



HAL
open science

Etude du comportement de dégradation de déchets pour la production de biocarburant

Emna Berrich, Radwan Alkhatib, Noelia Crespo, Mohand Tazerout

► To cite this version:

Emna Berrich, Radwan Alkhatib, Noelia Crespo, Mohand Tazerout. Etude du comportement de dégradation de déchets pour la production de biocarburant. Septième édition du COLloque FRAnco-phone en Energie, Environnement, Economie et Thermodynamique - COFRET'14, Apr 2014, Paris, France. hal-03441017

HAL Id: hal-03441017

<https://imt-atlantique.hal.science/hal-03441017>

Submitted on 22 Nov 2021

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

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

ÉTUDE DU COMPORTEMENT DE DEGRADATION DE DECHETS POUR LA PRODUCTION DE BIOCARBURANT

Berrich Emna ^{a) b) *} Alkhatib Radwan ^{a)}, Crespo noelia ^{b)}, Tazerout Mohand ^{a)}

^{a)} LUNAM Université, Université de Nantes, École des Mines de Nantes, CNRS,
GEPEA, UMR6144,

4 rue Alfred KASTLER, BP20722 44307 Nantes Cedex 03 - France

^{b)} LUNAM Université, Université de Nantes, Faculté des Sciences et des Techniques -
Département de Physique, 2, rue de la Houssinière BP 92208 - 44322 Nantes Cedex 03 –
France

* Emna.Berrich@univ-nantes.fr

Résumé

La dégradation de déchets thermoplastiques par le procédé de pyrolyse permet leur conversion en produits chimiques valorisables ou en biocarburants pour moteurs. Ceci nécessite une étude thermogravimétrique permettant de déterminer le comportement de dégradation de ces déchets. Parmi les paramètres fonctionnels importants qui affectent le comportement thermique existent la vitesse de chauffe et la nature du déchet (sa composition chimique et les proportions). L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de la vitesse de chauffe et des proportions de mélange sur le comportement thermique (la pyrolyse) des différents types de plastiques : le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE). L'analyse thermogravimétrique qui précède la pyrolyse a permis de prévoir le mode opératoire et d'étudier l'effet de la vitesse de chauffe et des proportions de mélange (PP et PE): Pour le PE (100%), la gamme thermique de dégradation augmente de [380°C-508°C] pour une vitesse de chauffe de 5°C/mn à [380°C-548°C] pour 20°C/mn. La température pour laquelle la vitesse de dégradation est maximale augmente de 483°C à 503°C respectivement pour 5°C/mn et 20°C/mn. Le taux de dégradation est supérieur à 95% quelque soit la vitesse de chauffe fixée. Pour le PP (100%), la température pic de dégradation augmente de 457°C pour 5°C/mn à 468°C pour 20°C/mn. La gamme thermique de dégradation devient plus large. Elle augmente de [270°C-504°C] pour 5°C/mn à [241°C-537°C] pour 20°C/mn. Le taux de dégradation du PP selon le mode opératoire utilisé est supérieur à 98% quelque soit la vitesse de chauffe choisie. En ce qui concerne l'effet des proportions de mélange sur la dégradation, en augmentant la proportion du PP dans le mélange binaire de 50% à 80% et en diminuant celle du PE de 50% à 20% pour éviter la formation d'un gel lors de la pyrolyse, la température pic de dégradation diminue de 470°C à 434°C et la range thermique de décomposition devient plus large. En travaillant avec un mélange binaire, la température de décomposition pourrait diminuer de plus de 20°C, ce qui implique une consommation énergétique plus faible. Le mode opératoire utilisé permet d'obtenir un taux de décomposition supérieur à 98%. Les différents résultats obtenus ont été comparés à ceux de (Zhou et al., 2009) et (Almustapha et al., 2011).

Mots-clés : Valorisation énergétique, dégradation, thermogravimétrie, biocarburant, déchets, polypropylène (PP), polyéthylène (PE).

Introduction

La durée de vie des plastiques est très longue mettant entre un et quatre siècles à se dégrader. Ils présentent une énorme source de déchets mettant en danger des populations

d'animaux marins et terrestres. D'ailleurs, la plupart des plastiques sont faits à base de pétrole, une ressource non renouvelable. Un des procédés prometteurs de traitement de ces déchets pour en produire des carburants ou des produits chimiques valorisables est la pyrolyse. Ce procédé consiste à chauffer une matière carbonée en absence d'oxygène pour la séparer en monomères d'origine ou d'autres produits chimiques valorisables. Dans ce type de procédé, différentes transformations physiques et chimiques se produisent simultanément. Par conséquent, ce n'est pas facile de prédire les rendements des produits volatiles ou liquides libérés. Les fractions solides sont des résidus carbonés [1]. Les réactions, dans les conditions de pyrolyse, sont complexes et difficiles à prédire en raison des nombreux facteurs qui ont un rôle important dans le procédé tels que : la gamme de températures des réactions, la vitesse de chauffe, le temps de séjour, la composition des plastiques et leurs proportions dans le mélange... Cependant, ceux-ci peuvent être généralement classés en tant qu'un mécanisme réactionnel mettant en jeu la déshydratation, la dépolymérisation, la re-polymérisation, la fragmentation, le réarrangement, et de la condensation [2]. Toute étude par pyrolyse doit donc être précédée par des analyses thermogravimétriques ATG permettant d'évaluer, à petite échelle, l'effet des différents facteurs ainsi indiqués.

1 – Revues bibliographiques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique de mesure de la variation de la masse d'un composé lorsqu'il est soumis à une variation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette analyse est essentielle avant de procéder à la pyrolyse à grande échelle. La variation de la masse peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation). Cette analyse permet de suivre la décomposition de la substance et d'évaluer sa stabilité thermique. Elle fournit les seuils critiques de la décomposition thermique du matériau ainsi que l'intervalle thermique caractéristique pour la perte de masse. De plus, l'ATG donne des informations sur le mode opératoire optimal à utiliser à grande échelle dans un pyrolyseur.

Zhou et al., [3] ont étudié par l'ATG le comportement du Polyéthylène haute densité PEHD, du Polyéthylène basse densité PEBD et du Polypropylène PP. Les expériences ont été menées sous une atmosphère de N₂, avec une vitesse de chauffe de 20°C/mn de la température ambiante à 750 °C. Leurs résultats montrent que l'intervalle thermique de dégradation du plastique est compris entre 438°C et 521°C.

Almustapha et al., [4] ont étudié par ATG le comportement thermique du PP et PEHD avec et sans catalyseurs. Ils ont montré que la température de décomposition des polymères est respectivement voisine à 420°C avec seulement 3% de conversion et à 460°C pour une vitesse de chauffe de 20°C.mn⁻¹ avec un débit de Nitrogène de 30 cl.mn⁻¹. Toutefois, dans leur protocole, ils ont signalé avoir programmé une température maximale de 400°C alors que la température du début de décomposition retrouvée est de 420 °C. Ceci reste inexplicable. La question qui se pose également est la durée de maintenance de cette température fixée à 400°C. Ceci met en question leur mode opératoire surtout suite à leur recours à SO₃ comme catalyseur à 3,5% et 7% pour augmenter le taux de conversion respectivement à 99,96% et 99,98%. La dégradation du polymère en utilisant ce catalyseur commence alors à partir d'une température inférieure de 200°C et le taux de conversion atteint 92% à 460°C.

2 – Matériels et méthode expérimentale

2.1 Matériels

2.1.1 Caractéristiques du Polypropylène PP

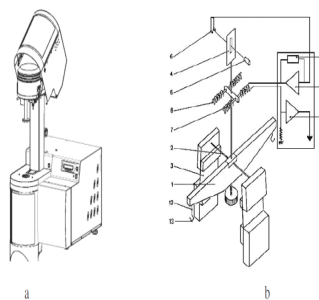
Le Polypropylène (PP) est un polymère thermoplastique semi-cristallin de formule chimique $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$. Il est de grande consommation. En effet, beaucoup de pièces moulées sont en PP pour la construction automobile, notamment les tableaux de bord, les réservoirs d'essence et de liquide de freinage. Le PP est également utilisé dans les emballages alimentaires pour sa résistance à la graisse et son aspect brillant, dans la fabrication de tissus d'ameublement, de vêtements professionnels jetables comme par exemple les combinaisons de peinture, et les masques chirurgicaux, de sacs tissés à haute résistance, de géotextiles et de géo-membranes. Il existe aussi sous forme de fibres dans les cordes et les tapis synthétiques et les pailles à boire...La température de transition vitreuse du PP varie de -8 à -1 °C, son point de fusion varie de 145 à 175 °C et sa masse volumique varie entre $0,92$ à $0,94$ g·cm⁻³.

2.1.2 Caractéristiques du Polyéthylène PE

Le Polyéthylène (PE) appartient à la famille des polyoléfinés. Ce plastique est formé d'une chaîne de polymère constituée seulement par des molécules de carbone et d'hydrogène. La classification dépend du niveau de ramification des chaînes ainsi que ses propriétés physico-chimiques. Le Polyéthylène basse densité (PEBD) est constitué par des macromolécules qui ne sont pas ramifiées. Ce type de plastiques a une résistance élevée et une grande cristallinité. Alors que le Polyéthylène haute densité (PEHD) est formé par des macromolécules très ramifiées et présente une cristallinité et une résistance plus importantes que le PEBD. Le PEBD est utilisé pour les bouteilles de jus de fruit, de détergents. Le PEHD est utilisé pour certains emballages et sacs plastiques. La température de transition vitreuse du PE est très basse (voisine de -110 °C), son point de fusion est de 140 °C et sa masse volumique varie de $0,91$ à $0,96$ g·cm⁻³. Le PE sans catalyseur donne du gel qui peut poser des problèmes lors de la pyrolyse.

2.2 Méthode expérimentale : Analyse Thermogravimétrique TGA

L'Analyse thermogravimétrique est la technique la plus répandue pour l'étude du comportement thermique et cinétique des plastiques [5]. L'étude du comportement thermique des plastiques par ATG permet de prévoir l'intervalle thermique optimal de décomposition des plastiques, principalement la température initiale de décomposition, la température maximale de décomposition i.e. la température du pic de décomposition, le taux de conversion de la masse. Ces paramètres sont fortement dépendants des proportions en matières premières (%PP et % PE) et du mode opératoire (la vitesse de chauffe, et le débit d'azote).



L'analyse TG a été réalisée en utilisant un analyseur de SETSYS Evolution (Figure 1), composé d'un contrôleur, un four, les circuits des gaz et leurs pilotages ainsi que les éléments de sécurité, d'une tête de mesure, TG (thermogravimétrie). Il est piloté par le logiciel SETSOFT multitâche.

Figure 1: Schémas de l'analyseur (a) et de la microbalance (b)

Le poids maximal de l'échantillon à analyser est de 200 mg. L'équipement est formé principalement d'une balance électronique, d'un système de chauffage et d'un système de conditionnement de l'atmosphère de traitement.

3- Résultats expérimentaux

3.1 Analyses élémentaires du PE et du PP

L'analyse élémentaire a permis de déterminer la composition massique en C, H, N, O et S du PP, PE (50% en PEHD et 50% en PEBD) pour une masse d'échantillon de 1 mg sous une atmosphère d'oxygène à 1000°C. Un analyseur Flash EA 1112 Séries CHNS-O est utilisé. Les résultats montrent la présence de 85% Carbone dans le PP et PE, et d'environ 15% d'Hydrogène, l'absence d'oxygène, d'azote et soufre (tableau 1). Ceci confirme les résultats de l'analyse élémentaire de [4]. Les matériaux utilisés sont constitués par des proportions voisines en C et H, ce qui permettra de comparer les résultats de l'ATG si le mode opératoire est identique.

Tableau 1 Résultats de l'analyse élémentaire : Caractérisation du PP et du PE

Eléments	N	C	H	S	O
PE (Présent travail)	0	85,20	14.63	0	0
PEHD [4]	0	85,66	14.07	0	-
PP (Présent travail)	0	83.97	14.20	0	0

3.2 Effet de la vitesse de chauffe sur le comportement thermique du PE

L'effet de la vitesse de chauffe ($dT/dt = 5^\circ\text{C}/\text{mn}$, $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ et $20^\circ\text{C}/\text{mn}$) sur le comportement de dégradation du PE a été étudié. Le débit d'azote a été fixé à $20\text{ml}/\text{mn}$. La température maximale a été maintenue à 550°C pour 1h30. Le mode opératoire est résumé dans le tableau. 2.

Tableau 2 Mode opératoire - programme thermique

N° de l'étape	T initiale (°C)	T finale (°C)	Durée (s)	Vitesse de chauffe
1	25	25	300	
2	25	500	xxxx	2-5-10-20
3	500	500	1800	

Les variations, en fonction de la température, de la perte de masse (AG) et de la vitesse de dégradation, connue par "the derivative TG (dTG)" ou encore "the weight loss rate" sont illustrées respectivement sur la figure 2 et la figure 3.

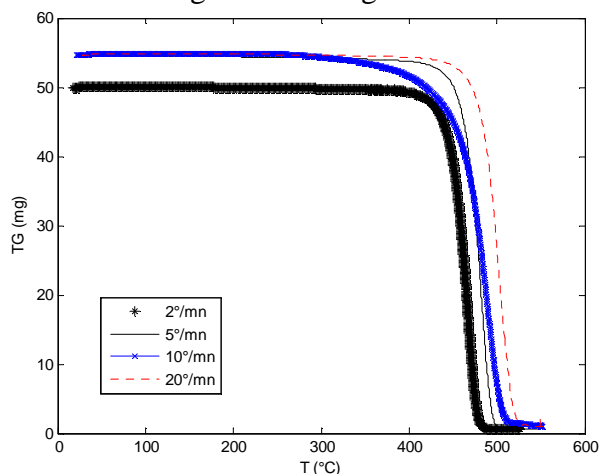


Figure 2 : Evolution de la perte de masse (TG) en fonction de la température pour PE 100% pour $dT/dt = 2^\circ/\text{mn}$, $5^\circ/\text{mn}$, $10^\circ/\text{mn}$ et $20^\circ/\text{mn}$

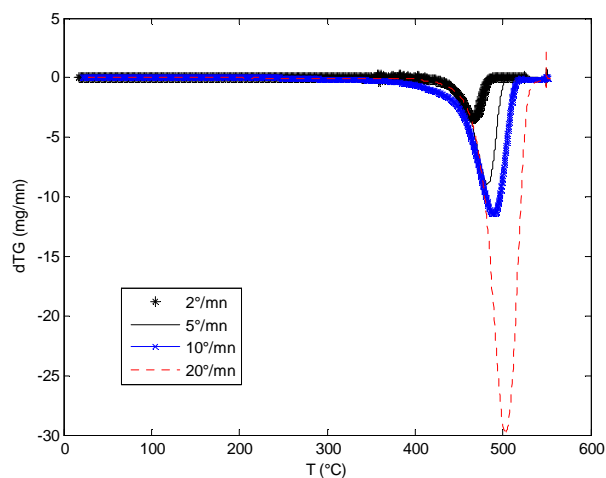


Figure 3 : Evolution de la vitesse de dégradation dTG en fonction de la température pour 100% PE pour $dT/dt = 2^\circ/\text{mn}$, $5^\circ/\text{mn}$, $10^\circ/\text{mn}$ et $20^\circ/\text{mn}$

La gamme thermique de dégradation du PE augmente de $[380^\circ\text{C} - 508^\circ\text{C}]$ pour une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ à $[380^\circ\text{C} - 548^\circ\text{C}]$ pour $dT/dt = 20^\circ\text{C}/\text{mn}$. La température pour

laquelle la vitesse de dégradation est maximale augmente de 483°C à 503°C respectivement pour 5°C/mn et 20°C/mn. Comparant aux résultats de [3], pour une vitesse de chauffe de 20°C/mn, la gamme de dégradation ("Pyrolysis range") est respectivement de 477°C à 521 °C pour le HDPE et de 438°C à 509 °C pour le BDPE. La température pic de décomposition est respectivement de 505 °C et 493°C. Le débit de N₂ est inconnue. Dans les différents cas, la température maximale de dégradation est supérieure à 430 °C.

L'évolution temporelle du taux de dégradation y (en %) pour différentes vitesses de chauffe est illustrée dans la figure 4. Il est respectivement de 98,55 % pour une vitesse de chauffe de 2°C/mn; 98,71 % pour une $dT/dt = 5°C/mn$; 97.97 % pour $dT/dt = 10°C/mn$ et 95,66 % pour $dT/dt = 20°C/mn$.

Comparant aux résultats de [4] qui ont utilisé un échantillon de PEHD de composition semblable à notre échantillon en carbone et hydrogène, la dégradation du PEHD commence à 420°C avec seulement 3% de conversion à 460°C pour un mode opératoire caractérisé par une vitesse de chauffe de 20°C.mn⁻¹ et un débit de Nitrogène de 30 cl.mn⁻¹. Toutefois, dans leur protocole, ils signalent avoir programmé une température maximale de 400°C alors que la température du début de décomposition est de 420°C. Ceci reste inexplicable et la question qui se demande également est la durée pour laquelle cette température maximale a été maintenue. Ils ont alors eu recours à SO₃ comme catalyseur pour augmenter le faible taux de conversion et pour élargir la gamme thermique de décomposition. Nos résultats prouvent qu'on n'a pas besoin d'utiliser un catalyseur pour augmenter le taux de conversion, il suffit de changer de mode opératoire (programme thermique, débit/nature du gaz porteur, ...).

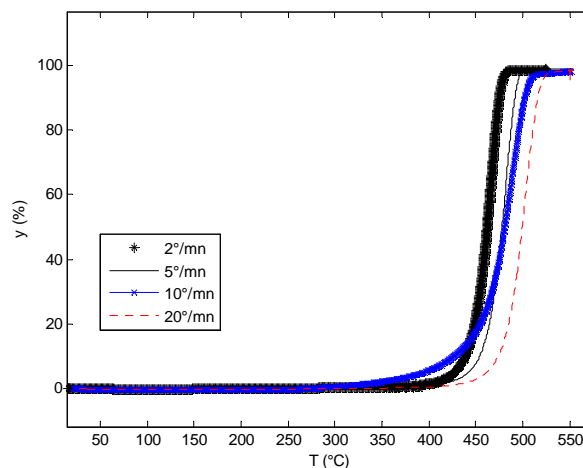


Figure 4 : Evolution du taux de dégradation en fonction de la température pour 100% PE pour $dT/dt = 2°C/mn, 5°C/mn, 10°C/mn$ et $20°C/mn$

3.3 Effet de la vitesse de chauffe sur le comportement thermique du PP

L'effet de la vitesse de chauffe ($dT/dt = 5°C/mn, 10 °C/mn$ et $20 °C/mn$) sur le comportement de dégradation du PP a été étudié. Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour l'étude thermique du PE afin de les comparer. En particulier, le débit d'azote a été

fixé à 20ml/mn. La température maximale a été maintenue à 550°C pour 1h30. Les variations de la perte en masse (AG) et de sa vitesse (dTG) sont illustrées respectivement sur la figure 5 et la figure 6.

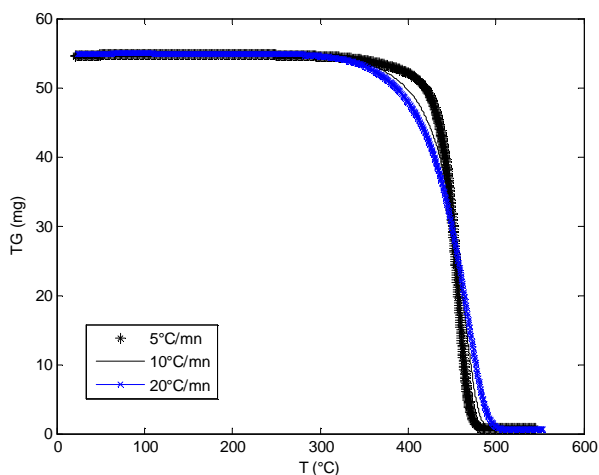


Figure 5 : Evolution de la perte de masse TG en fonction de la température pour 100% PP pour $dT/dt = 5^\circ/mn, 10^\circ/mn$ et $20^\circ/mn$

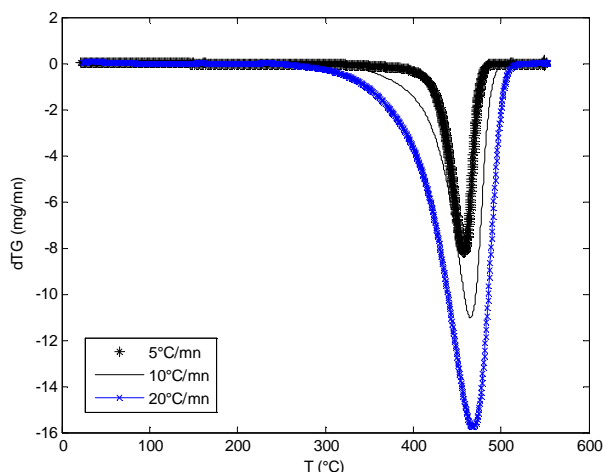


Figure 6 : Evolution de la vitesse de dégradation dTG en fonction de la température pour 100% PP pour $dT/dt = 5^\circ/mn, 10^\circ/mn$ et $20^\circ/mn$

La température maximale de décomposition est obtenue à partir de la dTG. Elle correspond à la température pour laquelle le pic est maximal. Elle est égale respectivement à 457°C, 465°C et 468°C pour une vitesse de chauffe de 5°C/mn, 10 °C/mn et 20 °C/mn. Les résultats montrent que la température pour laquelle la vitesse de dégradation est maximale augmente de 457°C pour 5°C/mn à 468 °C pour 20°C/mn. En plus, la gamme thermique de dégradation devient plus large. Elle augmente de [270°C-504°C] pour 5°C/mn à [241°C-537°C] pour 20°C/mn. Comparant aux résultats de [3], pour une vitesse de chauffe de 20°C/mn, la gamme de dégradation du PP est de [447°C-503°C]. La température pic de décomposition est de 491 °C.

L'évolution du taux de dégradation y (en %) en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe est illustrée dans la figure 7. Il est respectivement de 98,70 % pour une vitesse de chauffe de 5°C/mn; 99,08 % pour $dT/dt = 10^\circ C/mn$ et 98,95 % pour $dT/dt = 20^\circ C/mn$.

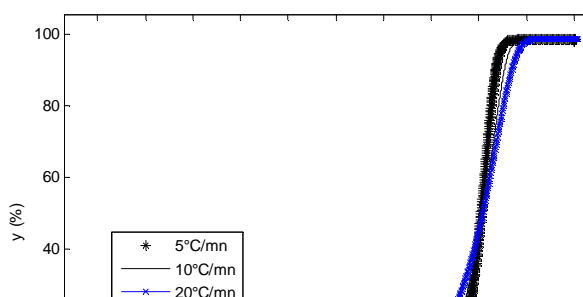


Figure 7 : Evolution du taux de dégradation en fonction de la température pour 100% PP pour $dT/dt = 5^\circ/mn, 10^\circ/mn$ et $20^\circ/mn$

Pour conclure, que ce soit pour le PE et le PP, une vitesse de chauffe égale à $5^\circ C/min$ et une température maximale de $500^\circ C$ maintenue 1h30mn et un débit de N_2 égale à $20 ml/mn$ permettent une décomposition dont le taux de conversion est supérieure à 90%.

3.4 Effet de proportion/mélange sur le comportement thermique

L'effet de mélange de proportions de PP avec du PE sur le comportement thermique du mélange binaire est illustrés dans les figures 8 et 9. La figure 8 présente la variations en fonction de la température, de la perte de masse (AG) pour le mélange binaire (80%PP et 20%PE); (50%PP et 50%PE) en comparaison avec 100% PP et 100% PE pour une vitesse de chauffe égale à $5^\circ C/mn$ et un débit de N_2 égale à $20 ml/mn$. Tandis que la variation en fonction de la température de la vitesse de dégradation (dTG)" est présentée sur la figure 9 pour les même échantillons.

La gamme thermique de dégradation du mélange binaire (50%PP et 50%PE) est $[259^\circ C-500^\circ C]$ tandis qu'elle s'élargie à $[227^\circ C-500^\circ C]$ en augmentant la proportion du PP à 80% et en diminuant la proportion du PE à 20%. En effet, la range thermique de décomposition du mélange (80% PP et 20%PE) est plus large. On signale que si on augmente la quantité de PE dans le mélange à des proportions non modérées, on risque d'obtenir un gel comme produit final de la pyrolyse [1]. En comparant la gamme thermique des mélanges à celle du PE 100% qui est égale à $[380^\circ C-508^\circ C]$ et celle du PP qui est de $[270^\circ C-504^\circ C]$, on constate que le mélange du PP avec du PE, avec des proportions modérées, favorise la décomposition i.e. la température de début de décomposition est plus faible en mélangeant le PP avec le PE et la gamme thermique de dégradation est plus large.

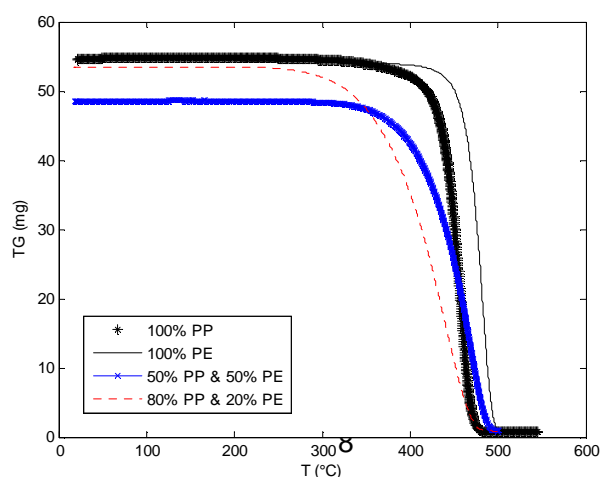


Figure 8 : Evolution de la perte de masse TG en fonction de la température pour différents mélanges pour une vitesse de chauffe $dT/dt = 5^\circ C/mn$

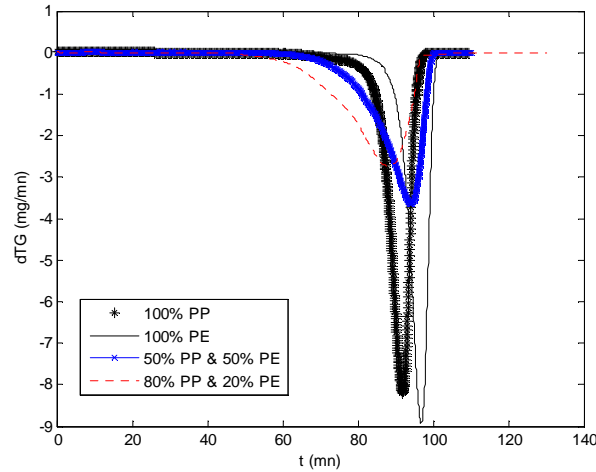


Figure 9 : Evolution de la vitesse de dégradation dTG en fonction de la température pour différents mélanges pour une vitesse de chauffe $dT/dt = 5^\circ C/mn$

La température maximale de décomposition pour le mélange binaire (50%PP et 50%PE) est égale à $470^\circ C$. En augmentant la proportion du PP dans le mélange à 80% et en diminuant celle du PE à 20%, la température pic de dégradation diminue à $434^\circ C$. Rappelons que la température maximale de décomposition du PP 100% est égale à $457^\circ C$ et celle du PE 100% est égale à $483^\circ C$, on constate qu'en travaillant avec un mélange binaire, la température de décomposition pourrait diminuer de plus de $20^\circ C$, ce qui implique une consommation énergétique moins élevée.

L'évolution du taux de dégradation en fonction de la température pour différents mélanges de PP avec du PE est présentée sur la figure 10. Le taux de conversion du mélange 50% PP et 50% PE est égale à 98,27 %. Elle est égale à 98,99 % pour le mélange 80% PP et 20% PE. En comparant ces taux à celui du PP ($y = 98,70\%$) pour une vitesse de chauffe de $5^\circ C/mn$ et celui du PE ($y = 98,71\%$), on constate que ce mode opératoire permet d'obtenir un taux de conversion supérieur à 98% quelque soit les proportions du le PP avec le PE (50% PP et 50% PE) et/ou (20% PP et 80% PE).

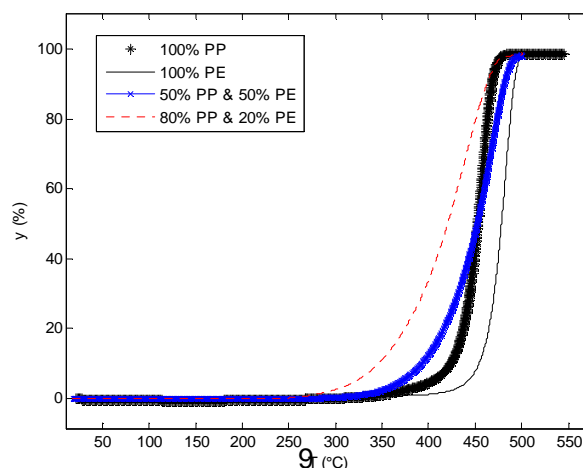


Figure 10 : Evolution du taux de dégradation en fonction de la température pour différents mélanges pour une vitesse de chauffe $dT/dt = 5^{\circ}C/mn$

Conclusion

L'analyse élémentaire a montré la présence de 85% de Carbone dans le PP et PE, et d'environ 15% d'Hydrogène, l'absence d'oxygène, d'azote et soufre. Ceci confirme les résultats de l'analyse élémentaire de [4]. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique montrent que : Pour le PE (100%), la température maximale de dégradation augmente de 483°C à 503°C respectivement pour 5°C/mn et 20°C/mn. Le taux de dégradation est supérieur à 95% quelque soit la vitesse de chauffe fixée. Pour le PP (100%), la température maximale de dégradation augmente de 457°C pour 5°C/mn à 468 °C pour 20°C/mn. Le taux de dégradation du PP selon le mode opératoire utilisé est supérieur à 98% quelque soit la vitesse de chauffe choisie. En comparant la gamme thermique des mélanges ((80% PP et 20% PE) et (50% PP et 50%PE)) à celle du PE 100% et celle du PP, les résultats montrent que, pour des proportions modérées, le mélange du PP avec du PE favorise la décomposition. En effet, la température de début de décomposition est plus faible.

Références

- [1] R. Kuncser, 2011, Contribution à l'étude de la production et de la combustion en moteur Diesel d'huiles de pyrolyse de déchets thermoplastiques, Thèse de doctorat – école des Mines de Nantes (France).
- [2] T. Dickerson, J. Soria, 2013, Review : Catalytic Fast Pyrolysis: A Review, *Energies*, 6, 514-538.
- [3] L. Zhou, T. Luo, Q. Huang, 2009, Co-pyrolysis characteristics and kinetics of coal and plastic blends, *Energy Conversion and Management* 50, 705–71.
- [4] M.N. Almustapha, J.M. Andresen, 2011, Catalytic conversion of high density polyethylene (HPE) polymer as a mean of recovering valuable energy content from the plastic wastes, *IPCBEE*, 21.
- [5] M. Ishaq, I. Ahmad, M. Shakirullah, M.A. Khan, H. Rehman, A. Bahader, 2006, Pyrolysis of some whole plastics and plastics-coal mixtures, *Energy Convers. Manag.*, 47: 3216-3223.