

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

VALORISATION PAR VOIE THERMOCHIMIQUE (PYROLYSE)
DES PLASTIQUES AGRICOLES USAGÉS

MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
LAURA DANIELA MILA SAAVEDRA

FÉVRIER 2023

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide d'une grande équipe derrière moi. Tout d'abord, je tiens à remercier le professeur Simon Barnabé pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire et m'avoir permis de faire partie de l'université, pour m'avoir fait participer à différents congrès et pour m'avoir soutenu avec tout ce dont j'avais besoin pour atteindre pleinement mes engagements envers la maîtrise. Je tiens également à remercier le professeur Guy Samson pour ses conseils sur mon projet et ses enseignements sur la rédaction scientifique qui m'ont énormément aidé.

Je tiens également à remercier mon codirecteur Stéphane Godbout pour la confiance qu'il m'a accordée durant cette période de ma vie, pour m'avoir motivé à participer à des conférences nationales et à m'impliquer dans le domaine de la recherche scientifique, pour m'avoir donné l'opportunité d'évoluer personnellement et professionnellement, pour ses conseils et son aide. Je remercie l'équipe de l'IRDA, en particulier Joahnn Palacios pour son accompagnement dans ce long processus, pour ses conseils, sa patience, son amitié et sa confiance dans mon travail et m'ouvrir les portes de la recherche au Canada. Je tiens également à remercier Cédric Morin et la gang de Deschambault Mariette et Gaétan pour leur aide et avec qui j'ai amélioré mon français. Enfin, je remercie Étienne Le Roux d'avoir partagé avec moi toutes ses connaissances dans le domaine de la pyrolyse et de m'avoir soutenu dans la révision de mes activités durant la première année de ma maîtrise.

J'ai eu la chance d'avoir le soutien et la compagnie de mes amis de l'université en Colombie avec qui nous partageons, vivions ensemble et la vie de migrant était plus facile. Sebastián Gutiérrez, Felipe Mora, Felipe Silva, Yelena Gómez et Brillith Triviño. À ma belle colocataire Heidi Pascagaza et à un grand soutien que j'ai retrouvé en 2021, Katherin Carranza. Je tiens également à remercier César Silva et sa famille pour m'avoir accompagné, aidé de manière inconditionnelle, m'avoir donné des mots et des actes de soutien pendant une grande partie de ce processus. Je remercie la vie d'avoir rencontré

des personnes qui m'ont appris des choses différentes dans un pays étranger, mais qui m'ont fait me sentir chez moi. Je remercie mes amis en Colombie parce qu'ils ont été là pour moi à des moments difficiles et m'ont motivé à aller de l'avant grâce à la connectivité, c'est une longue liste, mais j'ai une sincère et grandement reconnaissante à chacun d'entre eux.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma famille, ma mère Amparo Saavedra, mon père Ricardo Mila, mes frères et sœur Oscar, Kaled, Oriana, ma nièce Sofia et mon cousin Fabian, merci de m'avoir encouragé à continuer et d'être toujours là quand j'en ai le plus besoin. Je suis entièrement reconnaissante et redevable à mon oncle Daniel Mila, à sa femme Flor et à mes cousins Felipe et Alejandra qui sont devenus mon frère et ma sœur et sans qui je n'aurais pas pu aller aussi loin et qui m'ont soutenue pour devenir ingénieure agricole. À mes grands-parents qui sont au ciel, j'espère qu'ils sont très heureux de me voir terminer cette expérience académique.

Enfin, je tiens à remercier les partenaires et les organismes de financement qui ont rendu cette étude possible : Groupe RCM, Innofibre, Environek et Mitacs Accélération.

RÉSUMÉ

L'augmentation constante de la production de déchets plastiques force la recherche de nouvelles alternatives de recyclage ou l'amélioration des technologies de recyclage existantes. Une avenue prometteuse de revalorisation du plastique est la pyrolyse, en tant que technologie de recyclage chimique des plastiques et de leur conversion en des carburants de substitution. Le cœur de la pyrolyse est le réacteur. Dans le cas de la pyrolyse des plastiques, les réacteurs à lit fluidisé et à lot sont les plus couramment utilisés. Toutefois, le réacteur à vis sans fin présente des avantages de transport et de robustesse, mais il a été peu utilisé pour la pyrolyse des plastiques. En modifiant la conception du système de ce réacteur, il est possible de réaliser une pyrolyse en deux étapes qui permet d'obtenir de meilleures performances que sa conception initiale. Dans cette étude, le rendement en liquide pyrolytique à partir de polyéthylène de basse densité vierge (PEBDV) a été comparé avec deux méthodes : pyrolyse conventionnelle – PC et pyrolyse en deux étapes – P2E, le réacteur à vis sans fin a été utilisé dans les deux méthodes. L'utilisation d'un système de condensation avec deux et trois condenseurs a également été évaluée. Deux types de déchets plastiques (DP) ont été testés dans la pyrolyse en deux étapes. Un rendement en cire de 44 % a été obtenu à partir de la pyrolyse conventionnelle sans présence du liquide et un 17 % du liquide pyrolytique a été obtenu à partir de la pyrolyse en deux étapes, il n'a produit aucune cire et que des liquides. La production de gaz non condensable était prédominante dans la P2E pour le PEDBV et le DP. Le pouvoir calorifique moyen de tous les échantillons était de 38,6 MJ/kg sauf pour la cire. Cette valeur indique que l'huile de pyrolyse de plastique pourrait potentiellement être utilisée comme substitut de carburants tels que l'essence ou le diésel. Les rendements devraient augmenter en optimisant les conditions de pyrolyse.

Mots-clés : PEBD, pyrolyse à deux étapes, réacteur à vis sans fin

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
RÉSUMÉ.....	iv
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	ix
CHAPITRE I	
INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte.....	1
1.2 Les plastiques agricoles	4
1.2.1 Leur utilisation.....	4
1.2.2 Polyéthylène basse densité (PEBD).....	4
1.2.3 Polyéthylène haute densité (PEHD)	4
1.2.4 Polypropylène (PP).....	5
1.3 Chimie des plastiques	6
1.4 La pyrolyse	8
1.5 Les huiles pyrolytiques.....	14
1.6 Pyrolyse préliminaire des matières plastiques.....	16
CHAPITRE II	
BUT ET OBJECTIFS.....	18
CHAPITRE III	
MATÉRIEL ET MÉTHODES	19
3.1 Pyrolyse conventionnelle et pyrolyse en deux étapes avec PEBD vierge.....	19
3.1.1 Matériau d'alimentation et analyse thermogravimétrique	19
3.1.2 Différentes configurations du système de pyrolyse.....	20
3.1.3 Conditions expérimentales.....	23
3.1.4 Analyse calorimétrique et analyses statistiques.....	23
3.2 Pyrolyse en deux étapes en utilisant de déchets de tubulures d'érablières et déchets de polypropylène	24
3.2.1 Matériau d'alimentation et analyse thermogravimétrique	24

3.2.2	Configurations du système de pyrolyse	25
3.2.3	Conditions expérimentales.....	26
3.2.4	Analyse de laboratoire	27
CHAPITRE IV		
RÉSULTATS.....		28
4.1	Pyrolyse conventionnelle et pyrolyse en deux étapes avec PEBD vierge	28
4.1.1	Analyse thermogravimétrique et température de réaction	28
4.1.2	Essais comparatifs des différentes configurations	29
4.2	Pyrolyse en deux étapes en utilisant les tubulures d'érablières et les déchets de polypropylène	32
4.2.1	Analyses thermogravimétries	32
4.2.2	Essais avec les déchets de tubulures d'érablières et polypropylène	33
CHAPITRE V		
DISCUSSION		36
CHAPITRE VI		
CONCLUSIONS		42
CHAPITRE VII		
RECOMMANDATIONS.....		43
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		45
ANNEXE A		
RAPPORT FINAL PRELIMINAIRE PYROLYSE DE FILMS PLASTIQUES		51

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Formule chimique et structure de la chaîne du PEHD et du PEBD.....	6
1.2	Formule chimique et structure de la chaîne du propylène, PP isotactique et syndiotactique	8
3.1	Billes de polyéthylène de basse densité	19
3.2	Système de pyrolyse avec trois condenseurs	22
3.3	Images de l'accumulation de tubulures d'érablières (DTE) chez Environek et des granulés de déchets plastiques (DTE et DPP)	25
3.4	Système de pyrolyse avec deux condenseurs.....	26
4.1	Courbe thermogravimétrique du polyéthylène de basse densité vierge.....	28
4.2	Photographies des produits obtenus par pyrolyse conventionnelle (a) et pyrolyse en deux étapes (b).....	30
4.3	Courbe thermogravimétrique du déchet de polyéthylène de basse densité	32
4.4	Courbe thermogravimétrique du déchet de polypropylène.....	33
5.1	Système de condensation	37

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1.1	Avantages et désavantages des techniques de recyclage des déchets plastiques	3
1.2	Résumé de l'analyse proximale du PEBD, PP et PE	10
1.3	Résumé d'études sur la pyrolyse de PEBD et PP	11
1.4	Valeurs standards pour les combustibles commerciaux	15
1.5	Exigences de la norme ASTM D7544-12 (2017)	16
3.1	Paramètres expérimentaux	27
4.1	Rendement (%) en produits pyrolytiques pour chaque essai et résultats d'analyse en laboratoire	29
4.2	Analyse descriptive pour chaque scénario de pyrolyse	31
4.3	Résultats de l'ANOVA	31
4.4	Rendement (%) en produit pour chaque essai issu de la pyrolyse des déchets plastiques et résultats d'analyse en laboratoire	34
4.5	Analyse descriptive des produits de la pyrolyse des plastiques et leurs analyses en laboratoire	35
5.1	Valeurs moyennes des analyses de laboratoire du liquide pyrolytique issu de P2E et valeurs de référence pour les carburants commerciaux et les biocarburants	39
5.2	Valeurs du pH du liquide pyrolytique (phase huileuse) de différentes biomasses	40

LISTE DES ABRÉVIATIONS

DP	Déchets de plastiques
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEHD	Polyéthylène haute densité
PP	Polypropylène
MV	Matières volatiles
TC	Teneur en cendres
CF	Carbone fixe
PC	Pyrolyse conventionnelle
P2E	Pyrolyse à deux étapes (P2E)
ATG	Analyse thermogravimétrique
DTE	Déchets de tubulures d'érablières
DPP	Déchets de polypropylène

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Contexte

Depuis 1950, la production de plastique a augmenté 244 % dans le monde entier (Statista, 2021). Cela s'explique par son faible coût, son faible poids, sa grande durabilité et sa polyvalence par rapport à d'autres matériaux (Anuar Sharuddin et al., 2016). En 2017, la production mondiale de plastique a atteint 348 millions de tonnes en présentant une augmentation annuelle de 3,8 % ces dernières années, dont 30 % correspondent au polyéthylène, 20 % au polypropylène et 17 % au polychlorure de vinyle (PVC). Environ 6,3 milliards de tonnes de déchets plastiques ont été produites au cours des 70 dernières années, dont 79 % se sont accumulés dans les décharges et les océans. Dans des pays comme les États-Unis et le Canada, seuls 8,7 % et 9 % de déchets plastiques sont recyclés. (Environment and Climate Change Canada, 2019) (EPA, 2018). Le pourcentage des plastiques déposés en décharges est encore élevé malgré le recyclage. Ces résidus non seulement émettent du dioxyde de carbone, du méthane, des composés organiques volatils et d'autres polluants dangereux dans l'air (Park et al., 2019) mais aussi, ils occupent un espace important de stockage et prendront des millions d'années à se dégrader naturellement (PlasticsEurope, 2018).

Depuis la fermeture en 2018 des frontières chinoises à la réception des déchets à traiter, les entreprises notamment canadiennes de recyclage ont été contraintes de rechercher des solutions d'utilisation ou de transformation des matériaux recyclables (Radio-Canada, 2019). La province de Québec a déployé des efforts importants dans le cadre de divers programmes de recyclage et sensibilisation. Pour accueillir le matériel recyclé, la province possède 17 centres de tri dans 14 régions administratives (Recyc-Québec, 2022). À ce jour, les centres de tri du Québec vivent une période difficile

à cause de l'imposition de la Chine depuis 2018 d'une limite de 1 % de contaminants dans les matériaux recyclables, qui est le principal acheteur des matières récupérées au Québec, c.-à-d. imposant une matière première d'une plus grande qualité pour les acheter. Cependant, les centres de tri ne sont pas équipés pour faire un tri optimal des matières qu'ils reçoivent (ne permettant pas d'atteindre la qualité exigée) et l'attention sur la qualité et la propreté n'a pas été importante jusqu'à l'imposition de la Chine (Radio-Canada, 2019). Avec ce blocage d'importation de matières recyclables, les entreprises de recyclage de la province ont été obligées de chercher des alternatives pour l'utilisation ou la transformation de ces matériaux. Les matériaux présentant le plus gros défi sont les films de plastiques puisqu'ils sont difficiles à recycler et à broyer. De plus, en raison de leur faible densité, les coûts de transport et de stockage ont tendance à augmenter.

Pour cette raison, la demande de technologies de recyclage efficaces et rentables suscite un plus grand intérêt, car les systèmes traditionnels de recyclage des déchets plastiques sont limités lorsque ces déchets ne sont pas séparés et finissent donc par être incinérés ou mis en enfouissement (He et al., 2020). Le Tableau 1.1 énumère les avantages et les inconvénients des techniques de recyclage des déchets plastiques. L'incinération est une technique utilisée pour obtenir de l'énergie et réduire le volume des déchets, mais ce processus libère des substances toxiques telles que les dioxines et furanes. Dans le cas du recyclage mécanique, qui est la technique couramment utilisée dans les centres de tri au Québec, il s'agit de procédés simples et peu coûteux, mais qui sont limités si le matériau est hétérogène et contaminé. De plus, le recyclage mécanique affecte les propriétés mécaniques initiales du matériau, ce qui entraîne un cycle de dévalorisation qui aboutit à des produits de moindre qualité. De même, il existe de grands défis qui compliquent le recyclage des déchets plastiques; parmi lesquels figurent : son coût élevé en infrastructure et en fonctionnement par rapport à la production de masse de plastique, la complexité de la manipulation de matériaux multicouches ou de plastiques contenant de résidus organiques ou substances chimiques (pesticides).

Les technologies de recyclage chimique par de procédés thermochimiques présentent un intérêt croissant pour le traitement des déchets plastiques en raison de leur compatibilité avec d'autres matières plastiques et de la réduction de la consommation d'énergie fossile. Le polyéthylène, le polypropylène et le polystyrène sont les matières plastiques les plus prisées pour le recyclage chimique, car elles présentent des propriétés similaires à celles des matières premières pétrochimiques (Peng et al., 2022). La pyrolyse démontre une grande importance, car elle permet de transformer les déchets plastiques en carburants et produits chimiques de grande valeur, dans le respect de l'environnement. Contrairement à la gazéification et à l'incinération, la pyrolyse est réalisée en l'absence d'oxygène, ce qui permet de réduire les émissions de CO₂ et de polluants toxiques.

Tableau 1.1

Avantages et désavantages des techniques de recyclage des déchets plastiques
(Adapté de Peng et al., 2022)

Méthode de gestion des DP	Procédés	Avantages	Désavantages
Recyclage primaire	Réextrusion	Procédé simple Recyclage en circuit fermé	N'utiliser que des déchets vierges dont l'origine connue
Recyclage secondaire	recyclage mécanique	Granulation Moulage par injection Extrusion Déchiquetage	Procédé simple Faible coût
Recyclage tertiaire	recyclage chimique	Gazéification/ Liquéfaction Pyrolyse	Haute compatibilité avec les matières premières disponibles Produits à haute valeur ajoutée Réduction de la consommation d'énergie fossile
Recyclage quaternaire	Récupération d'énergie (Incinération)	Produire de l'énergie Réduire le volume	(a) Coût élevé (b) Contamination par des solvants. (a) Consommation considérable d'énergie, températures élevées. (b) Un large spectre de produits (a) Libère des substances toxiques comme les dioxines. (b) Perte totale du contenu chimique

1.2 Les plastiques agricoles

1.2.1 Leur utilisation

Différents types de plastiques sont utilisés en agriculture pour améliorer les conditions environnementales qui favorisent le développement et la productivité des cultures, ainsi que pour améliorer la conservation et la commercialisation des produits agricoles. En Europe, 3,4 % du marché de la transformation des matières premières sont consacrés à l'agriculture (PlasticsEurope, 2018). L'utilisation du plastique dans l'agriculture a été favorisée par la relative stabilité des prix du pétrole et l'évolution technologique continue et abordable de l'industrie dans ce secteur. Ils sont utilisés dans plusieurs applications allant des contenants de toute sorte, à l'emballage ou encore à l'enrobage pour l'ensilage. Les types de plastiques les plus couramment utilisés en agriculture sont le polyéthylène basse densité, le polyéthylène haute densité et le polypropylène.

1.2.2 Polyéthylène basse densité (PEBD)

Le PEBD est utilisé pour couvrir des structures simples (serres) afin d'accélérer la production de légumes et de fleurs coupées. Également, il est utilisé pour recouvrir la surface du sol ou « mulching », ce qui présente des avantages tels que la préservation de l'humidité du sol, l'amélioration de la fertilité du sol, la prévention de l'érosion et la réduction de la croissance des mauvaises herbes dans les cultures. De plus, le PEBD est largement utilisé pour l'ensilage. Son principal problème est sa durabilité limitée due à sa sensibilité au rayonnement ultraviolet (UV) (Malagamba Stiglich, 2015).

1.2.3 Polyéthylène haute densité (PEHD)

Le PEHD est plus dur et plus résistant aux produits chimiques et aux températures élevées que le PEBD. Il n'est pas facilement endommagé par les rayons UV. C'est l'un des plastiques les plus utilisés aujourd'hui et il est largement employé dans la fabrication de pots de fleurs, de boîtes, de plateaux, de tuyaux d'eau, de bouteilles, de récipients pour

aliments et engrais. Le recyclage du PEHD est bien répandu, car il conserve ses propriétés physiques et mécaniques après le recyclage (Malagamba Stiglich, 2015).

1.2.4 Polypropylène (PP)

Il s'agit d'un polymère utilisé pour la fabrication de pots et de jardinières utilisés de préférence dans les serres. Ce type de plastique est sensible aux rayons UV et devient fragile lors de longues périodes d'exposition au soleil. Il est donc utilisé pour les plantes à cycle court. Il est utilisé pour la fabrication de caisses pour la récolte et le transport des fruits, il convient pour le stockage des aliments et pour les conteneurs de produits remplis à chaud (Malagamba Stiglich, 2015).

Les plastiques agricoles au Québec sont utilisés énormément dans l'emballage d'engrais et d'aliments. Les pellicules de plastiques servent également à emballer les balles de foin. En 2016, un projet-pilote a été lancé pour la récolte de ces pellicules de plastiques dans la municipalité de Tingwick, au Centre-du-Québec où les plastiques agricoles composent le cinquième (20,5 %) des déchets déposés dans le bac noir (matières à enfouir). Après un an d'exécution du projet, 60 tonnes de plastiques agricoles ont été récoltées parmi 34 producteurs participants au projet. Une importante quantité de plastique a été détournée de l'enfouissement (ICI.Radio-Canada, 2017). Cependant, le taux de contamination élevé de ces plastiques par fumier, pesticides et roches constitue un obstacle majeur à leur recyclage. Bien que l'enfouissement ait été réduit avec ce projet pilote, il est nécessaire de mettre en œuvre des alternatives innovantes pour leur valorisation comme la proposition faite par le Réseau Matériaux Renouvelables Québec dans la troisième édition : Espace d'innovation, de construire une chaîne de valeur solide pour la collecte et le traitement des déchets plastiques agricoles en vue de leur incorporation dans les enrobés bitumineux (Helaoui et al., 2021).

1.3 Chimie des plastiques

La production de polyéthylène est réalisée via la polymérisation additive de l'éthylène à l'aide de catalyseurs organométalliques. L'éthylène (C_2H_4) est un hydrocarbure gazeux constitué de deux unités méthylène (CH_2) reliées par une double liaison entre les atomes de carbone. Dans des conditions spécifiques de température et de pression, ainsi que sous l'influence de catalyseurs de polymérisation, la double liaison se rompt pour laisser place à une liaison simple supplémentaire qui permet la liaison d'un atome de carbone à une autre molécule d'éthylène, créant ainsi une grande molécule polymère. Ces molécules à longue chaîne, où les atomes d'hydrogène sont reliés à un fil de carbones, peuvent être produites sous forme linéaire ou ramifiée. La version ramifiée est connue sous le nom de polyéthylène basse densité et la version linéaire est connue sous le nom de polyéthylène haute densité (Britannica, 2022) (Figure 1.1).

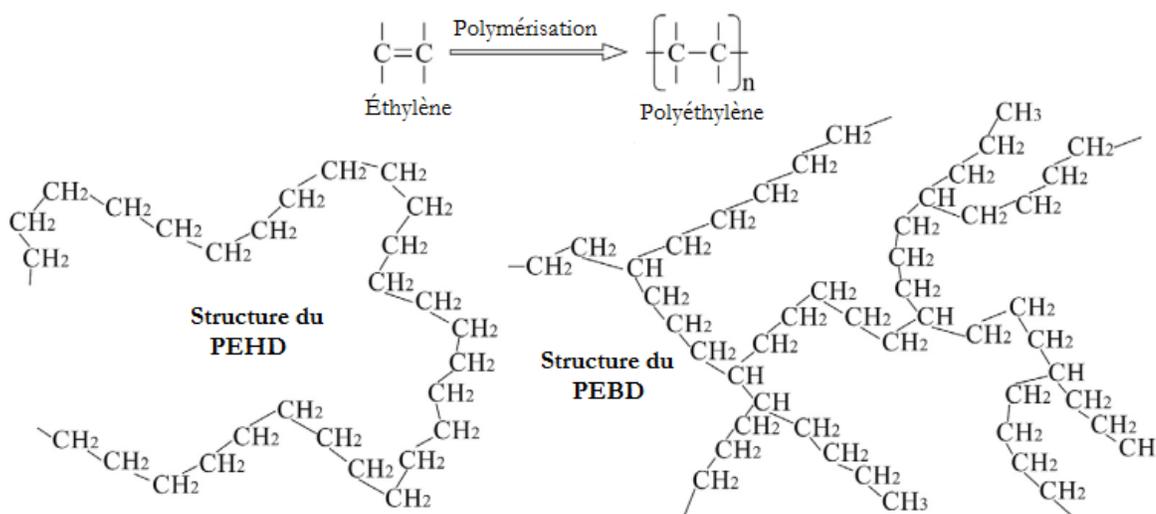


Figure 1.1 Formule chimique et structure de la chaîne du PEHD et du PEBD. (Adaptée de Sogancioglu et al., 2017.)

Le PEBD est produit sous de hautes pressions (jusqu'à 350 Mpa) et de hautes températures (jusqu'à 350 °C) en présence d'initiateurs d'oxydes. Ces conditions produisent une structure polymère avec des ramifications longues et courtes. Le PEBD présente un degré élevé de ramification, entre 20 et 40 branches pour 1000 atomes de

carbone. En raison de la présence de ces branches dans sa structure, il y a une plus grande distance entre les macromolécules, par conséquent, le matériau a une densité moindre et une grande résistance à l'allongement (Universitat de Barcelona, n.d.-b) Il s'agit d'un matériau présentant une bonne résistance à l'eau, avec une densité comprise entre 0,910 et 0,925 g/cm³; il est incolore, inodore, non toxique et son point de fusion est d'environ 110 °C (230 °F) (Girón Roca, 2005). Ces caractéristiques rendent ce matériau attrayant pour diverses applications telles que celles mentionnées dans la sous-section 1.2.2.

Le PEHD est fabriqué à de faibles températures et pressions, ces conditions dépendant du catalyseur utilisé pour la polymérisation. Les catalyseurs utilisés pour la production de PEHD sont le Ziegler-Natta (pression atmosphérique et température comprise entre 50 et 100 °C), l'oxyde de chrome activé connu sous le nom de catalyseur de Phillips (pressions moyennes de 5 à 15 kg/cm² et température de 100 à 170 °C) et le métallocène (Girón Roca, 2005). Le PEHD a un faible degré de ramification entre 1 et 10 branches pour 1000 atomes de carbone. Ce sont des branches avec des chaînes courtes. La courte distance entre ses macromolécules donne lieu à un matériau dense et hautement cristallin, ce qui lui confère une grande résistance aux contraintes et aux agents chimiques et une rigidité modérée (Universitat de Barcelona, n.d.-a). C'est un polymère dont la densité est comprise entre 0,941 et 0,954 g/cm³, il est inodore, non toxique et plus opaque que le PEBD. Son point de fusion est de 130 °C, il peut supporter une exposition répétée à 120 °C (250 °F), ce qui permet de le stériliser (Girón Roca, 2005). Certaines de ses applications sont mentionnées dans la sous-section 1.2.3.

Le PP est un polymère fabriqué à partir du monomère propylène par polymérisation par croissance de chaîne. De même avec le polyéthylène, la double liaison de la molécule de propylène (C₃H₆) est rompue en raison de la présence d'un catalyseur, pour former de longues chaînes de trois atomes de carbone (Figure 1.2). L'atome de carbone du groupe méthyle (CH₃) peut adopter un certain nombre de dispositions spatiales par rapport au squelette carboné. Tous les groupes méthyle peuvent être situés d'un côté de la ligne centrale de la chaîne, ou le squelette (isotactique). Les groupes méthyle peuvent apparaître alternativement sur les côtés opposés de la ligne centrale (syndiotactique), ou leurs

positions peuvent être aléatoires (atactique). Ces arrangements ont des propriétés physiques différentes, cependant, en pratique, seule la forme isotactique est commercialisée en quantités significatives. Le polypropylène isotactique est produit à basse température et à basse pression, à l'aide de catalyseurs Ziegler-Natta (Britannica, 2017). Ce matériau a une densité de 0,89 et 0,91 g/cm³, son point de fusion est de 173 °C, c'est un solide transparent blanc inodore, il est rigide avec une résistance élevée à la fatigue. Une charge de 25,5 kg/cm², appliquée pendant 24 heures, ne produit aucune déformation appréciable à température ambiante et résiste jusqu'à 70 °C, il est résistant aux solvants organiques (Chloroforme, acétone, tétrahydrofurane) et aux agents oxydants faibles (Roymoplast, n.d.) Certaines de ses applications sont mentionnées à la sous-ecction 1.2.4.

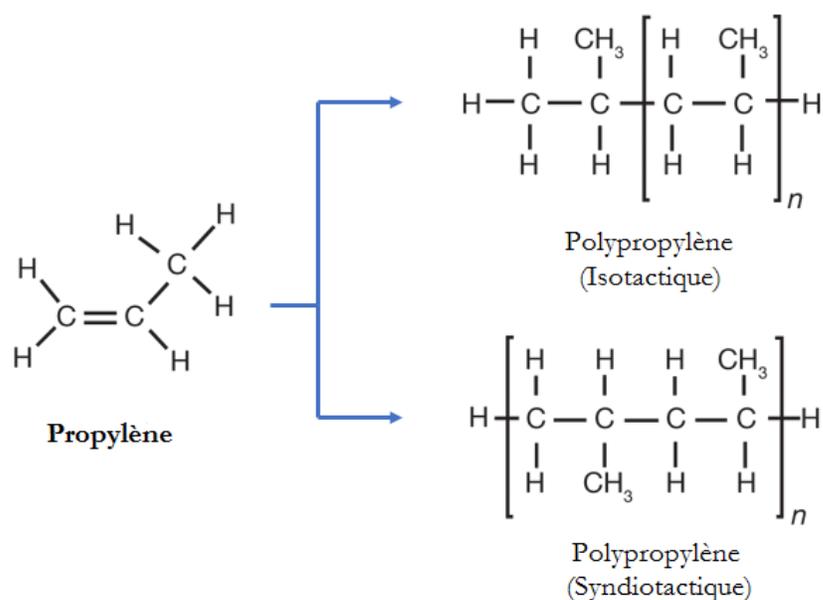


Figure 1.2 Formule chimique et structure de la chaîne du propylène, PP isotactique et syndiotactique. (Adaptée de Sharpe, 2015.)

1.4 La pyrolyse

La pyrolyse est une technique couramment utilisée pour la valorisation des déchets. Il s'agit d'un procédé thermochimique dans l'absence d'oxygène et à des températures

comprises entre 350 et 700 °C. Il permet de briser les liens chimiques qui retiennent ensemble les molécules. Les trois principaux produits fabriqués lors de la pyrolyse sont une phase liquide (issue de la condensation des vapeurs de pyrolyse), une phase gazeuse constituée des gaz non condensables, et une phase solide appelée communément charbon. Il est important à souligner que la pyrolyse est considérée comme une technologie verte, car elle ne produit pas de pollution de l'eau et il existe une compensation d'énergie pendant le processus (Anuar Sharuddin et al., 2016). Dans le cas du plastique il n'est pas nécessaire de le nettoyer pour le traiter contrairement au recyclage.

Les études sur la pyrolyse de plastique remontent aux années '90, mais elle fait toujours des cas d'étude, notamment pour le traitement de la biomasse. En général, les températures utilisées pour la pyrolyse de plastique se situent entre 420 °C et 785 °C, avec un débit d'azote de 8 à 15 L/min (Scott et al., 1990). Il convient de noter que le rendement et la qualité du produit dépendent fortement des paramètres de pyrolyse. Les paramètres principaux incluent la température de pyrolyse, le type de réacteur, le temps de résidence de solides et de vapeurs, la pression, l'utilisation de différents catalyseurs et le type de gaz de fluidisation avec son débit (Campuzano et al., 2019).

La proportion des produits issus de la pyrolyse dépend des caractéristiques de la matière première et des conditions utilisées pendant la réaction. La quantité de liquide peut être prédite en mesurant la composition du plastique par une analyse proximale. L'analyse proximale est une technique qui permet de mesurer la teneur de quatre propriétés différentes : l'humidité, le carbone fixe (CF), les matières volatiles et les cendres. Les matières volatiles et la teneur en cendres jouent un rôle important dans la production de produits liquides lors du processus de pyrolyse. Une teneur élevée en matières volatiles favorise le rendement en huile pyrolytique. Cependant, une teneur élevée en cendres contribue à la diminution de l'huile et, par conséquent, à de rendements plus élevés en charbon et en gaz non condensables. Le Tableau 1.2 montre les résultats de l'analyse proximale du PE, du PEBD et du PP trouvés dans la littérature. On observe que ces plastiques présentent une valeur élevée de la teneur en matières volatiles (MV), supérieure à 95 % en poids à l'exception des déchets de PEBD (79,99 % en poids) et une

faible valeur de la teneur en cendres (TC). Cette caractéristique indique que le plastique a un fort potentiel pour produire un rendement élevé de liquide par pyrolyse.

Tableau 1.2

Résumé de l'analyse proximale du PEBD, PP et PE

Type de plastique	Humidité (% en poids)	MV (% en poids)	TC (% en poids)	CF (% en poids)	Référence
PEBD (vierge)	-	99,95	0	0,05	Das & Tiwari (2018)
PEBD (déchet)	-	79,99	19,25	0,76	Das & Tiwari (2018)
	0,1 ± 0,01	99,9 ± 0,02	ND	ND	Park et al. (2019)
	0,3	99,7	0	0	S. S. Park et al. (2012)
	-	99,6	0,4	-	Aboulkas et al. (2010)
PP (vierge)	-	99,08	0	0,92	Das & Tiwari (2018)
	-	99,1	0,9	-	Aboulkas et al. (2010)
	0,3	99,7	0	0	S. S. Park et al. (2012)
PP (déchet)	-	99,68	0,05	0,27	Das & Tiwari (2018)
	0,15	95,08	3,55	1,22	Jung et al. (2010)
	0,18	97,85	1,99	0,16	Anuar Sharuddin et al. (2016)
	0,4	98,54	1,06	-	Yao et al. (2018)
PE (déchet)	0,1	98,87	0,04	0,99	Jung et al. (2010)

Le Tableau 1.3 résume les études sur la pyrolyse des matières plastiques (PEBD, PP et PE). La température de réaction varie entre 300 et 790 °C. Les réacteurs de type lot, semi-continu et lit fluidisé sont les plus recensés. Le réacteur lot est un système fermé sans entrée ni sortie de produit pendant que la réaction a lieu. Une conversion élevée dans ce réacteur est obtenue en laissant le produit dans le réacteur pendant une longue période. Ses inconvénients sont la variabilité des produits d'un réacteur de type lot à l'autre, des coûts d'exploitation élevés et la difficulté de production à grande échelle. Ce réacteur est préféré pour la pyrolyse des plastiques en raison de sa conception simple et du contrôle facile des paramètres de fonctionnement. Dans le cas du réacteur semi-continu, il permet l'ajout et le retrait de produit en continu, mais présente les mêmes inconvénients de coût et de production à grande échelle que le réacteur lot.

Le réacteur à lit fluidisé est privilégié par de nombreux chercheurs pour la pyrolyse des plastiques. Ce réacteur fournit la plupart du temps une température constante avec un transfert de masse et thermique élevé. Le spectre de produits est plus uniforme en raison du court temps de résidence dans le réacteur (Anuar Sharuddin et al., 2016) (Jung et al., 2010). Cet équipement a un faible coût d'exploitation pour une utilisation dans une usine pilote.

Tableau 1.3

Résumé d'études sur la pyrolyse de PEBD et PP
(Adapté de Anuar Sharuddin et al., 2016)

Type de plastique	Réacteur	Température (°C)	Rendement (%) en poids			Informations complémentaires	Référence
			Huile	Gaz	Solide		
PEBD	Lot pressurisé	425	89,5	10	0,5		Onwudili et al. (2009)
PEBD	Lot	430	75,6	8,2	7,5	Cire = 8.7%	Uddin MA et al. (1996)
PEBD	Lot	500	80,41	19,43	0,16	Taux de chauffage 6 °K/min	Fakhrhosini & Dastanian. (2013)
PEBD	Lit fixe	500	95	5	0	Sans catalyseur	Bagri R, Williams P. (2002)
		400	85	9	6	Y-zéolite	
		400	88	10	2	Zéolite ZSM-5	
PEBD	Lot	550	93,1	14,6	0	Zéolite HZSM5	Marcilla et al. (2009b)
PEBD	Lit fluidisé	600	51	24,2	0	Cire = 24.8%	Williams & Williams, (1999)
PEBD	Cylindrique	350	66	-	-		Sudhir M et al. (2015)
PEBD	À vis sans fin	450	5,2	1,6	93,1		Godbout et al. (2017)
		559	33,4	12,6	54		
		515	4,6	-	85,2		
		654	20,7	19,2	51,1		
PEBD	Lit fluidisé	730	24,7	58,4	6,5		Scott et al. (1990)
		790	44,7	62,2	0		
		296,7 - 736,1	22,63	74,62	2,65		
		730	24,7	58,4	6,5		
PEBD	Vis sans fin + lit fluidisé	296,7 - 736,1	22,63	74,62	2,65		Park et al. (2019)
PEBD	Réacteur vertical de chrome	300	10,12	78,39	11,49		Sogancioglu et al. (2017)
		400	9,12	76,58	14,3		
		500	9,44	69,19	21,37		
		600	8,12	73,2	18,68		
		700	6,44	72,85	20,71		
PEBD	Tubulaire semi-continu	350	48,75	21,27	29,98	La fraction solide est constituée de cire	Das & Tiwari (2018)
		375	71,56	22,53	5,91		
		400	81,4	16,58	2,02		
PP	Tubulaire semi-continu	325	54,02	29,79	16,19		
		350	81,31	16,8	1,89		
		375	81,97	17,26	0,77		
PP	Lit fluidisé	704	30	65	5		Jung et al. (2010)
PP	Acier horizontal	300	69,82	28,84	1,34		Ahmad et al. (2015)
PP	Lot	380	80,1	6,6	13,3		Sakata et al. (1999)
PP	Semi-continu	450	92,3	4,1	3,6	Taux d'agitation 50 RPM 10 % en poids de catalyseur (à base de zéolite)/PP	Abbas-Abadi et al., (2014)
PP	Lot	740	48,8	49,6	1,6		Demirbas (2004)

Les études rapportées dans le Tableau 1.3 ont utilisé l'azote comme moyen de fluidisation et de création d'une atmosphère inerte. L'hélium, l'argon, l'éthylène, le propylène et l'hydrogène sont d'autres types de gaz de fluidisation qui peuvent être utilisés dans la pyrolyse des plastiques. Cependant, l'azote est plus couramment utilisé dans la pyrolyse des plastiques, car il est plus facile et plus sûr à manipuler que l'hydrogène et le propylène qui ont une réactivité et une inflammabilité élevées. De même, le débit du gaz de fluidisation a un effet sur le produit final de la pyrolyse. Lin & Yen, (2005) ont étudié l'effet de différents débits d'azote (270 – 900 mL/min) sur la pyrolyse du PP avec une catalyse à 360 °C pour la production d'hydrocarbures et d'essence (C5 – C9). Ils ont constaté que la production de ces deux produits était plus faible à un débit de 270 mL/min. De plus, les produits secondaires tels que le liquide de condensation non identifié et le charbon ont augmenté à des débits faibles (temps de contact longs). La production d'essence et d'hydrocarbures gazeux a été maximisée au débit d'azote le plus élevé, soit 900 mL/min. Ainsi, le type et le débit du gaz de fluidisation influencent la production des produits obtenus par pyrolyse.

La température optimale pour obtenir le rendement le plus élevé en phase liquide se situe entre 500 et 550 °C. Les études suggèrent que l'utilisation de catalyseurs peut diminuer la température optimale de pyrolyse et augmenter le rendement en liquide. Quelques études n'ont pas réussi à produire un liquide pyrolytique, mais ont plutôt obtenu une cire (Anuar Sharuddin, 2016). Godbout et al. (2017) ont ainsi obtenu une cire par pyrolyse de PEBD. Une analyse GC/MS a révélé que cette cire était constituée de paraffines possédant des chaînes carbonées entre C7 et C22. Plusieurs recommandations ont été tirées de cette étude comme l'augmentation du temps de résidence des solides ou le changement de position du réacteur de pyrolyse (de verticale à horizontale). Dorado et al., (2015) ont réussi à réduire cette production de cire en réinjectant les gaz non condensables de pyrolyse dans le réacteur. Miandad et al. (2017) ont examiné l'effet de la nature du plastique sur la qualité de l'huile pyrolytique produite. Concernant le PE, les auteurs ont observé, pour une température de 450 °C et un temps de résidence 75 min, une forte production de cire à la place de l'huile pyrolytique. Ce phénomène s'explique par la nature du PE avec ses longues chaînes carbonées.

En 2018, Rentizelas et al. ont réalisé la pyrolyse avec du PE à 500 °C. Les auteurs ont observé une formation prédominante de cire par rapport à l'huile pyrolytique. Cependant, pour eux, la cire dérivée de PE possède plusieurs avenues commerciales possibles : matériel de base pour bougie, emballage, additifs pour plastiques, pastilles de bois et de bûches (Rentizelas et al., 2018). Bien que l'application énergétique (directement ou en mélange) de l'huile de pyrolyse de plastiques soit très souvent évoquée dans la revue de littérature, Sogancioglu et al. (2017) proposent une conversion en tant que source de monomères ou d'autres produits.

Le réacteur à vis sans fin a été peu documenté dans le domaine de la pyrolyse des plastiques. Toutefois, des études réalisées avec du PEBD et ce type de réacteur démontrent que seule de la cire est produite (Godbout et al., 2017). Ce réacteur est intéressant pour la pyrolyse d'une large gamme de matières premières, il est capable de fonctionner dans des conditions rapides, intermédiaires et lentes (Campuzano et al., 2019), il est robuste, simple et peut être construit en unités portables, ce qui le rendrait facile à transporter (Álvarez-Chávez et al., 2019). Ces avantages favorisent l'intérêt d'approfondir et de documenter la pyrolyse des plastiques dans les réacteurs à vis sans fin.

Récemment, Park et al. (2019) ont réalisé une pyrolyse des plastiques avec un réacteur à vis sans fin et un réacteur à lit fluidisé connectés en série, ce qu'ils ont appelé une pyrolyse en deux étapes. La première étape se produit dans un réacteur à vis sans fin entre 30 °C et 300 °C fonctionnant comme un activateur des molécules de polymère. La deuxième étape, la réaction principale se produit entre 653 °C et 736 °C dans un réacteur à lit fluidisé. (Park et al., 2019). De l'huile pyrolytique a été produite à partir de polyéthylène au cours de cette étude. Cette configuration attire l'attention pour les avantages mentionnés ci-dessus de l'utilisation d'un réacteur à vis sans fin et sur le fait que le processus de pyrolyse en plusieurs étapes peut aider à économiser l'énergie et également à assurer le maintien d'une température uniforme dans le réacteur (Oyedun et al., 2013).

1.5 Les huiles pyrolytiques

Plusieurs études ont souligné que les produits de la pyrolyse de plastiques ont un potentiel énergétique et peuvent être considérés comme une source d'hydrocarbures. Il est nécessaire d'évaluer les propriétés physiques et chimiques de ces produits pyrolytiques afin de les comparer aux combustibles actuellement utilisés dans le commerce. Les carburants disponibles sur le marché doivent répondre à certaines spécifications pour garantir une performance adéquate du moteur. L'ASTM/IP a établi des spécifications standards pour les carburants, qui définissent des gammes de propriétés pour différentes classes de carburants commerciaux et leurs différentes applications. La norme ASTM D975-22a établit les valeurs normalisées pour les huiles de carburant diésel et la norme ASTM D4814-21c pour le carburant des moteurs à allumage par étincelle des automobiles, qui comprend l'essence. Le Tableau 1.4 montre les spécifications avec leurs valeurs.

Tableau 1.4

Valeurs standards pour les combustibles commerciaux
(Données prises de Anuar Sharuddin et al., 2016.)

Paramètre	Valeur standard	
	Essence	Diesel
Gravité API @ 60°F	55	38
Densité @ 15 °C g/cm ³	0,78	0,807
Viscosité cinématique à 40°C (mm ² /s)	1,17	1,9 - 4,1
Pouvoir calorifique (MJ/kg)	42,5	43
Résidu de carbone (% pds)	0,14	0,35
Cendres (% en poids)	-	0,01
Indice de cétane (min)	-	< 40
Indice d'octane (MON) (min)	81 - 85	-
Indice d'octane (RON) (min)	91 - 95	-
Point d'écoulement (°C)	-	6
Point d'éclair (°C)	42	52
Point d'aniline (°C)	71	77,5

Les produits liquides issus de la pyrolyse des plastiques ne sont pas règlementés pour une utilisation industrielle. Leurs caractéristiques sont comparées aux spécifications des combustibles commerciaux. Dans le cas des produits liquides obtenus par la pyrolyse de la biomasse, la norme ASTM D7544-12 de 2017 établit les valeurs minimales et maximales des paramètres indiqués dans le Tableau 1.5. Cette norme couvre les biocarburants liquides destinés à être utilisés dans des brûleurs industriels équipés pour traiter ce type de combustible. Il existe deux types de classification pour le biocarburant : le grade G et le grade D. La principale différence entre ces classifications est que le biocarburant de grade D est destiné à être utilisé dans des brûleurs industriels qui nécessitent une teneur plus faible en solides et en cendres. Bien que cette norme soit axée sur le biocarburant issu de la biomasse, ses paramètres serviront de référence pour la pyrolyse des plastiques afin que son produit liquide puisse être utilisé dans les brûleurs industriels.

Tableau 1.5
Exigences de la norme ASTM D7544-12 (2017)

Paramètre	Norme ASTM D 7544-12	
	Grade G	Grade D
Chaleur brute de combustion, MJ/kg	≥15.0	≥15.0
Teneur en eau (%) en poids	≤30.0	≤30.0
Teneur en matières solides, (%) en poids	≤2.5	≤0.25
Viscosité, mm ² /s (40°C)	≤125	≤125
Densité à 20°C, Kg/L	1.1-1.3	1.1-1.13
Teneur en soufre (%) en poids	≤0.05	≤0.05
Teneur en cendres (%) en poids	≤0.25	≤0.15
pH	Report	Report
Point d'éclair, °C	≥45	≥45
Point d'écoulement, °C	≤-9	≤-9

1.6 Pyrolyse préliminaire des matières plastiques

Des travaux préliminaires de pyrolyse ont été réalisés avec l'équipement décrit ci-dessous (sous-section 3.1.2), dans le cadre d'un projet mené par le Groupe RCM et Innofibre pour évaluer une autre voie de valorisation des films plastiques et des sacs d'épicerie. Le Groupe RCM est une entreprise chargée de la gestion et de la valorisation des matières récupérables dans la région de la Mauricie. En 2009, grâce aux investissements réalisés par les secteurs public et privé, l'entreprise a pu recevoir de déchets tels que les emballages multicouches aseptiques, les sacs et les films plastiques. (Lesaffaires, 2009). Cependant, ces sacs et films plastiques sont les plus abondants et les plus problématiques dans le centre de recyclage, car ils interviennent dans le tri des autres matériaux et représentent un danger pour les équipements du centre (colmatage, ratures et ralentissement des opérations) rendant difficile leur recyclage de manière

conventionnelle. C'est pourquoi l'intérêt d'évaluer les solutions possibles pour le traitement de ce matériau composé de polyéthylène basse densité a été soulevé.

Ce matériau a été conditionné pour assurer une alimentation correcte dans la trémie du système. Au total, 5 essais de pyrolyse ont été réalisés. La température du réacteur a varié entre 350 et 650 °C. La température de condensation a été maintenue à 20 °C pendant quatre essais et a été augmentée à 120 °C pour un essai. Le débit d'azote variait entre 2 et 5 l/min. Enfin, le pouvoir calorifique du produit de pyrolyse obtenu à partir de la pyrolyse du plastique utilisé a été analysé. Le produit de pyrolyse à 350 °C était du plastique fondu, il n'y avait aucune trace d'un autre produit. Lors des autres essais, nous avons obtenu une cire collectée dans le système de condensation. Les conditions ayant donné un pourcentage plus élevé de cire n'étaient cependant pas un rendement souhaitable pour une production à grande échelle. La température de 120 °C dans l'un des condenseurs ne semble pas avoir d'influence sur la collecte de la cire. Les pouvoirs calorifiques réalisés sur la cire sont d'environ 45 MJ/kg, proches des valeurs des carburants comme l'essence ou le diesel. Des informations détaillées sur ces tests se trouvent à l'Annexe A.

CHAPITRE II

BUT ET OBJECTIFS

Le but de la présente étude était d'évaluer les performances d'un réacteur à vis sans fin permettant une réaction en deux étapes pour transformer le polyéthylène en huile pyrolytique répondant aux normes des carburants conventionnels. Plus spécifiquement, les objectifs étaient 1) comparer les performances de la pyrolyse conventionnelle avec un réacteur à vis sans fin (température de réacteur (TR) : 550 °C) et la pyrolyse en deux étapes; 2) étudier l'influence de l'utilisation de deux et trois condenseurs sur la collecte du liquide pyrolytique pour la pyrolyse en deux étapes. 3) Étudier le comportement de deux types de déchet de plastique sur la quantité du liquide pyrolytique collecté, selon les conditions optimales obtenues au cours des objectifs précédents.

CHAPITRE III

MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1 Pyrolyse conventionnelle et pyrolyse en deux étapes avec PEBD vierge

3.1.1 Matériau d'alimentation et analyse thermogravimétrique

Dans la présente étude, le polyéthylène basse densité vierge (PEBD) a été utilisé sous forme de billes de 2,5 mm, fournis par Poly Pellets Ontario (Figure 3.1). Le comportement de dégradation du PEBD et la température de réaction de la pyrolyse à adopter pour les essais expérimentaux ont été déterminés à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique TGA Q50 (TA Instruments, DE, USA). Durant ces analyses, les échantillons ont été stabilisés à 25 °C et chauffés jusqu'à 600 °C à une vitesse de 20 °C/min sous un flux de 60 ml/min de N₂.



Figure 3.1 Billes de polyéthylène de basse densité.

3.1.2 Différentes configurations du système de pyrolyse

La pyrolyse conventionnelle (PC) avec un réacteur à vis et la pyrolyse à deux étapes (P2E) ont été réalisées sur le même équipement avec une configuration différente. La Figure 3.2 illustre le schéma de l'assemblage expérimental. Cet équipement a été conçu par l'IRDA en collaboration avec le Centre de recherche industrielle du Québec (CRIQ). Il est situé dans le Laboratoire d'énergie de l'agriculture durable de la ferme expérimentale de Deschambault. Pour réaliser la pyrolyse en deux étapes, la conception initiale de l'équipement a été modifiée tel que décrit par Álvarez-Chávez et al. (2019) et Brassard et al. (2017).

Le procédé de pyrolyse à deux étapes débute dans la trémie d'une capacité de 1 kg, où le plastique granulé est transporté par une vis sans fin horizontale tournant dans un tube en acier inoxydable de 2,54 cm de diamètre. Ensuite, le PEBD commence à passer dans le réacteur à vis sans fin à travers une vis sans fin verticale de 25,4 cm de long. Ce réacteur devient le réacteur de préchauffage (ou réacteur principal de la pyrolyse conventionnelle) afin d'activer les molécules de polymère sans les dégrader. L'activation des molécules est donnée par la chaleur provenant du réacteur de préchauffage. Les molécules du matériau absorbent l'énergie thermique de l'environnement, accélérant le mouvement des molécules et augmentant la fréquence et la force des collisions et secouant également les atomes et les liaisons des molécules individuelles (Reece, 2011). Par conséquent, la probabilité que les liens soient rompus à l'étape suivante du processus de pyrolyse augmente. À la sortie du réacteur de préchauffage, le plastique fondu tombe par gravité dans le réservoir de charbon (31,4 cm de haut sur 16,8 cm de diamètre). Ce réservoir originalement prévu pour le charbon devient un réacteur en lot où la réaction principale a lieu.

Des éléments de chauffages électriques ont été utilisés comme sources de chaleur pour les deux réacteurs, de 1500 W et 3300 W respectivement. La température de la réaction a été contrôlée par des thermocouples reliés à un panneau de commande et des capteurs de température ont été installés à différents endroits du système. Les températures

ont été enregistrées toutes les minutes sur un enregistreur de données (CR10X, Campbell Scientific, Edmonton, AB, Canada). Les vapeurs de pyrolyse ont été évacuées vers le système de condensation en utilisant l'azote comme gaz porteur. Le système de condensation est composé de trois condenseurs équipés de cuves de récupération d'huile; les condenseurs sont faciles à découpler, donc pour la méthode P2E – 2 condenseurs, il suffisait de retirer le troisième condenseur avec son réservoir. Les gaz non condensables ont été évacués avec l'aide d'un extracteur.

La pyrolyse conventionnelle se déroule dans le même système que celui présenté dans la Figure 3.2. La différence par rapport à la pyrolyse en deux étapes est l'endroit où se produit la réaction principale. Dans ce cas, la réaction principale a lieu dans le réacteur à vis sans fin (première étape du P2E), le système de condensation est composé de deux condenseurs.

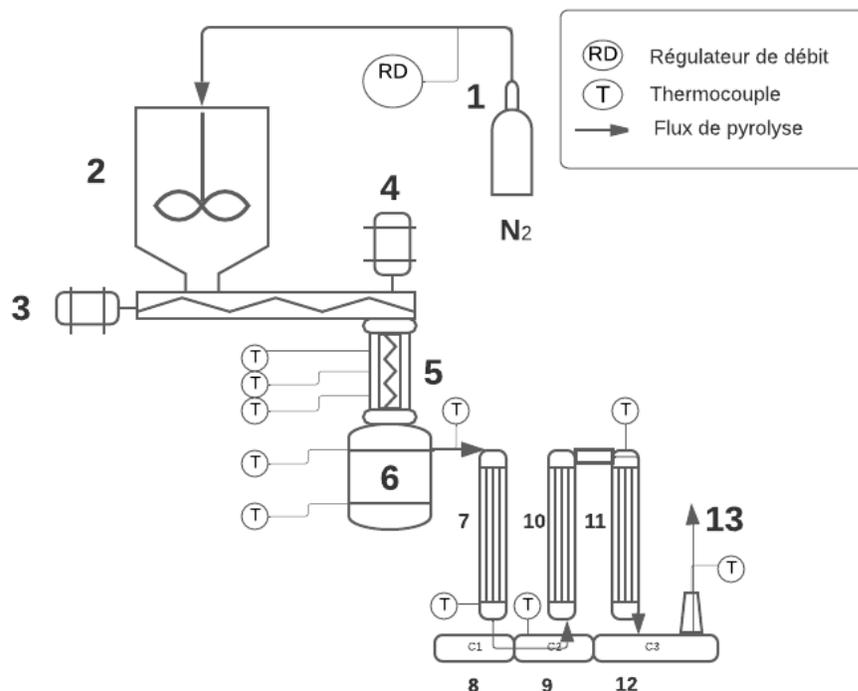


Figure 3.2 Système de pyrolyse avec trois condenseurs.

(1) Réservoir d'azote (2) trémie d'alimentation (3) vis sans fin horizontale (4) vis sans fin verticale (5) Chambre de réaction / Étape 1 – réacteur à vis sans fin (6) conteneur de charbon / Étape 2 - réacteur en batch (7) premier condenseur (8) premier collecteur (9) deuxième collecteur (10) deuxième condenseur (11) troisième condenseur (12) troisième collecteur (13) évacuation des gaz non condensables.

Une fois la réaction terminée, le rendement de chaque produit obtenu par pyrolyse a été calculé à l'aide des équations suivantes :

$$\text{Rendement de la fraction liquide (\%L)} = \frac{M_1 \times 100}{M_t} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{Rendement de la fraction solide (\%S)} = \frac{M_2 \times 100}{M_t} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\text{Rendement de gaz non condensable} = 100 - (\%L + \%S) \quad (\text{Eq. 3})$$

Où

M_t = masse totale de plastique

M_1 = masse de liquide collecté

M_2 = masse de résidu ou charbon collecté

3.1.3 Conditions expérimentales

Neuf essais ont été réalisés, trois répétitions pour chaque configuration étudiée (PC, P2E – 2 condenseurs, P2E – 3 condenseurs). Pour la pyrolyse à deux étapes, la température du premier réacteur a été établie avec le résultat de l'ATG, ce dernier indiquait que la température du premier réacteur doit être inférieure à 350 °C pour activer les molécules de plastique sans les dégrader. Par conséquent, une température de 300 °C a été fixée pour le premier réacteur (réacteur à vis sans fin). Dans le cas du second réacteur, la température doit être optimale pour éviter la formation de cire, tout en minimisant la production de gaz non condensables. D'après le résultat de la ATG et sur la base des températures utilisées dans d'autres études (Godbout et al., 2017) (Scott et al., 1990). La température du second réacteur ou réacteur en lot a été fixée à 550 °C. Pour la pyrolyse conventionnelle, la température du réacteur à vis sans fin a été de 550 °C et la température du réservoir de charbon a été de 200 °C. Dans les deux types de pyrolyse, le système de condensation a fonctionné à la température ambiante, qui variait entre 22 °C et 28 °C. La quantité de matériau d'alimentation était de 230 g et la vitesse d'alimentation de 2 g/min. Le débit d'azote était de 5 ml/min.

3.1.4 Analyse calorimétrique et analyses statistiques

Une analyse calorimétrique a été faite par le Laboratoire d'analyses agroenvironnementales à l'Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA). Cette analyse a été réalisée que sur les liquides pyrolytiques obtenus. Une analyse de variance (ANOVA) a été effectuée pour déterminer les différences significatives entre les scénarios proposés. L'ANOVA a été réalisée à l'aide du logiciel libre R version 4.1.2 (2021-11-01).

3.2 Pyrolyse en deux étapes en utilisant de déchets de tubulures d'érablières et déchets de polypropylène

3.2.1 Matériau d'alimentation et analyse thermogravimétrique

Dans la présente étude, des déchets de polyéthylène basse densité provenant de tubulures d'érablières et des déchets de polypropylène ont également été utilisés (Figure 3.3). Ces matériaux ont été fournis par l'entreprise Environek située à Sainte-Marie – Québec, qui se charge de la récupération et de la transformation de ce type de plastique. Chaque matériau a été reçu sous forme irrégulière. Ils ont été granulés et tamisés afin d'obtenir des particules entre 2 et 4 mm. Aucun nettoyage n'a été effectué sur le matériau avant l'expérience.



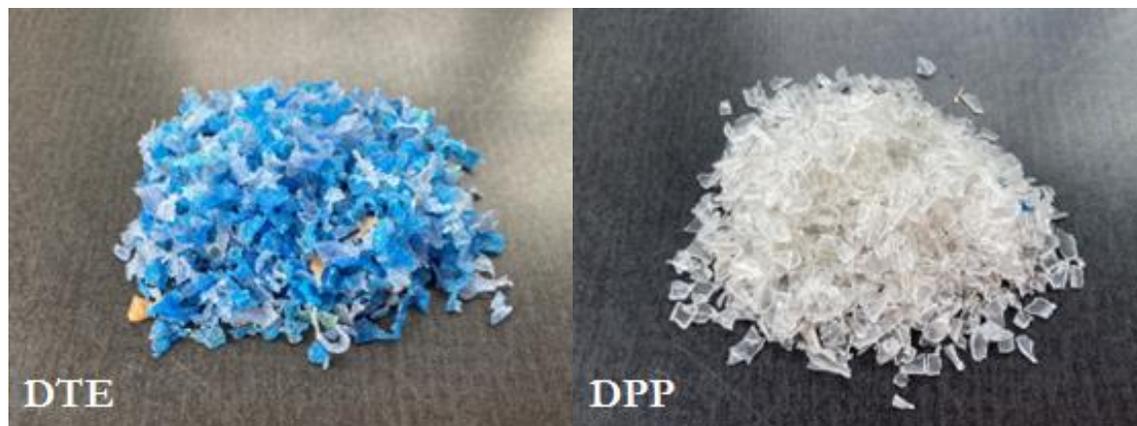


Figure 3.3 Images de l'accumulation de tubulures d'érablières (DTE) chez Environek et des granules de déchets plastiques (DTE et DPP).

3.2.2 Configurations du système de pyrolyse

La sous-section 2.1.2 explique amplement la procédure de la pyrolyse en deux étapes. La pyrolyse avec le PEBD et PP a été faite avec deux condenseurs. La Figure 3.4 présente la configuration de la pyrolyse à deux étapes avec deux condenseurs. Le texte de la sous-section 4.1.2 vise à justifier l'utilisation de deux condenseurs.

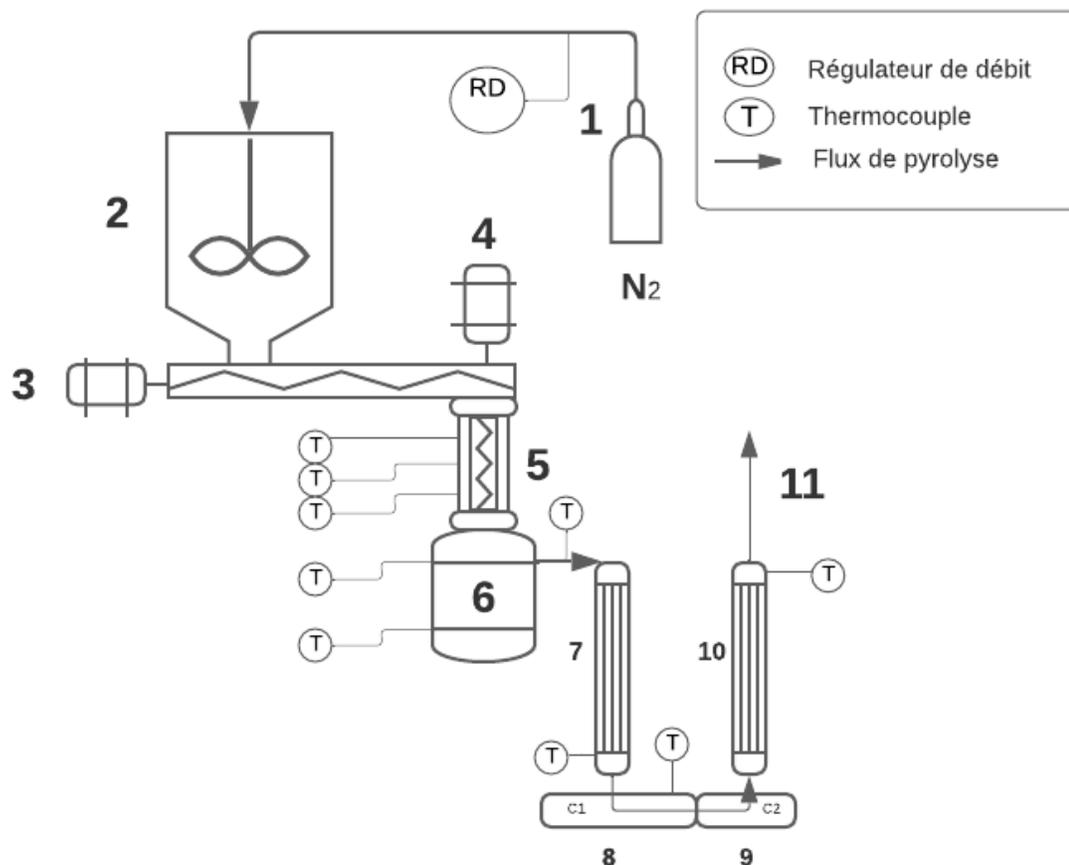


Figure 3.4 Système de pyrolyse avec deux condenseurs.

(1) réservoir d'azote (2) trémie d'alimentation (3) vis sans fin horizontale (4) vis sans fin verticale (5) Chambre de réaction / Étape 1 – réacteur à vis sans fin (6) conteneur de charbon / Étape 2 – réacteur en batch (7) premier condenseur (8) premier collecteur (9) deuxième collecteur (10) deuxième condenseur (11) évacuation des gaz non condensables.

3.2.3 Conditions expérimentales

Trois répétitions pour chaque type de matériau étudié (déchets de polyéthylène basse densité et polypropylène) ont été réalisées, pour un total de six réactions. Les conditions de pyrolyse sont résumées au Tableau 3.1. Ces conditions sont celles de la sous-section 3.1.3.

Tableau 3.1
Paramètres expérimentaux

Masse Initiale	230	g
Température Reacteur 1	300	°C
Température Reacteur 2	550	°C
Débit massique	2	g/min
Debit d'azote	5	l/min
Température Condensation	20 - 28	°C

3.2.4 Analyse de laboratoire

Une analyse calorimétrique a été faite par le Laboratoire d'analyses agroenvironnementales à l'Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA). L'analyse du pH et des cendres a été effectuée par le Centre National en Électrochimie et Technologies Environnementales – CNETE. Ces analyses ont également été effectuées sur l'huile pyrolytique obtenue à partir de la pyrolyse en deux étapes (deux condenseurs) avec du PEBD vierge réalisée dans la sous-section 3.1.1.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS

4.1 Pyrolyse conventionnelle et pyrolyse en deux étapes avec PEBD vierge

4.1.1 Analyse thermogravimétrique et température de réaction

Comme mentionné précédemment (sous-section 3.1.1), la température de la pyrolyse a été décidée à partir d'une analyse thermogravimétrique Figure 4.1. Cette analyse permet de déterminer la température à laquelle l'échantillon commence à perdre de la masse, c'est-à-dire à se dégrader, et la température à laquelle la masse initiale du polymère est totalement dégradée. Dans ce cas, la dégradation du PEBD débute à 330 °C et la principale zone de dégradation du plastique avec une perte de masse de 99 % se situe entre 450° et 500 °C. Finalement, la température de la première étape de P2E était de 300 °C et la température de la deuxième étape a été fixée à 550 °C sur la base des résultats ci-dessus. La température du réacteur pour la pyrolyse conventionnelle était de 550 °C.

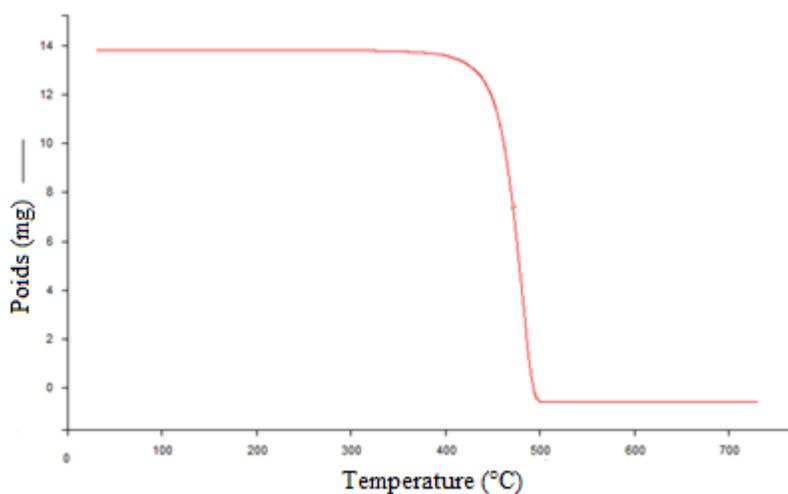


Figure 4.1 Courbe thermogravimétrique du polyéthylène de basse densité vierge.

4.1.2 Essais comparatifs des différentes configurations

Le Tableau 4.1 indique le rendement des produits issus de la pyrolyse du plastique (résidu dans le conteneur du charbon, cire ou huile et gaz non condensable) pour chaque essai effectué. Les résultats des analyses de laboratoire (pouvoir calorifique, teneur en cendres et pH) du liquide pyrolytique issu de la pyrolyse en deux étapes avec deux condenseurs sont également présentés pour comparaison avec les résultats du liquide pyrolytique issu de la pyrolyse de déchets plastiques.

Tableau 4.1

Rendement (%) en produits pyrolytiques pour chaque essai et résultats d'analyse en laboratoire

Essai	Pyrolyse Conventiennelle			P2E + 2 Condenseurs			P2E + 3 Condenseurs		
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Produits									
Résidu C. Charbon (%)	20	22	22	1	1	1	1	2	2
Cire (%)	44	43	44	-	-	-	-	-	-
Liquide pyrolytique (%)	-	-	-	17	14	20	19	21	21
Gaz non condensables (%)	36	34	33	82	84	79	81	77	77
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Pouvoir Calorifique (MJ/kg)	-	-	-	38,6	38,8	38,4	37,7	38,8	38,6
Cendres (%) en poids	-	-	-	26,9	24,5	28,0	-	-	-
pH	-	-	-	4,75	6,76	6,92	-	-	-

La Figure 4.2 montre les produits obtenus lors des pyrolyses de conventionnelle et a deux étapes. Une cire blanche et jaune sans présence d'huile (a) a été obtenue dans la pyrolyse conventionnelle et juste une huile noire a été obtenue dans le cas de la pyrolyse en deux étapes (b).



a. Cire obtenue PC

b. Huile obtenue P2E

Figure 4.2 Photographies des produits obtenus par pyrolyse conventionnelle (a) et pyrolyse en deux étapes (b).

Pour évaluer l'homogénéité des répétitions pour chaque scénario de pyrolyse, une analyse descriptive a été réalisée dans laquelle la moyenne, l'écart-type et le coefficient de variation ont été calculés. Le Tableau 4.2 montre les valeurs de l'analyse descriptive de chaque scénario testé. La pyrolyse conventionnelle montre une production plus élevée de produit pyrolytique, mais il s'agit d'une cire et non d'une huile. En moyenne, il y a une différence de 3 % en ce qui concerne la production d'huile pyrolytique entre la P2E – 2 condenseurs (17 %) et la P2E – 3 condenseurs (20 %). La production de gaz non condensables a été prédominante dans la pyrolyse à deux étapes, soit environ 2 fois plus que la pyrolyse conventionnelle. Le coefficient de variation est inférieur à 20 % pour les trois scénarios démontrant l'homogénéité statistique des résultats.

En tenant compte du fait que la variable d'intérêt est le rendement en liquide pyrolytique pour la comparaison des traitements, les résultats de la pyrolyse conventionnelle seront exclus de cette comparaison, car il y avait une production de cire sans présence d'huile. L'analyse des résultats se concentrera donc sur l'évaluation de

l'existence d'une différence significative entre l'utilisation de deux et trois condenseurs dans la pyrolyse en deux étapes.

Tableau 4.2

Analyse descriptive pour chaque scénario de pyrolyse

Statistique Caractéristique	Pyrolyse Conventiennelle			P2E + 2 Condenseurs			P2E + 3 Condenseurs		
	\tilde{x}	σ	C.V.(%)	\tilde{x}	σ	C.V.(%)	\tilde{x}	σ	C.V.(%)
Résidu C. Charbon (%)	21	1,15	5,41	1	0	0	2	0,58	34,64
Cire (%)	44	0,57	1,31	-	-	-	-	-	-
Liquide pyrolytique (%)	-	-	-	17	2,56	15,09	20	1,10	5,55
Gaz non condensables (%)	35	1,34	3,87	82	2,66	3,24	78	1,93	2,46
Pouvoir Calorifique (MJ/kg)	-	-	-	38,6	0,20	0,52	38,4	0,59	1,53
Cendres (%) en poids	-	-	-	26,5	1,79	6,78	-	-	-
pH	-	-	-	6,1	1,21	19,67	-	-	-

En générant une analyse de la variance avec R Studio, une valeur P de 0,136 est obtenue pour le facteur nombre de condenseurs et en tenant comme variable de réponse le rendement de liquide pyrolytique (Tableau 4.3). Comme la valeur P est supérieure à 0,05, l'hypothèse nulle $H_0 = \tau_1 = \tau_2 = 0$ est acceptée, ce qui indique qu'il n'y a pas de différences significatives dans la performance d'huile pyrolytique entre l'utilisation de deux ou trois condenseurs. Donc, pour des raisons pratiques de manipulation et de nettoyage du système de pyrolyse, l'utilisation de deux condenseurs est préférable.

Tableau 4.3

Résultats de l'ANOVA

	Rendement ~ NombreCondenseurs	Résidus
Degrés de liberté	1	4
Somme des carrés (SC)	0,001911	0,002197
Moyenne de la SC	0,0019114	0,0005792
Valeur F	3,48	
Valeur P - Pr(>F)	0,136	

4.2 Pyrolyse en deux étapes en utilisant les tubulures d'érablières et les déchets de polypropylène

4.2.1 Analyses thermogravimétries

La courbe thermogravimétrique pour les déchets de tubulures d'érablières est présentée à la Figure 4.3. Ce graphique présente des similitudes avec le graphique de la sous-section 4.1.1. La dégradation des tubulures d'érabliers débute à 300 °C et la principale zone de dégradation de ce matériel avec une perte 99 % de la masse se situe entre 420° et 500 °C.

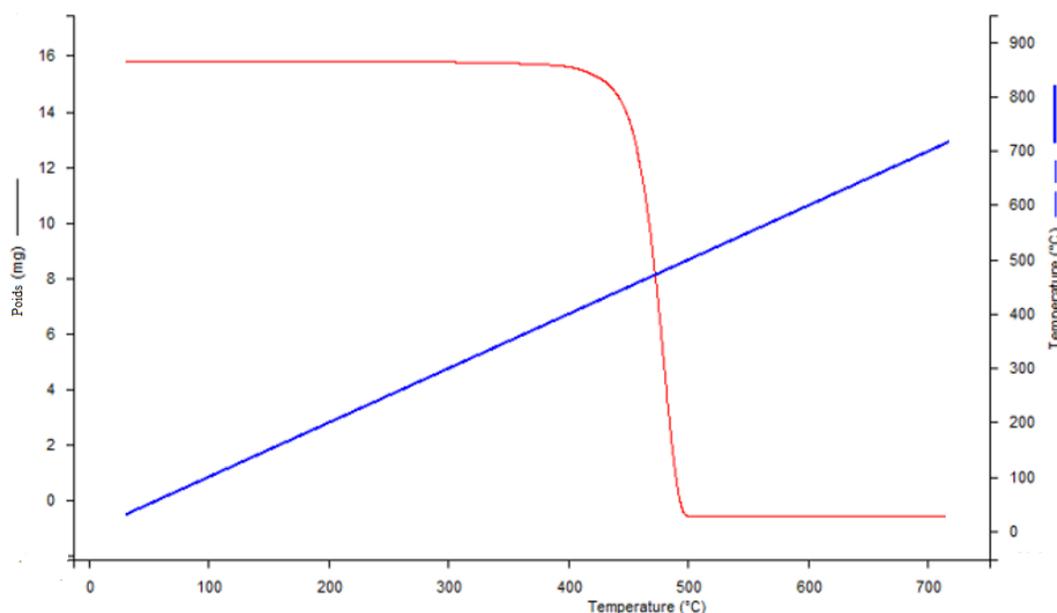


Figure 4.3 Courbe thermogravimétrique du déchet de polyéthylène de basse densité.

Selon la courbe thermogravimétrique pour les déchets de polypropylène, la dégradation de ce matériel débute à 250 °C et la principale zone de dégradation du 99 % du plastique se situe entre 380° et 480 °C (Figure 4.4). Bien que le PP commence sa dégradation, 50 °C plus tôt que le déchet de PEBD, les mêmes paramètres indiqués dans le Tableau 3.1 ont été utilisés pour la pyrolyse de ces matériaux puisque la principale zone de dégradation pour les deux matériaux se trouve au-dessus de 300 °C. Par conséquent,

cette température utilisée dans l'étape 1 de la pyrolyse fonctionnera comme un préchauffage sans entraîner une grande dégradation du matériel.

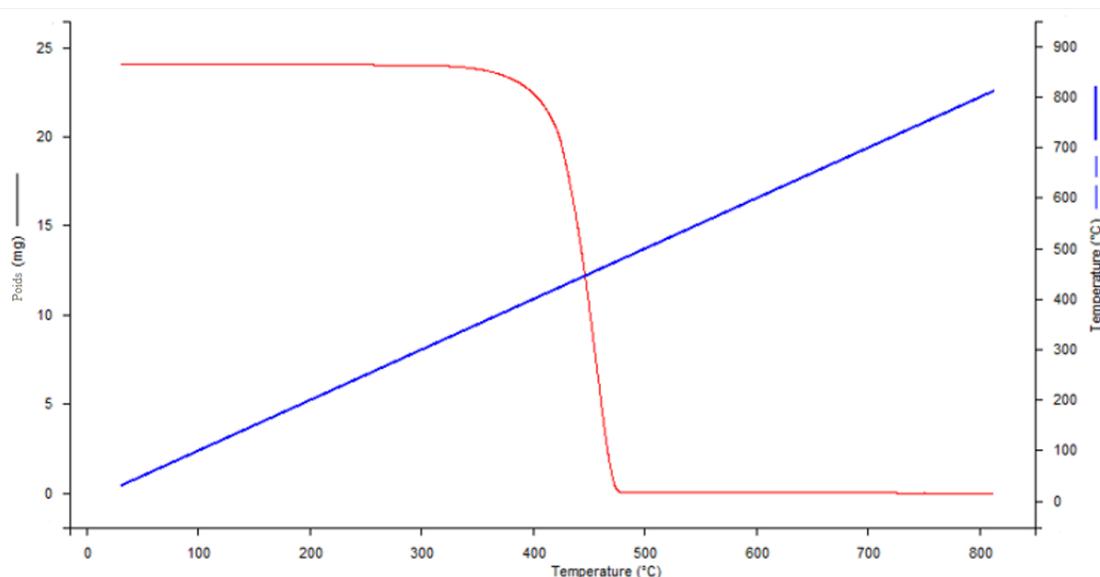


Figure 4.4 Courbe thermogravimétrique du déchet de polypropylène.

4.2.2 Essais avec les déchets de tubulures d'érablières et polypropylène

Le Tableau 4.4 regroupe les valeurs de rendement des produits de pyrolyse des déchets de tubulures d'érablières et de polypropylène pour chaque répétition. Les valeurs du pouvoir calorifique, de la teneur en cendres et du pH sont également indiquées. Ces résultats démontrent que seulement 3,64 % du DTE et 4,93 % du DPP est condensés en liquide pyrolytique avec un pouvoir calorifique moyen 38.6 et 38.4 MJ/kg respectivement.

Tableau 4.4

Rendement (%) en produit pour chaque essai issu de la pyrolyse des déchets plastiques et résultats d'analyse en laboratoire

Répétition Produits	Déchets de tubulure d'érable			Déchets de polypropylène		
	1	2	3	1	2	3
Résidu C. Charbon (%)	0,72	0,43	0,52	2,57	0,96	0,46
Liquide pyrolytique (%)	3,72	3,32	3,89	5,0	5,2	4,7
Gaz non condensables (%)	95,57	96,2	95,6	92,5	93,9	94,9
Total	100	100	100	100	100	100
Pouvoir Calorifique (MJ/kg)	38,6	38,8	38,4	37,7	38,8	38,6
Cendres (g/kg)	108,3	137,3	172,2	83,3	124,8	123,7
pH	2,78	2,94	3,33	4,48	5,2	5,3

Le Tableau 4.5 montre la moyenne, l'écart-type et le coefficient de variation calculé pour les rendements des produits de pyrolyse de déchets de tubulures d'érablières et des déchets de polypropylène. Ces paramètres statistiques ont également été calculés pour le pouvoir calorifique, la teneur en cendres et le pH. Les variables pouvoir calorifique, pH, rendement en liquide pyrolytique et gaz non condensables montrent une homogénéité dans leurs répétitions, car le coefficient de variation était inférieur à 20 % pour les deux types de plastiques étudiés (DTE et DPP). La production de gaz non condensables était prédominante > 92 % pour le DTE et le DPP. Les valeurs de pH pour les deux plastiques sont inférieures à 7 et se situent dans la gamme acide de l'échelle de pH.

Tableau 4.5

Analyse descriptive des produits de la pyrolyse des plastiques et leurs analyses en laboratoire

Statistique Produits	Déchets de tubulure d'érablière			Déchets de polypropylène		
	\tilde{x}	σ	<i>C.V</i> (%)	\tilde{x}	σ	<i>C.V</i> (%)
Résidu C. Charbon (%)	0,55	0,15	26,93	1,33	1,10	83,01
Liquide pyrolytique (%)	3,64	0,29	7,96	4,93	0,24	4,91
Gaz non condensables (%)	95,80	0,39	0,40	93,74	1,19	1,27
Pouvoir Calorifique (MJ/kg)	38,6	0,2	0,5	38,4	0,6	1,5
Cendres (%) en poids	13,9	3,2	23,0	11,1	2,4	21,4
pH	3,0	0,3	9,4	5,0	0,4	9,0

CHAPITRE V

DISCUSSION

L'obtention de cire dans la pyrolyse conventionnelle était attendue d'après l'expérience menée par Godbout et al. (2017) qui ont également obtenu une cire. Elle est constituée de paraffines ayant des chaînes de carbone entre C7 et C22. L'obtention d'une cire lors d'une pyrolyse typique à un seul réacteur s'explique par la trop faible énergie vibratoire des molécules avant d'atteindre la chambre de réaction, empêchant la rupture partielle des liaisons C-C. Au contraire, dans un processus de pyrolyse en deux étapes, les molécules de PEBD arrivent au réacteur avec une énergie vibratoire plus élevée transférée par le réacteur de préchauffage, influençant une meilleure désintégration des molécules, obtenant ainsi une substance liquide.

Dans le système de condensation utilisé dans l'étude de Park et al., 2019, il convient de noter que le flux de pyrolyse provenant du premier condenseur (Figure 5.1) entre par le haut et sort par le bas du deuxième réacteur vers l'étape suivante. Dans le cas du système de condensation de la P2E – 2 condenseurs, le flux de pyrolyse provenant du premier condenseur entre par le bas du second condenseur et évacue directement les gaz non condensables. Cette configuration présente un temps de séjour plus court des vapeurs dans le système de condensation (Figure 3.4 – Chapitre III), entraînant une expulsion directe d'une proportion des gaz condensables et donc une diminution de la collecte de liquide pyrolytique. Afin d'augmenter le temps de séjour de la vapeur et d'accroître le rendement du liquide pyrolytique, un troisième condenseur a été ajouté pour reproduire le flux de vapeur présenté dans la Figure 5.1. Dans la P2E – 3 condenseurs, il est attendu à une collecte de liquide plus importante que dans la P2E – 2 condenseurs en raison du temps plus long que les gaz pouvaient avoir avec l'ajout d'un troisième condenseur avant de l'évacuation du gaz. Bien qu'il y ait une augmentation du 15 % de la collecte de liquide pyrolytique dans configuration P2E – 3 condenseurs par rapport à P2E – 2 condenseurs,

cette augmentation n'est pas significative. Ainsi, en termes de nettoyage et de multiplicité dans le montage, la configuration P2E – 2 condenseurs est préférable.

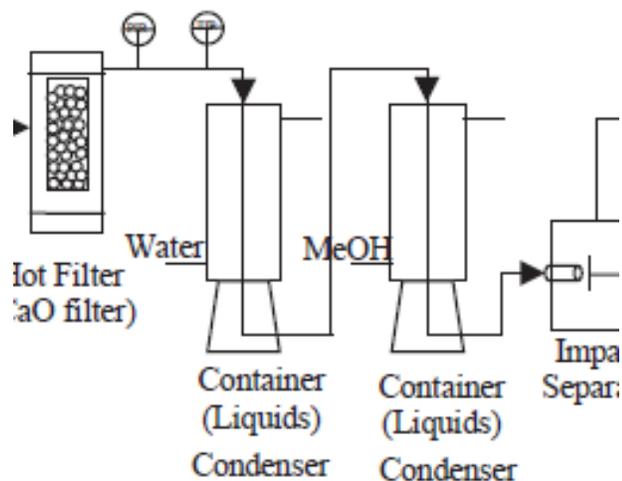


Figure 0.1 Système de condensation. (D'après Park et al. 2019.)

En général, la proportion de gaz non condensables a été prédominante dans la pyrolyse en deux étapes avec du PEBD vierge et des déchets plastiques. La production de liquide pyrolytique était plus élevée avec le PEBD vierge avec un rendement moyen de 17 % par rapport aux déchets de tubulures d'érablières et aux déchets polypropylène dont les rendements étaient inférieurs à 5 %. Dans le cas du DTE, cette diminution peut être expliquée par les caractéristiques du matériau. Le DTE est composé de différents matériaux tels que le métallocène, le polyéthylène de moyenne et basse densité. Comme mentionné dans la section 1.4, une teneur élevée en matières volatiles et une faible teneur en cendres favorisent la production de liquide pyrolytique. Das & Tiwari (2018) rapportent des valeurs de 99,95 % en poids et 0 % en poids pour la teneur en matières volatiles et en cendres respectivement pour le PEBD vierge et 79,99 % en poids et 19,25 % en poids pour les déchets de PEBD. Bien que les granulés de DTE n'aient pas été analysés pour ces deux variables, car leur composition inclut du polyéthylène, les courbes thermogravimétriques du PEBD vierge et du DTE montrent des similitudes dans leurs zones de dégradation. Étant donné que les essais de pyrolyse ont été réalisés dans les

mêmes conditions pour les deux matériaux et sur la base des données rapportées dans la littérature mentionnée ci-dessus, on peut déduire qu'il existe une différence dans les caractéristiques initiales des déchets plastiques qui affectent le rendement en huile pyrolytique durant la pyrolyse en deux étapes.

Dans le cas des déchets de polypropylène, la faible production de liquide pyrolytique peut être attribuée aux températures de pyrolyse utilisées dans ce travail par rapport aux températures de dégradation du matériau déterminées à partir de sa courbe thermogravimétrique. Dans la Figure 4.4 (Chapitre IV), il est évident que les déchets de polypropylène commencent leur dégradation à 250 °C et sont complètement dégradés à 450 °C. La température du réacteur de préchauffage (première étape) ayant été fixée à 300 °C, dans le but de préchauffer sans toutefois dégrader le matériau, cette température entraîne une légère dégradation du DPP. Puis dans la deuxième étape où la température est de 550 °C dans la présente étude, le DPP est totalement dégradé en se plaçant à 100 °C au-dessus de la température observée à partir de sa courbe thermogravimétrique. De plus, les températures élevées dans le processus de pyrolyse produisent une quantité excessive de produit gazeux. (Das & Tiwari, 2018), comme observé dans la pyrolyse du DPP avec un rendement de 97,3 % de gaz non condensables. Il convient de noter que Ahmad et al., 2015 et Sogancioglu et al., 2017 rapportent des rendements en liquide pyrolytique de 69,82 et 80,1 % en utilisant des températures de 300 et 380 °C. Il est nécessaire d'abaisser la température des deux réacteurs afin d'obtenir des rendements plus élevés en liquide pyrolytique à partir de la DPP.

Bien que le liquide pyrolytique soit obtenu par pyrolyse en deux étapes, il est nécessaire d'optimiser des conditions opératoires telles que la température, le temps de séjour, le type de gaz de fluidisation et le débit pour obtenir des rendements plus élevés afin de le rendre intéressant pour l'industrie. Marcilla et al., 2009a ont obtenu le rendement liquide maximum avec le PEBD à 469 – 494 °C. Dans une autre étude réalisée par Marcilla et al., 2009b ont conclu que la température optimale pour un rendement liquide élevé est de 550 °C. Onwudili et al., 2009 ont observé que la conversion du PEBD en huile commence à 410 °C. Les températures supérieures à 600 °C réduisent le rendement du

liquide pyrolytique. On pourrait s'attendre qu'une variation de la température dans les plages susmentionnées et en utilisant l'éthylène comme gaz de fluidisation dans la pyrolyse du PEBD, un rendement plus élevé de liquide pyrolytique devrait être obtenu.

Le Tableau 5.1 regroupe les valeurs moyennes du pouvoir calorifique, du pH et de la teneur en cendres pour les matériaux utilisés au cours du présent travail dans le cas de la pyrolyse en deux étapes. Les valeurs de référence pour les carburants commerciaux et les biocarburants sont également indiquées pour faciliter leur comparaison.

Tableau 0.1

Valeurs moyennes des analyses de laboratoire du liquide pyrolytique issu de P2E et valeurs de référence pour les carburants commerciaux et les biocarburants

Paramètre	PBDE vierge	Déchets de tubulure d'érablière	Déchets de polypropylène	Valeurs de référence		Norme ASTM D 7544-12	
	Moy.	Moy.	Moy.	Essence	Diesel	Grade G	Grade D
Pouvoir calorifique (MJ/kg)	38,6	38,6	38,4	42,5	43	≥15.0	≥15.0
pH	6,1	3,0	5	-	5,5 - 8,0 *	Rapport	Rapport
Cendres (%) en poids	26	14	11	-	0,01	≤0.25	≤0.15
Date de l'essai	Juin 2021	Août 2021	Octobre 2021				

*Valeurs de pH pris de (Hartman, 2020)

Note : Pour les cas de Rapport, le résultat obtenu selon la méthode doit être indiqué.

Le pouvoir calorifique moyen des liquides pyrolytiques issus de la P2E était de 38,5 MJ/kg. Cette valeur est considérée comme élevée pour la production d'électricité, avec des valeurs proches des critères applicables à l'essence et au diesel de qualité commerciale. Elle est également supérieure à la valeur minimale déterminée pour les biocarburants.

Le pH du PEBD vierge se situe dans la plage spécifiée pour le diesel. Quant au DPP, son pH est légèrement inférieur à la valeur de référence du Diesel. Au contraire, le pH du DTE est classé comme acide et est inférieur au pH rapporté pour le Diesel, un pH acide présent un potentiel corrosif pour les composants métalliques. La surpopulation de

microbes est le principal responsable de l'acidité du diésel. Cette surpopulation peut être due à la présence d'éthanol ou de vapeur d'eau. (Hartman, 2020). Dans le cas du DTE, cette acidité du liquide pyrolytique peut être due à une présence minimale d'eau dans le matériau granulaire en raison du stockage extérieur du DTE dans l'entreprise où il est exposé aux pluies ou à la sève résiduelle, qui contient de l'eau. Cependant, le pH rapporté dans le liquide pyrolytique de différentes biomasses (Tableau 5.2) est compris entre 2,6 et 3,2, dans ce cas le pH du liquide pyrolytique de DTE est dans les valeurs rapportées dans la littérature.

Tableau 0.2

Valeurs du pH du liquide pyrolytique (phase huileuse) de différentes biomasses
(D'après Alvarez-Chavez et al., 2009.)

	Épinette noire	Bois de sapin	Bois de pin	Bois de coton	Tiges de maïs	Cèdre japonais
pH	2,6	2,9	3,1	3,2	3,2	2,1

La teneur en cendres pour les trois matériaux utilisés a rapporté des valeurs supérieures aux valeurs de référence pour les combustibles commerciaux et les biocarburants, par conséquent, ils ne seraient pas adaptés à une utilisation dans les brûleurs industriels. À noter que les essais de pyrolyse ont été réalisés en 2021 et que les analyses de pH et de teneur en cendres ont été réalisées en juin 2022. C'est pourquoi une pyrolyse supplémentaire de DTE a été réalisée en mai 2022 et la teneur en cendres a été analysée avec les autres échantillons. La teneur en cendres de cet échantillon était de 0 % en poids. Ce résultat suggère des problèmes de stabilité du liquide pyrolytique pendant le stockage. Aucun article n'a été trouvé qui étudiait la stabilité du liquide pyrolytique provenant de déchets plastiques. Pour la pyrolyse de la biomasse, Diebold, (2000) rapportent une augmentation de la viscosité du liquide pyrolytique du bois avec un temps de stockage de trois mois à 35 °C. Gómez et al. (2018) ont simulé la dégradation de la biohuile issue de la pyrolyse de la paille pendant un an, ils ont rapporté une augmentation de la viscosité du liquide pyrolytique due à la séparation de phases de l'huile pyrolytique et une tendance à

l'acidification dans la gamme inférieure. Dans la phase lourde de la biohuile, le pH a diminué en moyenne de 13,6 %, passant de 4,32 à 3,73. Ceci peut être attribué à des réactions telles que l'estérification, la transtérification pendant le processus de stockage.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS

La pyrolyse conventionnelle produit 44 % de cire. Le concept de pyrolyse en deux étapes, avec un réacteur à vis sans fin et un réacteur en lot connectés en série, permet de produire un liquide pyrolytique à partir de PEBD avec un rendement moyen de 17 % par rapport à la quantité de plastique entrant.

L'utilisation de deux ou trois condenseurs n'a pas d'influence significative sur la collecte du liquide pyrolytique dans le P2E, cependant pour faciliter la manipulation et le nettoyage, l'utilisation de deux condenseurs est recommandée. Pour obtenir un rendement plus élevé, il est nécessaire d'optimiser les paramètres opératoires qui ont la plus grande influence sur la pyrolyse des plastiques, tels la température, le temps de séjour et le gaz de fluidisation.

La pyrolyse en deux étapes produit un liquide pyrolytique à partir de DTE et DPP avec un rendement moyen de 4,25 % du plastique entrant.

L'huile pyrolytique a un bon potentiel énergétique et être employée comme source d'énergie, cependant, les valeurs de teneur de cendres sont au-dessus des limites des valeurs de référence ASTM D975 ET ASTM D4814 pour être utilisées directement comme combustible.

CHAPITRE VII

RECOMMANDATIONS

1. Effectuer une analyse proximale et élémentaire (compositions en C et H) de la matière plastique avant la pyrolyse pour évaluer le potentiel de production de liquide pyrolytique.
2. Optimiser les paramètres opératoires qui ont le plus d'influence sur la pyrolyse des plastiques. Il s'agit notamment de la température de réaction, du temps de séjour, du débit de gaz de fluidisation et du type de gaz de fluidisation.
3. Utiliser un gaz porteur autre que l'azote afin de créer une atmosphère inerte. L'azote est le gaz porteur le plus couramment utilisé pour créer un milieu inerte durant la pyrolyse. Nonobstant, l'utilisation d'azote peut exercer une influence négative sur le rendement en huile, car les réactions entre composants gazeux à l'intérieur du réacteur formant des composés huileux sont entravées par interférence des molécules de N₂. (Park et al., 2019). L'hélium, l'argon, l'éthylène, le propylène et l'hydrogène sont d'autres types de gaz porteur pour la pyrolyse des plastiques. Chaque type de gaz porteur a une réactivité différente en fonction de son poids moléculaire. La température de réaction et le poids moléculaire du gaz porteur contribuent à déterminer la composition des produits condensés. (Anuar Sharuddin et al., 2016). Abbas-Abadi et al., 2014 ont effectué des pyrolyses du polypropylène avec de l'éthylène et de l'azote. Les deux gaz ont le même poids moléculaire. Cependant, l'éthylène présente une différence légèrement supérieure en termes de rendement en liquide pyrolytique et une moindre formation de charbon en présence de l'azote. Cette différence est due au fait que l'éthylène est plus réactif que l'azote, ce qui pourrait modifier l'équilibre dans la chambre de réaction pour produire un rendement liquide plus élevé (Abbas-Abadi et al., 2014). Il est donc intéressant d'évaluer l'influence du type de gaz de fluidisation sur la production de liquide pyrolytique.

4. Utiliser la zéolite comme catalyseur dans la pyrolyse en deux étapes pour augmenter la performance en liquide pyrolytique, en tenant compte des résultats obtenus dans un projet précédent réalisé par Diaz Acosta, 2018 dans le même système de pyrolyse que le présent projet.
5. Évaluer les composants des gaz non condensables en tant que source de composés chimiques. Car la quantité de gaz non condensables était supérieure à 90 % pour la pyrolyse des déchets plastiques.
6. Évaluer la stabilité du liquide pyrolytique à partir de déchets de plastiques pendant son stockage. Étant donné qu'aucune étude n'a été trouvée dans ce domaine, et que les résultats de la présente étude suggèrent un changement dans le temps de la teneur en cendre.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbas-Abadi, M. S., Haghghi, M. N., Yeganeh, H., & McDonald, A. G. (2014). Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109, 272–277. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.023>
- Aboulkas, A., el harfi, K., & el Bouadili, A. (2010). Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1363–1369. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.12.017>
- Ahmad, I., Ismail Khan, M., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K., & Ahmad, W. (2015). Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. *International Journal of Green Energy*, 12(7), 663–671. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.880146>
- Álvarez-Chávez, B. J., Godbout, S., le Roux, É., Palacios, J. H., & Raghavan, V. (2019). Bio-oil yield and quality enhancement through fast pyrolysis and fractional condensation concepts. *Biofuel Research Journal*, 6(4), 1054–1064. <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.4.2>
- Anuar Sharuddin, S. D., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., & Aroua, M. K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. In *Energy Conversion and Management* (Vol. 115, pp. 308–326). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
- ASTM D975-22a. (2022). Standard Specification for Diesel Fuel. <https://www.astm.org/d0975-22a.html>
- ASTM D4814-21c. (2021). Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel. <https://www.astm.org/standards/d4814>
- ASTM D7544-12. (2017). Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel. <https://www.astm.org/d7544-12r17.html>
- Bagri, R., & Williams, P. T. (2002). Catalytic pyrolysis of polyethylene. In *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (Vol. 63). www.elsevier.com/locate/jaap
- Brassard, P., Godbout, S., Raghavan, V., Palacios, J. H., Grenier, M., & Zegan, D. (2017). The production of engineered biochars in a vertical auger pyrolysis reactor for carbon sequestration. *Energies*, 10(3). <https://doi.org/10.3390/en10030288>

- Britannica. (2022, October 17). Polyethylene | Properties, Structures, Uses, & Facts | Britannica. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/polyethylene>
- Britannica, T. E. of E. (2017, December 6). Polypropylene | chemical compound | Britannica. <https://www.britannica.com/science/polypropylene>
- Campuzano, F., Brown, R. C., & Martínez, J. D. (2019). Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 102, pp. 372–409). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.014>
- Das, P., & Tiwari, P. (2018). The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel. *Waste Management*, 79, 615–624. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.021>
- Demirbas, A. (2004). Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(1), 97–102. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2004.03.001>
- Diaz Acosta, M. C. (2018). Pyrolyse catalytique du polyéthylène basse densité (PEBD) par zéolithe ZSM-5 pour améliorer la production d'huile.
- Diebold, J. P. (2000). A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. <http://www.doe.gov/bridge>
- Dorado, C., Mullen, C. A., & Boateng, A. A. (2015). Coprocessing of Agricultural Plastic Waste and Switchgrass via Tail Gas Reactive Pyrolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(40), 9887–9893. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02597>
- Environment and Climate Change Canada. (2019). Economic study of the Canadian plastic industry, markets and waste: summary report.
- EPA. (2018). Plastics: Material-Specific Data | US EPA. <https://www.epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling/plastics-material-specific-data>
- Fakhrhoseini, S. M., & Dastanian, M. (2013). Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model. *Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1155/2013/487676>
- Girón Roca, I. E. (2005). Estudio de las propiedades y aplicaciones industriales del polietileno de alta densidad (PEAD).

- Godbout, S., Solomatnikova, O., Seers, P., & Belzile, L. (2017). Valorisation de résidus agricoles par conversion thermochimique afin de produire un combustible destiné aux systèmes de chauffage au mazout no 2 actuellement en place dans les entreprises serricoles.
- Gómez, N., Banks, S. W., Nowakowski, D. J., Rosas, J. G., Cara, J., Sánchez, M. E., & Bridgwater, A. v. (2018). Effect of temperature on product performance of a high ash biomass during fast pyrolysis and its bio-oil storage evaluation. *Fuel Processing Technology*, 172, 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.021>
- Hartman, C. (2020, September 23). Diesel Fuel Maintenance. <https://emcsolutions.com/2020/09/23/diesel-fuel-maintenance/>
- He, J., Li, Z., Zhang, X., Wang, H., Dong, W., Chang, S., Ou, X., Guo, S., Tian, Z., Gu, A., Teng, F., Yang, X., Chen, S., Yao, M., Yuan, Z., Zhou, L., & Zhao, X. (2020). Comprehensive report on China's Long-Term Low-Carbon Development Strategies and Pathways. *Chinese Journal of Population, Resources and Environment*, 18(4), 263–295. <https://doi.org/10.1016/j.cjpre.2021.04.004>
- Helaoui, S., Asma Khouaja, Ziang Li, Rihab Mustapha, Mathieu Pominville-Racette, Patricia Rioux, & Camille Venne. (2021). Recherche de débouchés aux plastiques agricoles d'ensilage destinés aux secteurs agricoles et de la construction et étude des défis techniques, logistiques, économiques, sociaux et environnementaux associés à cette problématique. <https://www.reseaumrq.com/>
- ICI.Radio-Canada, Z. E. (2017). Tingwick recycle 60 tonnes de plastique agricole. <https://ici.radio-canada.ca/nouvelle/1043199/tingwick-recyclage-60-tonnes-plastique-agricole>
- Jung, S. H., Cho, M. H., Kang, B. S., & Kim, J. S. (2010). Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 91(3), 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.009>
- Lesaffaires. (2009, December 18). RCM recyclera des sacs de plastique autrefois exportés | LesAffaires.com. <https://www.lesaffaires.com/secteurs-d-activite/general/rcm-recyclera-des-sacs-de-plastique-autrefois-exportes/527405>
- Lin, Y. H., & Yen, H. Y. (2005). Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons. *Polymer Degradation and Stability*, 89(1), 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegstab.2005.01.006>

- Malagamba Stiglich, P. (2015, March 23). Plásticos agrícolas. Sus usos y problemas – Agriculturers.com | Red de Especialistas en Agricultura. <https://agriculturers.com/plasticos-agricolas-sus-usos-y-problemas/>
- Marcilla, A., Beltrán, M. I., & Navarro, R. (2009a). Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1), 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.03.004>
- Marcilla, A., Beltrán, M. I., & Navarro, R. (2009b). Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 86(1–2), 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.026>
- Miandad, R., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., Rehan, M., Ismail, I. M. I., & Nizami, A. S. (2017). Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 119, 239–252. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.017>
- Onwudili, J. A., Insura, N., & Williams, P. T. (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(2), 293–303. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.07.008>
- Oyedun, A. O., Lam, K. L., Gebreegziabher, T., & Hui, C. W. (2013). Optimization of multi-stage pyrolysis. *Applied Thermal Engineering*, 61(1), 123–127. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.03.043>
- Park, K. B., Jeong, Y. S., Guzelciftci, B., & Kim, J. S. (2019). Characteristics of a new type continuous two-stage pyrolysis of waste polyethylene. *Energy*, 166, 343–351. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.078>
- Park, S. S., Seo, D. K., Lee, S. H., Yu, T. U., & Hwang, J. (2012). Study on pyrolysis characteristics of refuse plastic fuel using lab-scale tube furnace and thermogravimetric analysis reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97, 29–38. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2012.06.009>
- Peng, Y., Wang, Y., Ke, L., Dai, L., Wu, Q., Cobb, K., Zeng, Y., Zou, R., Liu, Y., & Ruan, R. (2022). A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products. In *Energy Conversion and Management* (Vol. 254). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115243>
- PlasticsEurope. (2018). *Plastics-the Facts 2018 An analysis of European plastics production, demand and waste data.*

- Radio-Canada. (2019). Le Canada exporte toujours des tonnes de déchets de plastique en Asie | Radio-Canada.ca. <https://ici.radio-canada.ca/nouvelle/1179308/recyclage-fox-plastic-ballots-tri-usage-unique>
- Recyc-Québec. (2022). liste-centres-tri-collecte-selective.
- Reece, J. B. , U. L. A. , C. M. L. , W. S. A. , M. P. V. y J. R. B. (2011). An introduction to metabolism. In Campbell biology (10th ed., pp. 141–161). Pearson.
- Rentizelas, A., Shpakova, A., & Mašek, O. (2018). Designing an optimised supply network for sustainable conversion of waste agricultural plastics into higher value products. *Journal of Cleaner Production*, 189, 683–700. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.104>
- Roymaplast. (n.d.). Physical and chemical properties of polypropylene. Retrieved August 16, 2022, from <http://roymaplast.com/en/propiedades-fisicas-y-quimicas-del-polipropileno/>
- Sakata, Y., Uddin, M. A., & Muto, A. (1999). Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1–2), 135–155. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00013-3)
- Scott, D. S., Czernik, S. R., Piskorz, J., & Radlein, D. S. A. G. (1990). Fast Pyrolysis of Plastic Wastes. *Energy and Fuels*, 4(4), 407–411. <https://doi.org/10.1021/ef00022a013>
- Sharpe, P. (2015, September). Making Plastics: From Monomer to Polymer | AIChE. <https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2015/september/making-plastics-monomer-polymer>
- Sogancioglu, M., Yel, E., & Ahmetli, G. (2017). Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars. *Journal of Cleaner Production*, 165, 369–381. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.157>
- Statista. (2021). Global plastic production 1950-2020 | Statista. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
- Sudhir, M., Desai, B., Chetan, M., & Galage, K. (2015). Production and Analysis of Pyrolysis oil from waste plastic in Kolhapur city. *International Journal of Engineering Research and General Science*, 3(1). www.ijergs.org

- Uddin MA, Koizumi K, Murata K, & Sakata Y. (1996). Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. *Polym Degrad Stab*, 56, 37–44.
- Universitat de Barcelona. (n.d.-a). Polietileno de alta densidad | CMEmaterials. Retrieved August 20, 2022, from <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/polietileno-de-alta-densidad>
- Universitat de Barcelona. (n.d.-b). Polietileno de baja densidad | CMEmaterials. Retrieved August 19, 2022, from <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/polietileno-de-baja-densidad>
- Williams, P. T., & Williams, E. A. (1999). Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1–2), 107–126. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00011-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00011-X)
- Yao, D., Yang, H., Chen, H., & Williams, P. T. (2018). Co-precipitation, impregnation and so-gel preparation of Ni catalysts for pyrolysis-catalytic steam reforming of waste plastics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 239, 565–577. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.075>

ANNEXE A

RAPPORT FINAL PRELIMINAIRE PYROLYSE DE FILMS PLASTIQUES

Lors de l'exécution du projet « pyrolyse de fils plastiques » dont le rapport précité a été obtenu, ma contribution a été d'établir le plan expérimental, de réaliser les travaux expérimentaux en laboratoire et d'aider à la rédaction du rapport.



INSTITUT DE RECHERCHE
ET DE DÉVELOPPEMENT
EN AGROENVIRONNEMENT
ИИ ВСВОЕИЛІВОИИЕШЕНІ
ET DE DÉVELOPPEMENT

RAPPORT FINAL PRELIMINAIRE

PYROLYSE DE FILMS PLASTIQUES



Auteur ou responsable scientifique : STÉPHANE GODBOUT, ing., agr., Ph. D.

Collaborateur ou co-auteur : Laura MILA-SAAVEDRA, Joahnn H. PALACIOS-RIOS, Étienne LE ROUX

Rapport présenté à : Emmanuel Lépine

Date : 22 mars 2019

www.
irda.
qc.ca



L'IRDA a été constitué en mars 1998 par quatre membres fondateurs, soit le Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation (MAPAQ), l'Union des producteurs agricoles (UPA), le Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC) et le ministère de l'Économie, de l'Innovation et des Exportations (MEIE).

L'Institut de recherche et de développement en agroenvironnement est une corporation de recherche à but non lucratif qui travaille à chaque année sur une centaine de projets de recherche en collaboration avec de nombreux partenaires du milieu agricole et du domaine de la recherche.

Notre mission

L'IRDA a pour mission de réaliser des activités de recherche, de développement et de transfert en agroenvironnement visant à favoriser l'innovation en agriculture, dans une perspective de développement durable.

Notre vision

En 2016, l'IRDA est reconnu à l'échelle canadienne comme un chef de file en recherche, développement et transfert en agroenvironnement. L'IRDA se démarque par son approche intégrée et par le dynamisme de ses partenariats qui lui permettent d'anticiper les problèmes et de proposer des solutions novatrices répondant aux besoins des agriculteurs et de la société.

Pour en savoir plus

www.irda.qc.ca

Pyrolyse de films plastiques

Rapport final PRÉLIMINAIRE

Présenté à :

Emmanuel Lépine, ing., Ph. D.

Innofibre

Préparé par :

Laura Daniela Mila-Saavedra, étudiante à la
maîtrise
UQTR et IRDA

Joahnn H. Palacios-Rios, ing., M. Sc.
IRDA

Stéphane Godbout, ing., agr., Ph. D.
IRDA

Étienne Le Roux, Ph. D.
IRDA

LE RAPPORT PEUT ÊTRE CITÉ COMME SUIT :

Godbout, S., L.D. Mila-Saavedra, J.H. Palacios-Rios et É. Le Roux. 2019. Pyrolyse de films plastiques. Rapport final préliminaire. IRDA. 10 pages.

© Institut de recherche et de développement en agroenvironnement inc. (IRDA)

ÉQUIPE DE RÉALISATION DU PROJET

- Responsable scientifique : Stéphane Godbout, ing., agr., Ph. D., IRDA
- Chargé de projet : Laura Daniela Mila-Saavedra, étudiante à la maîtrise, UQTR et IRDA

ÉQUIPE DE RÉDACTION DU RAPPORT

- Laura Daniela Mila-Saavedra, étudiante à la maîtrise, UQTR et IRDA
- Joahnn H. Palacios-Rios, ing., M. Sc., IRDA
- Étienne Le Roux, Ph. D., IRDA
- Stéphane Godbout, ing., agr., Ph. D., IRDA

Les lecteurs qui souhaitent commenter ce rapport peuvent s'adresser à :

Stéphane Godbout, ing., agr., Ph. D.

Institut de recherche et de développement en agroenvironnement (IRDA)

2700, rue Einstein, Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-2380, poste 600

Courriel : stephane.godbout@irda.qc.ca

REMERCIEMENTS

Les auteurs de ce rapport remercient l'appui technique de Cédric Morin, technicien en instrumentation et contrôle à l'IRDA, et reconnaissent également l'appui, des étudiants et stagiaires Brenda Alvarez-Chavez, David Andres Ramirez et Hanen Mannai dans diverses activités de réalisation du projet.

TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction.....	1
2.	MATÉRIELS ET MÉTHODES	2
1.1.1	Le pyrolyseur	2
1.1.2	Conditionnement du plastique.....	4
1.1.3	Paramètres de pyrolyses	6
3.	RESULTATS.....	6
1.1.4	Conditionnement du plastique.....	6
1.1.5	Rendements et caractéristiques des produits.....	7
4.	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	10

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.	Paramètres de la pyrolyse	6
Tableau 2.	Rendements et bilan de masse	7

LISTE DES FIGURES

Figure 1.	Schéma du pyrolyseur	2
Figure 2.	Schéma du pyrolyseur avec les capteurs.....	4
Figure 3.	Plastique conditionné en morceaux.....	5
Figure 4.	Plastique conditionné par chauffage en four à 120°C pendant 15 min	5
Figure 5.	Plastique conditionné par broyage deux fois (à gauche) et trois fois (à droite).	6
Figure 6.	Plastique fondu résultant de l'essai 1.....	8
Figure 7.	Images des produits de l'essai 2 (à gauche) et de l'essai 3 (à droite)	8
Figure 8.	Image du réservoir du condenseur (gauche) et du condenseur (droite) suite à l'essai 5	9

1 INTRODUCTION

La planète terre traverse une forte crise de pollution due à l'utilisation excessive du plastique. Chaque année, 8 millions de tonnes de plastique atteignent les océans en formant des îlots de déchets qui dégradent les écosystèmes. Parallèlement, les déchets plastiques se concentrent dans les décharges ou centres de collecte et de tris. Au Québec, des efforts importants ont été déployés dans le cadre de divers programmes de recyclage. Toutefois, depuis que la Chine a bloqué ses frontières à l'importation de plastiques (films de plastique), les entreprises de recyclage de la province ont été obligées de chercher des alternatives pour l'utilisation ou la transformation de ce type de plastique. C'est le cas du centre de tri RCM opérant en Mauricie. Les films plastiques présentent de grands défis puisqu'ils sont difficiles à recycler et donc à broyer, en raison de leur faible densité, les coûts de transport et de stockage ont tendance à augmenter.

Une technique couramment utilisée pour la récupération des déchets est la pyrolyse. Ce procédé qui, en l'absence d'oxygène (atmosphère inerte) et à des températures comprises entre 350 et 600°C, permet de briser les liens chimiques qui retiennent ensemble les molécules. Le produit résultant est du charbon et des gaz condensables et non condensables. Les gaz condensables sont de grand intérêt, car ils se transforment en huile pyrolytique, un produit à haute valeur énergétique.

Les études sur la pyrolyse de plastique remontent aux années '90, mais elle fait toujours des cas d'étude, notamment pour le traitement de la biomasse. En général, les températures utilisées pour la pyrolyse de plastique se situent entre 420°C et 785°C, avec un débit d'azote de 8 à 15 l/min (Scott et al. 1990). Il est à noter qu'il existe plusieurs types de réacteurs et que des variables telles que le temps de résidence et la température des condenseurs ne sont parfois pas mentionnées. À titre d'exemple, Miskolcz et al. (2009) ont obtenu de la gazoline à partir de la pyrolyse de polypropylène en utilisant un réacteur tubulaire à une température de réaction de 520°C.

Innofibre et le Groupe RCM face à la problématique exposée. Ainsi, un projet de recherche a été bâti pour évaluer la pyrolyse de six types de films plastiques se trouvant dans le centre de tri : 1) Films agricoles pour l'emballage de balles de foin, 2) Sacs d'épicerie à usage unique, 3) Emballages alimentaires en films, 4) Films d'emballage ou « wrapping » 5) Sacs de boutiques à valeur ajoutée 6) Mélange des quatre derniers films plastiques. Deux températures de pyrolyse ont été proposées : 350°C et 450°C. Cette dernière dans le but de définir s'il y a un gain dans les extraits en augmentant la température.

Dans le cadre de ce projet de recherche, INNOFIBRE a mandaté l'IRDA pour l'exécution de la pyrolyse de deux des matières plastiques : le mélange de films plastiques et les sacs d'épicerie. Ces matières sont les plus abondantes, représentatives et problématiques dans le centre de tri. Il a été décidé d'évaluer deux à trois températures de pyrolyse, dont celle de 350 °C. Les autres variables d'opération (temps de résidence, température des condenseurs et le débit d'azote) seront ajustées selon la littérature et l'expertise de l'équipe de l'IRDA.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

1.1.1 Le pyrolyseur

L'IRDA dispose d'un réacteur de type Auger à vis sans fin, installée au Laboratoire sur les énergies en agriculture durable - LEAD, de la ferme expérimentale de Deschambault (QC, Canada). Le pyrolyseur comprend une trémie d'alimentation, une vis d'alimentation horizontale, une vis verticale traversant un bloc chauffant (réacteur), un réservoir pour la récupération du charbon et un système de condensation pour récupérer l'huile (Figure 1).

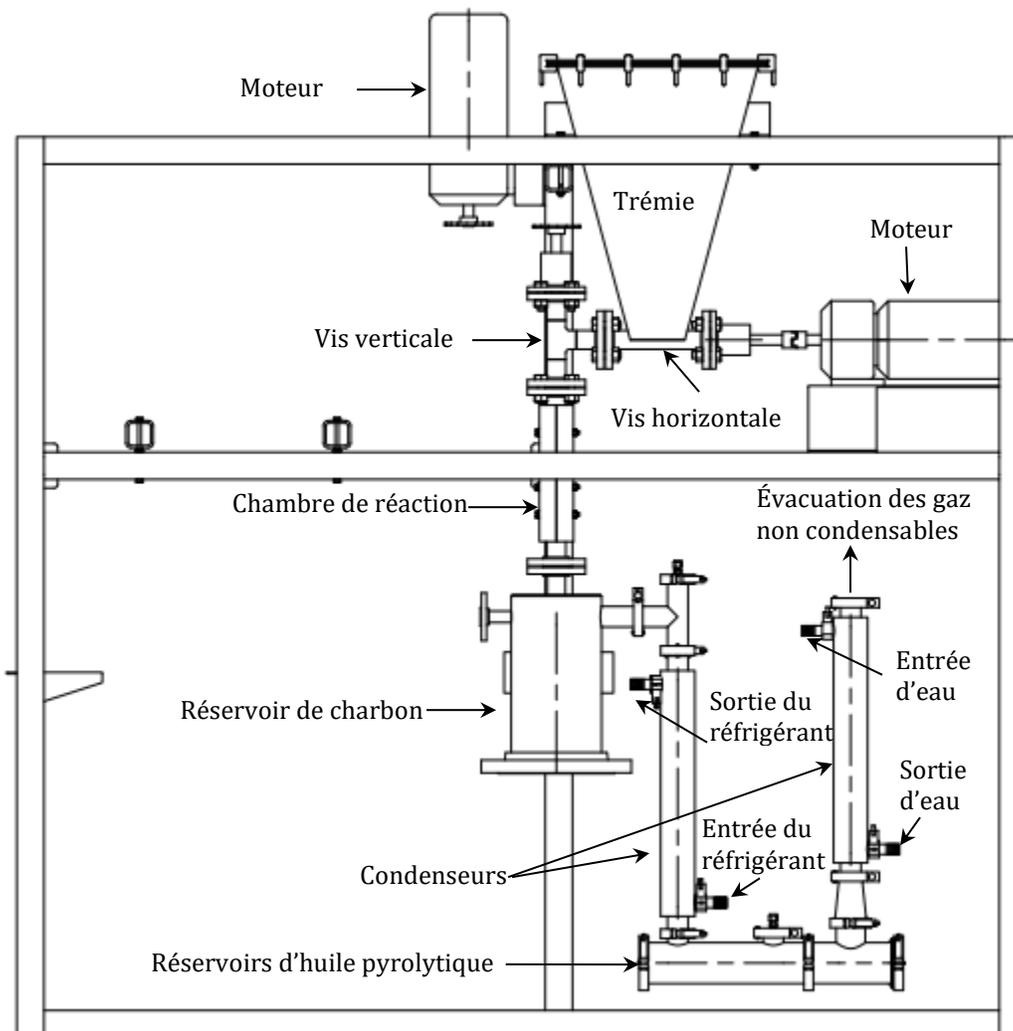


Figure 1. Schéma du pyrolyseur

Pour exécuter une réaction de pyrolyse, le matériel à pyrolyser est placé dans la trémie d'alimentation. Un agitateur installé dans la trémie facilite l'alimentation de la vis horizontale lors de l'utilisation de matériaux à basse densité. Le matériel est transporté vers la vis verticale et la chambre de réaction, par la vis horizontale. La vitesse de rotation des vis peut être commandée individuellement par des moteurs réducteurs contrôlant ainsi le débit

d'alimentation et le temps de résidence du matériel dans la chambre de réaction. La puissance thermique est fournie par deux éléments chauffants de 1 500 Watts insérés dans un bloc de cuivre autour du tube dans la zone de réaction. Trois thermocouples sont installés dans ce bloc pour enregistrer la température à la paroi extérieure du tube et pour commander les éléments chauffants.

À la sortie de la chambre de réaction à vis verticale, le produit solide de la pyrolyse (charbon) tombe dans le réservoir. Un pot est placé dans le réservoir pour récupérer le charbon accumulé. L'accès au réservoir est réalisé par une bride au fond. De plus, les particules fines sont séparées du gaz par un déflecteur intérieur placé à la sortie du réacteur. Le gaz est alors évacué par une ouverture dans la partie supérieure du réservoir et il est dirigé vers le système de condensation de type «*tube in tube*» à contre-courant. Ce dernier est composé de deux tubes refroidis à l'eau et de deux réservoirs d'accumulation en acier inoxydable. Lorsque le gaz traverse l'espace annulaire du premier tube de condensation, une quantité de condensat s'accumule dans le premier réservoir en acier inoxydable et passe ensuite au second tube de condensation pour une nouvelle étape de condensation, avec l'accumulation du condensat dans le deuxième réservoir. Le refroidisseur (avec une température contrôlée pouvant varier de 15 à 120 °C dans le premier condenseur et à une température variant de 0 à 5 °C dans le deuxième) circule à contre-courant dans chaque tube central du condenseur. La température de l'eau est mesurée à l'entrée et à la sortie de chaque condenseur.

L'unité de pyrolyse est conçue afin d'empêcher l'entrée d'oxygène dans le système. Chaque bride est munie avec des joints de graphite à haute température et à une pression maximale de 150 psi). Pour chaque réaction, l'air dans le système est purgé avec de l'azote qui est injecté dans la trémie. Alors que le flux d'azote assure que la réaction de pyrolyse se produise dans un environnement sans oxygène, il aide également à évacuer les gaz de pyrolyse. Le système de pyrolyse possède des capteurs de pression et de température permettant le contrôle et le suivi en temps réel de la réaction. La figure 2 illustre la distribution des capteurs dans le système.

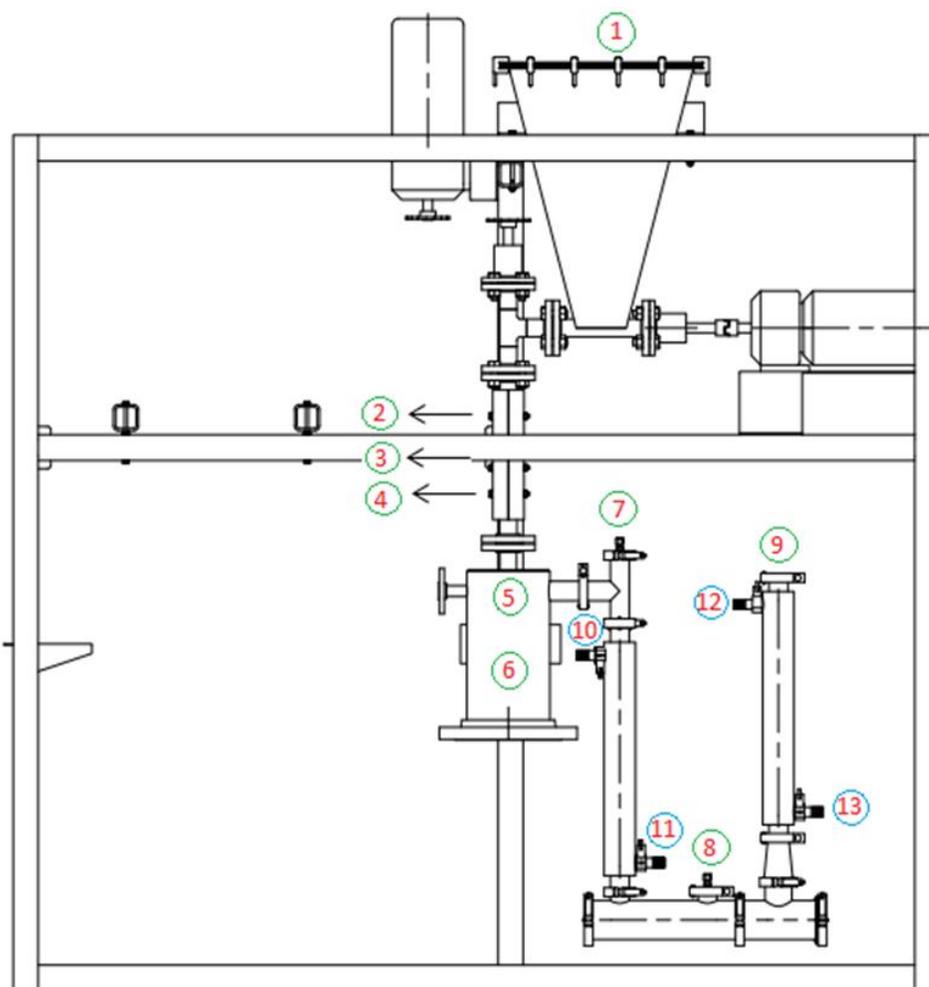


Figure 2. Schéma du pyrolyseur avec les capteurs

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Capteur de Pression – Trémie | 8. Réservoir d'huile |
| 2. Réacteur haut | 9. Sortie du Gaz – Condensateur 2 |
| 3. Réacteur centre | 10. Entrée d'eau – Condensateur 1 |
| 4. Réacteur bas | 11. Sortie d'eau – Condensateur 1 |
| 5. Sortie du Réacteur | 12. Entrée d'eau – Condensateur 2 |
| 6. Réservoir du charbon | 13. Sortie d'eau – Condensateur 2 |
| 7. Entrée de Gaz – Condensateur 1 | |

1.1.2 Conditionnement du plastique

Avant de faire la pyrolyse, il a été nécessaire de réaliser le conditionnement des films plastiques pour assurer un écoulement dans les vis et une alimentation appropriée du réacteur. Au total, trois tests de conditionnement et alimentation ont été réalisés : 1) Déchiquetage du plastique en morceaux (Figure 3); 2) Plastique chauffé à 120 °C pendant 15 min, pour obtenir des morceaux de plastiques plus rigides, voire plus denses (Figure 4); et 3) Broyage (deux et trois fois) du plastique avec un broyeur industriel (Figure 5).



Figure 3. Plastique conditionné en morceaux



Figure 4. Plastique conditionné par chauffage au four à 120°C pendant 15 min



Figure 5. Plastique conditionné par broyage deux fois (à gauche) et trois fois (à droite).

1.1.3 Paramètres de pyrolyses

La température du réacteur et des condensateurs, le débit d'azote et le temps de résidence sont les principales variables d'opération affectant la pyrolyse. Le tableau 1 regroupe les paramètres de pyrolyse utilisés pour chaque réaction des deux intrants (mélange de plastiques et sacs d'épicerie).

Tableau 1. Paramètres de la pyrolyse

Essai N°	1	2	3	4	5	6
Type de plastique	Mélange de plastique			Sacs d'épicerie		
Quantité dans la trémie (g)	200	200	200	200	200	200
Température de réaction (°C)	350	550	550	650	550	550
Temps de résidence (s)	60	45	60	60	60	60
Débit d'azote (L/min)	2,5	2	2,5	2,5	5	8
Température condenseur 1 (°C)	20	20	120	20	20	20
Température condenseur 2 (°C)	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5

3. RÉSULTATS

1.1.4 Conditionnement du plastique

Le comportement de la circulation de chaque plastique conditionné (coupé, chauffé et broyé deux et trois fois) a été évalué dans l'alimentation de l'unité de pyrolyse (sans chauffer le réacteur). Le plastique broyé trois fois a

démontré le comportement le plus approprié. En effet, le plastique devient dans une forme acilitant le transfert en continu (ou presque) de la matière de la trémie vers la vis horizontale. Les autres conditionnements n'ont pas été retenus, car ce transfert était presque nul pour le plastique déchiqueté, et dans le cas du plastique chauffé, le broyage s'est avéré très difficile.

1.1.5 Rendements et caractéristiques des produits

Les rendements et un bilan de masse par chaque essai exécuté à ce jour (essais 1 à 5) sont résumés dans le tableau 2. En bref, à l'essai 1, le plastique a simplement fondu. La presque totalité du produit s'est trouvée dans le réservoir de charbon (98,6 %) (Figure 6). Ce résultat a été attribué à la faible température de pyrolyse (350 °C). Cette température est clairement insuffisante pour casser, voire volatiliser, les molécules de plastique. De plus, du plastique fondu résiduel a produit le blocage de la vis verticale de l'unité de pyrolyse. Pour ces raisons, cette température n'a plus été évaluée dans les essais suivants.

Tableau 2. Rendements et bilan de masse

Essai N°	1		2		3		4		5	
Paramètres d'opération										
Quantité dans la trémie (g)	200		200		200		200		200	
Température de réaction (°C)	350		550		550		650		550	
Temps de résidence (s)	60		45		60		60		60	
Débit d'azote (L/min)	2,5		2		2,5		2,5		5	
Température condenseur 1 (°C)	20		20		120		20		20	
Température condenseur 2 (°C)	0 - 5		0 - 5		0 - 5		0 - 5		0 - 5	
Résultats	g	%¹	g	%	g	%		g	%	
Quantité plastique traité	122		100,5		68			136,6		
Réservoir de charbon	120,3	98,6	29,1	29	14,6	21,5	-	0,9	0,66	
- Condensateur 1	1,3	1,07	1,7	1,69	0	0	-	18,4	13,47	
- Réservoir d'huile 1	0,5	0,41	8,4	8,36	6,7	9,85	-	8,9	6,52	
- Condensateur 2	2,6	2,13	0,1	0,1	1,2	1,76	-	0	0	
- Réservoir d'huile 2	2	1,64	6,3	6,27	3,3	4,85	-	9,1	6,66	
Total système de condensation	6,4	5,25	16,5	16,42	11,2	16,46		36,4	26,65	
Pertes et gaz non condensables		-		55		62	-		73	

¹ Parfois le total des produits récupérés est plus grand que 100 % dû à des résidus des liquides refroidisseurs dans les condenseurs au moment de la pesée.



Figure 6. Plastique fondu résultant de l'essai 1

Pour l'essai 2, la température a été montée à 550 °C. Cette température a été sélectionnée, car elle est habituellement utilisée dans le réacteur de l'IRDA pour la pyrolyse de biomasse, et en plus, elle est dans la plage de 350-600 °C retrouvée dans la littérature. À différence du premier essai, le deuxième a produit beaucoup moins de solide dans le réservoir de charbon (29 %). De plus, 16,42 % du plastique traité a condensé dans les différentes parties du système de condensation. Toutefois, le produit est un condensat ayant des caractéristiques semblables à une graisse ou une cire. Il s'agit d'un solide qui devient huileux au toucher. Ce produit a un aspect différent selon l'emplacement où il condense étant de couleur brune sur le condensateur 1 et blanchâtre dans les réservoirs des condensateurs (figure 7, à gauche).



Figure 7. Images des produits de l'essai 2 (à gauche) et de l'essai 3 (à droite)

À l'essai 3, la principale différence a été la température du liquide refroidisseur du premier condenseur. Cette température a été montée de 20 °C à 120 °C de l'essai 2 à l'essai 3. Cependant, il n'y a pas eu de différence importante par rapport à l'essai 2, mis à part que le condensat brun s'est retrouvé cette fois-ci dans le condenseur 2, où la température était de 0 à 5 °C. Utiliser une température de condensation de 120°C n'engendre que des coûts d'énergie sans bénéfice dans les produits de pyrolyse. Pour cette raison, cette température n'a pas été retenue pour les essais suivants.

L'essai 4 a été le premier essai de pyrolyse avec les sacs d'épicerie. Pour cet essai, il avait été décidé de monter encore plus la température de pyrolyse, jusqu'à 650 °C. Toutefois, comme présenté au tableau 2, aucun résultat n'a été pris en considération dû à un comportement anormal de la température du réacteur. Pendant l'essai, la température du réacteur a dépassé la consigne et a augmenté jusqu'à 750°C. Par mesure préventive et pour éviter les risques de dommages à l'équipement, l'essai a été arrêté sans compléter le temps de réaction. Pour cette raison, aucun résultat n'a été obtenu. Toutefois, suite à l'analyse de la situation, une réaction complète à plus de 550 °C pourrait être évaluée tout en prenant les mesures de sécurité nécessaires.

Pour l'essai 5, la température a été conservée à 550 °C et le débit d'azote a été augmenté à 5 L/min. Cela est basé sur les travaux récents de pyrolyse de biomasse forestière exécutés avec le pyrolyseur de l'IRDA dans lesquels la qualité de l'huile pyrolytique a été améliorée par l'utilisation de plus forts débits d'azote. Comme résultat, le rendement en condensat a monté à ~27 %. Il s'agit du plus haut rendement obtenu. De plus, pratiquement pas de produit a été retrouvé dans le réservoir de charbon (0,66 %). Les produits retrouvés dans le système de condensation sont similaires à ceux des essais précédents.



Figure 8. Image du réservoir du condenseur (gauche) et du condenseur (droite) suite à l'essai 5

Le tableau 3, montre les valeurs de pouvoir calorifique obtenus au laboratoire de l'IRDA, le calorimètre a été la méthode employée pour en réaliser les analyses. Il est important mettre en relief que pour les essais 2 et 6, l'analyses de pouvoir calorifique a été réalisés à la cire récoltée dans le condensateur et le réservoir du condensateur car visuellement, selon l'emplacement où il condense étant de couleur brune sur le condensateur 1 et blanchâtre dans les réservoirs des condensateurs (figure 8).

Les valeurs de pouvoir calorifique obtenus de l'essais précédents s'avoisinant a 45 MJ/kg. Ainsi, ces résultats peuvent suggérer que le type de plastique (mélange de plastique et sac d'épicerie) et l'apparence visuelle de la cire ne sont pas variables à prendre en compte dans la pyrolyse. Bien qu'à première vue le rendement de cire ne soit pas très représentatif dans l'essais, cela pourrait à grande échelle représenter une quantité d'énergie appréciable pour un système de chauffage.

Tableau 3. Pouvoir Calorifique des échantillons

N° Essai	Pouvoir Calorifique MJ/Kg	Spécification
2	44,6	Container d'huile - Mélange de plastique
2	44,7	Condensateur - Mélange de plastique
3	44,2	Container d'huile - Mélange de plastique
5	44,5	Container d'huile - Sac d'épicerie
6	44,7	Container d'huile - Sac d'épicerie
6	44,8	Condensateur - Sac d'épicerie

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Dans les essais de pyrolyse réalisés, le plastique n'a pas été transformé en huile, mais plutôt dans un « solide huileux ». Il est fort probable que ce produit en est un intermédiaire avant sa transformation en huile. En effet, il semble avoir encore des chaînes longues de carbone (possiblement, de C₁₄–C₃₆) tandis que l'huile est composée de chaînes de carbone plus courtes (p.ex., C₁₂). Il est nécessaire de trouver un mécanisme de craquage plus effectif pour obtenir un produit ayant de chaînes de carbone encore plus courtes. Il est donc nécessaire d'aller plus loin dans les essais et dans la théorie de transformation du plastique par pyrolyse. Plusieurs avenues pourraient être étudiées : l'optimisation des paramètres d'opération (la pyrolyse dépend principalement de 4 variables : la température du réacteur, le temps de résidence, la température du condensateur et le débit d'azote) en utilisant un dispositif expérimental adéquat (du type box benken) ou encore, la recirculation ou réintroduction des gaz non condensés dans le réacteur. Finalement, l'utilisation de catalyseurs durant la pyrolyse ou encore, le post-traitement du solide huileux (dilution, raffinage, etc.).

La méthode de conditionnement adoptée remplit pleinement son rôle et devrait être conservée dans le cadre d'éventuels essais additionnels. Cette méthode consiste à broyer les films de plastique trois fois, pour assurer une

alimentation vers le réacteur. D'un autre côté, il est recommandé d'utiliser le mélangeur de la trémie (modifié pour ce présent projet) durant la pyrolyse afin d'obtenir une constance dans l'alimentation.

Les valeurs de pouvoir calorifique des essais réalisées, se trouvent autour de 45 MJ/kg. Ces résultats suggèrent que le type de plastique (mélange de plastique - sac d'épicerie) et l'apparence visuelle de la cire ne sont pas variables à prendre en compte dans la pyrolyse. Par conséquent, les conditions de pyrolyses de l'essai 5 (T réacteur = 550°C, temps de résidence = 60 Hz, débit d'azote = 5 l/min, T condensateur = 20 °C) sont les optimales pour la production de cire car, l'essai 5 a le pourcentage le plus élevé de cire parmi les essais de l'actuelle rapport. Cependant, ce pourcentage de cire dans l'essai 5 (19.99 %) n'est pas désirable pour une production à grande échelle donc se devra chercher l'augmentation de la production de cire.

L'utilisation d'une température de réacteur de 350 °C n'est pas recommandable pour le réacteur de l'IRDA. Cela n'occasionne que la fonte du plastique et des risques de blocage du système. Une température de 550 °C semble plus appropriée. Toutefois, des températures plus hautes pourraient être envisagées pour tenter de casser encore plus les chaînes de carbone du matériel.