chaîne principale de l'huile par volatilisation et craquage de la matière organique (Chen et al., 2015). Dans cette partie, on observe une apparition de pics endothermiques sur les courbes (DSC) correspondant à la réaction de pyrolyse comme présenté dans la **Figure 2.28** .

#### **- Troisième partie**

La dernière partie correspond à la plage de température de 500 °C à 600 °C ou on a observé la stabilité du thermo-gramme indiquant une polycondensation de macromolécules d'où l'augmentation de la température ne peut pas affecter la décomposition des grosses molécules restantes, qui représentent la partie inorganique Ce qui conduit à l'apparition de résidus de masse 0,19 mg équivalent à 1,36 % de la masse d'huile d'origine.

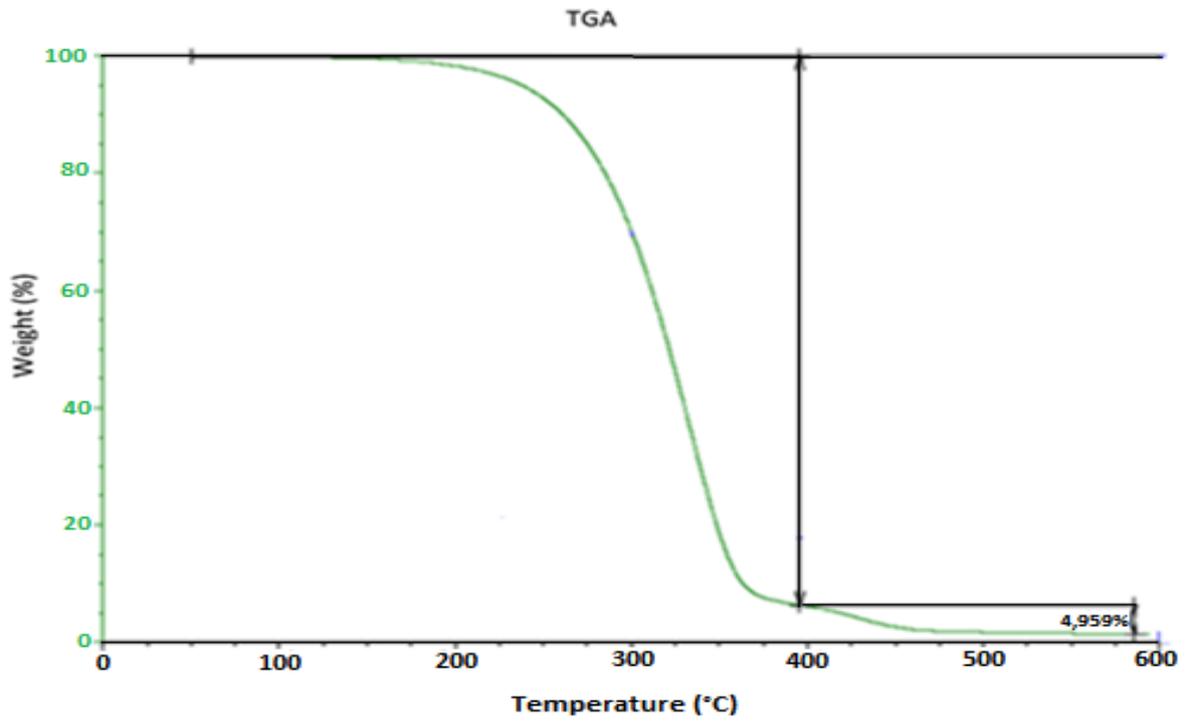


Figure 2.29 : Courbe ATG de l'huile moteur usagée

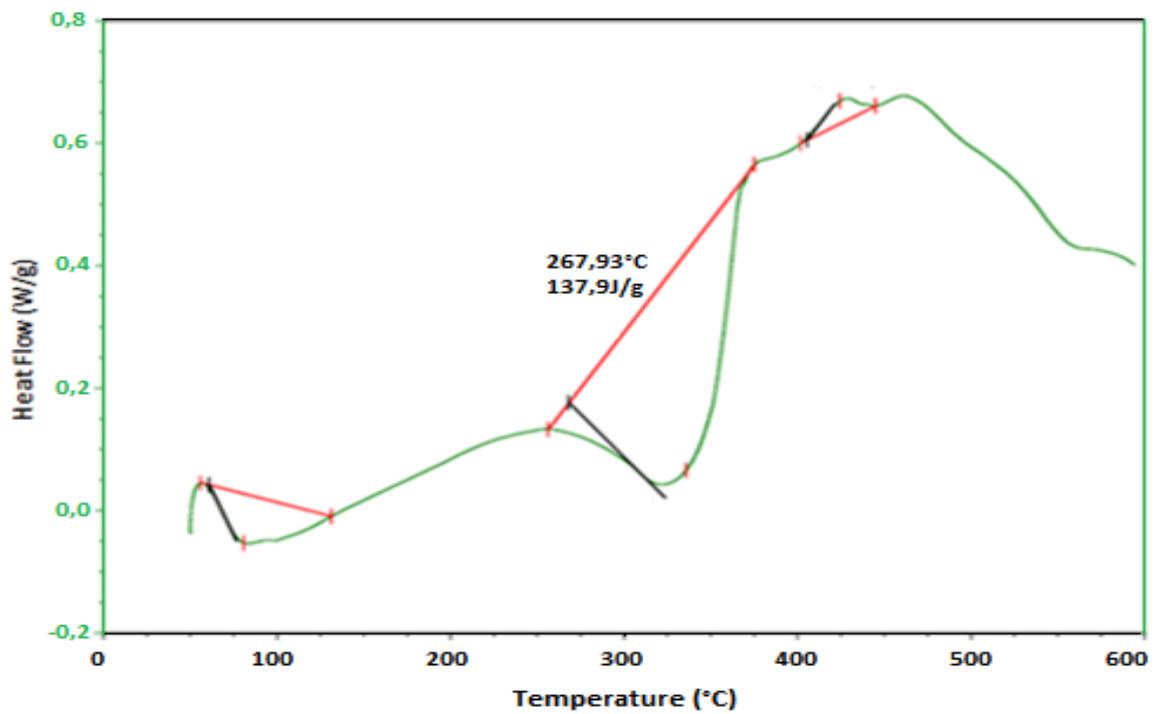


Figure 2.30 : Courbe DSC de l'huile moteur usagée

### 2.3.3.2 Propriétés physico-chimiques

Les résultats d'analyse obtenus montrent quelques caractéristiques physico-chimiques de l'huile usagées. Ensuite, ils sont comparés aux caractéristiques d'une huile neuve de même nature trouvée dans la littérature. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 2.13** ci-dessous :

**Tableau 2.13** : Caractéristiques physico-chimiques des huiles étudiées (usagée et neuve)

Paramètres	Norme ASTM	Huile moteur usagées	Huile moteur neuve	Spécification gasoil
Viscosité à 40 °C (cSt)	D445	98.73	155.97	1,9 à 4,1
Viscosité à 100 °C (cSt)	D445	12.91	18.03	-
Indice de viscosité	D2270	127.2	129	-
Point éclair (°C)	D93	198.0	235	>52
Pouvoir calorifique (MJ/Kg)	D5865	42.432	-	44.800

#### ❖ Interprétation des résultats

- **Viscosité**

La viscosité cinématique de l'huile usagée obtenus est de 98,73 cst, Par comparaison de la même propriété a une huile neuve, une baisse considérable a été constatée. Cela est dû à une éventuelle dilution par carburant (essence, gazole) et en raison de la contamination (Denis et al., 1997).

- **Indice de viscosité**

l'indice de viscosité de l'huile usagée a baissé par rapport a l'huile neuve et cela signifie qu'il y avait une dégradation du polymère qui influe sur l'indice de viscosité, par cisaillement ou par des coupures thermiques, ou bien thermo-oxydant (Denis et al., 1997).

- **Point éclair**

La valeur du point d'éclair de l'huile usagée a diminué et ça pourrait être le résultat de la présence des fractions légères d'huile qui a subi la combustion et l'oxydation à haute température du moteur à combustion.

- **Pouvoir calorifique**

Le résultat de mesure du pouvoir calorifique supérieure de l'huile usagée obtenue est de 42,4 MJ /kg, proche du PCS du carburant diesel typique, qui est de 42,7 MJ /kg (Mazouzi et al., 2014). Cette valeur du pouvoir calorifique contenue dans l'huile usagé offre une opportunité importante pour la transformation de cette huile en un carburant similaire au gasoil.

### 2.3.3.3 Métaux lourds

Les résultats de la détermination de la teneur en métaux en trace (métaux d'additivation et d'usure) de l'huile usagée utilisée dans cette étude sont comparés à une huile neuve. Ces résultats sont présentés dans le **Tableau 2.14**, ci-dessous :

**Tableau 2.14** : Teneur en métaux en trace (en mg/l).

Eléments	Huile neuve 20W50	Huiles moteur usagée (Mohellebi,1999)
Pb	0	46.7
Cr	0	0.8
Fe	0	195
Cu	0	1.0
Al	0	2.3
Ni	-	0.4
Ag	-	0.1
Si	0	11.0
Ca	1500	2580
B	0	17.5

Zn	805	1240
----	-----	------

Nous retrouvons dans l'huile des traces infimes (mesurées en ppm) des différents métaux entrant dans la composition des différentes pièces du moteur : Al, Cr, Cu, Fe... (métaux d'usure) (Pinta, 1962). L'augmentation de la teneur en fer est due, le plus souvent, à une usure des cylindres et des segments. Elle est à associer avec la teneur en chrome dans le cas de segments chromés, avec la teneur en silice dans le cas de filtres à air inefficaces, encrassés ou mal montés. En plus des éléments métalliques provenant des additifs présents en teneurs relativement importantes dans l'huile neuve (Zn, P, Ca), l'huile usagée contient un métal lourd qui est le plomb.

La présence de tous ces métaux lourds dans les huiles usagées les transforme en un rejet liquide dangereux qui peut entraîner des effets négatifs importants sur l'environnement et peut nuire à la santé humaine, notamment en cas de mauvaise gestion, d'où la nécessité d'un développement des procédés de traitement et de valorisation de ces déchets pour leur donner une seconde vie.

## **2.4 Identification du catalyseur utilisé**

L'utilisation de catalyseurs dans des processus industriels et expérimentaux présente plusieurs avantages. En premier lieu, les catalyseurs accélèrent la vitesse des réactions chimiques, ce qui permet d'obtenir des produits plus rapidement. En deuxième lieu ils permettent d'améliorer la qualité des produits obtenus. Étant donné que ces catalyseurs industriels sont chers et parfois non disponibles, la recherche de nouveaux matériaux utilisables comme catalyseur peut offrir des avantages techniques et économiques importants.

Les coquilles d'œufs générées en grande quantité par l'industrie agroalimentaire peuvent être utilisées comme matière première pour la production de catalyseurs, ce qui offre un avantage économique et environnemental non négligeable en résolvant le problème lié aux contraintes et aux problématiques environnementales assez rigoureuses.

## **2.4.1 Aperçu sur les coquilles d'œufs**

### **2.4.1.1 Gisement mondial**

Selon les statistiques, la production mondiale d'œufs en 2008 était de près de 62 millions de tonnes, la Chine étant le leader avec 37,6 % de la production (Oliveira, 2013). Cependant, un nombre important de coquilles d'œufs sont encore considérées comme un déchet. La coquille représente environ 11 % du poids total de l'œuf, les déchets générés peuvent donc être estimée à environ 6,82 millions de tonne par an dans le monde.

### **2.4.1.2 Utilisation industriels des coquilles d'œufs**

La composition chimique des coquilles d'œufs offre beaucoup d'avantage pour leurs utilisations comme une matière première alternative, par exemple, la Poudre de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) obtenue à partir de coquilles d'œufs peut agir comme un agent dans l'élimination des métaux lourds de l'eau et sol et elle pourrait fournir un substitut aux minéraux utilisés dans le traitement des papiers, afin d'améliorer la luminosité, l'opacité et la résistance. Le carbonate de calcium contenu dans les ces coquilles peut également être utilisé pour améliorer l'apparence et la texture du papier, ainsi que les performances par rapport aux multi-tirages couleur (Oliveira, 2013). Une autre utilisation des coquilles d'œufs comme catalyseur solide dans la trans-estérification des huiles végétales avec du méthanol pour produire des biodiesels a donné ces preuves.

## **2.4.2 Préparation du catalyseur**

Les coquilles d'œufs utilisées sont lavées plusieurs fois à l'aide d'eau distillée afin d'éliminer la membrane adhérente aux murs intérieurs. Alors, les coquilles obtenues ont été séchées dans une étuve à 60 °C pendant 24 h (Lani et al., 2017). Après séchage, les coquillages étaient broyés et transformés en fine poudre. Ensuite, La poudre obtenue est calcinée dans un four à moufle à 900 °C pendant 6 h. Les cendres obtenues ont été caractérisées puis utilisés comme un catalyseur dans les réactions de pyrolyse des huiles moteur usagées.



Figure 2.31 : Matériels utilisé pour la préparation du catalyseur.

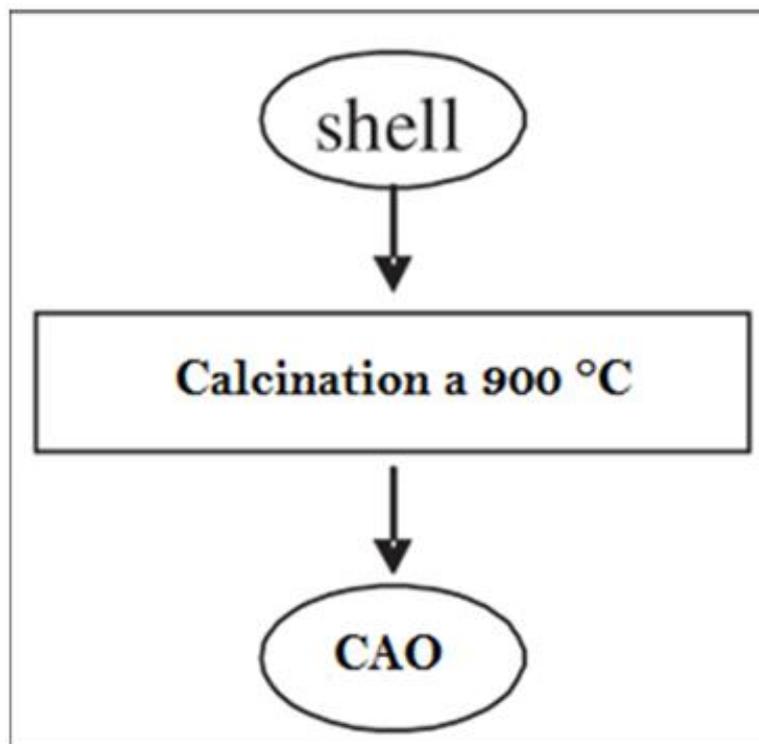


Figure 2.32 : Schéma montrant le processus d'obtention d'oxyde de calcium à partir d'une coquille d'œuf

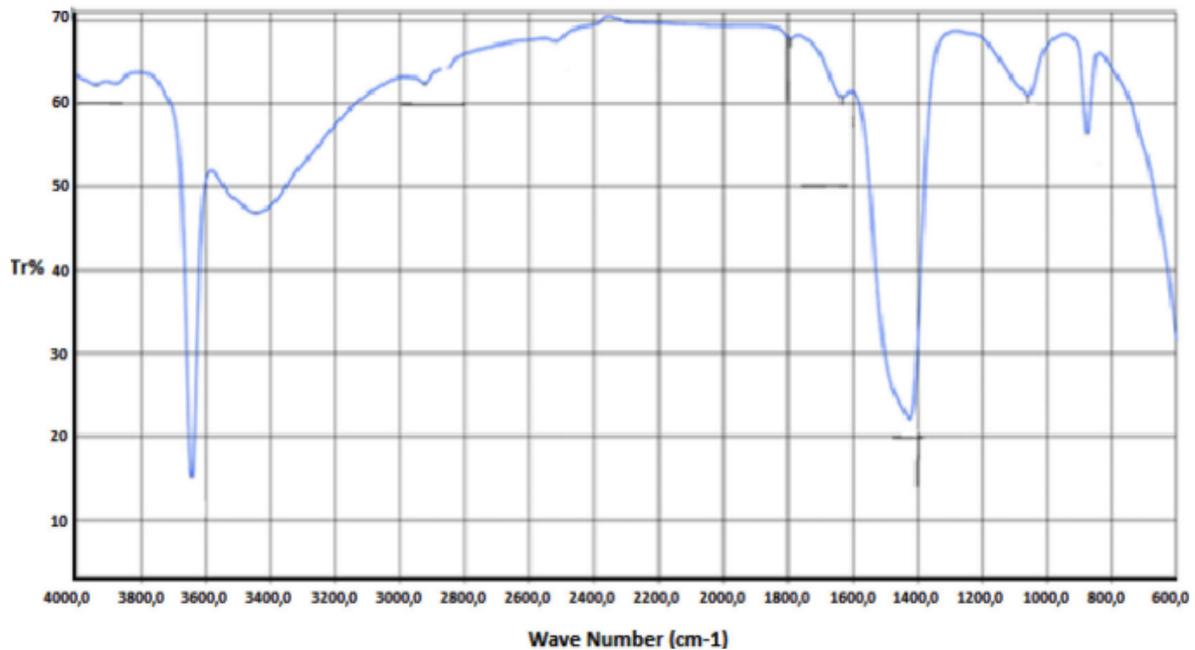
### 2.4.3 Caractérisation du catalyseur

Par définition, Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction sans subir de modification chimique permanente. Pour pouvoir comprendre le principe de fonctionnement d'un catalyseur lors d'une réaction chimique, la connaissance de quelques caractéristiques tel que, sa composition chimique, ces propriétés surfaciques... est primordiale. Dans les réactions de pyrolyse catalytique des huiles moteurs usagées, le choix d'un catalyseur joue un rôle important.

Les résultats d'analyse des cendres de coquilles d'œufs (catalyseur préparé) réalisés ont permis de le caractériser afin qu'il puisse être utilisé par la suite dans les réactions de pyrolyse de l'huile moteur usagée.

#### 2.4.3.1 Analyse spectral par FTIR des cendres de coquilles d'œufs

Les spectres FTIR du catalyseur (cendres de coquille d'œuf) obtenus aux alentours de  $(600 \text{ et } 4000) \text{ cm}^{-1}$  sont illustrés dans la **Figure 2.32**. L'analyse montre que les spectres enregistrés dans la bande  $(1425,1059) \text{ cm}^{-1}$  correspondent au  $\text{CO}_3$ , Vibration d'étirement de 2 groupes. Cela peut s'expliquer par la chimisorption du  $\text{CO}_2$  gazeux de l'atmosphère au-dessus la surface du catalyseur. Une absorption intense, pic de vibration de flexion O-H à environ  $3643 \text{ cm}^{-1}$  a été attribué à l'absorption de molécules d'eau de l'atmosphère attachées à l'atome (Suryaputra et al., 2013). En outre, la bande caractéristique à  $875 \text{ cm}^{-1}$  dans le catalyseur confirme la présence de CeO bond (Zouad et al., 2019).

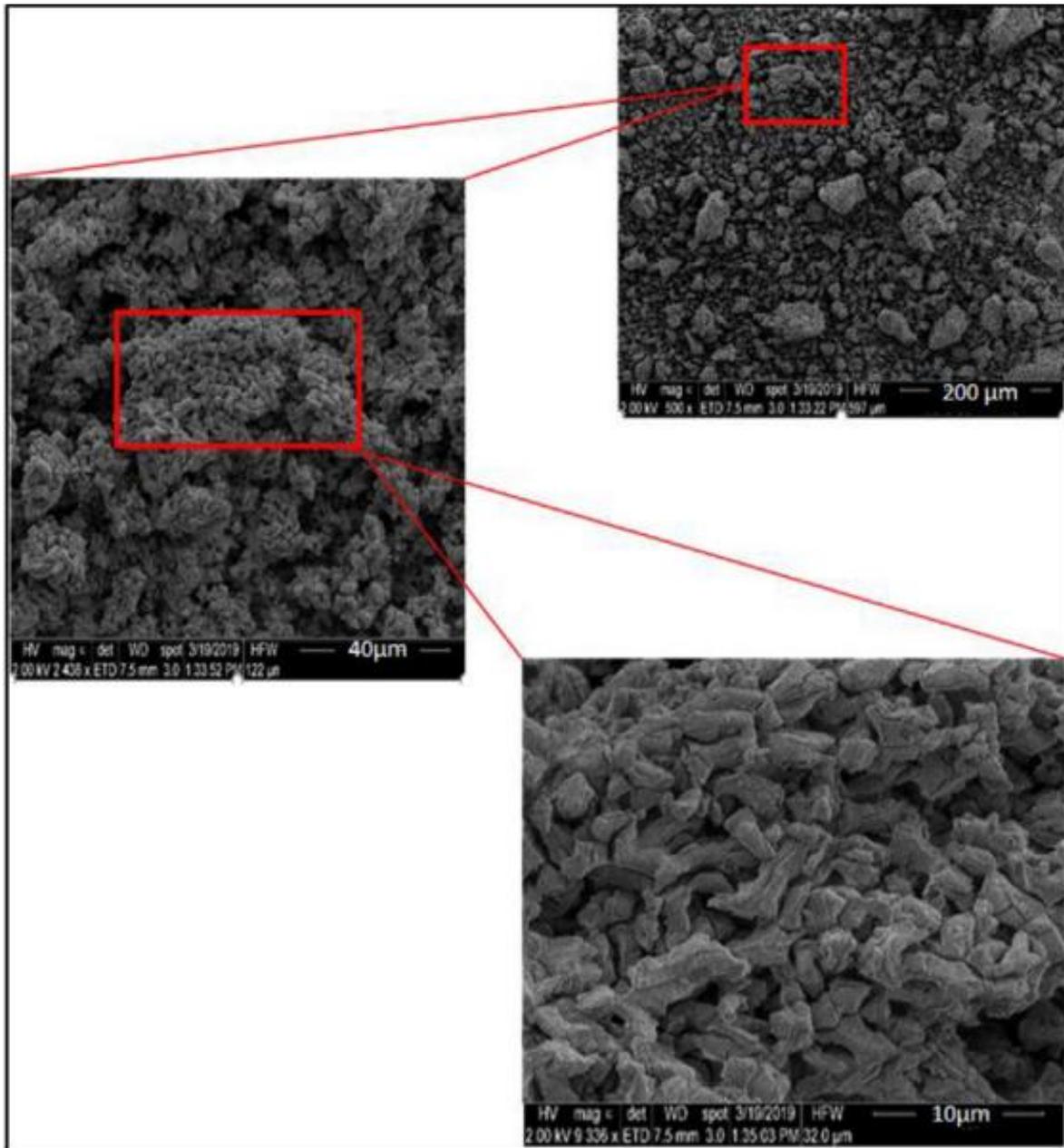


**Figure 2.33** : Spectres FTIR des cendres de coquille d'œuf.

#### 2.4.3.2 Morphologie de surface des cendres de coquilles d'œufs

La morphologie de surface des cendres de coquille d'œuf a été étudiée par MEB et les résultats sont illustrés à la **Figure 2.33**. La surface du catalyseur est formée de plusieurs agglomérations espacées par une texture poreuse indiquée par plusieurs caractéristiques telles que les noyaux, tasseaux, fissures, etc.

La présence de ces pores offre la possibilité d'augmenter le nombre de sites actifs qui interagissent lors des réactions de pyrolyse catalytique d'huiles moteur usagées et améliore la qualité et rendements des produits obtenus. Les zones opaques tout au long de la micrographie indiquent la présence de certaines matières minérales en quantités variables (Jambhulkar et al., 2022).



**Figure 2.34 :** Morphologie de Surface des cendres de coquille d'œuf.

### 2.4.3.3 Composition chimiques des cendres de coquilles d'œufs

D'après les résultats d'analyse chimique par XRF présentés dans le tableau ci-dessous, on peut conclure que la composition chimique des cendres de coquille d'œuf se compose principalement d'oxyde de calcium (CaO). Les autres éléments chimiques sont en faible concentration ou en quantités infimes. Ces résultats sont cohérence avec les travaux de (Lani et al., 2017). La concentration de chlore (Cl) dans le tableau des résultats analytiques est juste à

titre informatif et elle n'est pas incluse dans le calcul total de la somme puisqu'elle est déjà incluse dans la perte sur allumage (LOI\*).

**Tableau 2.15** : Composition chimiques des cendres de coquilles d'œufs.

Elements chimiques	Concentration (%)
Na <sub>2</sub> O	0.15
MgO	0.85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02
SiO <sub>2</sub>	0.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.31
SO <sub>3</sub>	0.11
K <sub>2</sub> O	0.02
CaO	<b>75.95</b>
TiO <sub>2</sub> , MnO, CoO	< 0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.008
CuO	0.005
SrO	0.009
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, ZnO, Rb <sub>2</sub> O, ZrO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , BaO, PbO, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0.001
Cl	0.02
LOI	22.49

\*: (LOI) Loss on Ignition.

#### 2.4.3.4 Propriétés de surface des cendres de coquilles d'œufs

Les propriétés de surface du catalyseur étudié, telles que le volume et le diamètre des pores, ont été également déterminés et les résultats sont présentés dans le **Tableau 2.16**. Ces résultats sont cohérents avec la littérature (Lani et al., 2017).

Les propriétés de cendres de coquilles d'œufs ont un rôle important dans la pyrolyse et les réactions de craquage catalytique de l'huile moteur usagée utilisée (Kouzu and Hidaka, 2012).

**Tableau 2.16** : Propriétés de surface du catalyseur

Propriétés de cendres de coquilles d'œufs		
Superficie de Surface (m <sup>2</sup> /g)	Volume total des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Diameter des pores (nm)
8.53	0.049	8.86

## 2.5 Conclusion

À la fin de ce chapitre, nous pouvons conclure que la production de carburants similaires aux carburants commerciaux tel que le gasoil à partir d'huiles à moteur usagées est faisable et intéressante.

Les propriétés physico-chimiques de l'huile usagée ont montré une dégradation de ces propriétés par rapport aux huiles neuves du fait de son utilisation dans la lubrification des différentes pièces du moteur. La valeur du pouvoir calorifique de l'huile usagée obtenue 42.432 MJ/Kg est proche de celle du gasoil 44.800 MJ/Kg, ce qui procure un avantage non négligeable pour la transformation éventuelle de ce dernier en carburant. La présence de métaux lourds tels que le plomb, le chrome, le nickel, le zinc et le silicium peut causer de graves dommages à l'environnement si ces huiles sont mal manipulées ou introduites accidentellement dans l'environnements naturels.

Dans la continuité de ces travaux, des expérimentations sont menées pour produire du carburant à partir d'huile moteur usagée.

# **Chapitre 3 : Production de carburant par pyrolyse de l'huile moteur usagée**

### 3.1 Introduction

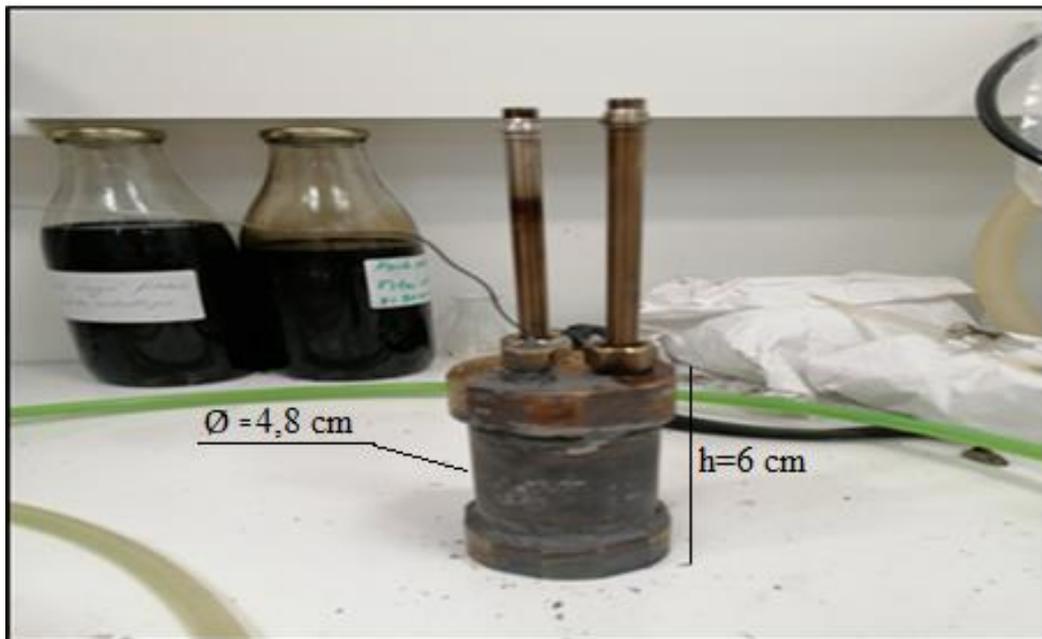
La production de carburant à partir d'huiles moteur usagées est très intéressante du point de vue énergétique, économique et environnemental en raison de son pouvoir calorifique élevé. Négliger ce rejet dangereux contenant un pourcentage élevé de métaux lourds peut entraîner des effets négatifs sur l'environnement et la santé humaine tout en négligeant une source d'énergie potentielle.

La pyrolyse est l'une des techniques les plus intéressantes qui a montré un grand intérêt comme moyen de valorisation environnementale et économique dans le traitement des huiles usagées (Zouad et al., 2019). Le craquage thermique de ces huiles pour obtenir du carburant ou des matières premières est l'un des moyens les plus efficaces de conserver les ressources pétrolières et de protéger l'environnement des produits toxiques présents dans les huiles lubrifiantes.

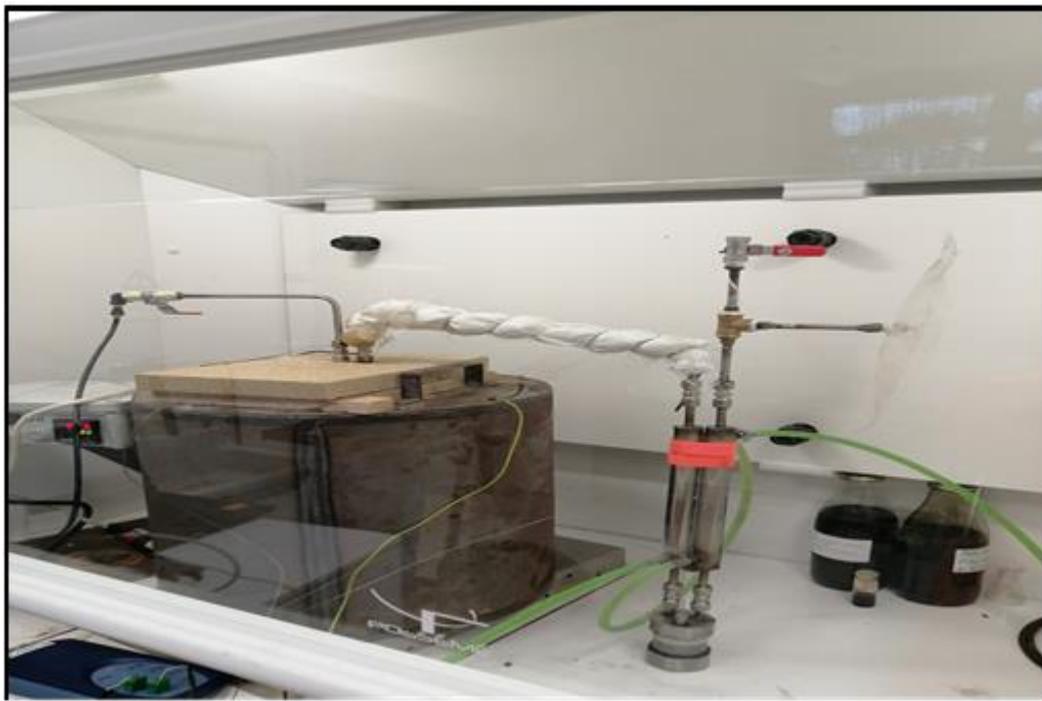
Dans cette partie du travail nous présenterons d'abord la partie expérimentale réalisée dans le laboratoire Icam à Nantes, commençant par le processus de filtration de l'huile aux tests de pyrolyse et au protocole expérimental. Dans la deuxième étape, une caractérisation des produits de pyrolyse obtenus (liquides et gaz incondensables) a été effectuée et les résultats obtenus ont été interprétés.

### 3.2 Présentation du banc d'essais

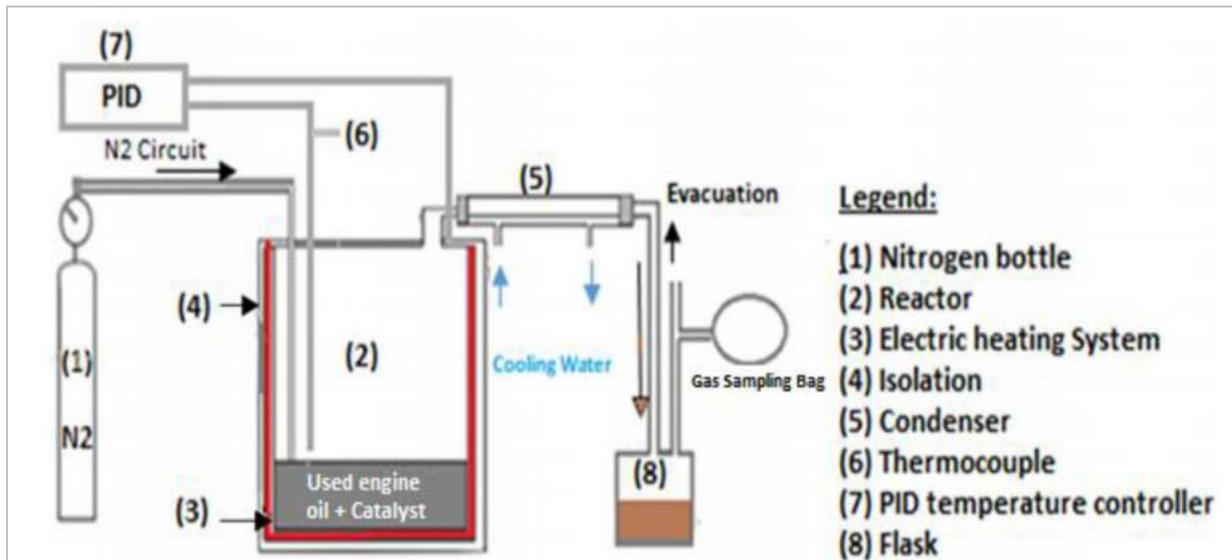
Le banc d'essais utilisé est installé au niveau du laboratoire de l'icam de Nantes. Ce banc d'essais est composé principalement d'un réacteur en acier inoxydable, ayant les dimensions suivantes (hauteur : 6 cm et diamètre : 4,8 cm) comme le montre la **Figure 3.34**. Ce réacteur est pourvu d'un manomètre pour le contrôle de la pression, ainsi qu'un orifice pour la mise en place d'un thermocouple pour la mesure de la température dans le réacteur relie à un PID de marque STATOP (48-49), d'un débit mètre pour le gaz inerte azote ( $N_2$ ) et d'un système de refroidissement avec un liquide réfrigérant. Afin de récupérer les produits de pyrolyse, il a été prévu une sortie d'échappement des gaz ou de recueillement des liquides. Les gaz incondensables sont récupérés dans un sac d'échantillonnage spéciale. La photo de l'installation expérimentale est représentée sur la **Figure 2.35** et les détails des différents composants ainsi que les différents systèmes d'acquisition sont illustrés sur la **Figure 2.36**.



**Figure 3.35 :** Photo du réacteur utilisé



**Figure 2.36 :** Vue d'ensemble du montage expérimental (Laboratoire Icam-Nantes, France).



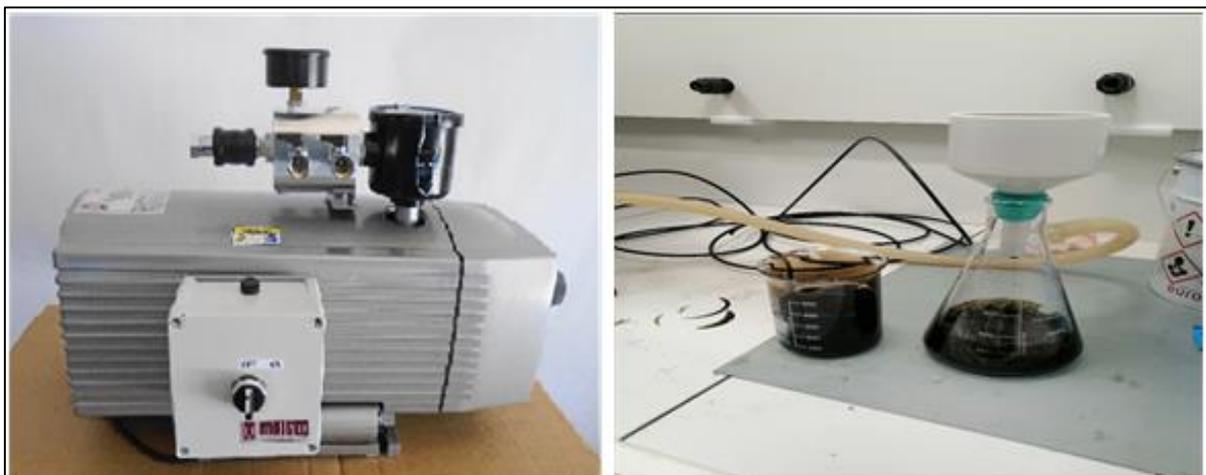
**Figure 2.37 :** Schéma du dispositif expérimental de pyrolyse catalytique des huiles usagées.

### 3.3 Protocole expérimental

Avant de commencer les expériences de pyrolyse de l'huile moteur usagée, une filtration de ce dernier a été effectuée.

#### 3.3.1 Filtration de l'huile moteur usagée

Avant la réalisation des essais de pyrolyse, l'huile moteur usagée a subi un prétraitement par une filtration sous vide à l'aide d'une pompe sous vide et d'un filtre de marque WHTMAN pour éliminer les particules métalliques, la suie et autres impuretés.



**Figure 2.38 :** Dispositif de filtration sous-vide

### 3.3.2 Pyrolyse de l'huile moteur usagée

Après la filtration de l'huile moteur usagée, un échantillon de  $(24 \pm 0,1\text{g})$  de l'huile a été prélevé et utilisé dans un réacteur de pyrolyse en discontinue. Un système électrique a été utilisé pour chauffer le réacteur. La température était contrôlée par un thermocouple placé au centre du réacteur et relié à un PID STATOP (48-49). Avant de commencer les expériences, le système a été purgé afin d'éliminer l'air à l'aide d'azote ( $\text{N}_2$ ) à un débit de 20 ml/min. Les vapeurs de gaz produites étaient condensées lors du passage dans un condenseur refroidi avec un réfrigérant de température de 15 °C. le liquide de pyrolyse obtenus a été récupéré dans un récipient. Les gaz incondensables ont été récupérés à l'aide d'un sac spécial pour le prélèvement des gaz. Les réactions ont été effectuées avec un taux de chauffage de 10 °C/min et la température maximale a été fixée à 600 °C. A ce stade de température, les réactions ont été maintenues pendant 30 minutes.

Plusieurs tests ont été effectués dans les mêmes conditions. L'erreur expérimentale a été obtenue en déterminant l'extraction de l'erreur absolue de la moyenne des trois tests effectués.

Les équations (3.1) à (3.3) étaient utilisées pour calculer les rendements des produits de pyrolyse obtenus :

$$\text{Rendement liquide (\%m.)} = (\text{ML}/\text{MH}) * 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Rendement gaz (\%m.)} = 100 - (\text{ML \%m} + \text{MR \%m}) \quad (3.2)$$

$$\text{Rendement résiduel (\%m.)} = (\text{MR}/\text{MH}) * 100 \quad (3.3)$$

Le rendement en gaz a été calculé par différence.

Avec :

MH : Masse de l'huile usagée initiale ;

ML : Masse d'huile Liquide obtenue ;

MR : Masse de Résidu solide.

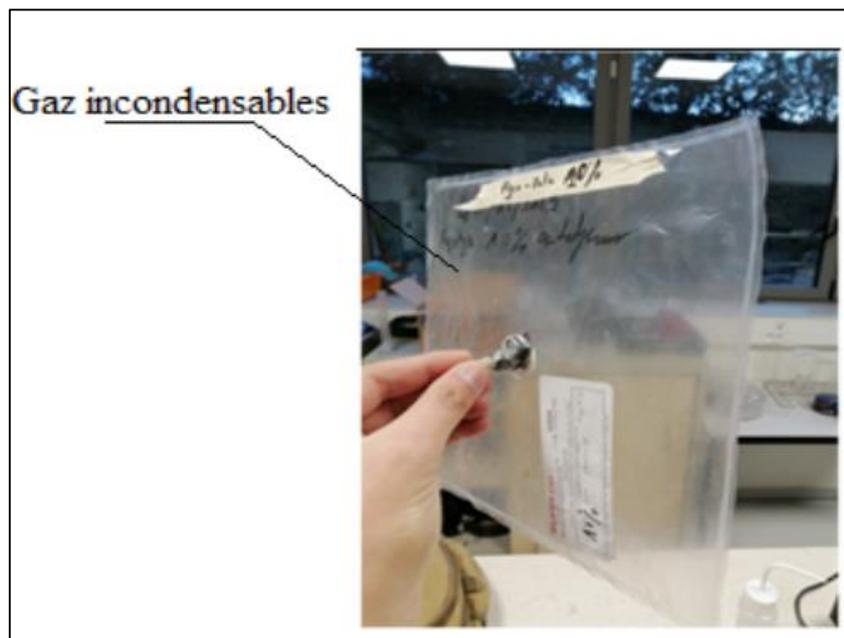
### 3.4 Produits de pyrolyse de l'huile moteur usagée

A l'issue de chaque processus de pyrolyse réalisé, un bilan matière massique (huile de pyrolyse, gaz de pyrolyse incondensable et résidu solide) a été obtenu. La **Figure 3.38** montre l'aspect des produits (liquides et solide) de pyrolyse obtenus.



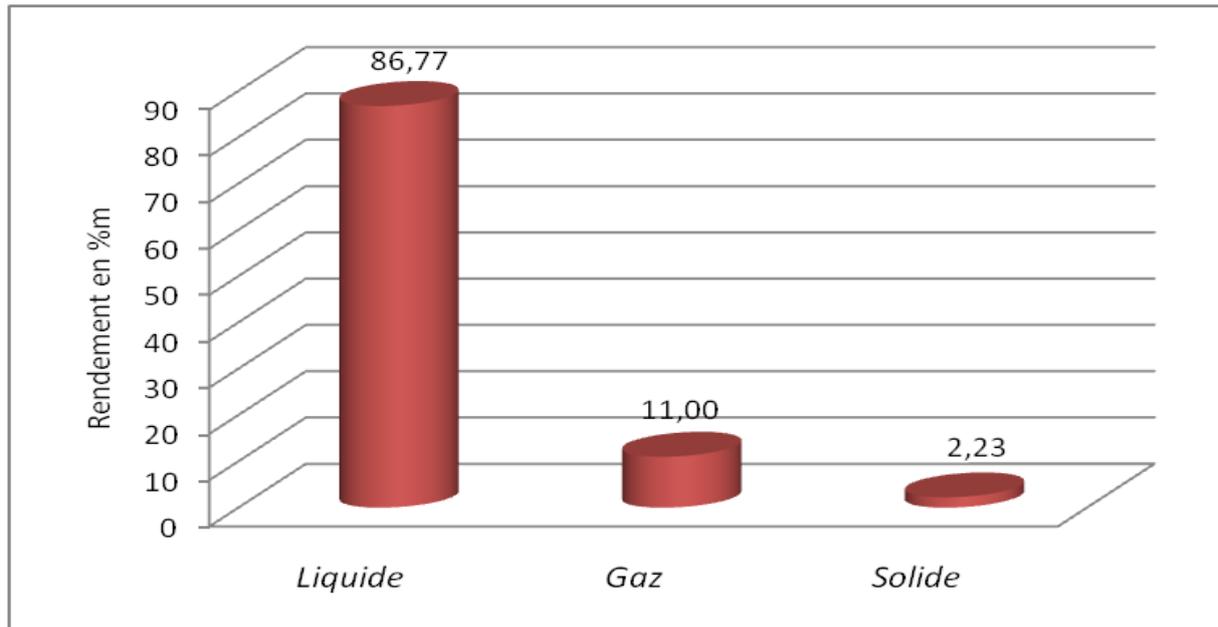
**Figure 3.39** : Produits liquides et solide de pyrolyse obtenus

Il est à noter que, les gaz incondensables sont recuits dans un sac d'échantillonnage dédiées à ça comme il est montré par la **Figure 3.39**.



**Figure 3.40** : Echantillonnage des gaz incondensables de pyrolyse

Les rendements de ces fractions obtenus sont montrés dans la **Figure 3.40**



**Figure 3.41** : Fractions obtenus par les expériences de pyrolyse des huiles moteurs usagées

Lors du craquage thermique de l'huile moteur usagée, la fraction la plus importante issue de la réaction de pyrolyse est la fraction liquide dont le rendement est de 86,77 %m. Le rendement du résidu solide est en faible proportion 2,23 %m, tandis que, la fraction des gaz incondensables est d'environ de 11,00 %m. Le rendement important de la fraction liquide et gaz incondensable obtenue est très intéressant pour une utilisation comme carburant alternatif.

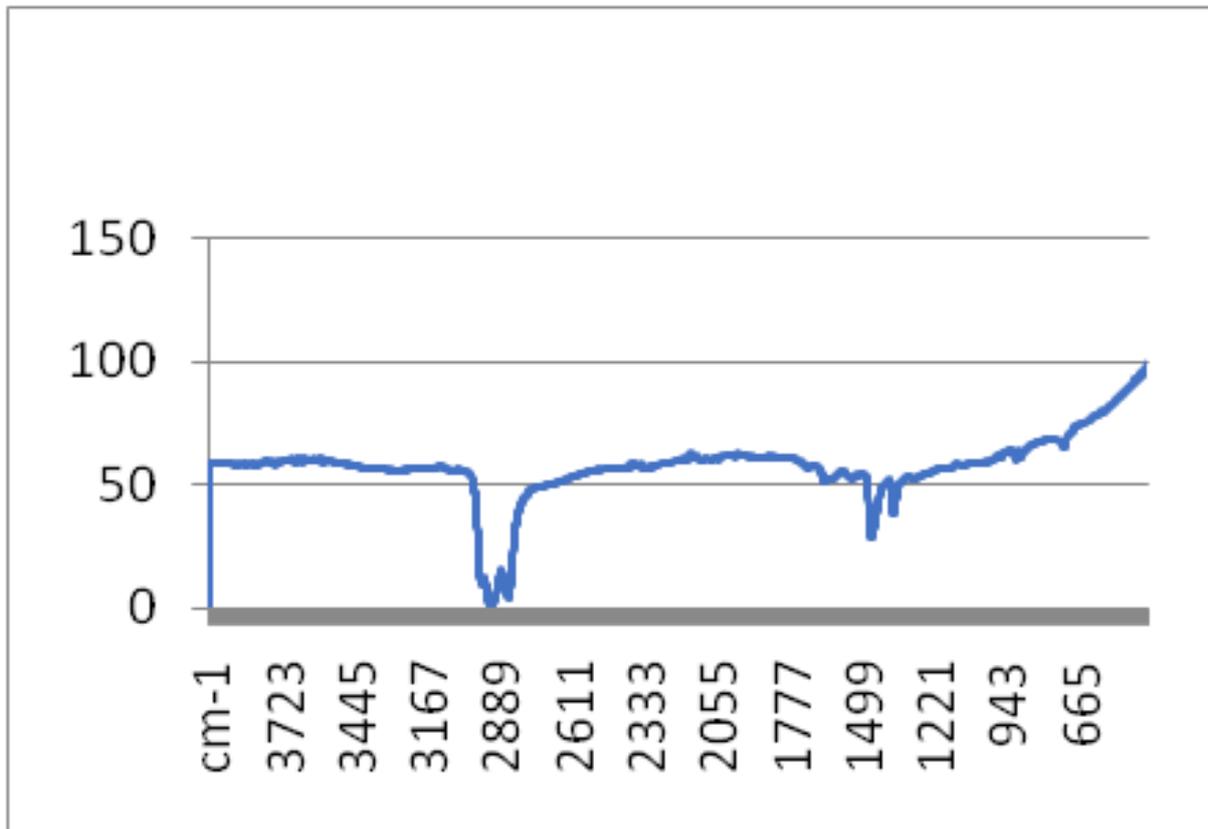
## 3.5 Caractérisation des produits de pyrolyse de l'huile usagée obtenu

### 3.5.1 Caractérisation du liquide de pyrolyse

#### 3.5.1.1 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le résultat d'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du liquide de pyrolyse obtenu est représentés sur la **Figure 3.41**. D'après le spectrogramme on constate que dans la gamme de longueurs d'onde située à  $(2922,9-2854,3$  et  $1458,4)$   $\text{cm}^{-1}$ , on observe des pics de haute intensité qui correspondent au méthyl-hydrogène en configuration aromatique (Ahmad et al., 2016). Par contre, les pics d'intensité moyenne centrés sur  $(2955,1$

et  $1639,9\text{ cm}^{-1}$  montrent une configuration naphthénique ainsi que la vibration d'étirement de la chaîne méthylène CH. Entre  $1458$  et  $720,1\text{ cm}^{-1}$  on observe des pics centrés qui présentent des acides, des cétones et des aldéhydes (Ahmad et al., 2016).



**Figure 3.42 :** Spectres FTIR de la Fractions liquide obtenus

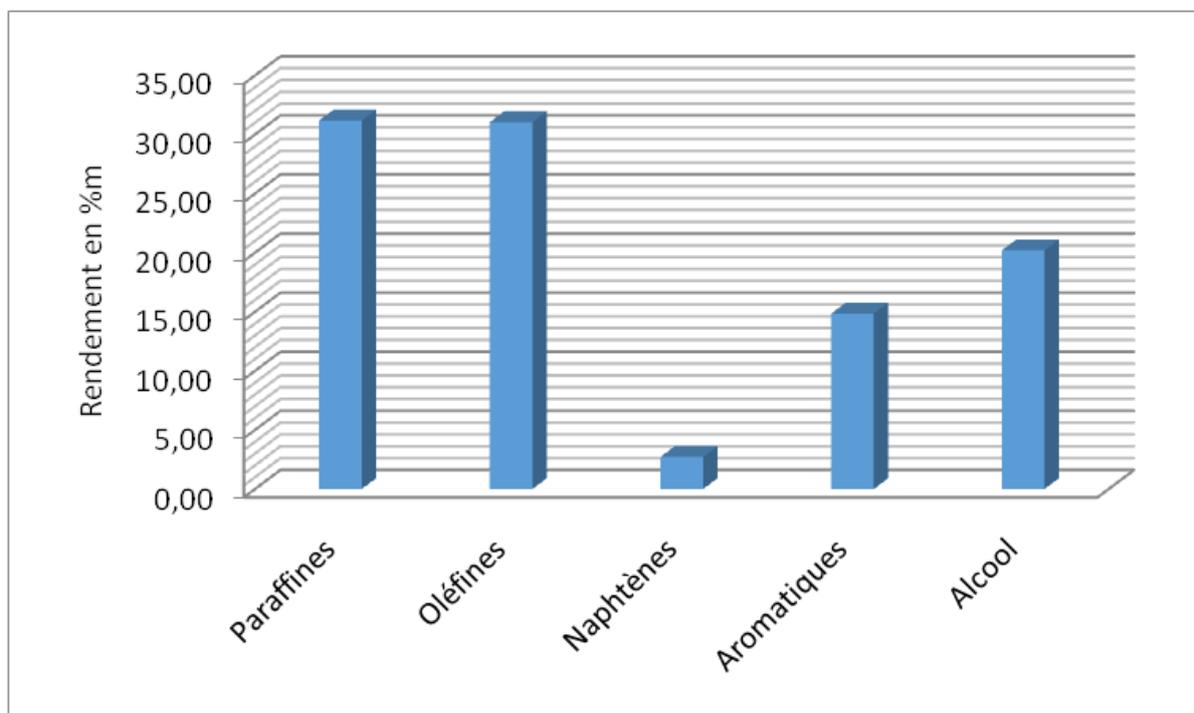
### 3.5.1.2 Caractérisation et identification par GC-MS

Les résultats d'analyse obtenus par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) du liquide de pyrolyse de l'huile moteur usagée obtenue a permis de faire une caractérisation et une identification de ce liquide. Les types de groupe des hydrocarbures et les distributions de gamme de carbone ont été étudiés à l'aide de cette technique d'analyse.

### A. Détermination des types de groupe des hydrocarbures contenus dans l'huile de pyrolyse

La **Figure 3.42**, montre les distributions en pourcentage massique (%m) des types de groupes hydrocarbures présentés dans ce liquide pyrolytique. Le craquage thermique de l'huile moteur usagée entraîne des réactions de décomposition des hydrocarbures présents dans cette huile, ce qui conduit à l'apparition de plusieurs types de groupes d'hydrocarbures.

D'après les résultats GC-MS, le liquide de pyrolyse obtenu contient principalement des paraffines (P), des oléfines (O), des naphthènes (N) et des aromatiques (A) (collectivement appelés modèle PONA) et des alcools. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de la littérature (Ahmad et al., 2016 ; Kannan et Saravanan, 2016). Les distributions de ces composés ont été calculées à partir des zones de pics chromatographiques. Selon les rendements massiques enregistrés, les paraffines et oléfines présentes dans l'huile obtenue par pyrolyse sont majoritaires par rapport aux autres groupes, ce qui est en accord avec les travaux de (Ahmad et al., 2016). La présence de ces types de groupes d'hydrocarbures dans le liquide de pyrolyse obtenu représente un avantage majeur et un potentiel important pour une utilisation de ce liquide comme un carburant alternatif.



**Figure 3.43 :** Répartition des types de groupes d'hydrocarbures dans le liquide de pyrolyse obtenu

## B. Répartition du nombre de carbone dans le liquide de pyrolyse

L'analyse chromatographique GC-MS du liquide de pyrolyse obtenus nous a permis de déterminer les composés des hydrocarbures contenue dans ce produit de pyrolyse comme le montre le **Tableau 3.17**.

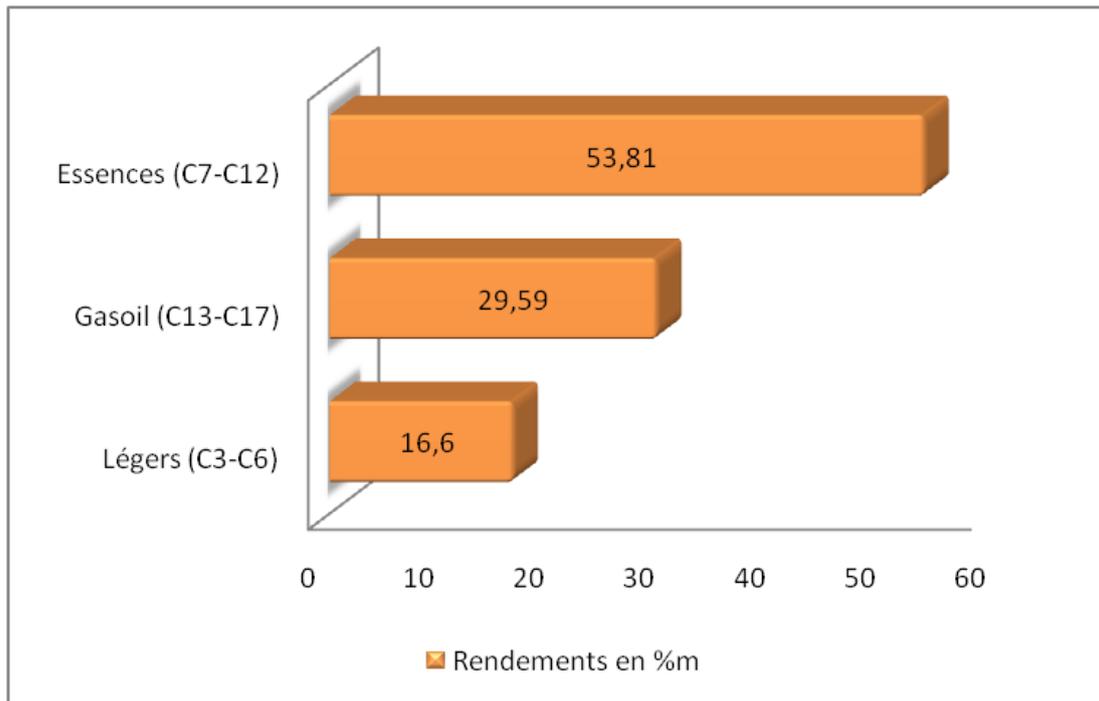
D'après ces résultats, Les composés d'hydrocarbures présentent dans le liquide de pyrolyse sont dans la gamme C<sub>3</sub>-C<sub>17</sub>. La fraction majoritaire correspond à celle de C<sub>7</sub> avec 17,65 %m. On note que chaque fraction (C<sub>n</sub>) prend en compte toutes les branches ramifiées (isomères) et linéaires hydrocarbures.

Selon la composition obtenue, on peut subdiviser les fractions de ce tableau en trois fractions importantes (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), qui représente les légers, (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>), représente les essences et (C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>) représente le gasoil (Bellahcene et al., 2021), comme le montre la **Figure 3.43**.

En comparant le rendement de ces trois fractions, on constate que la fraction des essences (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>) avec 53,8 %m est majoritaire par rapport aux deux autres fractions, par contre la fraction des légers (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) avec 16,61 %m de rendement était la plus basse, tandis que la fraction du gasoil (C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>) était de 29,59 %m.

**Tableau 3.17** : Nombre de carbone contenu dans le liquide de pyrolyse obtenu

Fractions	Rendement (%m)
C <sub>1</sub>	0
C <sub>2</sub>	0
C <sub>3</sub>	2,01
C <sub>4</sub>	15,55
C <sub>5</sub>	0,86
C <sub>6</sub>	11,17
C <sub>7</sub>	17,65
C <sub>8</sub>	11,81
C <sub>9</sub>	14,40
C <sub>10</sub>	3,45
C <sub>11</sub>	4,07
C <sub>12</sub>	2,43
C <sub>13</sub>	6,13
C <sub>14</sub>	0,00
C <sub>15</sub>	1,23
C <sub>16</sub>	5,38
C <sub>17</sub>	3,86



**Figure 3.44 :** Répartition des types de groupes d'hydrocarbures dans le liquide de pyrolyse obtenu

### 3.5.2 Caractérisation des Gaz incondensables obtenus par pyrolyse de l'huile usagée

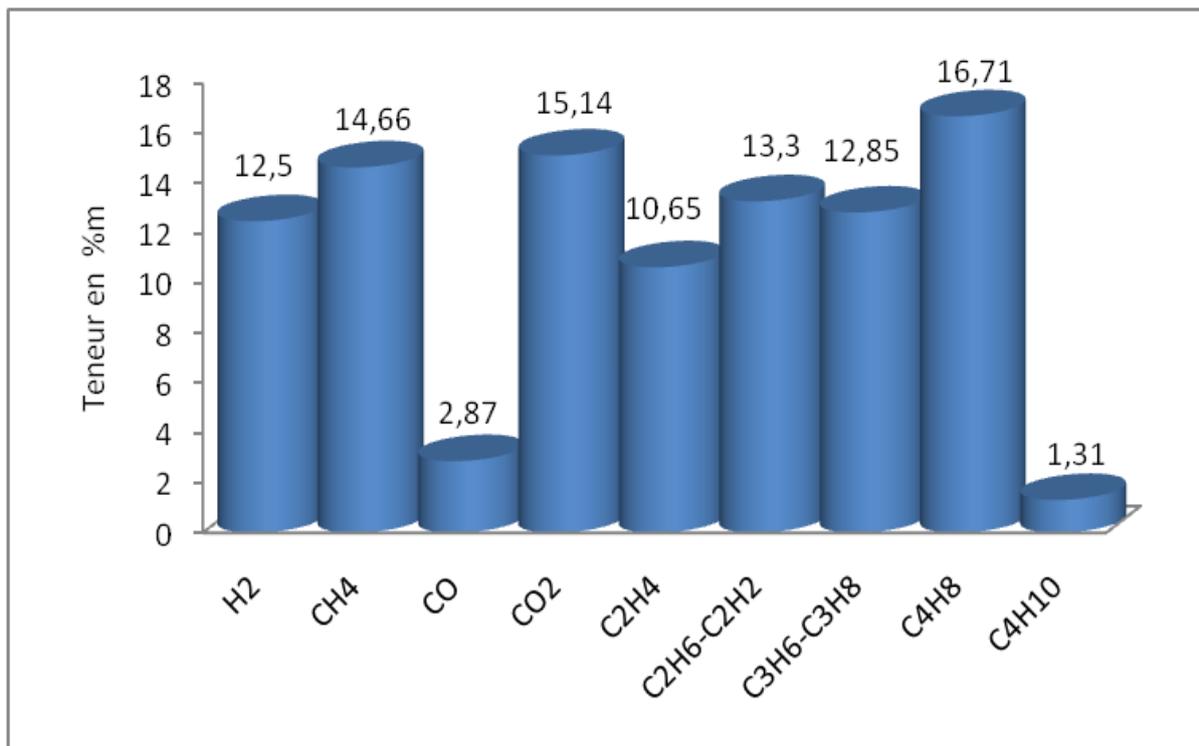
Les échantillons de gaz incondensables issus de la pyrolyse de l'huile usagée prélevés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (micro-GC) et les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 3.44**.

D'après les résultats d'analyse, ces gaz incondensables sont formés principalement de composés chimiques suivant :  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$  et  $C_4H_{10}$ . Les gaz de pyrolyse contiennent des chaînes aliphatiques de différentes longueurs, ce qui indique que l'huile usagée est fissurée de manière aléatoire en courts fragments de tailles diverses. La présence des hydrocarbures aliphatiques légers dans ces gaz, peuvent être considérés et utilisé comme carburant gazeux ou comme matière première (Lam et al., 2012).

L'hydrogène est susceptible de se former à partir de réactions du craquage thermique, La présence de gaz en quantité importante 12,50 %m, présente une source potentielle précieuse de gaz de synthèse. Ce qui est en accord avec les travaux de la littérature (Lam et al., 2012).

Compte tenu de l'utilisation probable de ces gaz incondensables dans le futur, la présence de  $\text{CO}_2$  en quantité considérable sera un inconvénient du point de vue énergétique et environnemental.

Ces résultats montrent la valeur chimique très élevée de ces composés gazeux de pyrolyse qui pourraient être brûlés directement dans des moteurs à gaz ou des piles à combustible, ou encore traités pour produire de l'hydrogène et du carburant synthétique par exemple le procédé Fischer-Tropsch.



**Figure 3.45 :** Fractions obtenus par les expériences de pyrolyse des huiles moteurs usagées

### 3.6 Conclusion

Au terme des expériences et des résultats obtenus dans ce chapitre, il a été conclu que la production de carburant similaire au carburant commercial par pyrolyse de l'huile moteur usagée est possible et intéressante.

Les expériences de pyrolyse de l'huile moteur usagée réalisées ont produit trois fractions : liquide, solide et gaz incondensable. Le rendement massique moyen de chaque fraction est

différent. La fraction liquide était prédominante avec 86,77 %m, tandis que la fraction gazeuse incondensable était de 11 %m. La fraction solide est la plus faible avec 2,23 %m.

Les résultats d'analyse obtenus par FTIR et GC-MS de la fraction liquide obtenue ont montrés la présence de paraffines (P), d'oléfinés (O), de naphènes (N), d'aromatiques (A) (collectivement appelés modèle PONA) et d'alcools dans cette fraction, ce qui donne un avantage non négligeable et offre un grand potentiel d'utilisation de ce liquide comme carburant alternatif.

La caractérisation des gaz incondensables par micro-GC a montré l'importance de ces gaz et la valeur ajoutée qu'ils peuvent apporter grâce à leur composition. Les hydrocarbures aliphatiques légers contenus dans ces gaz peuvent être utilisés comme combustibles gazeux ou comme matières premières. Outre, l'hydrogène, qui pourrait être une source potentielle précieuse de gaz de synthèse. D'autre part, la présence importante de dioxyde de carbone dans ce gaz est un inconvénient qui peut affecter son utilisation, d'où la nécessité de trouver un moyen pour réduire la concentration de cet élément. La caractérisation de la phase solide n'a pas été développer dans notre étude.

**Chapitre 4 : Effets  
d'utilisation du catalyseur  
sur le rendement et la  
composition des produits  
issus de la pyrolyse des huiles  
usagées.**

## **4.1 Introduction**

La pyrolyse des huiles moteurs usagée a montré un grand intérêt en tant que méthode de valorisation écologique et économique dans le traitement de ces huiles et leurs transformations en produit combustibles similaires aux produits combustibles commerciales. Son principal avantage est qu'elle permet de traiter des déchets difficiles à recycler ; ces déchets sont craqués thermiquement et décomposés dans une atmosphère inerte.

L'utilisation de catalyseurs dans les réactions de craquage des huiles moteur usagées permet d'améliorer le rendement et la qualité des produits obtenus. Plusieurs études ont montré le rôle positif que ces catalyseurs peuvent jouer dans l'amélioration des propriétés des produits de pyrolyse obtenus.

Dans cette partie du travail, nous avons étudié l'effet de l'utilisation de cendres de coquille d'œuf constituées principalement d'oxyde de calcium CaO sur le rendement et la nature des liquides et gaz incondensables obtenue. Lors des expériences de pyrolyse catalytiques réalisées, les quantités du catalyseur utilisées sont (20,40,60) %m, de la masse de l'huile moteur usagée.

## **4.2 Bilan matière**

Les expériences de pyrolyse catalytiques de l'huile usagée ont produit trois phases (huile de pyrolyse, gaz incondensables et résidu solide) avec différents rendements massiques. **Le Tableau 4.18**, présente le bilan massique caractérisant les expériences de craquage catalytique d'huile moteur usagée :

**Tableau 4. 18 :** Effets de la pyrolyse catalytique sur le rendement des produits obtenus

Essais	Catalyseur (%m)	Rendement (%m)		
		Liquide	Solide	Gaz
Craquage thermique	00	86.77	2.23	11.00
Craquage catalytique	20	97.02	2.25	0.73
	40	93.87	2.20	3.93
	60	91.40	2.23	6.37

La fraction liquide produite par pyrolyse et pyrolyse catalytique représente la plus grande fraction par rapport aux autres fractions solides et gazeuses pour tous les cas étudiés.

L'utilisation de cendres de coquille d'œuf comme catalyseur dans différentes proportions à un effet positif sur le rendement de la fraction liquide obtenue, car le rendement maximum 97,02 % m est obtenu lors de l'utilisation de 20 %m du catalyseur. Alors que, le rendement pour les gaz incondensables est de 11 %m lors d'une pyrolyse réalisée sans catalyseur et de 0,73 %m après une pyrolyse catalytique avec 20 %m de catalyseur.

L'utilisation de catalyseur (cendre de coquilles d'œufs) a permis à la fraction gazeuse obtenue de se décomposer davantage, donnant plus de composés condensables, permettant ainsi d'améliorer le rendement de la fraction liquide.

Les rendements obtenus dans ce travail sont cohérents avec les rendements en liquide de pyrolyse catalytique observés dans d'autres travaux antérieurs (Shah et al., 2014).

### **4.3 Propriétés des produits liquides et gaz incondensables obtenus**

#### **4.3.1 Propriétés du liquide de pyrolyse obtenu**

L'effet du Craquage thermo-catalytique sur la composition du liquide de pyrolyse obtenu a été étudié par FTIR et GC-MS

##### **4.3.1.1 Etude de la composition du liquide de pyrolyse d'huile usagée par FTIR**

L'utilisation de l'analyseur FTIR nous a permis d'identifier les composants du liquide obtenu par Craquage thermique et catalytique à travers les spectres IR montrés dans la **Figure 4.45**. Le spectrogramme a montré de forts pics dans la plage de nombres d'ondes de 2920, 2852 et 1460  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui indique la présence de méthyle-hydrogène dans les configurations aromatiques (Ahmad et al., 2016). Les deux pics d'intensité moyenne centrés à 2953 et 1630  $\text{cm}^{-1}$ , ont montrés une configuration naphténiqne avec des vibrations d'étirement de la chaîne méthylène C–H, ainsi que la vibration d'étirement de C–H. De plus, les pics centrés à 1540 et 721  $\text{cm}^{-1}$  ont montrés des aldéhydes, cétones, acides, alcools et composés cycliques.

On note que le spectrogramme obtenu avec ou sans catalyseur sont similaires. Ces résultats obtenus grâce à l'analyse FTIR sont développés par une analyse chromatographique couplée à la masse GC-MS.

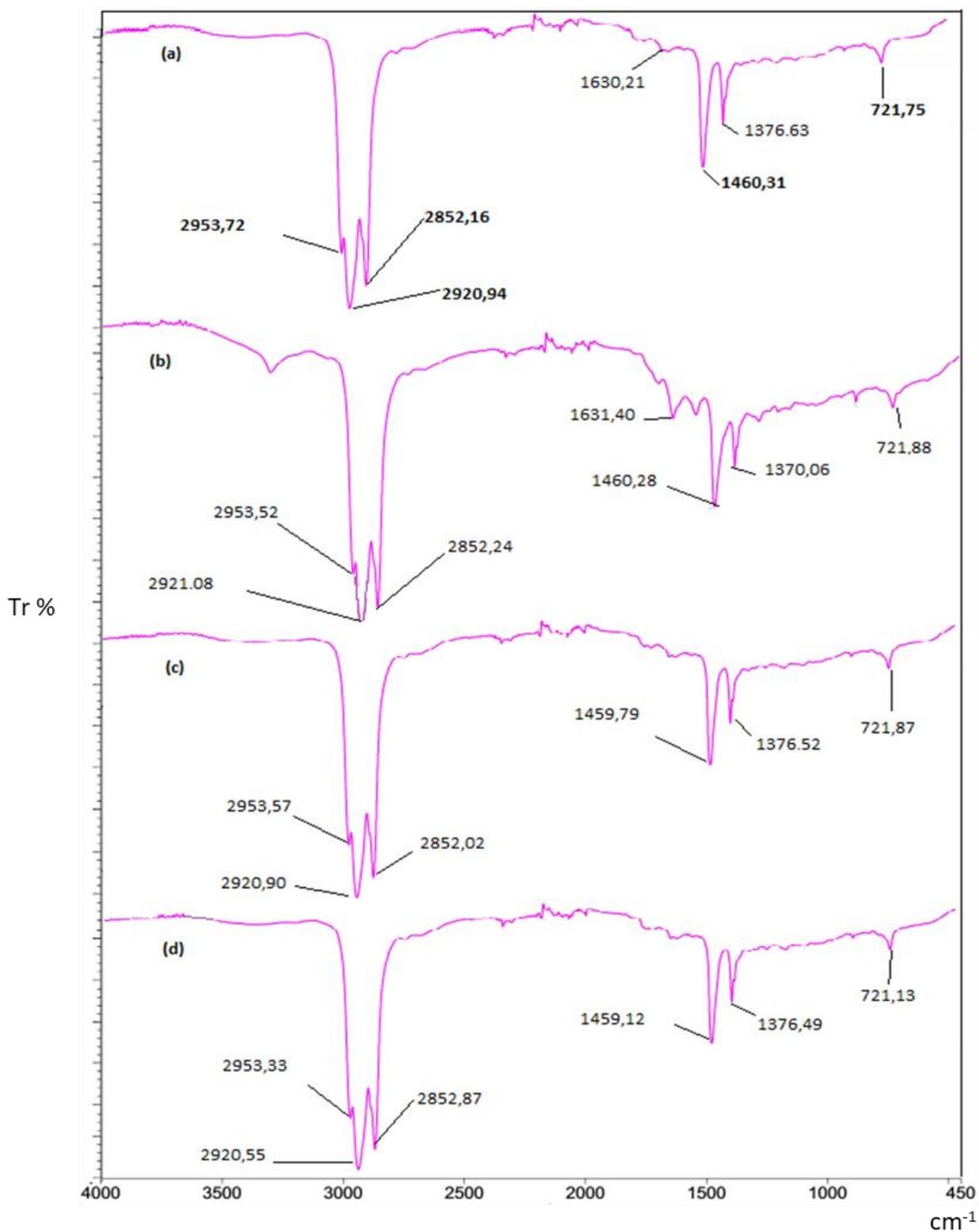


Figure 4.46 : Spectres FTIR des liquides de pyrolyse obtenus, (a) sans catalyseur ;(b) 20% m cat;(c) 40 %m cat;(d) 60 %m cat.

#### **4.3.1.2 Etude de la composition du liquide de pyrolyse d'huile usagée par GC-MS**

La spectroscopie de masse GC-MS est reconnue comme un outil de caractérisation et d'identification des carburants. Les types de groupe des hydrocarbures et les distributions de gamme de carbone ont été étudiés à l'aide de cette technique d'analyse.

##### **A. Détermination des types de groupe des hydrocarbures contenus dans le liquide de pyrolyse**

L'huile de pyrolyse obtenue a été analysée et les effets de l'utilisation du catalyseur avec différents pourcentages (20, 40, 60) %m sur la composition et les distributions de type des groupes d'hydrocarbures présents dans l'huile de pyrolyse obtenue ont été étudiés.

La **Figure 4.46**, montre les distributions en pourcentage massique %m des types de groupes hydrocarbures présents dans cette huile. D'après ces résultats, le liquide de pyrolyse et de pyrolyse catalytique obtenu contient principalement des paraffines (P), oléfines (O), naphéniques (N), aromatiques (A) (PONA) et alcools, ce qui est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature (Ahmad et al., 2016 ; Kannan and Saravanan, 2016). Les distributions de ces composés ont été calculées à partir des zones de pics chromatographiques.

Selon ces résultats, les paraffines et oléfines présentes dans l'huile obtenue par pyrolyse et pyrolyse catalytique sont majoritaires par rapport aux autres groupes, ce qui est cohérent avec le travail (Ahmad et al., 2016).

L'ajout de catalyseur avec différents pourcentages massiques (20, 40, 60) %m, influe sur les rendements des fractions de certains types de groupements hydrocarbonés obtenus. Par exemple, la fraction de paraffines a légèrement augmenté pour atteindre 31,19 %m dans les essais de pyrolyse sans catalyseurs contre 29,17 %m obtenus par pyrolyse catalytique.

Pour le rendement de la fraction oléfinique, elle a été relativement plus élevée dans tous les essais catalysés avec un rendement optimum obtenu de 32,74 %m avec 20 %m de catalyseur, par rapport au rendement des essais de pyrolyse sans catalyseur 31,05 %m.

De plus, la fraction des aromatiques a considérablement augmenté dans les essais catalysés à 15,84 %m, valeur optimale avec 20 %m, par rapport à la valeur obtenue sans catalyseur qui est d'environ 14,84 %m.

Le rendement de la fraction naphénique obtenue a légèrement augmenté en utilisant le catalyseur. Aussi la fraction d'alcools obtenus a légèrement augmenté lors des essais catalysés.

A partir de ces résultats, on peut voir que la fraction de paraffines obtenues par pyrolyse non catalysée des huiles moteurs usagées diminue lors des essais catalysés. De plus, les rendements des fractions d'autres groupes hydrocarbonés tels que les oléfines, les aromatiques et naphthénique ont augmentés pendant les essais catalysés.

L'ajout du catalyseur dans les réactions de la pyrolyse des huiles moteurs usagées jouent un rôle important dans la fissuration des composants de haut poids moléculaire (Hwang et al., 2009). L'augmentation de la fraction des oléfines est due aux réactions de déshydrogénation catalysée par les sites basiques du catalyseur CAO. Par contre, La formation de naphthénique est causée par la déshydrocyclisation et les aromatiques sont produit par des réactions de déshydrogénation.

L'augmentation de cette catégorie de groupes d'hydrocarbures au cours des réactions de pyrolyse catalytique montre le rôle de l'activité catalytique de CaO pendant ces réactions. Ceci peut être attribué aux sites actifs de base possédées par le catalyseur qui jouent un rôle important dans la déshydrocyclisation et aromatisation comme il a été montré dans la littérature (Rahimi and Karimzadeh, 2011 ; Samia et al., 2015).

Les caractéristiques de surface du catalyseur jouent également un rôle essentiel dans ces transformations où le volume et le diamètre des pores sont considérés comme des éléments essentiels qui abritent les réactions de cyclisation et aromatisation.

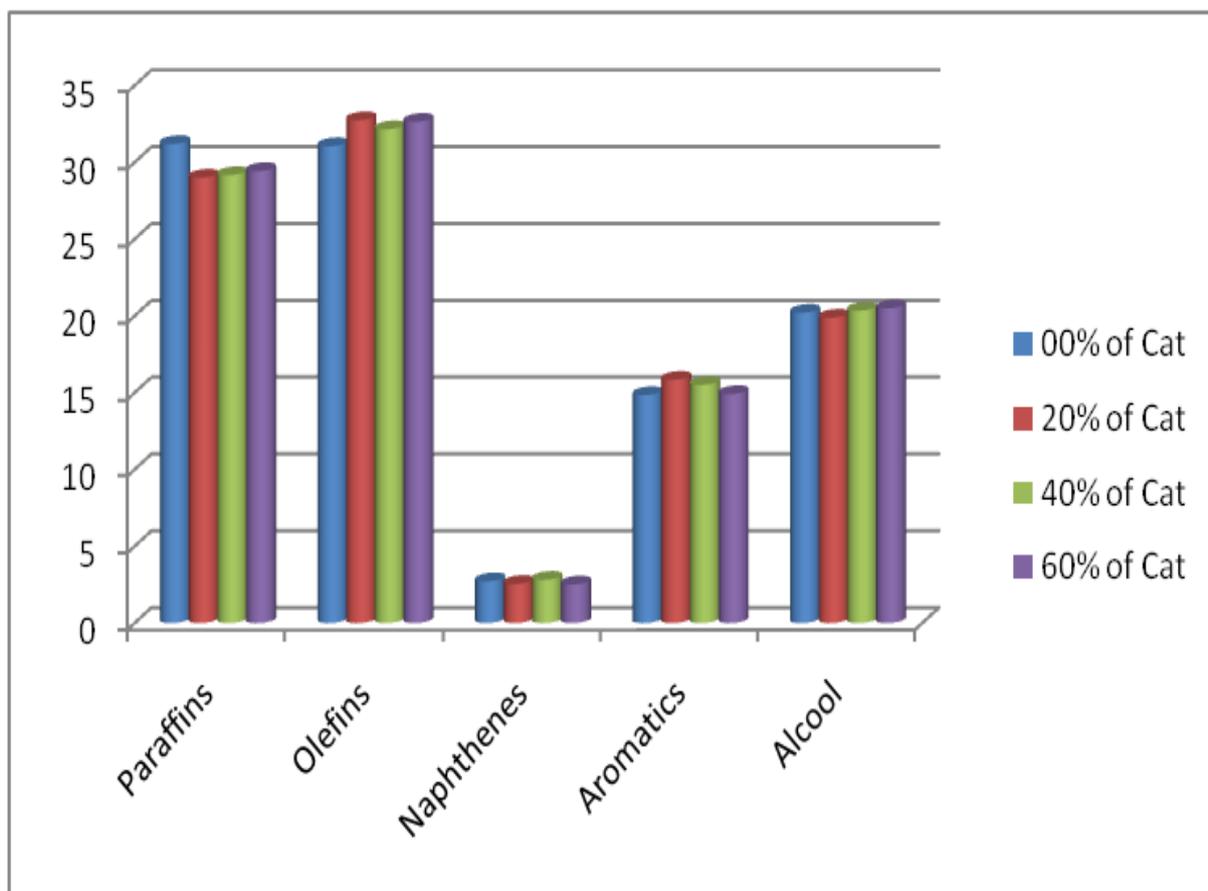


Figure 4.47 : Répartition des types de groupes d'hydrocarbures

## B. Mécanisme réactionnel général

Le mécanisme réactionnel général au cours des essais catalysés a passé à travers plusieurs étapes. La Figure 4.47, présente les équations générales de ce mécanisme avec un exemple choisi pour expliquer ces différentes étapes pouvant intervenir lors de la pyrolyse catalytique de l'huile moteur usagée.

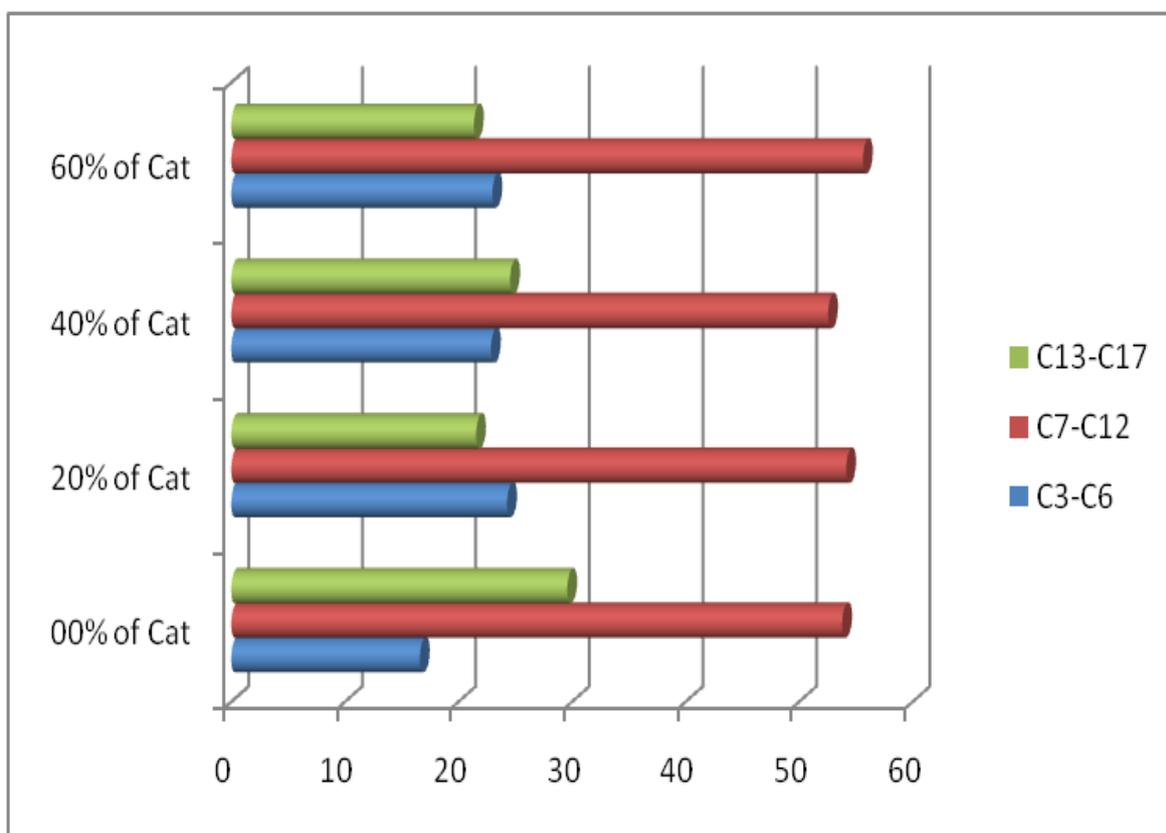
La première étape correspond à la réaction de carbocation qui est formée par abstraction du proton de la molécule d'hydrocarbure sur le catalyseur. Suite à cette réaction, plusieurs autres réactions peuvent avoir lieu comme la réaction de *b-scission* du carbocation pour former une oléfine et un autre carbocation à chaîne courte, Ou, la réaction de *H-transfert* d'une molécule neutre au carbocation en formant une molécule stable et un autre carbocation.



les essais non catalysés, la fraction de C<sub>3</sub>–C<sub>6</sub> de 16,61 %m était la plus basse par rapport aux deux autres fractions obtenues C<sub>7</sub>–C<sub>12</sub> et C<sub>13</sub>–C<sub>17</sub> respectivement 53,8 et 29,59 %m.

Comme montré par la **Figure 4.48**, les fractions C<sub>3</sub>–C<sub>6</sub> et C<sub>7</sub>–C<sub>12</sub> ont été augmentés en utilisant des quantités variables du catalyseur (20, 40, 60) %m. En revanche, le rapport C<sub>13</sub>–C<sub>17</sub> a été réduit lors des essais de pyrolyse catalytique.

La diminution de la fraction C<sub>13</sub>–C<sub>17</sub> et l'augmentation des fractions C<sub>3</sub>–C<sub>6</sub> et C<sub>7</sub>–C<sub>12</sub> dans les essais catalysés peuvent s'expliquer par les réactions de craquage lors de la pyrolyse catalytique, ce qui témoigne de la bonne activité du Catalyseur CaO dans l'amélioration de la qualité de l'huile en favorisant l'adsorption et la décomposition thermique (Hwang et al., 2009).



**Figure 4.49** : Distribution du nombre de carbone.

### 4.3.2 Propriétés des gaz incondensables obtenus

La composition des gaz incondensables obtenu dans les essais de pyrolyse et pyrolyse catalytique des huiles moteurs usagées réalisés au cours de notre travail a été étudiée.

L'analyse chromatographique de ces gaz recueilli est faite à l'aide d'un micro-GC de marque Agilent et les résultats d'analyse sont montrés dans le **Tableau 4.19**.

Les gaz de pyrolyse contenaient principalement : H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et des hydrocarbures, ce qui était conforme aux travaux déjà réalisés dans la littérature (Bellahcene et al., 2021). A partir de ce qu'a été obtenu, il a été constaté que les gaz résultants de la pyrolyse catalytique contiennent une teneur élevée en hydrocarbures léger tels que le méthane. La détection de l'éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et le propylène C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> dans la composition de ce gaz pourrait être due à la réaction l'hydrogénation.

La présence de ces composants représente une valeur ajoutée qui peut intéresser l'industrie des polymères (production de polypropylène et de polyéthylène). En outre, l'utilisation de catalyseurs diminue la concentration de CO et CO<sub>2</sub> jusqu'à 1,14 %m et 2,76 %m, respectivement en utilisant 60 %m du catalyseur, ce qui améliore la qualité des gaz obtenus du point de vue énergétique et environnemental.

**Tableau 4.19** : Composition des gaz incondensables obtenus

Elements	Quantité du Catalyseur (%m)			
	0	20	40	60
H <sub>2</sub>	12.50	15.22	17.73	14.45
CH <sub>4</sub>	14.66	16.33	16.45	16.65
CO	2.87	1.79	1.26	1.14
CO <sub>2</sub>	15.14	8.04	3.03	2.76
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10.65	11.67	10.28	13.51
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	13.30	14.27	14.21	14.76
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	12.85	13.29	13.39	14.80

C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	16.71	18.40	21.93	20.24
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.31	0.98	1.71	1.69

#### 4.4 Conclusion

Selon les résultats obtenus dans cette partie, nous pouvons déterminer la faisabilité technique de produire des carburants innovants à partir d'huiles moteur usagées par pyrolyse.

L'utilisation de cendre de coquille d'œuf riche en CaO comme catalyseur dans les réactions de craquage catalytique de l'huile moteur usagée a permis d'améliorer le rendement de production de la fraction liquide obtenue. La caractérisation de ce liquide par GC-MS a montré que ce produit est composé d'hydrocarbure constitué principalement de paraffines (P), d'oléfines (O), de naphènes (N), d'aromatiques (A) (collectivement appelés PONA) et d'alcools, permettant à ce liquide d'être utilisé comme un carburant similaire aux carburants commerciaux tels que le gasoil.

L'analyse réalisée par  $\mu$ GC sur les gaz incondensables a montré que cette fraction peut être utile pour l'industrie pétrochimique ou pour une utilisation potentielle en tant que carburants alternatifs ou matières premières à valeur ajoutée.

Selon les résultats d'analyse obtenus, Le rendement et la qualité de ces produits obtenus ont été améliorés par l'utilisation des cendres de coquilles d'œufs formés principalement de CaO comme catalyseur dans les réactions de pyrolyse des huiles moteurs usagées.

# **Conclusion générale et Perspectives**

## **Conclusion générale**

Face à la situation énergétique et environnementale mondiale actuelle ou à la baisse des réserves fossiles causée par l'exploitation et l'utilisation accrues des énergies fossiles et la production de déchets résultant de l'activité humaine, la recherche de nouveaux procédés pour produire de nouveaux carburants alternatifs à partir de ces déchets est devenu un enjeu majeur et stratégique. Il est donc capital de passer à la valorisation énergétique des déchets organiques tels que les plastiques, les pneus, les huiles usagées et les matériaux riches en hydrocarbures à chaînes moléculaires différentes.

L'objectif de ce travail est de produire un carburant innovant et alternatif à partir des huiles moteurs usagées par voie de pyrolyse. Ce procédé thermochimique utilisé dans notre travail sert à convertir les huiles moteurs usagées en trois phases (liquides, solide et gaz) au moyen de la chaleur et en absence totale d'oxygène.

Les caractéristiques physicochimiques de l'huile moteur usagée ont été déterminées avant qu'il soit traité par pyrolyse. Les résultats obtenus montrent que l'huile après usage a été altérée par rapport à une huile neuve. La cause principale de cette dégradation soit c'est la dilution par des carburants qui ont peut-être les mêmes caractéristiques que l'huile comme le (gasoil ou essence), ou bien à cause de l'eau prévenante de la combustion du carburant ou à cause d'un cisaillement mécanique. Du point de vu énergétique le résultat du pouvoir calorifique de l'huile usagée obtenu qui est proche de celui d'un carburant, nous montrent que notre huile usagée a une grande valeur calorifique qui pourra être récupérée et réutilisée de nouveau. L'analyse thermogravimétrique nous a montré que notre huile usagée contient un résidu inorganique (métaux) après décompositions, ce qui la rend dangereuse et polluante pour l'environnement.

L'orientation vers le traitement de ces huiles par pyrolyse s'est avérée très intéressante car c'est un procédé simple et plus approprié en offrant plus d'avantages que les autres procédés existants. A l'issue de cette technique, trois fractions (liquide, solide et gazeuse) ont été obtenues avec une prédominance de la fraction liquide.

Dans le but d'optimisation du rendement et de la qualité des produits obtenus par pyrolyse, une préparation d'un catalyseur à partir des coquilles d'œufs a été réalisé. Les résultats de caractérisation obtenu ont montré que ce catalyseur a une composition chimique et des propriétés surfaciques favorisante pour l'optimisation des produits pyrolytique. L'utilisation de

condres de coquille d'œuf comme catalyseur dans différentes proportions a montré un effet significatif sur le rendement des produits liquides de pyrolyse. Le rendement liquide optimal est de 97,02 %m, obtenu en utilisant 20 %m de ce catalyseur.

L'analyse par la technique GC-MS a montré que l'huile pyrolytique contient divers types de groupes d'hydrocarbures où il a été constaté que les paraffines et les oléfines présentes dans le liquide obtenu par pyrolyse et pyrolyse catalytique dominent les autres groupes. Il a également été remarqué que l'ajout du catalyseur avec différents pourcentages à un effet considérable sur le rendement en composés des fractions aromatiques, naphthéniques et oléfiniques par rapport aux paraffines et c'est en raison de la fission des Composants du poids moléculaire élevé. Ces types de groupes d'hydrocarbures paraffines (P), oléfines (O), naphthéniques (N) et aromatiques (A) (collectivement appelés PONA) sont présent dans le gasoil commercial. Aussi cette analyse a montré que les liquides de pyrolyse obtenus sont formés d'hydrocarbures allant de C<sub>3</sub> jusqu'à C<sub>17</sub>.

Les résultats d'analyse des gaz incondensables ont montré que ces derniers contiennent une teneur élevée en hydrocarbures tels que le méthane (CH<sub>4</sub>), l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) et le propylène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). La présence de ces composants est très intéressant pour l'industrie des polymères (production de polypropylène et de polyéthylène).

En outre, l'utilisation de catalyseurs diminue la concentration de CO et CO<sub>2</sub> présents dans le gaz incondensable jusqu'à 1,14 %m et 2,76 %m, respectivement en utilisant 60 %m du catalyseur, ce qui améliore la qualité des gaz obtenus du point de vue énergétique et environnemental.

Au vu de tous ces résultats, on peut conclure que la valorisation des déchets par la technique de pyrolyse est très efficace et prometteuse. La prise en charge des huiles moteur usagées par cette technique a donné un carburants alternatifs innovants avec des caractéristiques similaires à celle du gasoil commercial. Ce qui aura des effets positifs sur l'environnement, la santé humaine et l'économie

## **Perspectives**

A la lumière de ce qui a été fait dans ce travail de thèse et dans un souhait de continuer sur cette optique, les perspectives pourraient être :

1. Etude et caractérisation de la phase solide obtenu par pyrolyse des huiles moteurs usagées en vue d'une éventuelle valorisation.
2. Analyses des Propriétés physico-chimiques des liquides de pyrolyse obtenus.
3. La Réalisation des essais moteurs afin d'étudier et tester les produits combustibles obtenus lors de ces travaux.

**Références bibliographiques**

- Adibah, W., Mahari, W., Fatihah, N., Tung, C., Leing, C., 2017. Journal of Environmental Chemical Engineering Conversion of waste shipping oil into diesel-like oil via microwave-assisted pyrolysis. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 5836–5842. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.005>
- Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie, 2012. Rapport lubrifiants
- Agence nationale des déchets, 2020. rapport annuel
- Agency, I.E., 2020. world energy outlook. International Energy Agency
- Ahmad, I., Khan, R., Ishaq, M., Khan, H., Ismail, M., Gul, K., Ahmad, W., 2016. Valorization of spent lubricant engine oil via catalytic pyrolysis: Influence of barium-strontium ferrite on product distribution and composition. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.008>
- Altun, Ş., Bulut, H., Öner, C., 2007. The comparison of engine performance and exhaust emission characteristics of sesame oil Diesel fuel mixture with Diesel fuel in a direct injection Diesel engine, *Renewable Energy*, vol. 33, n°8. <https://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2007.11.008>
- Balat, M., Demirbas, M., 2009. Pyrolysis of waste engine oil in the presence of wood ash. *Energy Sources, Part A*, vol. 31, n°16, <https://doi.org/10.1080/15567030802462853>
- Banque mondiale, 2018. What a Waste 2.0 : A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050
- Bellahcene, A., Hachemi, M., Largeau, J.-F., Tarabet, L., Burnens, G., Khiari, K., Tazerout, M., 2021. Experimental investigation on petroleum sludge valorization into fuel via pyrolysis process. *Waste and Biomass Valorization* 12, 2131–2143.
- BP, 2022. Statistical Review of World Energy
- Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, vol. 38.
- Bridgwater, A., Peacocke, G., 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, n°1.
- Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000. Plan d'Action pour la Méditerranée
- Chen, G.-Y., Shan, R., Shi, J.-F., Yan, B.-B., 2015. Transesterification of palm oil to biodiesel using rice husk ash-based catalysts. *Fuel Process. Technol.* 133, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.005>

- Cheng, S., Wang, Y., Gao, N., Takahashi, F., Li, A., Yoshikawa, K., 2016. Pyrolysis of oil sludge with oil sludge ash additive employing a stirred tank reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 120, 511–520. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.024>
- Demirbas, A., 2008. Gasoline-like Fuel from Waste Engine Oil via Catalytic Pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30:16, 1433-1441. <https://doi.org/10.1080/15567030701258469>
- Denis, J., Briant, J., Hipeaux, J.C., 1997. *Physico-chimie des lubrifiants: Analyses et essais*. Technip.
- Divya Priya, A., Deva, S., Shalini, P., Pydi Setty, Y., 2020. Antimony-tin based intermetallics supported on reduced graphene oxide as anode and MnO<sub>2</sub>@rGO as cathode electrode for the study of microbial fuel cell performance. *Renew. Energy* 150, 156-166. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.109>
- Elbashir, N., Al-Zahrani, S., Mutalib, M.A., 2002. A method of predicting effective solvent extraction parameters for recycling of used lubricating oils, *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, vol. 41, n°9,
- Faiola, C.L., Erickson, M.H., Fricaud, V.L., Jobson, B.T., Vanreken, T.M., 2012. Quantification of biogenic volatile organic compounds with a flame ionization detector using the effective carbon number concept 1911–1923. <https://doi.org/10.5194/amt-5-1911-2012>
- Faravelli, T., Pincioli, Faravelli, T., Pincioli, M., Pisano, F., Bozzano, G., Dente, M., Ranzi, E., 2001. Thermal degradation of polystyrene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 60 (2001) 103–121. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00159-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00159-5)
- Fuentes, M.J., Font, R., Gomez-Rico, M.F., and Martin-Gullon, I., 2007. Pyrolysis and combustion of waste lubricant oil from diesel cars: decomposition and pollutants. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 79:215-226. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.004>
- Gómez-Rico, MF., Martín-Gullón, I., Fullana, A., Conesa, JA., Font, R., 2003. Pyrolysis and combustion kinetics and emissions of waste lube oils. *J Anal Appl Pyrolysis*. 68: 527-546. [doi:10.1016/S0165-2370\(03\)00030-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00030-5)
- Hsu, Y.L., Liu, C.C., 2011. Evaluation and selection of regeneration of waste lubricating oil technology, *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 176, n°1-4,
- Hu, J., Gan, J., Li, J., Luo, Y., Wang, G., Wu, L., Gong, Y., 2017. Extraction of crude oil from petrochemical sludge: Characterization of products using thermogravimetric analysis. *Fuel* 188, 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.068>
- Hwang, S., Lee, J., Park, S., Park, D.R., Jung, J.C., Lee, S-B., Song, I.K., 2009. Production of middle distillate through hydro-cracking of paraffin wax over NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

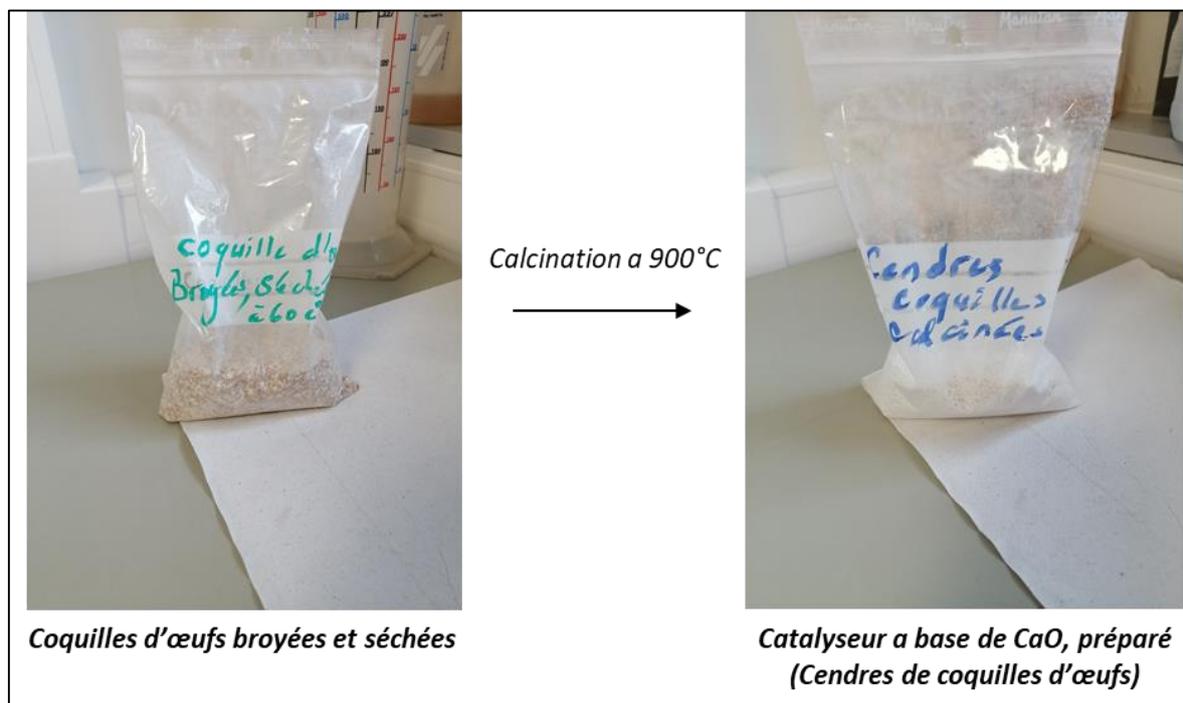
- catalysts: effect of SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition on acid property and catalytic performance of NiMo/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catal Lett.* 129(1–2):163–169. doi:10.1007/s10562-008-9784-y
- IETC, 2013. Policy Brief on Waste Oil: What, Why and How. ISO 2049, 1996. Petroleum Products. Determination of Colour (ASTM Scale).
- Jambhulkar, DK., Ugwekar, RP., Bhanvase, BA., Barai, DP., 2022. A review on solid base heterogeneous catalysts: preparation, characterization and applications. *Chem Eng Commun.* 209:433–484. doi:10.1080/00986445.2020.1864623
- Jones, F.W., 1998. Estimation of Flame-Ionization Detector Relative Response Factors for Oligomers of Alkyl and Aryl Ether Polyethoxylates using the Effective Carbon Number Concept 36, 223–226.
- Kannan, M., Saravanan, C.G., 2016. Analyzing the characteristics of fuel extracted by catalytic conversion of waste engine oil. *Energy Sources A: Recovery Util Environ Eff.* 38(12):1685–1692. doi:10.1080/15567036.2014.962118
- Kouzu, M., Hidaka, J.S., 2012. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: a review. *Fuel.* 93:1–12. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.015
- Lam, S.S., Russell, A.D., Lee, C.L., 2012. Production of hydrogen and light hydrocarbons as a potential gaseous fuel from microwave-heated pyrolysis of waste automotive engine oil. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n°6, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.016>
- Lani, N.S., Ngadi, N., Yahya, NY., Rahman, RA., 2017. Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production. *J Clean Prod.* 146:116–124. doi:10.1016/j.jclepro.2016.06.058
- Lertsathapornsuk, V., Pairintra, R., Aryusuk, K., 2008. Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW Diesel generator, *Fuel Processing Technology*, vol. 89, n°12, 2008.
- Li, L., Rowbotham, J.S., Greenwell, C.H., 2013. An introduction to pyrolysis and catalytic pyrolysis : versatile techniques for biomass conversion, Elsevier,
- Lázaro, M., Moliner, R., Suelves, I., 2002. Co-pyrolysis of a mineral waste oil/coal slurry in a continuous-mode fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 65, n°2.
- Maceiras, R., Alfonsín, V., Morales, F.J., 2016. Recycling of waste engine oil for diesel production. *Waste Manag.* 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.009>
- Martí, I., Conesa, J.A., Font, R., 2003. Pyrolysis and combustion kinetics and emissions of waste lube oils 69. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00030-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00030-5)

- Martínez, J.D., Puy, N., Murillo, R., 2013. Waste tyre pyrolysis, A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 23.
- Mazouzi, R., Khelidj, B., Karas, A., and Kellaci, A., 2014. Régénération des huiles lubrifiantes usagées par processus de traitement à l'acide. *J. Ren. Energies*, vol. 17, no. 4, pp. 631 - <https://doi.org/10.54966/jreen.v17i4.476>
- Naim, A., Mourad, B., Khaled, L., Sary, A., Mohand, T., 2016. Heating rate effects on pyrolytic vapors from scrap truck tires, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.005>
- Mohellebi ,F., Bouchehou1, A., Harbi1,N., Hadjoudj, R., Chitour, C.E., 1999.Étude de la purification d'huiles usagées de type «moteur» au moyen d'une argile montmorillonitique. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 54, No. 3, pp. 403-418
- Moliner, R., Lázaro, M., Suelves, I., 1997. Valorization of lube oil waste by pyrolysis, *Energy and Fuels*, vol. 11, n°6.
- Nerin, C., Domeno, C., Moliner, R., 2000. Behaviour of different industrial waste oils in a pyrolysis process : Metals distribution and valuable products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 55, n°2, [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00097-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00097-2)
- Oliveira, D.A., Benelli, P., Enveloppe, E.R., 2013. Une revue de la littérature sur la valeur ajoutée des résidus solides : les coquilles d'œufs. *Journal de la production plus propre*, volume 46, pages 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.045>
- Ooi, Y.S., Zakaria, R., Mohamed, A.R., 2004. Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel. *Biomass and bioenergy*, vol. 27, n°5.
- Pánek, P., Kostura, B., Čepeláková, I., Koutník, I., Tomšej, T., 2014. Pyrolysis of oil sludge with calcium-containing additive. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 108, 274–283. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.04.005>
- Patel, N., Shadangi, K.P., 2020. Materials Today : Proceedings Characterization of waste engine oil ( WEO ) pyrolytic oil and diesel blended oil : Fuel properties and compositional analysis. *Mater. Today Proc.* 2–5. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.679>
- Pinta, M. (1962). Recherche et dosage des éléments en trace, spectrométrie d'absorption, Éditions Dunod, Paris.
- Portail Algerien des ENERGIES RENOUVELABLES, 2015.Le recyclage des huiles industrielles usagées : Une activité inexploitée en Algérie
- Rahimi, N., Karimzadeh, R., 2011. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins : a review. *Appl Catal A: Gen.* 398(1–2):1–17.[doi:10.1016/j.apcata.2011.03.009](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.009)
- Recyc-Québec, 2010. Les huiles usagées, fiches informatives

- Rehan, M., Miandad, R., Barakat, M.A., Ismail, M.I., Almeelbi, T., Gardy, J., Hassanpour, A., Khan, M.Z., Demirbas, A., Nizami, A.S., 2016. Effect of zeolite catalysts on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.11.015>
- Samia, A.H., Mohammed, M.S., Faramawy, S., Ahmed, S.A., Ahmed, H.B., 2015. Influence of Pt nanoparticles modified by La and Ce oxides on catalytic dehydrocyclization of n-alkanes. *Egypt J Pet.* 24(2):163–174. doi:10.1016/j.ejpe.2015.05.007
- Sánchez, N.E., Callejas, A., Millera, A.N., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and soot formation in the pyrolysis of acetylene and ethylene : Effect of the reaction temperature. *Energy and Fuels*, vol. 26, n° 8.
- Scanlon, J.T., 1985. Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept 23, 333–340.
- Shah, M., Ali, S., Tariq, M., Khalid, N., Ahmad, F., Ajab, M., 2014. Catalytic conversion of jojoba oil into biodiesel by organotin catalysts , spectroscopic and chromatographic characterization. *FUEL* 118, 392–397. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.010>
- Shen, L., Zhang, D.K., 2003. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low temperature pyrolysis in a fluidised-bed, *Fuel*, vol. 82, n°4.
- Shiung, S., Russell, A.D., Leing, C., Ki, S., Chase, H.A., 2011. Production of hydrogen and light hydrocarbons as a potential gaseous fuel from microwave-heated pyrolysis of waste automotive engine oil. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 5011–5021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.016>
- Song, G., Seo, Y., Pudasainee, D., Kim, I., 2010. Characteristics of gas and residues produced from electric arc pyrolysis of waste lubricating oil. *Waste Manag.* 30, 1230–1237. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.004>
- Suryaputra, W., Winata, I., Indraswati, N., Ismadji, S., 2013. Waste capiz ( *Amusium cristatum* ) shell as a new heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Renew. Energy* 50, 795–799. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.08.060>
- Total energy, 2022. Les différences entre les huiles de moteur synthétiques et minérales
- Zandi-atashbar, N., Ensafi, A.A., Ahoor, A.H., 2017. AC SC. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.103>
- Zouad, Y., Tarabet, L., Khiari, K., Mahmoud, R., 2019. Effect of heating rate and additives ( MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) on a diesel like-fuel issued from waste engine oil pyrolysis. *Pet. Sci. Technol.* 0, 1–10. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1581810>

# **Annexes**

## Annexe A



**Figure A.1:** Huile usagée filtré par le filtre de marque Whatman



**Figure A.2 :** Photo du catalyseur préparé à partir des coquilles d'œufs



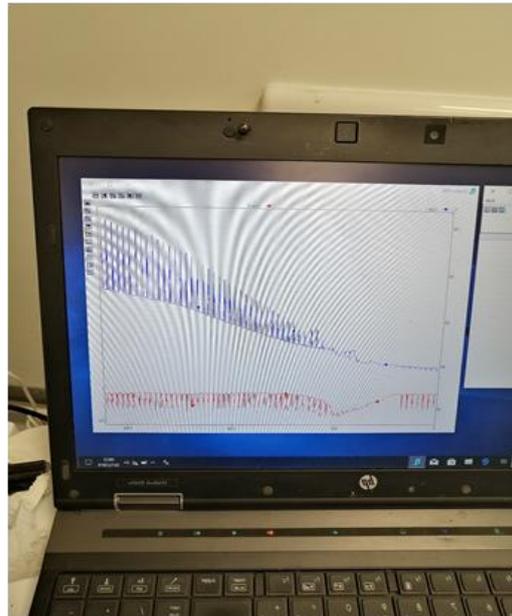
*Débitmètre pour contrôle de l'azote (inertage)*



*Condenseur de banc d'essai pour la condensation de vapeur de pyrolyse*



*Dispositif de contrôle de température du banc d'essai (PID)*

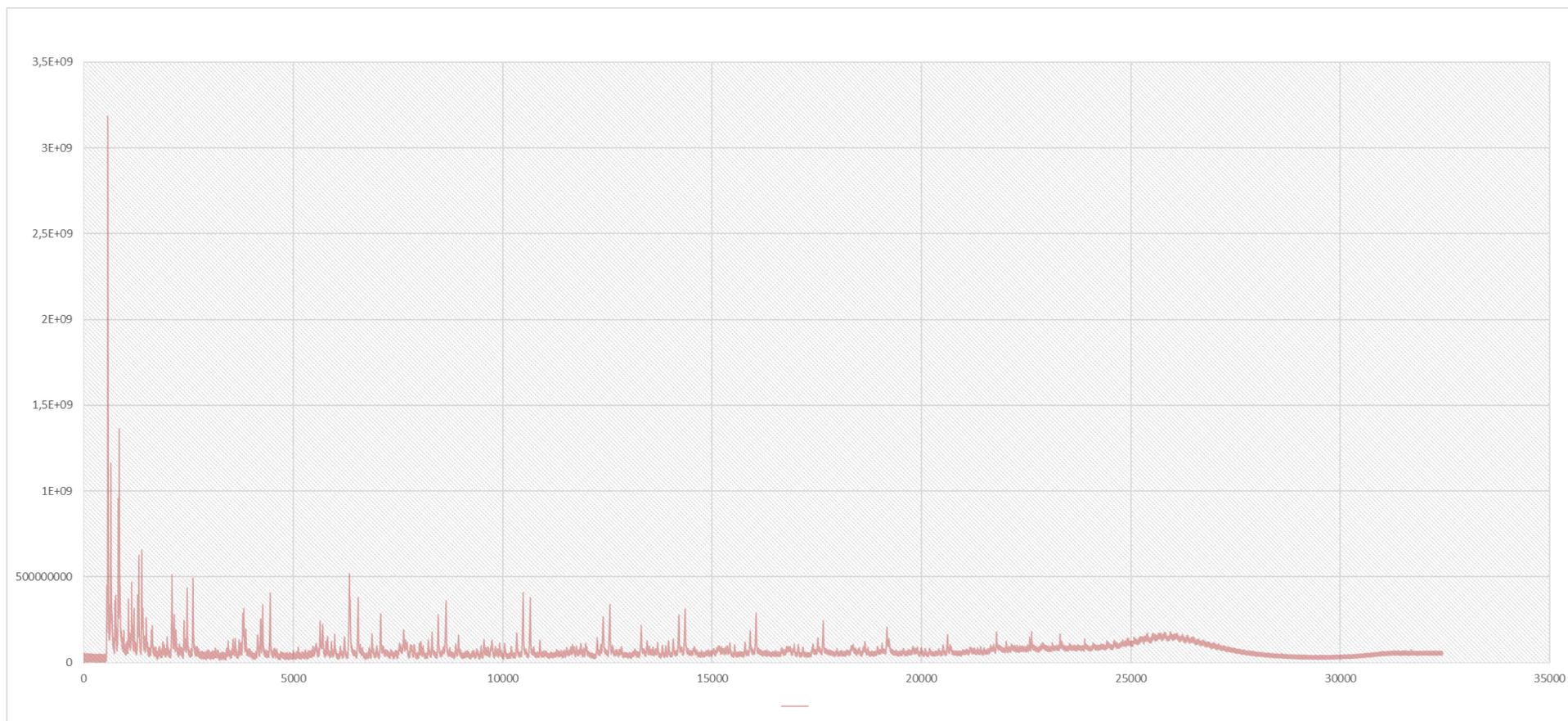


**Figure A.3 :** Photos des équipements du bands d'essais utilisé au niveau de l'Icam-Nantes-France

# Annexe B

**Tableau B : Principaux composés chimiques de l'huile pyrolytique obtenus par GC-MS et leurs facteurs de réponses**

class PONA	Composants	Temps de rétention			C	H	O	Facteurs de réponse			PONA	Masse v g/cr	T ébul K
		Pic	Début	fin				(Masse molair	ECN	F (Response facto			
P	C3H8	1,947	1,9	1,976	3	8	0	44	3	1,03	1	1,55	231,02
O	C4H8	2,02	1,976	2,147	4	8	0	56	3,8	1,03	2	0,63	274,15
P	C5H12	2,21	2,186	2,243	5	12	0	72	5	1,01	1	0,60	308,35
Alcool	C5H12O	2,296	2,243	2,243	5	12	1	88	4,4	1,40	5	0,85	411,15
O	C6H12	2,631	2,595	2,674	6	12	0	84	5,7	1,03	2	0,68	335,15
Alcool	C6H14O	2,706	2,674	2,82	6	14	1	102	5,4	1,32	5	0,80	421,15
O	C6H12	2,912	2,866	2,973	6	12	0	84	5,7	1,03	2	0,68	335,15
P	C6H14	3,008	2,973	3,14	6	14	0	86	6	1,00	1	0,66	341,88
N	C7H14	3,79	3,703	3,873	7	14	0	98	7	0,98	3	0,8	146,85
Alcool	C7H16O	4,06	3,98	4,212	7	16	1	116	6,4	1,27	5	0,82	434,45
P	C7H16	4,27	4,212	4,336	7	16	0	100	7	1,00	1	0,7	365
O	C7H14	4,57	4,514	4,621	7	14	0	98	6,65	1,03	2	0,7	361,55
O	C7H14	4,68	4,621	4,849	7	14	0	98	6,65	1,03	2	0,68	371,95
P	C7H16	4,92	4,849	4,988	7	16	0	100	7	1,00	1	0,69	371,57
Alcool	C7H14O	5,02	4,988	5,1	7	14	1	114	6,4	1,25	5	0,85	439,95
Alcool	C7H14O	5,28	5,233	5,372	7	14	1	114	6,4	1,25	5	0,88	528,35
N	C7H14	5,735	5,689	5,785	7	14	0	98	7	0,98	3	0,8	374,25
N	C8H16	5,82	5,785	5,885	8	16	0	112	8	0,98	3	0,8	393,25
N	C7H14	7,07	7,02	7,12	7	14	0	98	7	0,98	3	0,8	374,25
A	C7H8	7,49	7,387	7,587	7	8	0	92	7	0,92	4	0,9	383,75
Alcool t	C7H12O	7,68	7,587	7,757	7	12	1	112	6,75	1,16	5	0,85	432,55
P	C8H18	7,81	7,757	7,918	8	18	0	114	8	1,00	1	0,71	391,69
O	C8H16	8,52	8,459	8,591	8	16	0	112	7,6	1,03	2	0,72	388,391
O	C8H16	8,78	8,687	8,879	8	16	0	112	7,6	1,03	2	0,7	394,05
P	C8H18	9,29	9,175	9,392	8	18	0	114	8	1,00	1	0,71	391,69
O	C9H18	12,27	12,21	12,33	9	18	0	126	8,55	1,03	2	0,72	407,15
O	C9H18	12,68	12,62	12,76	9	18	0	126	8,55	1,03	2	0,74	423,65
A	C8H10	12,86	12,76	12,92	8	10	0	106	8	0,93	4	0,9	409,35
O	C10H20	13,19	13,11	13,28	10	20	0	140	9,5	1,03	2	0,74	429,35
P	C9H20	13,34	13,28	13,42	9	20	0	128	9	1,00	1	0,7	415
A	C8H10	13,5	13,42	13,55	8	10	0	106	8	0,93	4	0,9	412,75
A	C8H10	13,6	13,55	13,7	8	10	0	106	8	0,93	4	0,9	412,75
P	C9H20	13,77	13,7	13,88	9	20	0	128	9	1,00	1	0,72	417
O	C9H18	14,79	14,7	14,92	9	18	0	126	8,55	1,03	2	0,73	417,15
A	C8H10	15,03	14,92	15,11	8	10	0	106	8	0,93	4	0,9	412,75
O	C9H18	15,21	15,11	15,3	9	18	0	126	8,55	1,03	2	0,7	419,95
P	C9H20	15,83	15,75	15,98	9	20	0	128	9	1,00	1	0,7	415
A	C9H12	20,08	19,89	20,17	9	12	0	120	9	0,93	4	0,9	434,25
A	C9H12	20,29	20,17	20,41	9	12	0	120	9	0,93	4	0,9	439,85
A	C9H12	20,57	20,49	20,65	9	12	0	120	9	0,93	4	0,9	434,25
A	C9H12	20,71	20,65	20,8	9	12	0	120	9	0,93	4	0,9	439,85
P	C10H22	21,05	20,96	21,14	10	20	0	140	10	0,98	1	0,7	441,05
A	C9H12	21,31	21,18	21,45	9	12	0	120	9	0,93	4	0,9	434,25
O	C10H20	22,15	22,04	22,25	10	20	0	140	9,5	1,03	2	0,75	442,15
A	C9H12	22,59	22,45	22,72	9	12	0	120	9	0,93	4	0,88	441,15
P	C10H22	23,3	23,21	23,44	10	22	0	142	10	0,99	1	0,7	447,3
A	C9H12	24,48	24,4	24,61	9	12	0	120	9	0,93	4	0,9	449,95
O	C8H16	25,23	25,11	25,35	8	16	0	112	7,6	1,03	2	0,7	389,55
O	C11H22	29,56	29,52	29,7	11	22	0	154	10,45	1,03	2	0,79	470,35
Alcool	C11H24O	30,13	30,01	30,27	11	24	1	172	10,4	1,16	5	0,8	516,35
P	C11H24	30,78	30,66	30,89	11	24	0	156	11	0,99	1	0,7	460
O	C12H24	36,8	36,69	36,91	12	24	0	168	11,4	1,03	2	0,76	486,15
Alcool	C13H28O	37,31	37,19	37,49	13	28	1	200	12,4	1,13	5	0,8	545,25
P	C12H26	37,94	37,81	38,07	12	26	0	170	12	0,99	1	0,8	489
O	C13H26	43,64	43,51	43,7	13	26	0	182	12,35	1,03	2	0,79	534,15
Alcool	C13H28O	44,13	44,02	44,29	13	28	1	200	12,4	1,13	5	0,8	545,25
P	C13H28	44,67	44,54	44,84	13	28	0	184	13	0,99	1	0,75	509
O	C16H32	47,35	47,25	47,51	16	32	0	224	15,2	1,03	2	0,78	558,85
Alcool	C16H34O	50,58	50,41	50,72	16	34	1	242	15,4	1,10	5	0,8	584,05
P	C14H30	51,1	50,96	51,28	16	30	0	222	16	0,97	1	0,77	527
Alcool	C17H36O	56,19	56,07	56,32	17	36	1	256	16,4	1,09	5	0,8	581,15
Alcool	C17H36O	56,65	56,52	56,79	17	36	1	256	16,4	1,09	5	0,8	581,15
P	C15H32	57,14	57,01	57,29	15	32	0	212	15	0,99	1	0,77	544
O	C17H34	61,95	61,83	62,09	17	36	0	240	16,15	1,04	2	0,78	569,55
Alcool	C17H36O	62,39	62,27	62,51	17	36	1	256	16,4	1,09	5	0,8	581,15
P	C17H36	62,86	62,71	62,97	17	36	0	240	17	0,99	1	0,77	555,15
P	C17H36	68,23	68,15	68,35	17	36	0	240	17	0,99	1	0,77	575
Alcool	C16H34O	68,45	68,35	68,59	16	34	1	242	15,4	1,10	5	0,8	577,55
Alcool	C16H34O	73,41	73,25	73,52	16	34	1	242	15,4	1,10	5	0,8	577,55
Alcool	C16H34O	77,58	77,49	77,72	16	34	1	242	15,4	1,10	5	0,8	577,55
Alcool	C17H36O	82,99	82,9	83,05	17	36	1	256	16,4	1,09	5	0,84	591,35



**Figure B** : Profile GC-MS du liquide obtenu par pyrolyse de l'huile usagée avec un taux de chauffage 10 °C/min.

## Annexe C

**Tableau C.1:** Normes en vigueur sur la qualité du carburant Diesel (ASTM D975)

Propriété		Unité	Limite min	Limite max	Méthode de test
Masse volumique à 15°C		kg/m <sup>3</sup>	0,810	0,860	ASTM D1298
Point d'éclair Pensky-Martin		°C	52	-	ASTM D93
Viscosité à 40°C		mm <sup>2</sup> /s	1,9	4,1	ASTM D445
Point d'écoulement		°C	-	-12	ASTM D97
Teneur en cendres		% en masse	TND		ASTM D482
Soufre total		% en masse	0	0,15	ASTM D2622
Indice de cétane		-	40	-	ASTM D976
Pouvoir calorifique		MJ/kg	43,89	-	ASTM D270
Distillation	Point initial	°C	-	170	ASTM D86
	10%		-	221	
	50%		-	266	
	90%		329	-	
	95%		355	-	
	Perte	(% vol)	2	-	

**Tableau C.2 :** Normes en vigueur sur la qualité du carburant Diesel (EN 590)

Propriété		Unité	Limite min	Limite max	Méthode de test
Masse volumique à 15°C		kg/m <sup>3</sup>	0,820	0,845	EN ISO 12185
Point d'éclair Pensky-Martin		°C	55	-	EN ISO 2719
Viscosité à 40°C		mm <sup>2</sup> /s	2	4,5	EN ISO 2719
Point d'écoulement		°C	-15	0	EN ISO 116
Teneur en cendres		% en masse	<0,3		EN ISO 10370
Teneur en eau		% en masse	0	0,15	EN ISO 20884
Teneur en eau		mg/kg		200	ISO 12937
Indice de cétane		-	46	-	EN ISO 4264
Distillation	65%	°C		250	EN ISO 3405
	85%		350		
	95%			360	