

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale	16
Chapitre 1: Etat de l'art	20
1. Introduction	21
2. Contexte de la fin de vie des pneus usagés	21
2.1. Problématiques environnementales liées à la fin de vie des pneus	21
2.2. Point sur la situation en Europe et en France	23
2.3. Point sur la situation en Tunisie	24
3. Généralités sur les pneus usagés	24
3.1. Composition d'un pneu	25
3.2. Propriétés physico-chimiques et énergétiques des pneus usagés	26
4. Filières de valorisation	27
4.1. Valorisation par rechapage	27
4.2. Valorisation énergétique	27
4.2.1. Incinération en cimenterie	27
4.2.2. Procédé de pyrolyse	28
4.2.3. Gazéification	28
4.3. Valorisation matière	29
5. Pyrolyse des pneus usagés	29
5.1. Définitions	29
5.2. Technologies de pyrolyse	31
5.3. Produits de la pyrolyse	32
5.3.1. Char	32
5.3.2. Liquide pyrolytique	32
5.3.3. Gaz pyrolytique	33
5.4. Facteurs influençant la pyrolyse	34
5.4.1. La température de pyrolyse	34

5.4.2.	La vitesse de chauffe	35
5.4.3.	Types de réacteurs	35
5.4.4.	La taille de particule	37
5.4.5.	Temps de séjour des volatils.....	38
6.	Production de d-limonène.....	38
6.1.	Mécanisme de la réaction de formation	39
6.2.	Effets des paramètres opératoires sur le rendement de production.....	41
6.2.1.	Effet de la température	41
6.2.2.	Effet de la vitesse de chauffe.....	42
6.2.3.	Effet de la pression	42
6.3.	Techniques de séparation et purification	43
6.3.1.	Séparation par condensation.....	43
6.3.2.	Séparation par distillation.....	44
7.	Etude cinétique de la pyrolyse des pneus	45
7.1.	Modèle mono-réactionnel	45
7.2.	Modèle multi-réactionnel.....	47
8.	Conclusions	49
Chapitre 2:	Matériels et Méthodes	51
1.	Introduction	52
2.	Caractérisation de la matière première	52
2.1.	Analyses élémentaires.....	52
2.2.	Pouvoir calorifique.....	53
2.3.	Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	53
2.4.	Résultats analytiques de la caractérisation des pneus usagés	55
2.4.1.	Analyse élémentaire, analyse proche et pouvoir calorifique	55
2.4.2.	Analyse thermogravimétrique	55
3.	Unité de pyrolyse batch	56

3.1. Description de l'installation	56
3.2. Protocole opératoire	57
4. Caractérisation des produits condensables et incondensables de la pyrolyse	60
4.1. Chromatographie en phase liquide (GC-MS-FID)	60
4.2. Chromatographie en phase gazeuse (micro-GC)	61
4.3. Courbes de distillation	62
4.4. Méthode analytique : dosage des composés organiques clés dans les échantillons de liquide pyrolytique	62
4.4.1. Instrument d'analyse.....	64
4.4.2. Les courbes d'étalonnage	64
4.4.3. Résultats de dosage.....	67
5. Conclusions	68
Chapitre 3: Etude expérimentale de la formation des molécules d'intérêt dans les huiles dérivées de la pyrolyse des pneus usagés	69
1. Introduction	70
2. Etude cinétique de la dégradation des pneus usagés	70
2.1. Influence du débit d'azote et de la vitesse de chauffe.....	72
2.1.1. Influence du débit de gaz inerte.....	72
2.1.2. Influence de la vitesse de chauffe	73
2.2. Cinétique de la dégradation du pneu.....	74
3. Etude expérimentale de la pyrolyse des pneus usagés dans un réacteur fixe	79
3.1. Rendements de la pyrolyse avec et sans gaz vecteur	80
3.2. Caractérisation des huiles de pyrolyse	81
3.2.1. Analyse de la qualité des huiles de pyrolyse	81
3.2.2. Effet du gaz vecteur sur la composition des huiles dérivées de la pyrolyse des pneus usagés	92
3.2.3. Effet du volume libre du réacteur, sans gaz vecteur, sur la composition de l'huile issue de la pyrolyse des pneus usagés	96

3.3. Caractérisation des produits solides	101
3.4. Caractérisation des gaz produits	102
4. Conclusions	106
Chapitre 4: Modélisation thermodynamique des huiles de pyrolyse et stratégies de valorisation	108
1. Introduction	109
2. Modélisation thermodynamique du liquide de pyrolyse de pneus usagés	110
2.1. Méthodologie d'étude	110
2.2. Essais expérimentaux	111
2.2.1. Les huiles pyrolytiques	111
2.2.2. Etude de la volatilité des huiles pyrolytiques	111
2.2.3. Composés chimiques à haute valeur ajoutée	112
2.3. Modélisation thermodynamique	114
3. Stratégies de valorisation des huiles pyrolytiques du pneu usagé	117
3.1. Simulation de la stratégie 1 avec mise en place d'une condensation étagée	118
3.1.1. Choix des températures de condensation du condenseur étagé	118
3.1.2. Présentation du flowsheet pour la stratégie 1	120
3.1.3. Caractérisation des sorties des deux étages de séparation	123
3.1.4. Potentiel énergétique des fractions lourdes	124
3.2. Simulation de la stratégie 2 : un étage de condensation	125
3.2.1. Présentation du flowsheet pour la stratégie 2	125
3.2.2. Caractérisation des sorties du procédé de séparation	127
3.2.3. Potentiel énergétique de la fraction lourde	127
4. Comparaison de deux stratégies	128
5. Conclusions	129
Conclusions et perspectives	130
REFERENCES	134

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Tendances de la gestion des pneus en fin de vie en Europe pour l'année 2017	24
Figure 1.2: La pyrolyse de pneus comme réaction élémentaire	30
Figure 1.3: Formules structurales du dl-limonène (dipentène) et de ses énantiomères	39
Figure 1.4 : Mécanisme de formation de limonène par réaction de Diels-Alder	40
Figure 1.5: Mécanisme de la décomposition du polymère de caoutchouc naturel et formation de limonène par isomérisation.....	41
Figure 1.6: modèle cinétique de la pyrolyse des pneus usagés proposé par d'Olazar et al.	47
Figure 1.7: Schémas cinétiques de la pyrolyse des pneus usagés proposés par Niksiar et al. a) KS2 et b) KS3	48
Figure 2.1: Analyseur élémentaire	52
Figure 2.2 : Bombe calorimétrique	53
Figure 2.3: Appareil SETSYS Evolution 1750	54
Figure 2.4: Analyse TG et DTG de la poudre des pneus usés pour une vitesse de chauffe de 20 °C.min-1 et un débit d'azote de 20 mL.min-1.....	56
Figure 2.5: Schéma descriptif de l'installation de pyrolyse en batch.....	57
Figure 2.6: Profil de la température interne du réacteur et les points de prise des échantillons	59
Figure 2.7: Chromatographie en phase gazeuse (GC-MS-FID).....	60
Figure 2.8: Micro-GC.....	61
Figure 2.9: Distillateur automatique.....	62
Figure 2.10: Les courbes de calibration de benzène, toluène, p-xylène et d-limonène.....	67
Figure 3.1: Analyse TG et DTG de la poudre des pneus usagés pour une vitesse de chauffe de 20 °C.min ⁻¹ et un débit d'azote de 20 mL.min ⁻¹	71
Figure 3.2: Effet du débit d'azote pour une vitesse de chauffe de 10 °C.min ⁻¹	73
Figure 3.3: Effet de la vitesse de chauffe pour un débit d'azote de 100 mL.min ⁻¹	74
Figure 3.4: Schéma cinétique de la dégradation du pneu usagé.....	75
Figure 3.5: Confrontation des résultats simulés et expérimentaux de la dégradation du pneu pour une vitesse de chauffe de 20 °C.min ⁻¹ : (a) les conversions calculées des composants du pneu (α_i), (b) les conversions du pneu calculées et simulées, (c) les taux de conversions du pneu calculés et simulés	79

Figure 3.6: Répartition des composés chimiques dans les huiles de pyrolyse en fonction du nombre de carbone (NC)	82
Figure 3.7: Distribution du nombre de carbone du liquide fractionné de la pyrolyse des pneus usagés sans gaz vecteur N2 en fonction de la température de réaction.....	86
Figure 3.8: Exemples de deux voies de formation des BTXs et des aromatiques polycycliques : (a) réaction de Diels-Alder, (b) dégradation de d-limonène	88
Figure 3.9: La teneur en BTX des huiles fractionnées de pyrolyse des pneus usagés en fonction de la température de réaction	90
Figure 3.10: Mécanisme de la réaction de formation de d-limonène et sa dégradation en p-cymène	91
Figure 3.11: L'évolution des teneurs en d-limonène et p-cymène des huiles issues de la pyrolyse des pneus usagés en fonction de la température de réaction	92
Figure 3.12: (a) Distribution du nombre de carbone de liquide dérivé de la pyrolyse des pneus usagés avec un flux continu de gaz vecteur ; (b) Effet du l'ajout de gaz vecteur sur les rendements en d-limonène et p-cymène en fonction de la température de production ; (c) teneurs totaux en coupes C7 – C10 des liquides dérivés de la pyrolyse des pneus usagés avec et sans gaz vecteur.....	95
Figure 3.13: Réduction du volume libre du réacteur à l'aide d'un lit de sable et le niveau de remplissage équivalent pour chaque masse de charge	96
Figure 3.14: analyse TG de la poudre des pneus et le mélange poudre de pneus et sable	97
Figure 3.15: Effet du volume libre de réacteur sur la distribution du nombre de carbone de la fraction (C10 - >C12) dans le liquide dérivé de la pyrolyse des pneus usagés	98
Figure 3.16: Effet combiné du volume libre du réacteur et de la masse de la charge sur la distribution du nombre de carbone de la fraction (C10 à >C12) dans le liquide dérivé de la pyrolyse de pneus usagés	100
Figure 3.17: La compétition d-limonène/p-cymène dans les liquides dérivés de la pyrolyse de : (a) 30 g et (b) 120 g de la poudre des pneus usagés en fonction de la température de réaction	101
Figure 3.18: La composition du gaz de la pyrolyse des pneus usagés conduite avec et sans gaz vecteur N ₂	103
Figure 3.19: Evolution des différents gaz produits en fonction de la température de réaction	105
Figure 4.1: Procédure d'obtention des données d'entrée pour les simulations basées sur l'analyse de l'huile de pyrolyse des pneus usagés.....	111

Figure 4.2: Courbe de distillation expérimentale obtenue par la norme ASTM-D86.....	112
Figure 4.3: Diagramme de phase de d-limonène — p-cymène ; (a) à $P = 1013,15$ mbar ; et (b) à $P = 5$ mbar.....	114
Figure 4.4: Comparaison de la distillation expérimentale d'huile de pyrolyse des pneus usagés avec les résultats de simulation de d'huile modèle	116
Figure 4.5: Evolution du : (a) taux de vaporisation de l'alimentation en fonction de la température de condensation dans le condenseur 1, et (b) taux de récupération des composés cibles en fonction de la température de condensation dans le condenseur 1	119
Figure 4.6: Evolution de la composition de la phase liquide à la sortie de condenseur 1 en fonction de la température de condensation	120
Figure 4.7: Schéma de l'unité de séparation selon stratégie 1	121
Figure 4.8: Schéma de l'unité de séparation stratégie 2.....	126

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Composition des fumées produites par les incendies de pneus.....	22
Tableau 1.2: Composition typique de pneus type véhicules légers et poids lourds	25
Tableau 1.3: les propriétés physico-chimiques des pneus VL et PL.....	26
Tableau 1.4: Les composés chimiques majeurs des huiles de pyrolyse et leurs secteurs d'applications	33
Tableau 1.5: Paramètres cinétiques du modèle proposé par Seidelt et al.....	47
Tableau 1.6 : Paramètres cinétiques du modèle proposé par Olazar et al.....	48
Tableau 1.7: Paramètres cinétiques du modèle proposé par Niksiar et al.....	49
Tableau 2.1: Caractéristiques de la poudre des pneus.....	55
Tableau 2.2: Conditions opératoires des trois séries d'essais	58
Tableau 2.3: Conditions opératoires.....	64
Tableau 2.4: Composés chimiques utilisés pour le dosage	64
Tableau 2.5: Solutions stocks	65
Tableau 2.6: Solutions d'étalonnage.....	65
Tableau 2.7: Résultats de dosage	68
Tableau 3.1: Paramètres cinétiques de la dégradation du pneu [70, 71]	77
Tableau 3.2: Les erreurs de mesure des différentes analyses.....	80
Tableau 3.3: Rendement des produits de la pyrolyse en fonction de l'ajout de gaz vecteur	81
Tableau 3.4: Composés majoritaires dans l'huile de pyrolyse des pneus usagés	83
Tableau 3.5: Composés chimiques majeurs des huiles de pyrolyse et leurs secteurs d'applications	84
Tableau 3.6: Distribution des produits de pyrolyse des pneus dans différents niveaux de remplissage du réacteur	97
Tableau 3.7: Rendement de produits issus de pyrolyse des trois masses différentes de la poudre des pneus usagés sans gaz vecteur	99
Tableau 3.8: Propriétés des chars de pyrolyse des pneus avec et sans gaz vecteur (N ₂)	102
Tableau 4.1: Classement des composés d'intérêt par point d'ébullition croissant.....	113
Tableau 4.2: Intervalles de température pour le découpage de la courbe de distillation	114
Tableau 4.3: Modèles utilisés pour la génération des propriétés des pseudo-constituants	115
Tableau 4.4: Composition massique de l'huile modèle	115
Tableau 4.5: Données de simulation des colonnes de distillation pour la stratégie 1	122

Tableau 4.6: Teneurs en d-limonène et p-cymène des courants dans le premier et le deuxième étage de séparation	123
Tableau 4.7: Taux de récupération de d-limonène et p-cymène en sorties de deux étages de séparation par rapport à l'alimentation du procédé.....	124
Tableau 4.8: Propriétés de distillation et propriétés physico-chimiques des fractions lourdes obtenues à la sortie de deux étages de séparation	124
Tableau 4.9: Données de simulation des colonnes de distillation pour la stratégie 2	125
Tableau 4.10: Teneurs en d-limonène et p-cymène des courants dans la deuxième stratégie de séparation	127
Tableau 4.11: Propriétés de distillation et propriétés physico-chimiques de la fraction lourde obtenue à la sortie de l'unité de séparation	128
Tableau 4.12: Taux de récupération total en d-limonène et p-cymène de deux stratégies....	128

NOMENCLATURE

Variables

A	Facteur pré-exponentiel	s ⁻¹
E _a	Energie d'activation	kJ.mol ⁻¹
k	constante de vitesse	s ⁻¹
PCI	Pouvoir calorifique inférieur	MJ.kg ⁻¹
PCS	Pouvoir calorifique supérieur	MJ.kg ⁻¹
R	Constante universelle des gaz parfaits	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	Température	K
T ₁	Température interne du réacteur	°C
t	Temps	s

Abréviations

HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
PUR	Pneus usagés réutilisables
PUNR	Pneus usagés non réutilisables
NR	Natural Rubber
BR	Butadiene Rubber
SBR	Styrene Butadiene Rubber
VL	Véhicule léger
PL	Poids lourds

Lettres grecques

β	Vitesse de chauffe	°C.min ⁻¹
---------	--------------------	----------------------

Introduction Générale

A ce jour, la population mondiale est ponctuée par des niveaux de surconsommation très élevés. De point de vue alimentaire, matériel ou technologique, cela provoque une prolifération des déchets et des sites d'enfouissement de plus en plus saturés, constituant ainsi un péril pour l'environnement. L'humanité fait les frais de ces polluants sur plusieurs plans : torts directs causés à la santé, la contamination de la chaîne alimentaire et l'incapacité des écosystèmes à absorber les déchets et à fournir les nécessités vitales. Les solutions à ces problèmes complexes et pressants exigent des approches novatrices et souples. Par conséquent, les efforts sont fréquemment entrepris aboutissant à des technologies plus propres, des nouveaux itinéraires pour la gestion des déchets. On cherche souvent des moyens de leur donner une nouvelle vie, d'exploiter leur potentiel chimique et énergétique, d'avoir recours au recyclage. La composition, la taille et la présence de contaminants (halogénés, métaux, etc.) doivent être ainsi considérés lors de la conception de nouvelles technologies de valorisation.

Les pneus hors d'usage sont l'un des déchets solides dangereux très communs dans le monde entier avec une production mondiale estimée à 17 millions de tonnes par an. Ils ont été identifiés comme l'une des principales préoccupations environnementales. Du fait de leur nature non biodégradable, ces déchets encombrants sont à l'origine de sérieuses nuisances sanitaires et environnementales à savoir : la dégradation des paysages, la prolifération d'insectes nuisibles, les risques d'incendies dont les émanations de fumées noires sont nocives pour la santé. L'élimination de ses gigantesques tonnages est devenue un enjeu environnemental majeur pour les pouvoirs publics et les industriels et sujet d'actualité couramment abordé par les chercheurs. Depuis 2006, la mise en décharges des pneus usagés est légalement interdite dans toute l'Union Européenne¹.

La pyrolyse des pneus usagés est un procédé de grande envergure servant à la lutte contre la production accrue de ces déchets et les carences énergétiques. Il permet d'en tirer des produits à haute valeur ajouté. Il s'agit en fait d'un procédé de décomposition thermique qui permet d'obtenir essentiellement trois produits d'intérêts : le char, les gaz non-condensables, et les gaz condensables en une huile constituée d'hydrocarbures légers et lourds.

¹Rapport annuel de l'observatoire des pneumatiques usagés : données 2017 – ADEME, <https://www.ademe.fr/rapport-annuel-lobservatoire-pneumatiques-usages-donnees-2017>

Plan de la thèse

Dans ce contexte de valorisation des déchets de pneus par pyrolyse, des premiers travaux sur la pyrolyse des pneus usagés ont été réalisés au sein de notre laboratoire. Dans le cadre d'une thèse (2014), Alkhatib a étudié la pyrolyse des pneus dans un réacteur en batch. En plus, il a optimisé la phase liquide afin de l'utiliser comme carburant en agissant sur les conditions opératoires de la pyrolyse. Une autre thèse en codirection a été réalisée par Akkouche (2016) en vue d'optimiser la qualité et la quantité des fractions gaz et huile produites par pyrolyse des pneumatiques usagés, en agissant sur la température et le taux de chauffe. Finalement, une thèse a été élaborée en codirection par Kordoghli (2016), dans le but de produire un combustible gazeux à partir de la pyrolyse catalytique des pneus usagés où différentes combinaisons catalyseurs-supports en été testées.

Les conditions opératoires suivies lors de la pyrolyse influent directement sur l'occurrence des phénomènes thermiques intervenants dans ce processus. La compréhension de ces phénomènes constitue ainsi un paramètre crucial pour le développement des procédés de valorisation des déchets pneumatiques. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans cette démarche de valorisation. L'objectif est d'élaborer un chemin de valorisation, à la fois chimique et énergétique, des pneus usagés afin de récupérer des composés chimiques à valeur marchande et produire des carburants alternatifs. Pour atteindre l'objectif envisagé deux chemins ont été suivis. Le premier était des essais expérimentaux, dans le but de valoriser les coproduits de la pyrolyse notamment à travers l'optimisation de la qualité de la fraction liquide par l'investigation des effets de paramètres opératoires. Quant au deuxième chemin, il se focalise sur la simulation d'une unité de condensation et fractionnement de l'huile pyrolytique afin d'apporter des connaissances utiles pour un fractionnement adéquat et une séparation meilleure de ses constituants majeurs.

Afin de répondre à l'ensemble de ces enjeux, le présent manuscrit est subdivisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art sur les pneus usagés, leur gestion actuelle dans le monde, leur composition et propriétés, les voies de valorisation et les technologies de mise en œuvre. Il vise à défendre la pyrolyse comme une alternative prometteuse à grand intérêt économique et environnemental. Les caractéristiques de ses produits ont été aussi évoquées. Un focus sur la production de d-limonène comme le produit

plus abondant dans la pléthore des produits chimiques à valeur dans l'huile pyrolytique est illustrée.

Le deuxième chapitre présente la matière première et les différents appareils utilisés pour sa caractérisation. Il décrit aussi le dispositif expérimental de la pyrolyse utilisé dans cette étude et son mode opératoire. Finalement, les différents appareils et méthodologies mise en place pour la caractérisation de produits de la pyrolyse ont été détaillés.

Le troisième chapitre, est divisé en deux parties. Il débute avec une étude du comportement de la dégradation thermique du déchet de pneus par analyses thermogravimétrique (ATG/DTG). L'objectif était d'identifier l'intervalle de température approprié à la pyrolyse ainsi que les différents facteurs intervenant dans le processus de dégradation. Un modèle de la cinétique de dégradation a été évoqué dans cette première partie.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la pyrolyse de poudre des pneus usagés dans un réacteur batch à échelle pilote et la caractérisation de ses produits. La nouveauté de cette étude réside dans l'investigation de l'effet du volume libre et le niveau de remplissage du réacteur sur l'ampleur des réactions secondaires de craquage et par la suite sur les rendements et les compositions des huiles de la pyrolyse de pneus usagés, peu abordés dans la littérature.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de condensation et fractionnement des huiles issues de la pyrolyse de pneus usagés. Tout d'abord, un modèle original de l'huile pyrolytique a été déterminé. Une méthode de découpe en pseudo-constituants, classiquement utilisé en pétrochimie, a été utilisée avec succès pour modéliser le comportement à l'équilibre liquide-vapeur des huiles pyrolytiques.

Dans la deuxième partie, deux stratégies de condensation et fractionnement ont été étudiées dans le but de démontrer la faisabilité de séparation des constituants à valeur marchande à savoir le d-limonène et le p-cymène. De plus les propriétés physico-chimiques des fractions lourdes ont été comparées aux exigences des normes afin de les utiliser comme carburants alternatifs.

Chapitre 1: Etat de l'art

1. Introduction

Ce chapitre propose une revue de la littérature concernant les pneus usagés, leur gestion actuelle, et les voies de valorisation étudiées pour l'avenir. Il vise à défendre la pyrolyse comme procédé de traitement thermique à grand intérêt économique et environnemental. Cet état de l'art débute par une étude statistique de la problématique des pneus usagés dans le monde. Par la suite, l'étude de la composition du pneu et ses propriétés est développée. Différents procédés de valorisation et technologies de mise en œuvre ont été détaillés. Enfin, notre intérêt s'est porté vers la pyrolyse comme une alternative prometteuse pour la production des combustibles innovants et produits chimiques à haute valeur ajoutée. A la fin, la production de d-limonène comme le produit le plus abondant dans la pléthore des produits chimiques à valeur dans l'huile pyrolytique est illustrée.

2. Contexte de la fin de vie des pneus usagés

Les moyens de transports sont cruciaux pour les sociétés développées et celles en cours de développement dans leur poursuite incessante d'une urbanisation plus poussée. Cela s'est traduit par une production massive et rapide de pneus. La production annuelle mondiale de pneus est d'environ 1,5 milliard d'unités [1], avec une estimation de 3,2 milliards d'unités de pneus seront produits dans le monde d'ici 2022 [2]. Elle est assurée par 75 sites dans le monde, 42 en Europe dont 18 sont installés en France. Cette impressionnante production engendre des quantités de déchets pneumatiques à collecter et à traiter représentant environ 17 millions de tonnes de pneus usagés [1].

2.1. Problématiques environnementales liées à la fin de vie des pneus

Les pires scénarios envisageables, et malheureusement toujours d'actualités dans certains pays, pour la fin de vie des pneus sont [3]:

- être brûlés produisant ainsi des émissions de gaz toxiques dans l'air.
- être accumulés dans des espaces urbains provoquant ainsi une ruée de moustiques en plus d'une dégradation difficile.
- être enfouis sous terre. Que ce soit dans des sites de décharges publiques ou sauvages, les dégâts sur l'environnement sont considérables puisque les pneus ne sont pas biodégradables.

Pour des raisons de sécurité et sanitaires, les pneus doivent donc être stockés dans un endroit clos et protégé des intempéries si possible, en tas séparés, loin des agglomérations

urbaines, afin d'éviter tout risque d'incendie. L'entreposage des pneus présente un risque environnemental en raison de l'ampleur des nuisances en cas d'incendie : leur combustion est très difficile à maîtriser. Différents incendies à grande échelle sont restés dans les mémoires : à Montréal (Québec) en 1990 où trois millions de pneumatiques brulaient pendant quatre jours, et à Saône-et-Loire (France) en 2002 qui a duré jusqu'à neuf mois [4]. Ainsi, une directive européenne (Directive 1999/31/CE du 26 avril 1999) interdit le dépôt en décharges des pneumatiques usagés depuis le 16 juillet 2006 [5].

Les dégagements causés par ces incendies contiennent : des cendres (carbone, oxyde de zinc, dioxyde de titane, dioxyde de silicium, cadmium, ...), des dioxines, des furanes, des aromatiques légers (BTX), des hydrocarbures aromatiques polycycliques, et des composés sulfurés [6]. Ces divers composés sont bio-cumulables et persistants, c'est-à-dire qu'ils ne se décomposent pas d'eux-mêmes et peuvent rester longtemps dans les organismes. Ces polluants peuvent également s'infiltrer et contaminer les sols, les cours d'eau et les nappes phréatiques [6]. Le tableau ci-dessous (Tableau 1.1), menée par le Syndicat national du caoutchouc et des polymères (SNCP) en France en 2007 [7], quantifie la composition des fumées produites en cas d'incendie par les pneus dans le cas d'un feu libre.

Tableau 1.1: Composition des fumées produites par les incendies de pneus

Composition des fumées de combustion	Taux de production en (g/kg de pneu brûlé)
CO ₂	1450
CO	35
NO ₂	0,9
NO	3,2
SO ₂	15
Acide cyanhydrique (HCN)	4
Métaux (total), dont aluminium et zinc > 99 %	31,9
HAP	0,0633
Dioxines/furanes (total)	6,44.10 ⁻⁷

2.2. Point sur la situation en Europe et en France

En France, le décret n°2002-1563 du 24 décembre 2002 spécifique aux pneus usagés est le texte fondateur de la filière de la responsabilité élargie du producteur (REP). Il organise l'ensemble des opérations de l'élimination des pneus usagés en impliquant l'ensemble des acteurs de la filière ; des producteurs aux éliminateurs en passant par les distributeurs et les détenteurs ainsi que les institutionnels. Ce décret était modifié par celui n°2015-1003 du 18 août 2015 qui rénove le dispositif réglementaire encadrant la filière (REP) pour les pneumatiques.

Selon le rapport de l'ETRMA (l'association européenne des fabricants de pneus et de caoutchouc) de 2019 [8], couvrant 32 pays (UE28, Norvège, Serbie, Suisse et Turquie), on estime à 3,4 millions de tonnes des pneus usagés en Europe en 2017 dont 92 % ont été récupérés et traités comme suit (voir Figure 1.1):

- ✓ 1,96 millions de tonnes ont été valorisées pour la récupération des matériaux :
 - 75 % par granulation pour obtenir le caoutchouc, l'acier et le textile
 - 17 % ont été incorporées dans le ciment
 - Les applications en génie civil et travaux publics ont utilisé environ 5 %
 - Autres applications mineures dans des processus tels que la pyrolyse avec 1 %, les aciéries et les fonderies.
- ✓ 35 % de gisement a fait l'objet d'une récupération d'énergie principalement dans des fours à ciment (83 %) en plus de leur utilisation dans les centrales de chauffage et les centrales électriques urbaines (17 %).

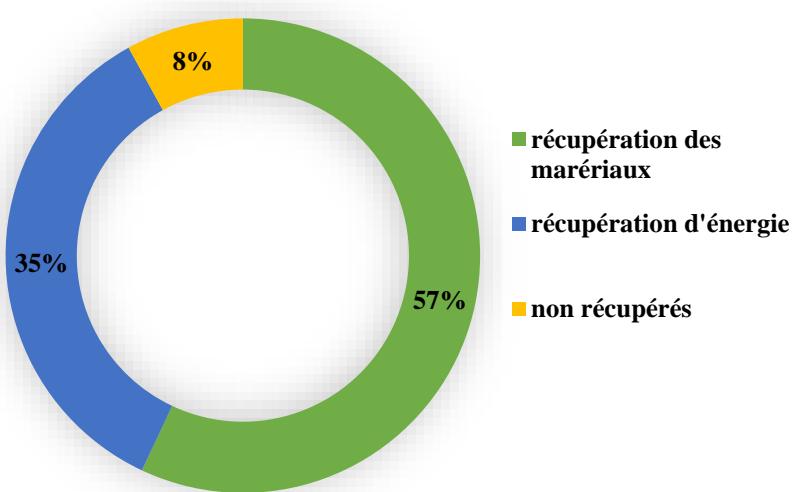


Figure 1.1: Tendances de la gestion des pneus en fin de vie en Europe pour l'année 2017

La France est le 2ème plus grand producteur de pneus dans le monde en 2018 grâce au fabricant Michelin [9]. En 2018, 93,5 % des pneus usagés ont été collectés et le taux de traitement a été estimé de 99,7 % [10]. La valorisation énergétique en cimenteries, représentant 41 % des tonnages traités au cours de la même année reste la filière de valorisation la plus utilisée. En deuxième position, on trouve la valorisation matière avec 38,5 % suivie par la réutilisation (surtout la vente en occasion) avec environ 16,1 %.

2.3. Point sur la situation en Tunisie

En Tunisie, plusieurs lois ont été élaborées depuis 1996 afin de gérer les déchets, leur provenance et leurs caractéristiques de danger. L'arrêté gouvernemental n°786 du 9 juillet 2015 spécifique aux pneumatiques usagés fixe les conditions et les modalités de leur gestion.

Une grande quantité des pneus usagés existe en Tunisie et continue de croître chaque année compte tenu d'un parc de voitures de plus en plus important. En 2014, le gisement de pneumatiques usagés (stockés et abandonnés) en Tunisie dépassait 32 000 tonnes [11].

3. Généralités sur les pneus usagés

Les pneus sont principalement composés de caoutchouc naturel et de caoutchouc synthétique dérivé du pétrole, en différentes proportions selon leur utilisation (véhicules légers, poids lourd, agricole, etc.). Les matières premières les plus utilisées pour leur fabrication sont le caoutchouc naturel (polyisoprène) provenant d'arbres d'Amérique du Sud et d'Asie, le caoutchouc styrène-butadiène et le polybutadiène [12]. Ils contiennent aussi, en plus d'acier et des fibres textiles, plusieurs substances chimiques (soufre, zinc, chrome,

plomb, cuivre, cadmium, ...etc.). Tous ces ajouts améliorent les propriétés du pneu, mais complexifient toutefois son recyclage. Deux types des pneus usagés sont distingués :

- les Pneus Usagés Réutilisables (PUR) qui peuvent être rechapé ou vendu comme pneus d'occasion.
- les Pneus Usagés Non Réutilisables (PUNR) qui doivent suivre une autre voie de valorisation.

3.1. Composition d'un pneu

Du point de vue structurel, les principaux composants d'un pneu sont la bande de roulement, la caisse, les parois latérales et les talons en plus des faisceaux de fils métalliques recouvrant le caoutchouc. Plus de 200 matières premières interviennent dans la fabrication du pneu. Il est constitué essentiellement d'un mélange de gomme comprenant [6, 12–16] :

- des élastomères : caoutchouc naturel (NR) et synthétique (BR, SBR)
- des charges renforçantes (Noir de carbone et Silice)
- des plastifiants (huiles TDAE et MES, résines...)
- et d'autres éléments chimiques (soufre, oxyde de zinc, chrome, cuivre, ...etc.)

En plus des mélanges de gomme, le pneu a besoin de renforts métalliques et textiles afin d'augmenter leur performance. Ils assurent également la souplesse indispensable lors du contact du pneu avec le sol. Les renforts textiles sont le polyester, le nylon, la rayonne et l'aramide qui apportent la résistance, l'endurance et le confort [15]. Le Tableau 1.2 ci-après donne un exemple de composition typique de deux types de pneus (véhicule touristique et poids lourd).

Tableau 1.2: Composition typique de pneus type véhicules légers et poids lourds

Matériaux	Véhicules légers (VL)	Poids lourds (PL)
	(wt%)	(wt%)
Caoutchoucs	45	42
Noir de carbone et silice	23	24
Métaux	16	25
Textiles	6	-
Oxyde de zinc	1	2
Soufre	1	1
Additifs	8	5

3.2. Propriétés physico-chimiques et énergétiques des pneus usagés

Depuis la mise en place du Plan National d'Allocation des Quotas de CO₂ en France, Aliapur² est impliquée dans les travaux des comités du Centre Européen de Normalisation concernés par les pneus usagés en particulier concernant les combustibles solides de récupération. Elle a établie à partir d'analyses faites sur plusieurs échantillons représentatifs du gisement de pneus usagés, un document concernant les valeurs de référence et le protocole de caractérisation des PUNR catégories A (majoritairement de VL), B (majoritairement PL), C et D pour l'utilisation des pneus usagés comme combustible.

De son rapport publié en 2016 [17], on peut conclure que les pneus usagés, en tant que combustible dans plusieurs industries, présentent un pouvoir calorifique (PCI) élevé, peu variable selon les échantillons pris au sein des gisements PL et VL (26,7–30,2 MJ.kg⁻¹), et comparable à celui du charbon et du coke de pétrole qui sont de l'ordre de 26 et 32 MJ.kg⁻¹ respectivement. Cela est dû à leur forte teneur en carbone allant jusqu'à 70 % pour les pneus VL et PL. De plus, la particularité des PUNR est leur faible taux de soufre (équivalent à celui du charbon) de l'ordre de 1,3–1,8 % (Tableau 1.3), en comparaison avec des taux assez élevés pour le coke de pétrole qui peuvent atteindre 6 %.

Tableau 1.3: les propriétés physico-chimiques des pneus VL et PL

	Composition élémentaire (% massique)		Taux inorganique* (% massique)		PCI (MJ.kg ⁻¹)	
	VL	PL	VL	PL	VL	PL
C	64 - 68	61,5 - 68	20,3 - 24,5	20 - 29,7	27,5 - 29	26,7 - 30,2
H	5,8 - 6,4	5,5 - 6,4				
S	1,3 - 1,4	1,4 - 1,8				
N	0,5 - 0,6	0,3 - 0,5				
O	3,8 - 4,9	1,5 - 3,2				

*taux inorganique : la somme de taux de cendres et taux des métaux

²Aliapur est un éco-organisme français créé en 2003 chargé de recyclage des pneus usagés. Ses membres fondateurs sont Bridgestone, Continental, Goodyear, Michelin et Pirelli. <http://www.aliapur.fr/>

4. Filières de valorisation

Plusieurs modes de valorisation des pneus usagés peuvent être distingués : le rechapage, la valorisation énergétique, et la valorisation matière. En effet un pneumatique usagé et surtout celui du poids lourd, peut avoir une deuxième voir une troisième vie après rechapage. Ces différentes voies sont développées en ce qui suit.

4.1. Valorisation par rechapage

Cette technique consiste à remplacer les bandes de roulement des pneus usagés, réutilisables (PUR), par des neuves [18]. Après examen des pneus usagés, ceux considérés comme réutilisables subissent un traitement de raclage et de brossage pour éliminer l'ancienne bande de roulement. Ensuite, le gommage remplace les éléments supprimés (bande de roulement, renforts latéraux...) par une nouvelle bande de gomme. Une dernière étape de cuisson assure la gravure des sculptures nécessaires à l'adhérence et la liaison entre les éléments du pneu. Les pneus rechapés obtenus subissent ensuite les mêmes tests de performance et de sécurité que les pneus neufs avant d'être remis sur le marché. Sur le marché des poids lourds, près d'une vente de pneumatique sur deux concerne un pneu rechapé [18].

Ce procédé permet d'allonger considérablement la vie du pneu. Mais il ne sera plus applicable dès que les supports sont détériorés. Cette activité génère tout de même des déchets, dont la poudrette de caoutchouc.

4.2. Valorisation énergétique

Les pneumatiques en fin de vie ont un excellent pouvoir calorifique supérieur (PCS), variant de 29,42 à 44,8 MJ.kg⁻¹ [1,19–23]. La valorisation énergétique consiste à les utiliser comme combustible dans les chaudières industrielles, les centrales thermiques, et les cimenteries grâce à leurs PCS équivalent voir même supérieur à celui du charbon. Ils sont ainsi nommés combustibles dérivés de pneus (CDP). Cependant, il convient de noter que ce moyen facile de récupérer l'énergie des pneus par combustion présente de graves problèmes pour l'environnement et la santé publique. Les différents procédés de valorisation énergétiques sont détaillés ci-dessous.

4.2.1. Incinération en cimenterie

Au début des années 1990, les cimenteries ont commencé à substituer les combustibles traditionnels par des pneus usagés [24]. L'énergie dégagée lors de la valorisation énergétique des pneus correspond à environ 50 % de la consommation thermique du four de cimenterie [8]. En plus des avantages de l'utilisation des déchets de pneus comme combustible tel que la

récupération d'énergie, la conservation des combustibles fossiles, et la réduction des coûts de production, cette combustion conduit aussi à la production des gaz toxiques comme CO, CO₂, SO₂, NO_x, HAP, COV, etc. ce qui nécessite l'installation des coûteux systèmes d'épuration des gaz.

Le facteur d'émission des PUNR est estimé de l'ordre de 59 t CO₂ /TJ (terajoules = 10¹² joules) pour les pneus usagés type VL et 43 t CO₂ /TJ pour les pneus usagés PL, soit 45 % de moins que ceux du coke de pétrole et du charbon [25]. Cette réduction significative des émissions de CO₂ fossile est due en fait à leur fraction en carbone d'origine biomasse : 18.3% (en masse totale) pour les VL et 29,1 % pour PL. On rappelle que le facteur d'émission est défini par la quantité de gaz à effet de serre issue d'une unité de service donnée. Les facteurs d'émissions sont exprimés en équivalent carbone ou en tonne-équivalent CO₂ (tCO₂e). La conversion d'une tonne de carbone en tonne de CO₂ se fait en multipliant la mesure du facteur d'émission en tonne de carbone par le facteur 44/12.

4.2.2. Procédé de pyrolyse

C'est un procédé thermique qui consiste à dégrader des produits solides sous l'effet de la chaleur (de 400 à 800 °C) en absence d'oxygène. Cette technique a la particularité de décomposer et de volatiliser les solides organiques, dans notre cas les pneus usagés, sous l'effet de la chaleur, sans combustion. Une fois le processus terminé, les produits obtenus sont : des huiles à haute valeur énergétique (40 – 42 MJ.kg⁻¹), des gaz combustibles présentant un pouvoir calorifique variant de 20 à 65 MJ.m⁻³, du noir de carbone, du char pyrolytique, les fibres textiles et de l'acier [11,12,18–22,24]. En plus de leur utilisation en tant que carburants, les liquides pyrolytiques sont une source potentielle des composants aromatiques légers tels que le benzène, le toluène, les xylènes (BTX), d-limonène, etc., qui présentent une valeur de marché plus élevée que les huiles brutes [12,20].

4.2.3. Gazéification

La gazéification est un procédé thermochimique qui consiste à casser les molécules de carburant. Son objectif est de transférer la plus grande teneur en carbone dans la matière première en gaz de synthèse qui comprend principalement CH₄, C₂H₆, H₂, CO, CO₂, et O₂ [26]. L'énergie contenue dans le déchet est transférée vers le gaz produit, avec une perte d'énergie minimale. Du charbon et des cendres sont également produits dans ce processus qui se déroule à des températures relativement élevées 900–1400 °C et avec un apport d'oxygène contrôlé [16].

4.3. Valorisation matière

Elle s'avère être la voie de valorisation la plus utilisée dans le cas des PUNR. Les pneus usagés sont utilisés, après broyage en poudrettes ou en granulés de caoutchouc, en combinaison avec d'autres matériaux.

Après être broyé, puis mélangé ou non à des polymères synthétiques ou des thermoplastiques, le pneu usagé entre dans [18, 24, 27]:

- la confection d'objets moulés, tels que les roulettes de chariots d'épicerie et les conteneurs à déchets
- les sols pour salles de sport et aires de jeux pour enfants
- les pièces diverses pour l'industrie automobile (volants flexibles, garnitures des freins, accoudoirs...)
- les barrières anti-bruit
- les signalisations et accessoires routiers
- les matériaux pour toitures et les toiles de tente (doublures, sols et toits).

Une autre application encourageante est l'utilisation de poudrette dans les enrobés routiers. Cet usage réduit le bruit de roulement des véhicules et diminue le risque d'aquaplanage [28]. D'autres voies sont explorées, notamment dans la fabrication du béton : ici, le pneu valorisé remplacerait les granulats dans la composition du matériau [28]. Cependant, les poudrettes sont utilisées comme charge dans des mélanges servant à produire des matériaux ne subissant pas de contraintes mécaniques ou dynamiques élevées.

5. Pyrolyse des pneus usagés

La section précédente a mis en exergue la variété des procédés de valorisation susceptibles d'être appliqués aux pneumatiques usagés. L'objectif de cette partie est de défendre la pyrolyse comme mode de traitement thermique à intérêts économique, grâce aux différents produits valorisables, mais aussi environnemental, par les rejets limités en gaz à effet de serre. D'autant plus face à l'incinération dont l'éthique du développement respectant l'environnement et la législation ne statue pas en faveur de cette filière [20].

5.1. Définitions

La pyrolyse, appelée également thermolyse, est un traitement de conversion thermochimique de la matière organique dans des conditions non oxydantes (à atmosphère

inerte) à haute température (de l'ordre de 400-800 °C), à des temps de séjour variables en fonction des produits ciblés. Les produits issus de la pyrolyse sont [1,12,19–23, 28] :

- des gaz non condensables et condensables. Les gaz incondensables sont aussi nommés gaz pyrolytiques ou gaz de synthèse, et la partie condensable est appelée huiles pyrolytiques ou huiles de pyrolyse
- un solide carboné connu comme char où la plupart du carbone fixe et cendres sont piégés.

Malgré la simplicité apparente de la pyrolyse de déchets dans son concept, les produits qui en sont issus sont souvent complexes, d'une très large gamme de composition qui peut s'étendre des hydrocarbures légers au coke. La pyrolyse est connue par son faible besoin énergétique et les dispositifs simples pour la condensation de produits volatils [30]. Le processus de pyrolyse implique de nombreuses réactions, radicalaires intramoléculaires et d'autres intermoléculaires, telles que le craquage, la déshydrogénéation, l'aromatisation et la condensation [31–33]. Il est impossible de définir individuellement toutes les réactions élémentaires mises en jeu pendant ce processus.

La pyrolyse suit des routes complexes, ne pouvant pas être clairement décrit par une ou plusieurs réactions chimiques. Cependant, une formule empirique fondée sur la loi de conservation de la masse permet de dresser un schéma de réaction global pour la pyrolyse. Dans ce sens, considérant une conversion de solide de 40 % en masse et que seule la fraction organique contenue dans le pneu agit dans la réaction de pyrolyse, le processus peut être exprimé à partir de l'analyse élémentaire du pneu comme suit dans la Figure 1.2 [20]:

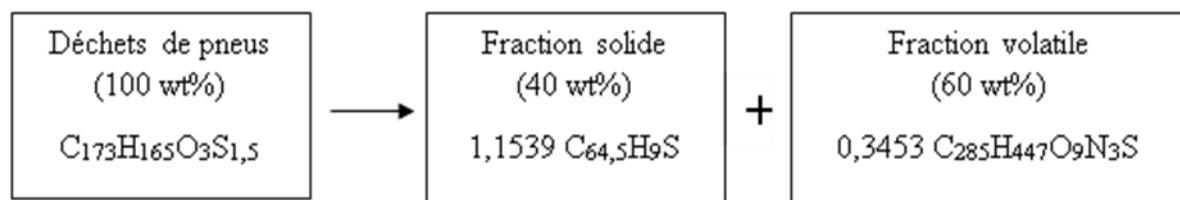


Figure 1.2: La pyrolyse de pneus comme réaction élémentaire

La pyrolyse est une opération très complexe et dépend des conditions opératoires, telles que la vitesse de chauffe, la température, le temps de séjour des matières solides et volatiles, la pression, et le type de l'atmosphère. Les processus de pyrolyse peuvent être classés en fonction de la pression appliquée en tant que sous vide ou atmosphérique et rapide ou lent en fonction de la vitesse de chauffe :

- *Lente* : c'est une décomposition à une température de l'ordre de 400 à 500 °C et avec vitesse de chauffe faible de 10 à 20 °C, et des temps de séjour du solide et des vapeurs pyrolytiques relativement longs. En général, les déchets doivent être broyés avant traitement. Ce type de procédé maximise le rendement en résidu carboné, bien que le goudron et les gaz soient également obtenus.
- *Rapide* : appelé aussi flash, associée à des hautes températures de 600 à 850 °C, des vitesses très élevés (300 à 800 °C.min⁻¹) et pour un temps de séjour de 1 à 10 minutes environ. Ce type de procédé nécessite des charges réduites en alimentation (généralement en poudre) en plus d'un design spécial du réacteur permettant le retrait rapide des vapeurs produits (à lit fluidisé, entraîné, à chute libre, etc.).

La pyrolyse peut être également classée sur la base de l'environnement utilisé comme pyrolyse oxydante (air comme gaz vecteur) ou hydro pyrolyse (avec vapeur), auxquelles s'ajoute la pyrolyse catalytique (les vitesses de réactions chimiques sont accélérées à l'aide des catalyseurs).

5.2. Technologies de pyrolyse

Dans la littérature, une gamme de différents types de réacteurs a été utilisée pour la pyrolyse des pneus usagés tels que ; le lit fixe, le lit fluidisé, le réacteur à vis, le réacteur conique, etc. Il est important de souligner que la fraction des produits pyrolytiques la plus intéressante pour sa valeur énergétique et économique est le liquide, et par conséquent les conceptions des réacteurs les plus rentables sont celles qui permettent d'obtenir des rendements de liquide plus élevés.

Les réacteurs à lit fixe ont été largement utilisés dans le processus de pyrolyse, en particulier à échelle de laboratoire fonctionnant en batch. L'intérêt principal de telle technologie réside dans la facilité de leur conception et fonctionnement ; il n'y a aucune limitation quant à la granulométrie des pneus. Cependant, ces réacteurs se caractérisent par leur faible taux de transfert de chaleur [34].

Une autre technologie couramment appliquée est celle des réacteurs à lit fluidisé. L'adoption de cette technologie est encouragée par ses taux de transfert de chaleur et de masse élevés en plus de désir croissant à des procédés continus plus adaptés dans l'industrie [35]. Le court temps de séjour des matières volatiles et l'isothermicité du lit assurent une dégradation rapide des particules. Cependant, ces réacteurs sont de conception et d'exploitation complexes et nécessitent des investissements plus importants que d'autres technologies, ce qui a entravé

leur utilisation [1]. Un autre point qui doit être soigneusement évalué est la petite taille des particules de pneu requise contrairement aux lits fixes.

Dans la majorité de ces systèmes, le réacteur est généralement chauffé par des résistances électriques et un gaz inerte (de l'azote souvent) est utilisé comme gaz vecteur.

5.3. Produits de la pyrolyse

La pyrolyse des pneus usagés implique la dégradation thermique de la matière organique pour produire : du char qui peut être utilisé pour la préparation de charbon actif, de l'huile pyrolytique à utiliser comme carburant et source de molécules chimiques, et du gaz de synthèse à utiliser également comme combustible.

5.3.1. *Char*

Le résidu solide, nommée aussi char, contient le noir de carbone contenu dans le pneu, en plus du substrat minéral issu de sa partie non organique et le coke formé par les réactions secondaires durant le processus de pyrolyse. Son rendement, de l'ordre de 33–40 % [34], cependant il varie en fonction de la composition des matières premières et les conditions de la pyrolyse. Kumar Singh et al. [31] ont indiqué que le rendement de char obtenu lors de la pyrolyse de trois types de pneus (VL, PL, et VM) dans un réacteur batch à lit fixe, était de 25 % à 43 %.

Les chars pyrolytiques sont caractérisés par leur haute teneur en carbone (qui atteint jusqu'à 94,4 %) et en soufre (0,6 % à 4,52 %). De plus, la plupart des chars contiennent un pourcentage élevé de cendre allant jusqu'à 14,7 % lié aux additifs métalliques tel que le zinc. Sa surface spécifique varie de 56,2 à 151,5 m²/g [34] et peut atteindre 1250 m²/g une fois activé [36], ce que le rend comparable au charbon actif commercial.

5.3.2. *Liquide pyrolytique*

C'est la fraction de gaz condensables produite lors de la pyrolyse des pneus usagés. C'est un mélange complexe de plus de 100 composés d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques. Il s'agit d'une variété d'aromatiques mono et polycycliques (benzène, les xylènes, toluène, les dérivés de benzène, etc.), des monomères de caoutchoucs (isoprène, butadiène, styrène) et certains produits de condensation (d-limonène, p-cymène) [12, 31, 37].

Il est caractérisé par un pouvoir calorifique supérieur (PCS) peu élevé allant jusqu'à 44 MJ·kg⁻¹ [20, 38]. De plus, ses propriétés telles que la densité, la viscosité, et le teneur en hydrogène et en carbone sont similaires à celles des combustibles conventionnels. Cela

favorise son utilisation comme carburant alternatif. Cependant la présence d'une teneur importante en soufre ainsi que le pourcentage des aromatiques peuvent être un sérieux inconvénient dans cette application.

En plus de son utilisation comme carburant, de nombreuses recherches sur la pyrolyse des pneus usagés ont proposé et affirmé que le liquide de pyrolyse peut être également utilisé comme précurseur pour la synthèse des produits chimiques tels que benzène, toluène, xylènes, d-limonène et autres, à haute valeur marchande afin d'améliorer la faisabilité économique de ce procédé [12]. Le Tableau 1.4 montre les différentes applications industrielles de quelques produits chimiques valorisables :

Tableau 1.4: Les composés chimiques majeurs des huiles de pyrolyse et leurs secteurs d'applications

Composé chimique	Secteur d'application
P-cymène	Matière première en chimie (p-crésol, parfums, polymères, etc.)
Limonène	Production de parfums, arômes alimentaires, industries pharmaceutiques, résines, etc.
Benzène	Matière première en chimie (colorants, produits pharmaceutiques, pesticides polymères, etc.)
Toluène	Solvent, raw material in chemistry (dyestuffs, solvents)
(p,o)-xylène	Solvant (peintures, vernis), produits de nettoyage, pesticides, additif pour carburant

5.3.3. Gaz pyrolytique

C'est la fraction de gaz pyrolytiques incondensables appelée aussi gaz de synthèse. Il est constitué essentiellement d'hydrocarbures légers (C1–C4) surtout le méthane CH₄, d'hydrogène (H₂), de monoxyde et dioxyde de carbone (CO et CO₂) et de sulfure d'hydrogène (H₂S) [1, 19]. Son pouvoir calorifique peut atteindre 31,14–68,7 MJ/Nm³ [19, 20], ce qui lui confère une bonne intégration au marché des combustibles et peut couvrir ainsi les besoins du procédé de pyrolyse.

La production d'hydrogène à partir des pneus usagés est un sujet d'actualité. L'hydrogène est considéré comme un excellent carburant respectueux de l'environnement par

rapport aux combustibles fossiles, dû à son énergie sans carbone et sa zéro émission de gaz à effet de serre.

5.4. Facteurs influençant la pyrolyse

Selon le type de procédé et les paramètres opératoires adaptés y compris le type de réacteur, la température maximale de fonctionnement, la vitesse de chauffe, la taille de particule, et le temps de séjour des gaz, le rendement et la composition des produits pyrolytiques seront affectés. La dégradation thermique du pneu commence à environ 350 °C à pression atmosphérique et par conséquent les expériences de pyrolyse sont habituellement menées dans la gamme de 400–800 °C. À noter que d'autres paramètres, non discutés dans la partie suivante, à savoir la composition de la matière première, la pression, le temps de séjour de solide, etc. ont aussi des effets notables sur le rendement de la pyrolyse.

5.4.1. *La température de pyrolyse*

La température est un facteur indispensable au cours de la réaction de pyrolyse des pneus usagés. Plusieurs études se sont intéressées à son influence sur les rendements en produits et leurs compositions. Il a été constaté que le procédé de pyrolyse des pneus à basse et moyenne température favorise un rendement élevé en huile de pyrolyse tandis que le procédé à haute température favorise la production de gaz.

Ramirez-Canon et al. [39], ont étudié la dégradation des pneus usagés dans un réacteur batch à une température allant de 450 à 600 °C et un temps de séjour de 90 min en utilisant de l'hydrogène comme gaz vecteur (100 mL·min⁻¹). Ils ont obtenu le rendement le plus élevé en liquide environ 37,25 % à 550 °C et le plus bas de 14,8 % à 450 °C. Ils ont également constaté qu'une augmentation de la température jusqu'à 550 °C entraîne une diminution de la teneur en soufre dans le liquide de 0,89 à 0,67%, tandis qu'une nouvelle augmentation augmente cette teneur à nouveau lors de pyrolyse sous hydrogène.

La pyrolyse flash des pneus type PL a été étudiée par Lopez et al. [40]. Une poudre (2,8–3,3 mm), sans métal ni fibre textile, a été pyrolysée en continu dans un réacteur conique à jet (CSBR) pendant moins de 30 min avec une vitesse de chauffe de 10 °C·min⁻¹. L'effet d'une température de 425 à 575 °C sur le rendement a été étudié. Ils ont noté que le liquide était le produit majoritairement formé avec environ 58 % à 425 et 475 °C. Mais, son rendement a diminué lorsque la température augmente à 575 °C. Cependant, le rendement en gaz a augmenté linéairement à mesure que la température augmente et le rendement en char

diminué. Le pouvoir calorifique supérieur est resté presque constante dans la plage de température étudiée (42,5–42,8 MJ.kg⁻¹).

L'augmentation de la température favorise également la formation et l'augmentation du teneur en composés aromatiques à C10 (de 13,1 % en masse à 425 °C à 22,9 % à 600 °C) à partir d'oléfines selon la réaction de Diels-Alder [41]. En revanche, les coupes de C5–C10 non aromatiques diminuent à cause du craquage thermique et des réactions secondaires qui prennent lieu à haute température.

5.4.2. *La vitesse de chauffe*

La vitesse de chauffe est une variable clé de la réaction de pyrolyse car elle influe sur la prépondérance de différentes réactions primaires et secondaires et détermine le profil de température à l'intérieur des particules.

Ainsi, une étude a montré que l'augmentation de la vitesse de chauffe de 5 °C.min⁻¹ à 25 °C.min⁻¹ améliore le rendement en gaz de 7,24 à 18,04 % au détriment du rendement en huile [22]. La pyrolyse des pneus usagés a été faite dans un réacteur batch à lit fixe à température d'environ 800 °C. La phase solide a été pratiquement insensible au changement de la vitesse de chauffe et son rendement a été environ 38 %. En ce qui concerne la qualité du gaz, les vitesses de chauffe comprises entre 10 et 15 °C.min⁻¹ ont minimisé les teneurs en H₂, CO et CO₂. Son pouvoir calorifique a été compris entre 47 et 56 MJ.Nm⁻³.

Dans une étude récente, Uyumaz et al. [42], ont utilisé un réacteur à lit fixe à des températures comprises entre 400 et 500 °C. Ils ont observé qu'il y avait une diminution du rendement en liquide et une augmentation du rendement en gaz en augmentant la vitesse de chauffage de 10 à 20 °C.min⁻¹. Le rendement maximal en liquide de 55 % a été atteint à une vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹ à 450 °C. En effet, la rupture rapide des liaisons due à une augmentation de la vitesse de chauffage a formé des molécules d'hydrocarbures à très faible poids moléculaire qui ne pouvaient pas être condensées en liquide.

Pour conclure, la vitesse de chauffe durant la pyrolyse des pneus usagés semble favoriser le rendement en gaz tout en diminuant le rendement en liquide.

5.4.3. *Types de réacteurs*

Différentes technologies sont rapportées dans la littérature pour la pyrolyse des pneus usagés. Le type et la configuration des réacteurs influencent également les produits de la pyrolyse. Les réacteurs à lit fixe ont été couramment utilisés, dans lesquels la température est

augmentée suivant une rampe jusqu'à ce qu'à la température finale soit atteinte. Par ailleurs, d'autres chercheurs ont opéré dans des conditions isothermes en alimentant les pneus lorsque la température de réaction est atteinte au sein du réacteur. Cependant, en raison du faible transfert de chaleur de ce réacteur, des difficultés de fonctionnement en continu et de mise à grande échelle, il y a un intérêt économique limité pour leur application à échelle industrielle.

Aziz et al. [43] ont utilisé un réacteur à lit fixe (hauteur : 990 mm, diamètre : 480 mm) avec un collecteur d'alimentation et une sortie pour enlever les chars au fond du réacteur. Deux tubes ont été placés à l'intérieur du réacteur pour favoriser un chauffage uniforme fourni par un brûleur à combustible. Deux condenseurs verticaux ont été connectés au sommet du réacteur pour condenser les gaz produits en faisant passer de l'eau froide à travers les condenseurs. La température du processus a été variée entre 300 et 500 °C. Ils ont enregistré un rendement massique de 42 % en liquide à une température de 400 °C et une taille d'alimentation de 15 cm³. Ils ont conclu que la valeur de viscosité élevée d'environ 4,5.10⁻⁶ m^{2.s⁻¹ et le pouvoir calorifique 42,5 MJ.kg⁻¹ rendaient l'huile de pyrolyse impropre à une utilisation directe comme carburant pour le moteur.}

Une autre technologie largement utilisée pour des conditions de pyrolyse rapide est les réacteurs à lit fluidisé, qui permettent un fonctionnement continu, ce qui est pertinent pour la mise à grande échelle du procédé. Néanmoins, la conception et le fonctionnement complexes de ce système, limitent parfois leur utilisation. Raj et al. [44] ont mené des recherches en utilisant un réacteur à lit fluidisé (diamètre interne 50 mm). Le réacteur a été chargé avec du sable à une hauteur de 0,3 m pour permettre la fluidisation des pneus et a été chauffé électriquement à une vitesse de 700 à 1100 K.s⁻¹. Les particules des pneus usagés stockés dans la trémie ont été introduites dans le réacteur en utilisant un dispositif d'alimentation à vis ayant un moteur à vitesse variable pour réguler le débit d'alimentation. Avant d'alimenter ces particules de pneus usagés, le réacteur a été d'abord inerté par de l'azote pour éviter tout risque d'oxydation. La température de l'ordre de 350 à 600 °C, une taille des particules varie de 0,3 à 1,18 mm avec un débit d'alimentation de 0,78 à 1,50 kg.h⁻¹ ont été les paramètres du procédé utilisés. Ils ont étudié l'influence de ces paramètres pour chaque modèle de réponse (rendement en huile, en gaz et en char) à l'aide d'une analyse de variance (ANOVA). Ils ont enregistré des paramètres optimaux de 475 °C, 0,74 mm et 1,05 kg.h⁻¹, ce qui a donné des rendements optimaux en huile (40,8 % en masse), en gaz (31,4 %) et en charbon (31,0 %).

Les réacteurs à lits à jets (Spouted bed reactors) ont des caractéristiques similaires à celles des réacteurs à lit fluidisé telles qu'un lit isotherme, un transfert de chaleur élevé et un

bon mélange du solide avec le contact gaz-solide. Cependant, une différence significative entre les deux est la capacité du premier à recevoir des pneus entiers, et sans broyage, ayant ainsi une grande influence sur l'économie du processus global. En outre, le temps de séjour du gaz dans le lit jailli est plus court que celui dans le lit fluidisé tandis que des transferts de chaleur et de masse plus élevés sont notés. Ce court temps de séjour limite l'apparition des réactions secondaires en phase gazeuse, conduisant à une augmentation du rendement en liquide. En outre, le mouvement cyclique des particules dans le lit jailli empêche la défluidisation du lit et la surchauffe locale. Il inhibe le transfert de chaleur entre les phases, ce qui est vital pour le traitement d'un matériau à faible conductivité tel que le caoutchouc [1, 35].

Alvarez et al. [45] ont étudié l'effet de la température sur les propriétés de l'huile provenant de la pyrolyse rapide de pneus usagés dans un réacteur à lit conique à lit jailli (CSBR). Le réacteur comprenait un dispositif d'alimentation en solides et en gaz, un condenseur à double enveloppe où le produit liquide était collecté et le système d'analyse de produit gazeux. L'azote a été utilisé comme agent fluidifiant. Le CSBR a été chauffé par un four rayonnant à deux sections indépendantes. Le rendement d'huile le plus élevé est atteint entre 425 et 475 °C avec environ 58 % en masse. Ces huiles partagent des similitudes avec le diesel. Le limonène est le composé principal avec un rendement maximal de 13,3 % en masse à 475 °C.

5.4.4. *La taille de particule*

Dans les procédés thermochimiques, il est supposé que les petites particules présentent un comportement isotherme et n'ont aucune limitation au transfert de matière interne, alors que l'inverse est le cas pour les grosses particules [20]. La taille des particules influe donc sur les transferts de chaleur et de matière à l'intérieur de celle-ci.

Osayi et al. [46] ont étudié l'influence de la taille des particules sur le rendement des produits de la pyrolyse à 600 °C en présence d'azote comme gaz vecteur à un débit de 150 mL.min⁻¹. Des particules de taille variant de 2 à 10 mm ont été pyrolysées pendant 30 min sous une vitesse de chauffe de 15 °C.min⁻¹. Ils ont enregistré une augmentation du rendement en liquide de 24,5 à 34,4 % pour une granulométrie de 2 et 6 mm, respectivement. Au-delà de 6 mm, le rendement en liquide a diminué progressivement. Néanmoins, à mesure que la taille de particules passe de 2 à 10 mm, le rendement en gaz a diminué régulièrement et le

rendement en résidu solide a augmenté. Cela est dû à la faible conductivité thermique et à la surface moins exposée de la matière première.

De même, l'effet d'une taille de particule comprise entre 10 et 25 cm³ sur le rendement de la pyrolyse a été étudié dans un réacteur batch à lit fixe par Aziz et al. [43]. Ils ont constaté une augmentation de rendement en liquide pyrolytique de 40 % à 42 % avec une taille de 10 cm³ et 15 cm³ respectivement. Au-delà de cette taille (15 cm³), le rendement en liquide a commencé à diminuer accompagné d'une augmentation du rendement en char.

5.4.5. Temps de séjour des volatils

Le temps de séjour des composés volatils à l'intérieur du réacteur est directement lié au débit du gaz vecteur et au type de réacteur utilisé. Un temps de résidence plus long peut favoriser certaines réactions secondaires modifiant ainsi le rendement et les propriétés des produits pyrolytiques [20].

Par exemple, Aylón et al. [47] ont étudié l'influence du temps de séjour des gaz en utilisant un réacteur fixe et un autre à lit mobile. Un craquage plus sévère des produits de pyrolyse primaires s'est produit dans le réacteur à lit mobile, en raison du temps de séjour des vapeurs plus long. Cela a été mis en évidence par la diminution du rendement en liquide de 54,6 à 43,2 % accompagné d'une amélioration du rendement en gaz de 7,5 à 17,1 % lorsque la pyrolyse a été effectuée dans le réacteur à lit mobile au lieu de lit fixe, tous deux à 600 °C.

De même, Rofiqul et al. [48] ont montré que le long temps de séjour (20 s) des vapeurs pyrolytiques réduit les rendements solide et liquide de 40,5–36 % et de 51–45 % respectivement. En diminuant le flux de gaz vecteur (N₂) de 8 à 2 L.min⁻¹, et par conséquent augmentant le temps de séjour, le rendement gaz a augmenté de 8,5 % à 19 %, ce qui est attribué à la décomposition de vapeurs en gaz.

6. Production de d-limonène

Outre son utilisation comme carburant alternatif, de nombreuses recherches menées sur la pyrolyse des pneus usagés ont proposé et affirmé que le liquide de pyrolyse peut également être utilisé comme précurseur pour la synthèse des produits chimiques à haute valeur marchande tels que les BTXs, le limonène, et le p-cymène afin d'améliorer la faisabilité économique de ce procédé [12]. Le limonène a déjà été déclaré comme le produit chimique le plus abondant dans le liquide de pyrolyse des pneus usagés [20].

Le limonène est un monoterpène cyclique, sa formule chimique est $C_{10}H_{16}$ et son nom UIPAC est : 1-méthyl-4(1-méthyléthényl) -cyclohexène. Il se présente sous forme de deux isomères optiques ; d-limonène (l'isomère le plus courant) et l-limonène en plus d'un mélange racémique dl-limonène connu sous le nom de dipentène [49] (Figure 1.3). La forme racémique (dipentène) et les deux isomères ont les mêmes propriétés physiques [20]. Il est connu pour être un solvant non toxique, non destructif pour l'ozone et biodégradable. Il est bien utilisé comme solvant industriel, agent dispersant pour les pigments, ingrédient actif dans différents produits pesticides, la production de parfums et d'arômes pour les aliments et industries pharmaceutiques, etc. Toutes ces propriétés rendent sa production à grand intérêt de point de vue rentabilité du procédé de pyrolyse.

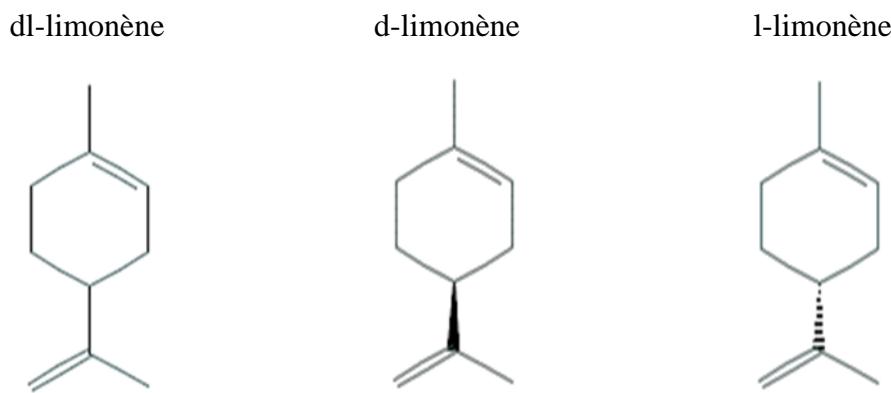


Figure 1.3: Formules structurales du dl-limonène (dipentène) et de ses énantiomères

Cette partie d'étude porte sur la production de d-limonène à partir de la pyrolyse des pneus usagés. Elle développe son mécanisme de formation à partir du polyisoprène, les effets des paramètres opératoires sur le rendement de sa production et enfin les techniques pour sa séparation et purification à partir des huiles pyrolytiques.

6.1. Mécanisme de la réaction de formation

La plupart des études considèrent la réaction de dépolymérisation du caoutchouc naturel (NR) ou du cis-1,4-polyisoprène (synthétique) comme origine de formation directe de d-limonène. C'est une réaction radicalaire initiée par scission de la liaison β par rapport aux doubles liaisons de la chaîne polymérique principale [49, 50]. Des monomères d'isoprène sont donc formés suite à la dépolymérisation de la chaîne de polyisoprène du caoutchouc. Ainsi, la formation de d-limonène peut être expliquée par la condensation de deux molécules d'isoprène via une réaction classique de Diels-Alder [49, 50] (voir Figure 1.4).

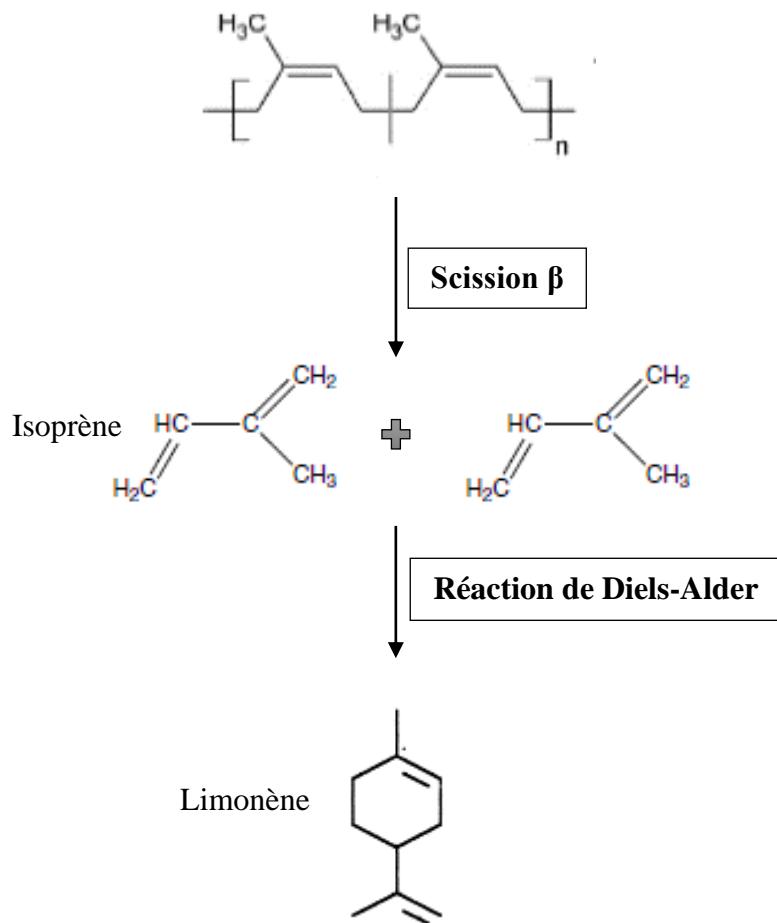


Figure 1.4 : Mécanisme de formation de limonène par réaction de Diels-Alder

Un mécanisme alternatif a été proposé par Rofiqul et al. [51]. Après scission de deux liaisons β par rapport aux doubles liaisons de la chaîne polymérique principale, un di-radical C10 est formé et il subit ensuite l’isomérisation en sa forme cyclique le dipentène (voir Figure 1.5). Selon Danon et al. [50], cette proposition est difficile à adopter car elle est non justifiée par des données expérimentales et n’explique pas pourquoi la chaîne principale est scindée spécifiquement pour former ce di-radical C10. Ils ont ajouté de plus que plusieurs travaux expérimentaux stipulent que la scission de liaison est aléatoire.

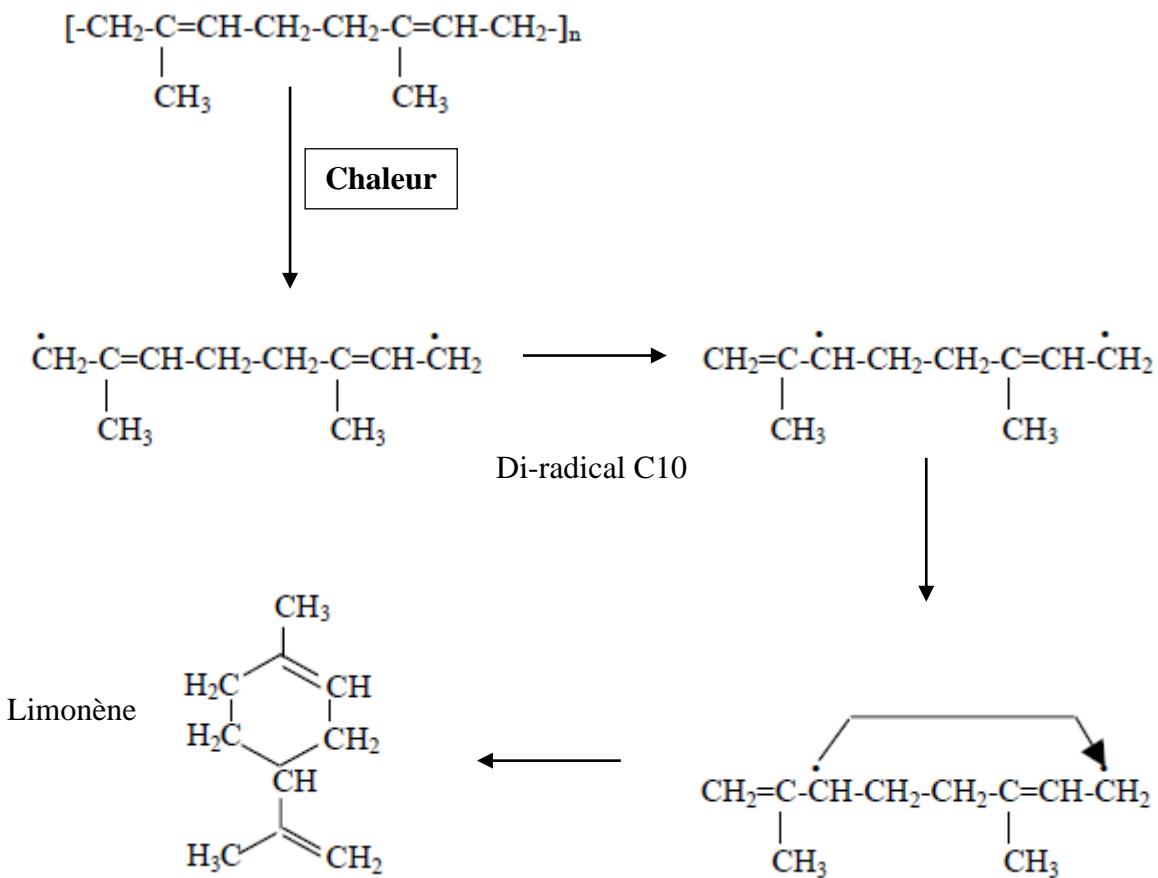


Figure 1.5: Mécanisme de la décomposition du polymère de caoutchouc naturel et formation de limonène par isomérisation

6.2. Effets des paramètres opératoires sur le rendement de production

Ci-après, sont présentés les résultats des travaux qui étudient l'effet de la variation de température, de la vitesse de chauffe, et de la pression sur le rendement en limonène. Il faut noter que le type des pneus (surtout la teneur en NR), la taille des particules, et d'autres paramètres ont aussi des effets notables sur le rendement de procédé en huiles pyrolytiques et ainsi sur la teneur en limonène.

6.2.1. Effet de la température

Plusieurs études ont rapporté que le rendement en d-limonène était le plus élevé dans une plage de températures de pyrolyse entre 400 et 500 °C [50]. En utilisant un réacteur à lit fixe, Rofiqul et al. [51] ont constaté une diminution très importante de la teneur en limonène de 50,8 à 21,24 % (en aire de pics) avec l'augmentation de la température de 425 à 575 °C au cours de la pyrolyse des pneus type PL. La pyrolyse a été menée pour des particules de taille 4 cm³ dans un réacteur à lit fixe avec une vitesse de chauffe 15 °C.min⁻¹ et sous un flux continu de 8 mL.min⁻¹ de gaz interne.

Mkhize et al. [52] ont étudié l'effet de la température sur la production de limonène dans un réacteur à lit fixe. L'étude a été réalisée avec des températures de pyrolyse finales comprises entre 350 et 550 °C et des vitesses de chauffe de 5–25 °C.min⁻¹. Ils ont constaté qu'à des températures relativement basses (inférieur à 450 °C), les rendements finaux en limonène sont réduits en raison des faibles rendements totaux en liquides (pyrolyse incomplète). Un rendement maximum en limonène d'environ 7,62 % en masse a été obtenu à 475 °C et sous une vitesse de chauffe de 20 °C.min⁻¹.

6.2.2. Effet de la vitesse de chauffe

L'influence de la vitesse de chauffe sur le rendement final en limonène a été étudiée par analyseur thermogravimétrique couplé à un spectromètre de masse (ATG-MS) [52]. Quatre différentes vitesses de chauffe de 5–25 °C.min⁻¹ ont été testées avec une température finale 600 °C. Un flux de 100 mL.min⁻¹ d'argon est utilisé comme gaz vecteur. Ils ont montré, à l'aide de courbes DTG, que l'augmentation de la vitesse de chauffage conduit à une énergie d'activation plus importante, d'où plus de limonène est formée par réaction de dépolymérisation du polyisoprène vers le limonène. Parallèlement, une diminution des réactions de dégradation secondaires qui donnent lieu à l'isoprène. L'intérêt de mener cette étude par ATG est la diminution des limitations au transfert de matière.

6.2.3. Effet de la pression

Un groupe des chercheurs canadiens ont étudié la production de limonène par la pyrolyse de déchets des pneus à différents échelles et dans des conditions de vide. Les expériences ont été effectuées dans un réacteur pilote horizontal semi-continu à lit mobile de 850 L (à pressions 10, 12 et 13 kPa) et deux réacteurs batch de ; 1 L (à pression 1,3 kPa) et 15 L (à pression 28 kPa), pour des échantillons de pneus PL et polyisoprène de taille 2–3,8 cm³ [53]. Ils ont prouvé que le rendement en limonène augmente lorsque la pression de pyrolyse diminue. Le rendement maximum en limonène de 3,6 % (en masse de la charge) a été obtenu à partir de pneus PL dans un réacteur horizontal semi-continu avec une pression de 12 kPa comparé à 1,6 % avec 13 kPa. Un rendement similaire de 3,3 % a été obtenu par le réacteur batch pour le même type de pneus avec 1,3 kPa.

Des résultats similaires sont trouvés par Zhang et al. [54]. Ils ont obtenu une teneur maximale de 11,73 % en limonène (en masse de liquide) à 4 kPa comparé à 7,80 % à 10 kPa, par la pyrolyse des granules de pneus dans un réacteur à lit fixe (0,1 L) à 500 °C. Plusieurs plaques en acier ont été fixées dans le réacteur pour renforcer le transfert de chaleur. Ils ont

utilisé aussi du Na_2CO_3 comme catalyseur, ce qui a légèrement augmenté la teneur en limonène de 11,73 % à 12,39 % (en masse de liquide).

6.3. Techniques de séparation et purification

Le limonène doit être séparé de la multitude d'autres composés présents dans les liquides pyrolytiques. Alors qu'un nombre important de publications ont considéré la pyrolyse proprement dite, beaucoup moins de travaux se sont confrontés à la séparation et la purification d'éventuels produits chimiques intéressants de ces huiles. La séparation de liquide en diverses fractions peut être réalisée soit par distillation soit par une condensation sélective de la sortie du réacteur.

6.3.1. Séparation par condensation

Certes, le système de condensation affecte la quantité et la qualité de l'huile de pyrolyse. De nombreuses études ont utilisé différentes conceptions de systèmes de condenseurs visant à condenser les gaz de pyrolyse de manière sélective.

À titre d'exemple, Williams et al. [55] ont étudié la pyrolyse des pneus usagés dans un réacteur à lit fixe. Les gaz dégagés ont été passés à travers un système de trois condenseurs séparés maintenus à des températures contrôlées (100, 150, 200 ou 250 °C) avec un condenseur final maintenu à -70 °C pour piéger les gaz condensables finaux. L'influence du type de matériau de garnissage dans le système de condensation a également été examinée.

Les résultats ont montré que la concentration de limonène dans la fraction d'huile recueillie dans le premier condenseur à une température de fonctionnement du système de condensation de 100 °C était de 1,5 % en masse et était de 6,8 % dans le condenseur final. À une température de condensation de 250 °C, la teneur de limonène dans le premier condenseur a été réduite à 0,5 % et à 5,6 % dans le condenseur final.

Ils ont conclu que les poids moléculaires de l'huile et les concentrations de produits chimiques de valeur (toluène, xylènes, limonène) se sont avérés optimaux lorsque des palettes d'anneaux en acier étaient utilisées comme matériau de garnissage des condenseurs. L'augmentation la plus importante de la sélectivité a été démontrée par l'augmentation de la concentration de limonène condensé dans la fraction finale de 4,8 à 6,8 % en masse de liquide.

Mkhize et al. [56] ont évalué deux types de systèmes de condensation : le condenseur à tube et à calandre (contact indirect) et le condenseur à trempe (contact direct). Toutes les

expériences ont été réalisées pour des pneus PL (2,8–3,3 mm) à 475 °C et trois technologies de réacteur ont été étudiées ; réacteur à lit fixe (FBR), réacteur à lit fluidisé bouillonnant (BFBR) et réacteur conique à lit à jet (CSBR). Ils ont conclu que le système de condensation plus efficace en termes de teneur en limonène était le condenseur à trempe connecté au BFBR avec 8,13 % en masse de liquide par rapport à 8,04 % avec le condenseur à tube et à calendre. De même, la teneur en limonène dans le cas de réacteur à lit fixe a été légèrement améliorée de 7,6 à 7,9 % dans le cas de condensation avec condenseur à trempe. De plus, ce contact direct entre l'eau et le flux volatil chaud réduit la teneur de liquide en azote et en soufre. Cette teneur élevée en limonène avec le condenseur à contact direct peut être attribué à la vitesse de refroidissement plus élevée des produits volatils chauds en raison de la zone de contact vapeur/liquide plus élevée.

6.3.2. Séparation par distillation

Pakdel et al. [53] ont proposés de séparer le limonène des huiles par distillation à pression atmosphérique pour récupérer les fractions naphta. La distillation a été faite dans une colonne pilote en verre (750 mm ×45 mm) d'une capacité 300 L, garnie d'un matériau métallique, à 25 plateaux théoriques et avec un taux de reflux de 1:30. Ils ont conclu que la majorité du limonène est présent dans la fraction légère dite naphta dont le point d'ébullition est inférieur à 210 °C aillant un rendement de 12 à 24 % en masse de charge introduite. Ces fractions naphta ont été distillées dans une colonne batch de capacité de 5 L pour récupérer des fractions plus riches en limonène. Les fractions obtenues ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS). Ils ont obtenu des teneurs en limonène allant de 50 à 92 %.

Cependant, la séparation de limonène d'autres molécules telles que le 1,2,3-triméthyl benzène, le 1-méthyl-3-(1-méthyl éthyl) -benzène, le p-cymène et l'indane existant dans les fractions naphta est très difficile en raison de leurs points d'ébullition similaires (tous entre 175 et 176 °C à pression atmosphérique).

Stanciulescu et Ikura ont envisagé le fractionnement de liquide pyrolytique par distillation dans deux études. Dans la première étude [57], ils ont procédé à deux séries de distillations consécutives. La première série sert à la séparation du naphta avec un point d'ébullition inférieur à 190 °C. Le liquide pyrolytique a été distillé à pression atmosphérique ou sous vide à 0,5–1 mmHg. De celui-ci, ils ont récupéré des fractions plus enrichies en

limonène par distillation. La concentration maximale de limonène de 16,3 % a été obtenue par la distillation sous vide.

La seconde étude [58], quatre distillations d'huile de pneu ont été effectuées à une pression de 25 mmHg. Les fractions de distillat correspondant à diverses coupes de température ont été collectées. Les fractions avec points d'ébullition de 170–190 °C sont les plus riches en limonène. Ces coupes représentent respectivement 5,4 et 1,2 % en masse de liquide distillé. L'analyse GC ont montré que la teneur en limonène était de 45,2 % pour la fraction <185 °C et environ 48,8 % dans la fraction 185–195 °C.

7. Etude cinétique de la pyrolyse des pneus

L'étude de cinétique de la pyrolyse donne un aperçu des mécanismes réactionnels responsables de la conversion de la matière et leur chronologie et prédit les difficultés potentielles dans les réacteurs de pyrolyse. Elle s'appuie généralement sur les données obtenues à partir des techniques d'analyses thermiques telles que : l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD), en plus de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ils mesurent la perte de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné. Bien que plusieurs études fondamentales sur la pyrolyse des pneus usagés aient été menées, le mécanisme impliqué dans le procédé de pyrolyse n'a pas été complètement caractérisé en raison de sa complexité.

La composition en polymères du pneu joue un rôle décisif dans la cinétique de sa dégradation thermique. En outre, plusieurs études admis que les différentes zones qui peuvent être distinguées dans le thermogramme sont dû à la dévolatilisation des différents composés du pneu à savoir le caoutchouc naturel (NR), les caoutchoucs synthétiques (BR et SBR), et les additifs [59]. Ces différents composés se décomposent indépendamment l'un de l'autre et avec peu d'interaction. En s'articulant sur l'hypothèse que chaque constituant se dégrade sans aucune interaction avec les autres ni création des intermédiaires, la plupart des modèles de pyrolyse des pneumatiques usagés sont ainsi développés. Toutefois, différentes approches sont adoptées. On distingue ainsi des modèles mono-réactionnels et d'autres multi-réactionnels.

7.1. Modèle mono-réactionnel

Il s'agit de la combinaison des modèles établis séparément pour tous les composants du pneu se dégradant dans le même système à des températures différentes. Chaque

composant serait représenté par un pic dans la courbe ATG, à lequel l'équation de type Arrhenius peut être ajustée.

Cette approche a été adoptée par plusieurs chercheurs tels que Seidelt et al. [60] qui ont tenté d'utiliser des constantes cinétiques pour chaque composant du pneumatique pour s'accorder aux données expérimentales. Ainsi les courbes d'ATD des mélanges de caoutchouc sont constituées à partir de la superposition des courbes de leurs composants principaux.

Dans cette étude, trois différents types de caoutchouc ont été étudiés : NR, SBR et BR en plus des additifs. Ils ont étudié la dégradation de chaque composant tout seul en premier lieu. Dans la deuxième partie, des mélanges de caoutchoucs et d'additifs ont été étudiés.

Chaque réaction est modélisée par le modèle cinétique de $n^{\text{ème}}$ ordre, pour laquelle la constante de la vitesse est modélisée par la loi d'Arrhenius. Le taux de conversion de chaque composant est donné par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dX}{dt} = K \cdot (1 - X)^n \quad (1)$$

Avec X taux de conversion

$$X = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_f} \quad (2)$$

Où w_0 est la masse initiale, w la masse réelle, w_f la masse finale, et n l'ordre de réaction. Sous la condition d'une vitesse de chauffage linéaire $\beta = dT/dt$, l'équation (1) peut être transformée en :

$$\frac{dX}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{\frac{-E_a}{RT}} (1 - X)^n \quad (3)$$

Où :

- A : facteur pré-exponentiel (s^{-1})
- E_a : énergie d'activation de la réaction ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R : la constante universelle de gaz ($8,14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Le Tableau 1.5 récapitule les paramètres cinétiques du modèle utilisé.

Tableau 1.5: Paramètres cinétiques du modèle proposé par Seidelt et al.

Réaction	E_a (kJ.mol ⁻¹)	$\log A$ (min ⁻¹)	n
NR	254	20,4	2
SBR (avec 23,5 % PS, 76,5 % BR)	143	9,7	0,7
BR (1 ère étape de dégradation)	194	16,1	0,9
BR (2ème étape de dégradation)	202	13,9	0,8

7.2. Modèle multi-réactionnel

Dans ce modèle, une charge d'alimentation réagit d'abord pour produire des substances volatiles et des produits solides intermédiaires. Les substances volatiles subissent un craquage thermique tandis que les produits solides intermédiaires se décomposent davantage en d'autres produits finaux (char et goudron) et/ou intermédiaires et ainsi de suite. D'où on aura un nombre élevé des réactions et des paramètres cinétiques, ce qui complique leur estimation.

Le modèle d'Olazar et al. [61] décrit bien ce type des modèles. Ils ont étudié la cinétique de la pyrolyse rapide des pneus dans un réacteur pilote conique à lit jailli en supposant que dans les conditions d'étude il n'y a pas de limitation de transfert de chaleur ni de masse. Ce réacteur utilise un principe similaire à un lit fluidisé pour suspendre les particules dans un courant d'azote pendant la pyrolyse. Le lit est constitué de 15 g de sable de taille 1 mm et de 2 g de pneus de taille moyenne 1 mm aussi.

Le modèle est basé sur un schéma cinétique composé uniquement de réactions primaires (Figure 1.6). Ils ont considéré cinq produits finaux : le gaz, les liquides, les aromatiques, le char et les goudrons. Le schéma proposé consistait en quatre réactions primaires en parallèle, dont le réactif était le pneu d'origine, et trois autres réactions secondaires en parallèle dont le réactif était cette fois-ci l'intermédiaire. Le Tableau 1.6 récapitule les paramètres cinétiques utilisés dans ce modèle.

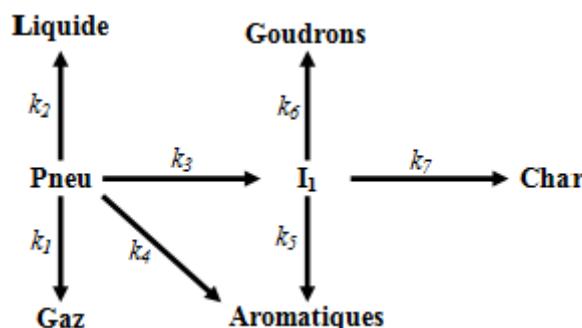


Figure 1.6: modèle cinétique de la pyrolyse des pneus usagés proposé par d'Olazar et al.

Tableau 1.6 : Paramètres cinétiques du modèle proposé par Olazar et al.

Réaction	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
K1	63,1	$6,82 \times 10$
K2	40,1	$3,52 \times 10^{-7}$
K3	46,1	$1,30 \times 10$
K4	89,3	$5,35 \times 10^3$
K5	36,3	$5,00 \times 10^{-1}$
K6	14,1	$2,36 \times 10^{-3}$
K7	205	$4,79 \times 10^{-1}$

Ce modèle était récemment le sujet d'une étude faite par Niksiar et al. [62] (Figure 1.7). Les constantes de ce modèle ont été réévaluées et modifiées. Deux nouveaux schémas cinétiques sont proposés et les résultats s'améliorent légèrement par rapport au schéma cinétique d'origine.

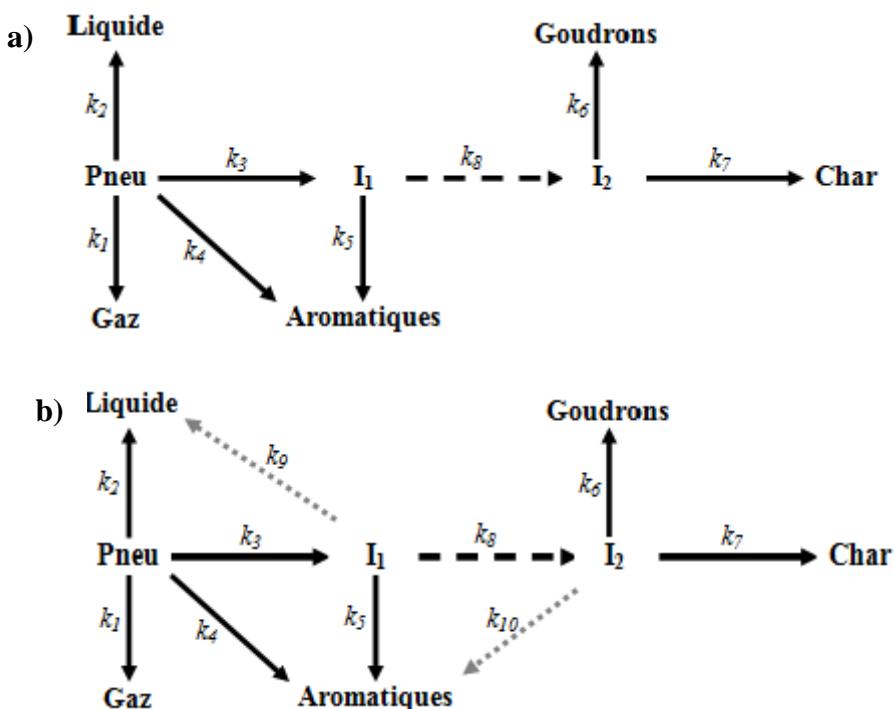


Figure 1.7: Schémas cinétiques de la pyrolyse des pneus usagés proposés par Niksiar et al. a) KS2 et b) KS3

La Figure 1.7 montre les schémas de deux modèles cinétiques KS2 et KS3 qu'ils ont proposés. Dans le KS2, un deuxième intermédiaire I₂ est considéré afin de mieux s'adapter au retard observé pour la formation de goudron. Cet intermédiaire subit des réactions secondaires pour donner du goudron et du char. Un autre mécanisme plus complexe est envisagé dans KS3 pour couvrir de nombreuses réactions possibles pendant le processus de pyrolyse. La

possibilité de convertir le deuxième intermédiaire I_2 en composés aromatiques ainsi que la formation de composés liquides à partir du premier intermédiaire I_1 sont envisagés.

Les paramètres cinétiques des différents modèles susmentionnés sont résumés dans le Tableau 1.7 suivant :

Tableau 1.7: Paramètres cinétiques du modèle proposé par Niksiar et al.

Réaction	E_a (kJ.mol$^{-1}$)	A (s$^{-1}$)
KS1	K1	$23,01$
	K2	$1,59$
	K3	$3,73$
	K4	$39,32$
	K5	$39,05$
	K6	$11,32$
	K7	$15,92$
KS2	K1	$23,01$
	K2	$1,39$
	K3	$3,73$
	K4	$38,32$
	K5	$44,05$
	K6	$10,32$
	K7	$14,92$
	K8	$22,92$
KS3	K1	$23,01$
	K2	$1,39$
	K3	$3,73$
	K4	$38,32$
	K5	$41,05$
	K6	$10,72$
	K7	$14,92$
	K8	$22,92$
	K9	$12,7$
	K10	$17,18$

Tous ces modèles ont été largement utilisés dans plusieurs recherches afin de modéliser la cinétique de la pyrolyse des pneus usagés.

8. Conclusions

Il ressort de ce chapitre que les déchets de pneus représentent un gisement important en Tunisie comme en France et qui ne cesse d'augmenter.

Sa valorisation énergétique par voie de combustion, la plus adapté actuellement et est facile à être utilisée. Cependant, elle présente de graves problèmes pour l'environnement et la santé publique.

La revue de littérature positionne la pyrolyse comme le procédé thermochimique le plus approprié. Une analyse de l'état des connaissances sur les étapes de la dégradation des pneus usagés par pyrolyse, ses différents produits, et les effets de conditions opératoires sur leurs rendements a été effectuée.

Une attention particulière a été portée aux travaux portant sur la production de limonène, composé majoritaire dans les liquides de la pyrolyse de pneus. Les effets de paramètres opératoires sur le rendement en limonène ont été traités. Nous soulignons ici que les études traitant l'occurrence des réactions secondaires et leurs effets sur les teneurs en limonène et autres molécules chimiques à valeurs marchande, sont limitées

Enfin, une partie autours des études de la cinétique de la dégradation des pneus usagés par pyrolyse a été élaborée. Une description des réactions mises en jeu, lors de la conversion de ses composés majeurs a été alors effectuée.

Chapitre 2: Matériels et Méthodes

1. Introduction

Les essais expérimentaux ont été effectués au sein de la halle PREVER du département DSEE à l'IMT Atlantique. Les différents appareils utilisés pour la caractérisation de la matière première ainsi que des produits de la pyrolyse sont présentés dans ce chapitre. Dans la première partie, les analyses servant à caractériser la matière première ont permis de comprendre les phénomènes physico-chimiques mise en jeu lors de sa dégradation. Le réacteur batch utilisé pour la pyrolyse et le protocole expérimental des essais sont décrits dans la deuxième partie. Enfin, les analyses faites pour caractériser les produits de la pyrolyse sont détaillées.

2. Caractérisation de la matière première

2.1. Analyses élémentaires

L'analyse élémentaire donne une idée précise sur la teneur en carbone, hydrogène, oxygène, soufre et azote d'un échantillon donné après le faire brûler sous oxygène à 1000 °C. La composition élémentaire (C, H, N, S, O) de la matière première a été réalisée par un analyseur du type Thermo Electron Flash EA 1112 (Figure 2.1) avec une limite de détection de 0,2 % pour chaque élément et la plage de poids de l'échantillon est de [0,5-1] mg. Une répétabilité de trois essais a été effectuée pour chaque échantillon. Plus les pourcentages en C et H sont élevés et le rapport C:H est faible, plus la matière première est favorable pour la pyrolyse.



Figure 2.1: Analyseur élémentaire

2.2. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) a été déterminé à l'aide de la bombe calorimétrique Parr 6200 CALOREMETER (Figure 2.2), dont la limite de détection supérieure est d'environ 33,44 MJ pour un échantillon pesant 1 g au maximum.

Pour étalonner l'appareil, on utilise l'acide benzoïque de PCS de l'ordre de 26,41 MJ.kg⁻¹ comme étalon. La variation de la température de l'eau dans laquelle la bombe est plongée renseigne sur le pouvoir calorifique supérieur de l'échantillon ; la quantité d'énergie émise par sa combustion ($m \cdot PCI_{échantillon}$) est égale à celle reçue par l'eau ($m \cdot C_p \cdot \Delta T_{eau}$), avec :

$$PCI_{échantillon} = PCS_{échantillon} - \gamma_H \times L_{eau}$$

Où γ_H : la fraction massique d'hydrogène de l'échantillon obtenue par analyse élémentaire et L_{eau} est la chaleur latente de l'eau égale à 2250 kJ.kg⁻¹.



Figure 2.2 : Bombe calorimétrique

2.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'Analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse qui permet de détecter la variation de la masse de l'échantillon analysé en fonction de la température de dégradation. L'ATG permet de déterminer :

- les températures caractérisant cette variation de masse : température initiale de la dégradation, la température de la dégradation maximale et température finale.
- le rendement en produits volatils (gaz et liquide).

Cet outil permet le calcul des paramètres cinétiques (énergie d'activation, ordre de la réaction, facteur de fréquence) et l'identification des mécanismes réactionnels liés aux transformations thermiques. Elle nous renseigne sur le pourcentage des produits volatiles

(liquide et gaz) et solides, ainsi que l'intervalle de la dégradation thermique des matières analysées.

Dans cette étude, on a utilisé l'analyseur SETSYS Evolution 1750 de SETARAM (Figure 2.3) composé d'une structure intégrante : le contrôleur, le four, les circuits gaz et leurs pilotages et les éléments de sécurité. L'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différenciée (DTA), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et autres divers modes de mesure sont intégrés dans la structure et piloté à l'aide de logiciel Setsoft.

En l'utilisant en version thermogravimétrie seule, un échantillon dont la masse ne déplace pas le 200 mg est traité dans une nacelle en platine suspendue à une balance dans une enceinte chauffante permettant la maîtrise et la gestion de la température. L'analyse est faite dans une atmosphère inerte et sous une température de 1750 °C au maximum. Deux types d'informations sont obtenus :

- le thermogramme ou graphe de la variation perte de masse de l'échantillon (TG) en fonction du temps et/ou la température qui informe sur les températures de début et fin de la dégradation et le temps nécessaire pour qu'elle s'achève.
- la dérivée de perte de masse (DTG) fournit des informations sur les températures critiques de la dégradation.



Figure 2.3: Appareil SETSYS Evolution 1750

2.4. Résultats analytiques de la caractérisation des pneus usagés

2.4.1. Analyse élémentaire, analyse proche et pouvoir calorifique

La même poudre de pneus usés type poids lourds (PL) a été utilisée au cours des expériences. La poudre, d'un diamètre moyen d'environ 0,66 mm, a été caractérisée et les résultats sont reportés dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1: Caractéristiques de la poudre des pneus

Analyse proche (% massique)		Analyse élémentaire (% massique)		PCS (MJ.Kg ⁻¹)
Humidité	0,71	C	83,19	38,10
Matières volatiles	58,29	H	7,52	
Cendres	5,82	N	0,45	
Carbone fixe	35,18	S	1,54	
		O	7,29	

Le rapport C:H est d'environ 11 avec des fortes concentrations en C et H. En comparant avec les résultats des quelques travaux dans la littérature [1, 19–23], on constate une bonne concordance pour la teneur à la fois en carbone et celle en hydrogène qui sont comprises 69,94 %–87,9 % et 5,30 %–11,73 %, respectivement. La teneur en soufre est similaire aux valeurs trouvées dans la littérature, variant entre 0,6 et 3,76 %. Cependant, la teneur en oxygène est peu élevée dans nos échantillons et proche de la teneur maximale dans la littérature (0,1 %–8,2 %).

Toutes ces valeurs montrent que la matière première est favorable à la pyrolyse. Un post traitement des produits de la pyrolyse sera exigé en raison de leur teneur en soufre.

2.4.2. Analyse thermogravimétrique

Les courbes de la perte de masse et de sa dérivée (obtenu par TG et DTG) renseignent sur la dégradation thermique du pneu en fonction de la température et du temps. Les informations ainsi recueillies fournissent les températures caractéristiques de la dégradation. La Figure 2.4, illustre les courbes de perte de masse (TG) et de la dérivée de perte de masse (DTG) de la poudre des pneus usés pour un débit d'azote de 20 mL.min⁻¹ et une vitesse de chauffe de 20 °C.min⁻¹.

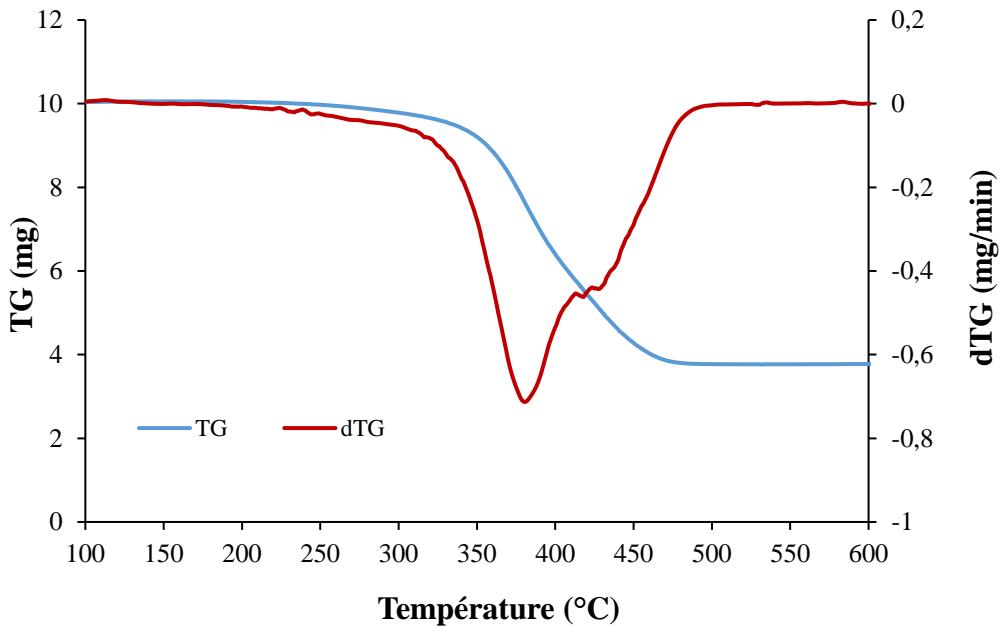


Figure 2.4: Analyse TG et DTG de la poudre des pneus usés pour une vitesse de chauffe de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et un débit d'azote de $20\text{ mL}.\text{min}^{-1}$

D'après cette figure, on remarque que la dégradation des pneus usés s'effectue dans une plage de température comprise entre 200 et 500 °C discernée par deux pics de dégradation à environ 380 °C et une autour de 425 °C. La teneur en produits volatils avoisine les 60 %. Les données déjà publiées par d'autres recherches concordent avec les résultats de la présente étude [63–66].

Une analyse plus détaillée de cette courbe est proposée dans la section 2 du troisième chapitre. On a conclu que la plage thermique de dégradation de la poudre de pneus PL est comprise entre 200 °C et 500 °C, d'où le choix de 500 °C comme température maximale pour les essais de pyrolyse.

3. Unité de pyrolyse batch

3.1. Description de l'installation

L'installation de pyrolyse à l'échelle du laboratoire utilisée pour cette étude a été développée par la société Pyrum Innovations (Figure 2.5). L'élément principal est le réacteur cylindrique en acier inoxydable de diamètre interne de 80 mm avec une hauteur de 200 mm. Deux résistances électriques d'une puissance totale de 1500 W entourent le réacteur et permettent de chauffer la charge placée à l'intérieur jusqu'à 500 °C. Deux thermocouples ont été placés : l'un dans la paroi interne au fond du réacteur (T2) et l'autre au centre du réacteur (T1). Une différence négligeable a été enregistrée entre les deux températures. Par conséquent, la

température du centre du réacteur T_1 a été considérée comme la température de fonctionnement du réacteur et elle a été contrôlée avec un régulateur PID. Une coque en laine de céramique assure son isolation thermique. La fraction de vapeurs de pyrolyse circule après production dans deux condenseurs successifs en acier inoxydable refroidis à l'eau (à 8 °C) et les gaz non condensables ont été évacués vers le système de traitement de l'air du laboratoire.

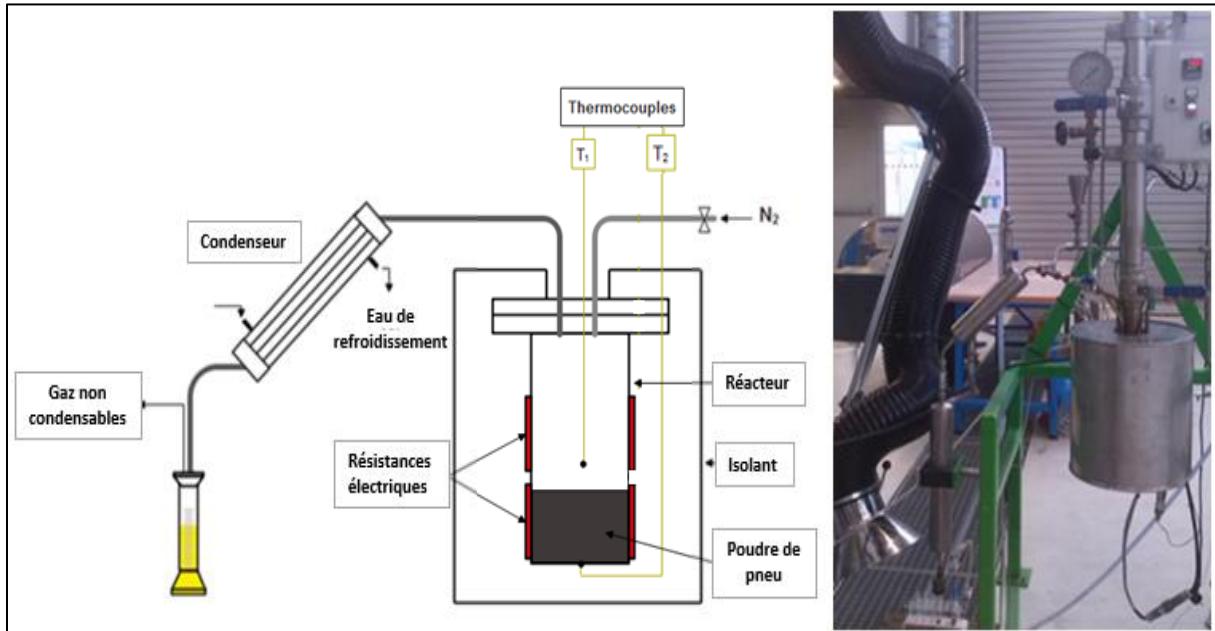


Figure 2.5: Schéma descriptif de l'installation de pyrolyse en batch

3.2. Protocole opératoire

Avant chaque expérience le système a été purgé avec un gaz inerte (N_2) pendant 15 minutes pour éliminer tout oxygène et assurer une atmosphère de réaction inerte. Trois séries d'expériences ont été effectuées afin d'élucider les effets de trois paramètres clés : la température interne du réacteur, le temps de séjour des produits volatils et le volume libre du réacteur sur la quantité et la qualité des produits liquides dérivés de la pyrolyse.

Pour les deux premières séries, 60 g de poudre de pneu ont été chargés dans le réacteur. La première série a été réalisée sans écoulement continu de gaz vecteur, tandis qu'un débit de $0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 a été utilisé dans la deuxième. La première série a comme objectif le suivi de l'évolution de la composition des liquides produits en fonction de la température interne du réacteur. L'effet de balayage en continu avec le gaz inerte sur l'étendue du craquage secondaire des matières volatiles a été étudié par la seconde série. L'effet du volume libre dans le réacteur a fait le sujet de la dernière série (voir section 3.4 du troisième chapitre) :

- Tout d'abord, en introduisant trois masses différentes (30 g, 60 g et 120 g) au sein du réacteur générant une variation du volume occupé.
- Ensuite, le réacteur est chargé par la même masse de la poudre de pneu (30 g) et en remplaçant le pneu manquant par le sable afin de conserver les mêmes volumes occupés à l'intérieur du réacteur que la première partie de cette série.

Pour tous les essais, la vitesse de chauffage moyenne est de $20 \text{ } ^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, et la température du réacteur (T1) a été ensuite élevée pour atteindre la température désirée ($500 \text{ } ^\circ\text{C}$). La température est maintenue constante jusqu'à ce qu'aucun produit de pyrolyse ne sorte du réacteur (Tableau 2.2).

Tableau 2.2: Conditions opératoires des trois séries d'essais

Série d'essais	Débit d'azote ($\text{L}.\text{min}^{-1}$)	Masse de matière première (g)	Température maximale ($^\circ\text{C}$)	Vitesse de chauffe moyenne ($^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Durée moyenne des essais (min)
1	–	60	500	20	90
2	0,5	60	500	20	90
3	–	30 – 60 – 120	500	20	90

L'utilisation de différentes quantités de matières premières en plus du l'ajout du sable dans la troisième série, entraîne une modification du comportement thermique du réacteur. Afin d'éviter ces effets sur les performances du procédé, on a adapté les paramètres du banc de pyrolyse (point de consigne T et ratio de la puissance de chauffe) de manière à avoir la même vitesse de chauffe de fonctionnement (environ $20 \text{ } ^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) et le même profil de température de réaction pendant tous les essais (Figure 2.6).

Les gaz condensables et incondensables produits par la pyrolyse circulent ensuite vers deux condenseurs successifs à eau refroidie ($8 \text{ } ^\circ\text{C}$). L'huile pyrolytique a été collectée de façon fractionnée en fonction de la température de réaction avec un pas de $10 \text{ } ^\circ\text{C}$ à partir de la première goutte et jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de liquide produit (Figure 2.6). Ce protocole d'échantillonnage établit a permis le fractionnement des liquides produits fonction de l'évolution de la température interne du réacteur indépendamment du temps de la réaction. Cela a facilité la répétabilité des essais et donné la possibilité de comparer la composition des échantillons collectés des différentes séries. Les gaz non condensables quant à eux ont été évacués par le système de laboratoire d'échappement.

Pendant le processus de la pyrolyse, une vapeur visible (brun clair) sort généralement du réacteur. Les émissions incolores signifient que la décomposition thermique du lit du pneu est terminée. Le temps de la réaction est d'environ 90 min pour chaque essai de pyrolyse.

La caractérisation du liquide pyrolytique a été faite sur des échantillons liquides fractionnés et sur la production cumulée. Comme expliqué ci-dessus, le liquide pyrolytique a été fractionné en plusieurs échantillons. Les différents échantillons d'huile ont été collectés dans des flacons en verre (2–4 mL) en continu au cours de chaque processus pour des analyses ultérieures. Le protocole d'échantillonnage des liquides et l'analyse chromatographique permettent le suivi l'évolution de la production de composés pyrolytiques précieux en fonction de la variation de température de réaction.

Afin d'analyser les gaz non condensables, on a opéré dans les conditions de la deuxième série avec un flux continu de gaz inerte. Le condenseur est relié à un ballon tri col dans lequel le liquide pyrolytique est collecté, donc pas d'échantillonnage fractionné. L'azote et les gaz non condensables circulent à travers le deuxième col qui est relié au micro-GC (section 4.2 de ce chapitre) pour prélever des échantillons de gaz et les analyser en continu pendant la réaction.

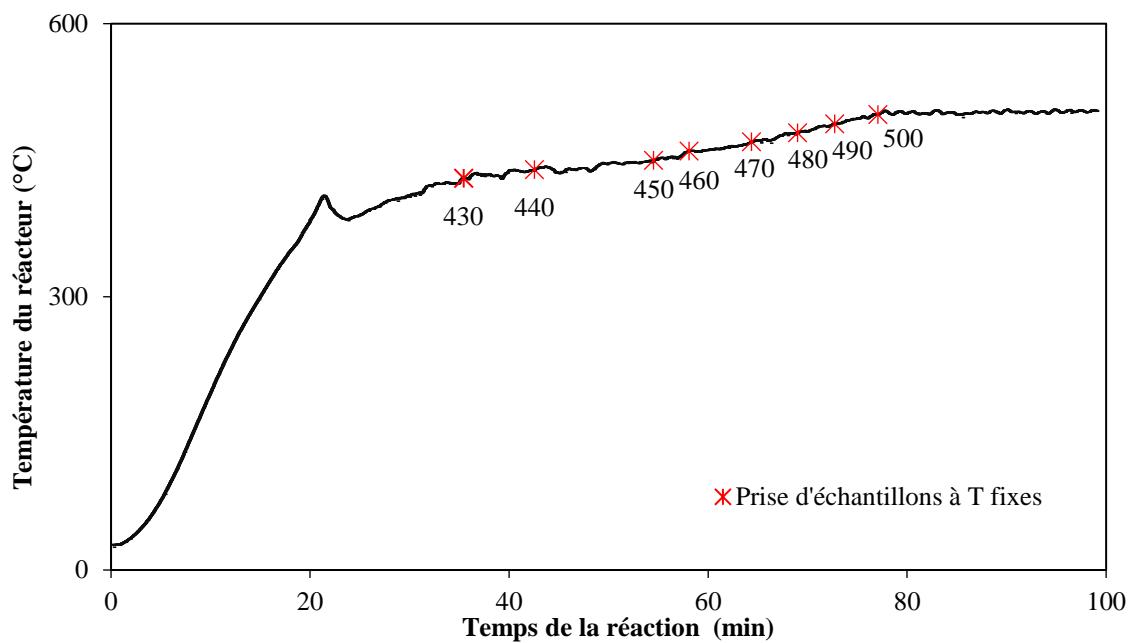


Figure 2.6: Profil de la température interne du réacteur et les points de prise des échantillons

4. Caractérisation des produits condensables et incondensables de la pyrolyse

4.1. Chromatographie en phase liquide (GC-MS-FID)

Afin d'analyser les composés chimiques formants les huiles pyrolytiques et les quantifier, les échantillons d'huile ont été analysés avec un chromatographe en phase gazeuse (GC) type Perkin Elmer Clarus 680 couplé à un spectromètre de masse (MS) Perkin Elmer Clarus 600S équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) (Figure 2.7).



Figure 2.7: Chromatographie en phase gazeuse (GC-MS-FID)

Des injections de 1 μ l d'échantillon d'huile ont été réalisées avec un rapport de division de 10:1. Les composés de l'échantillon seront séparé le long d'une colonne type Agilent SBL-5MS assez sensible aux composés semi-volatils. Elle est de longueur 30 m, de 0,25 mm de diamètre intérieur et de 0,25 mm d'épaisseur du film. Le programme de chauffe de la colonne GC commence par un palier isotherme de 32 °C pendant 5 min, suivie d'une première rampe à 170 °C sous $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, puis d'une deuxième rampe jusqu'à 350 °C sous $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour finir avec un palier isotherme de 6 min à 350 °C.

Une fois séparées par la GC, les molécules seront bombardées et convertit en ions. La séparation de ces ions se fait dans un champ électrique ou magnétique selon leur rapport masse/charge. La tension d'ionisation appliquée est de 70 eV avec une plage de masse m/z 30–450. Les données MS appariées à la bibliothèque spectrale NIST ont été utilisées pour l'identification des pics chromatographiques. Le détecteur d'ionisation FID utilisé pour quantifier les hydrocarbures composant l'échantillon, est alimenté par un mélange d'hydrogène et de l'air de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $350\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement. L'échantillon est passé dans la flamme du détecteur, dont la température a été fixée à 250 °C, pour oxyder les molécules organiques et produire des ions.

4.2. Chromatographie en phase gazeuse (micro-GC)

La composition molaire ou volumique des gaz de synthèse produits lors de la pyrolyse est souvent déterminée en utilisant un chromatographe en phase gazeuse micro-GC Fusion d'INFICON représenté dans la Figure 2.8.

Ce micro-GC possède trois modules d'analyse (A, B et C) qui fonctionnent simultanément. Chaque module est composé d'un micro-injecteur, d'une colonne capillaire et d'un micro détecteur de conductivité thermique (μ TCD) à fin d'analyser les composés chimiques existants dans l'échantillon de gaz. Le premier module utilise l'argon comme gaz vecteur et les deux autres utilisent l'hélium.

Le premier module A comprend : une colonne [10 m x 0,25 mm ID] de type tamis moléculaire Rt-Molsieve 5A et un détecteur μ TCD qui fonctionnent à 90 °C et 29 psi sous un flux d'argon servant à identifier les H₂, O₂, N₂, CH₄ et CO. Le deuxième module B permet d'identifier le CO₂, H₂S et les hydrocarbures en C2 à l'aide d'une colonne Rt-U-Bond [8 m x 0,25 mm ID] et un détecteur fonctionnant à 120 °C et 30 psi sous un gaz porteur d'hélium alors que les hydrocarbures en C3, C4, C5 et les composés aromatiques seront identifier dans le module C par une colonne [10 m x 0,25 mm ID] de type Rt-Alumina avec un détecteur μ TCD à 105 °C et 25 psi sous gaz d'hélium. Les micro-injecteurs ont été chauffé à 80 °C chacun et la durée d'analyse est de 120 s pour chaque module.



Figure 2.8: Micro-GC

4.3. Courbes de distillation

Cette technique nous renseigne sur les caractéristiques de la distillation du liquide pyrolytique. La distillation permet de séparer les différentes fractions qui composent un mélange en se basant sur la différence de leurs températures d'ébullition. Les courbes de distillation s'expriment en température d'ébullition en fonction de la fraction volumique vaporisée.

Le distillateur automatique Normalab NDI 440 utilisé pour cet objectif est illustré par la Figure 2.9. L'échantillon à distiller est placé dans un ballon en verre (100 mL – 200 mL) en plus de quelques grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition. Une fois les vapeurs formées et refroidies en tête de colonne, le condensat est recueilli dans une éprouvette graduée de 100 mL. Le volume de ce condensat est mesuré grâce à un capteur de volume numérique et enregistré en plus des mesures de températures des vapeurs. Après correction des relevés de température à la pression atmosphérique, la courbe de distillation est obtenue selon la méthode normalisée ASTM-D86.



Figure 2.9: Distillateur automatique

4.4. Méthode analytique : dosage des composés organiques clés dans les échantillons de liquide pyrolytique

En visant à confirmer la présence ou non des certains composés chimiques et surtout les quantifier, on a mis au point une méthode d'analyse des échantillons par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC-MS-FID).

Il s'agit d'une méthode de quantification comparative par étalonnage interne qui s'appuie sur le principe de comparaison à un étalon. En chromatographie phase gazeuse, pour un détecteur donné, l'aire de pic chromatographique d'un analyte donné « A » (A_a) (réponse de détecteur) est linéaire (sur une gamme donnée) à sa quantité ou masse dans le mélange à analyser. L'étalonnage consiste donc à déterminer un encadrement de concentration dans lequel la réponse est linéaire suivant une droite d'étalonnage. Cette droite dépend des propriétés de l'analyte ainsi que des conditions de l'analyse (méthode d'analyse, type de la colonne, températures d'injecteur et détecteur...).

L'injection de différentes masses « m_A » entraînera différentes mesures d'aires de pics et le facteur de proportionnalité pourra être ainsi déterminé. On pourra par la suite déterminer la masse d'un tel analyte m_A dans n'importe quel échantillon. Mais le problème qu'on rencontre avec la chromatographie est l'impossibilité de déterminer le volume de mélange injecté avec précision même si celui-ci est relativement constant pour un même opérateur opérant à l'aide d'une même micro-seringue. Alors on s'affranchit de cette contrainte de volume injecté en introduisant, dans les échantillons à analyser un soluté de référence appelé étalon interne.

Le bon choix d'un étalon est essentiel. L'étalon interne « E » ne doit pas être présent dans le mélange à analyser et ne réagit pas avec ses constituants. Il doit être bien soluble dans le solvant de préparation des échantillons. Enfin, son temps de rétention doit être proche des ceux des constituants dosés mais bien séparé des autres constituants du mélange (sans superposition entre son pic et celui d'un des analytes). On note qu'un étalon peut être utilisé pour doser plusieurs substances simultanément.

Cette méthode d'analyse comporte trois étapes :

- La réalisation des courbes d'étalonnage en préparant des solutions à titres massiques connus en substances d'intérêts et étalon interne : une courbe pour chaque analyte.
- La mesure des aires de pics des mélanges après leurs injections en chromatographe.
- L'interprétation des mesures à la base des courbes d'étalonnage préalablement rétablies.

4.4.1. *Instrument d'analyse*

Le Tableau 2.3 montre les conditions opératoires du chromatographe utilisé pour cette analyse et dont la configuration est répertoriée dans la section précédente (4.1).

Tableau 2.3: Conditions opératoires

Volume d'injection	1µL
Programme de température du four	Température initiale : 30 °C pour 5 min Rampe 1 : 5 °C.min ⁻¹ à 60 °C Rampe 2 : 20 °C.min ⁻¹ à 250 °C pour 1 min
Température du détecteur FID	250 °C

4.4.2. *Les courbes d'étalonnage*

Une liste des réactifs chimiques, solvant et étalon interne utilisés pour cette analyse est présentée dans le Tableau 2.4. Cinq calibrations sont préparées et leurs chromatogrammes sont acquis. Ces calibrations ont été préparés en mélangeant des volumes connus de solutions stocks (déjà préparées comme détailler dans le Tableau 2.5) selon les proportions spécifiées dans le Tableau 2.6 puis sont directement injectés dans le chromatographe en phase gazeuse. Chaque mélange sera injecté trois fois. L'identification du pic chromatographique de chaque composé est faite en utilisant les temps de rétention et les ions de quantification (Tableau 2.4).

Tableau 2.4: Composés chimiques utilisés pour le dosage

Composé	N° CAS	Ion de quantification	Temps de rétention
Benzène	71-43-2	78	4,58
Toluène	108-88-3	91	7,84
p-Xylène	106-42-3	91	12,25
d-Limonène	5989-27-5	136	14,55
Méthyl pentadecanoate (standard interne)	7132-64-1	74	20,06
Dichlorométhane (solvant)	75-09-2	–	2,45

Tableau 2.5: Solutions stocks

Composé	Numéro de la solution stock	Masse utilisée (mg) (environ 25 µL)	Volume de solvant (mL)
Benzène	1	21,3	20
Toluène	2	21,5	20
p-Xylène	3	22,7	20
d-Limonène	4	24,8	20
Méthyl pentadecanoate	5	20,3	20

Tableau 2.6: Solutions d'étalonnage

Solution calibration N°	1	2	3	4	5
µL de la solution stock 1	20	50	75	100	200
µL de la solution stock 2	20	50	75	100	200
µL de la solution stock 3	20	50	75	100	200
µL de la solution stock 4	20	50	75	100	200
µL de la solution stock 5	200	200	200	200	200
mL de solvant	5	5	5	5	5

Les aires des pics des substances peuvent alors s'exprimer par :

$$\text{Pour l'analyte A} \quad A_A = k_A m_A$$

$$\text{Et pour l'étalon interne E} \quad A_E = k_E m_E$$

$$\text{Ce qui conduit au rapport} \quad \frac{A_A}{A_E} = \frac{k_A}{k_E} \frac{m_A}{m_E} = F_{AE} \frac{m_A}{m_E}$$

Avec F_{AE} le facteur de réponse de l'analyte A par rapport à l'étalon interne, est constant dans les mêmes conditions opératoires.

On obtient alors une courbe d'étalonnage pour chaque composé en portant

$\frac{A_A}{A_E} = f\left(\frac{m_A}{m_E}\right)$. Chaque courbe d'étalonnage doit démontrer une excellente linéarité, avec un coefficient de corrélation $R^2 \geq 0,99$.

Pour chaque analyte, la fonction d'étalonnage est calculée sous la forme :

$$\frac{A_A}{A_E} = a \frac{m_A}{m_E} + b$$

Où :

m_A = masse de l'analyte (mg)

m_E = masse de l'étalon interne (mg)

A_A = aire du pic de l'analyte

A_E = aire du pic de l'étalon interne

a = pente de la fonction d'étalonnage

b = interception de la fonction d'étalonnage.

Les courbes d'étalonnage obtenues pour les quatre composés d'intérêts pour notre cas d'étude sans présentées dans la Figure 2.10.

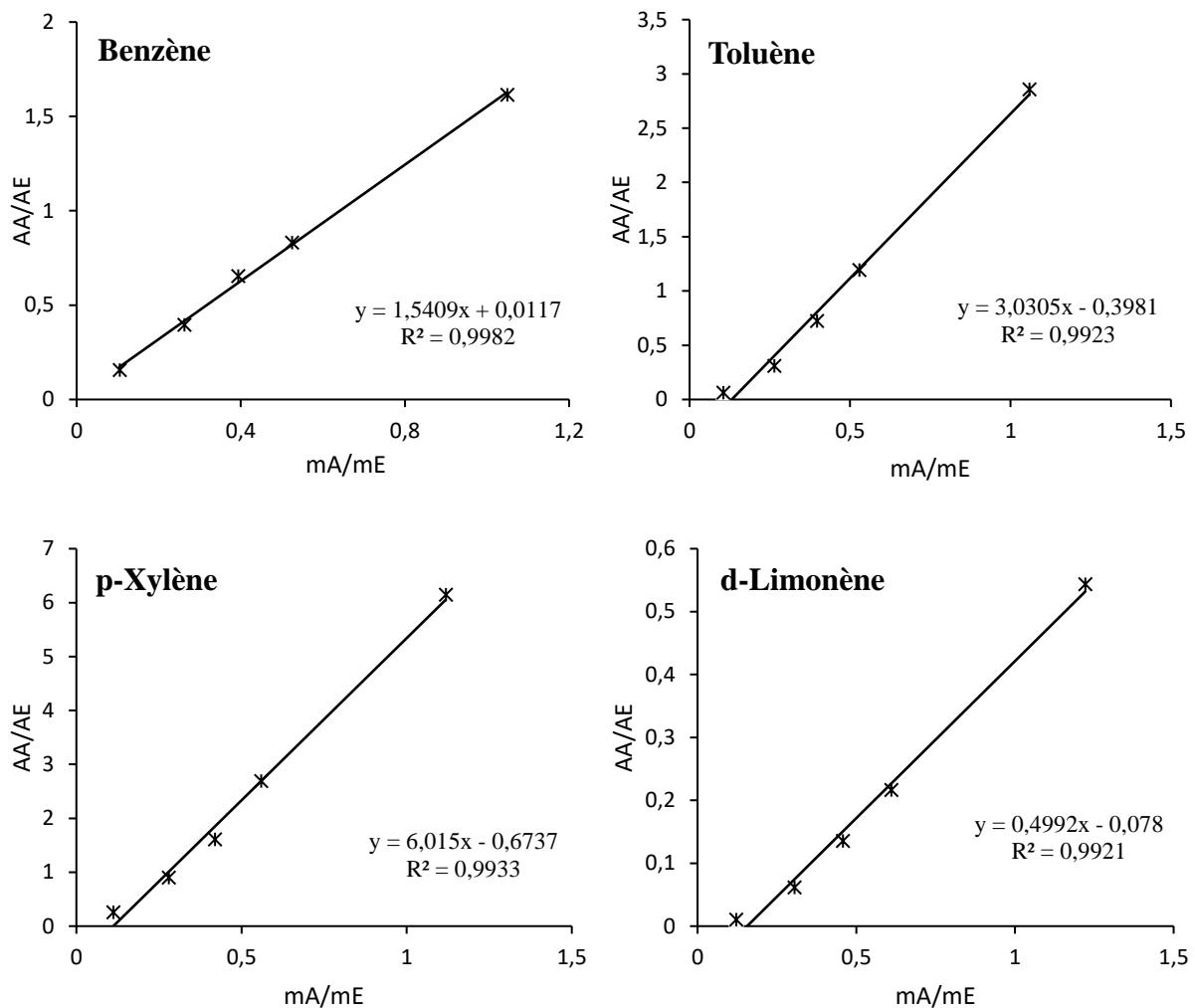


Figure 2.10: Les courbes de calibration de benzène, toluène, p-xylène et d-limonène

Pour déterminer la quantité d'un analyte A dans un tel échantillon, on prépare une solution i en ajoutant une masse connue de la solution stock d'étalon interne à une masse connue de solution stock de l'échantillon. La mesure du rapport $\frac{A_{Ai}}{A_{Ei}}$ donne la valeur correspondante de $\frac{m_{Ai}}{m_{Ei}}$ grâce à la fonction d'étalonnage dérivée de sa courbe d'étalonnage, d'où la teneur en A de l'échantillon peut être calculée.

4.4.3. Résultats de dosage

Le Tableau 2.7 récapitule les teneurs massiques en composés d'intérêt des échantillons liquides obtenus des essais de pyrolyse faites sans et avec gaz vecteur N₂.

Tableau 2.7: Résultats de dosage

Composé	Test sans N ₂ (% masse)	Test avec N ₂ (% masse)
Benzène	1	0,05
Toluène	12	1
p-Xylène	14	2
d-Limonène	18	22

5. Conclusions

Les différents appareils de caractérisation de la matière première ainsi que les méthodes utilisées pour le traitement des résultats ont été présentées.

L’analyse thermogravimétrique nous a fourni les températures caractéristiques de la dégradation. Ensuite, le dispositif expérimental utilisé dans l’approche expérimental de pyrolyse a été décrit. Le protocole d’échantillonnage des produits liquides a été mise en place pour le suivi de l’évolution de la production des composés pyrolytiques en fonction de la variation de température de réaction. Cette technique de fractionnement a mis l’accent sur l’étendue des réactions secondaires en fonction des paramètres étudiés.

Enfin les différentes techniques d’analyse des produits liquides et gazeux de pyrolyse employés ont été aussi présentées. Une méthode de dosage des composés chimiques à intérêts a été aussi développée.

Chapitre 3: Etude expérimentale de la formation des molécules d'intérêt dans les huiles dérivées de la pyrolyse des pneus usagés

1. Introduction

Ce chapitre présente une étude expérimentale réalisée afin de mieux comprendre le mécanisme de la pyrolyse et les complexes réactions qui le gèrent.

Il comprend tout d'abord une série d'analyses thermogravimétriques afin de déterminer la plage thermique de dégradation et de décrire l'influence des quelques paramètres, à savoir le débit d'azote et la vitesse de chauffe. Un modèle de la cinétique de dégradation a été ensuite développé. Des résultats expérimentaux ont notamment servi à valider le modèle proposé.

Dans une deuxième partie, des essais de la pyrolyse ont été conduits dans un réacteur batch à lit fixe. Un intérêt majeur est accordé à l'analyse chromatographique des liquides pyrolytiques produits par les différentes séries d'essais. Les effets de la température de réaction, du gaz vecteur et du volume libre du réacteur sur la quantité et la composition des produits de pyrolyse ont été étudiés, particulièrement sur les liquides. Pour cela, la fraction liquide produite a été fractionnée en nombreux échantillons (8 à 15 échantillons) en fonction de la température de réaction (température interne du réacteur) durant chaque essai avec un pas de 10 °C. Les échantillons collectés ont été analysés à l'aide d'un analyseur GC-MS-FID pour déterminer leurs compositions et teneurs en produits chimiques valorisables tels que le d-limonène, le p-cymène et les BTXs. Il est à noter que la nouveauté de cette étude réside dans l'investigation de l'effet du volume libre ou du niveau de remplissage du réacteur sur l'ampleur des réactions secondaires de craquage et par la suite, sur les rendements et les compositions des huiles de pyrolyse des pneus usagés, peu abordés dans la littérature.

L'analyse élémentaire et la détermination du taux de cendres ont été effectuées pour le résidu solide de la pyrolyse. Pour le produit gazeux, l'évolution de sa composition en fonction de la température de réaction a été étudiée.

2. Etude cinétique de la dégradation des pneus usagés

L'analyse thermogravimétrique est technique de caractérisation largement utilisée pour déterminer la perte de masse d'un échantillon donné en fonction de la température et/ou temps. Elle est destinée à caractériser le comportement thermique d'un échantillon donné ainsi que sa cinétique de dégradation.

Dans cette étude, une série d'expériences à différents niveaux de vitesse de chauffe et de débit d'azote a été réalisée afin de déterminer l'intervalle thermique correspondant au

maximum de perte de masse de la poudre de pneus d'une part, et d'étudier l'influence de ces deux paramètres sur sa dégradation thermique d'autre part.

Un exemple des courbes de perte de masse (TG) et de la dérivée de perte de masse (DTG) de la poudre des pneus usagés pour un débit d'azote de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et une vitesse de chauffe de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est présenté dans la Figure 3.1.

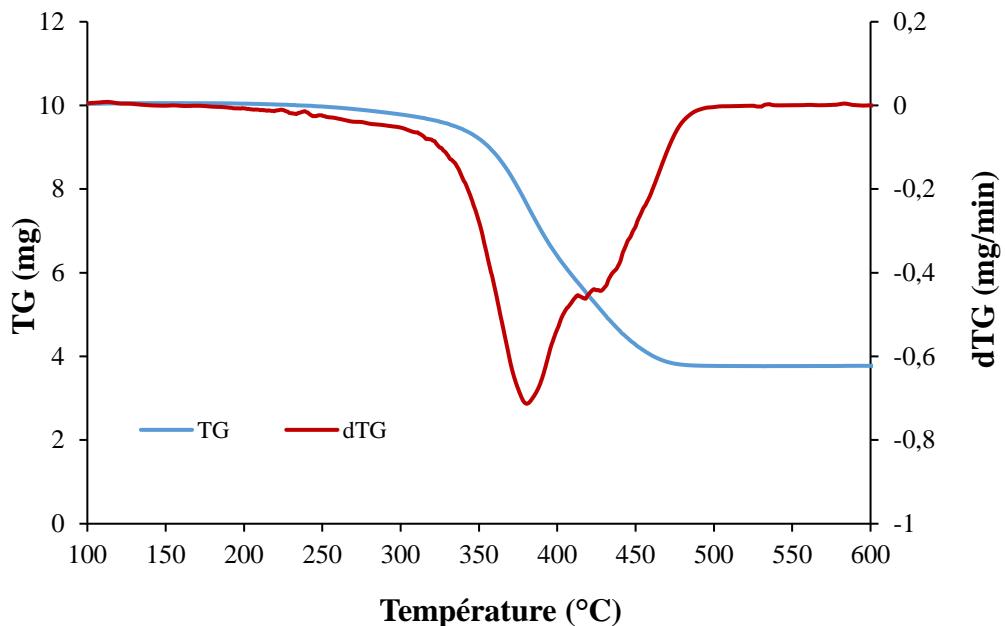


Figure 3.1: Analyse TG et DTG de la poudre des pneus usagés pour une vitesse de chauffe de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et un débit d'azote de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

D'après cette figure, la dégradation des pneus usagés s'effectue dans une plage de température comprise entre $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ discernée par deux pics de dégradation à environ $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et une autour de $425 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La teneur en produits volatils est autour de 60 %.

Plusieurs chercheurs ont identifié différentes zones de dégradation thermique des pneus usagés qu'ils attribuent à la dégradation des différentes composantes du pneu. La première zone est attribuée à la dégradation thermique du mélange huile, humidité, plastifiants et additifs entre $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $320 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Les autres zones entre $320 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sont liées à la dégradation des différents types de caoutchouc (NR, SBR, BR) [63–65]. Liu et al. [66] ont étudié la pyrolyse du NR (natural rubber), BR (butadiene rubber) et SBR (styrene butadiene rubber) et ils ont constaté à partir des courbes DTG pour une vitesse de chauffe de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ que la pyrolyse de NR variait de 300 à $470 \text{ }^{\circ}\text{C}$, avec un taux de perte de masse maximum à $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$. De même, la dégradation du BR et du SBR a commencé à $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et se termine à $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Cependant, deux pics situés à 390 et $470 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ont été observés pour le BR. Le

premier pic était attribué à la pyrolyse du 1,2-butadiène et le dernier au 1,4-butadiène. Quant au SBR, le pic de dégradation était centré à 470 °C due à la pyrolyse du 1,4-butadiène et du styrène. Ce chevauchement pourrait être dû aux bondes chimiques similaires que tous les caoutchoucs les contiennent : C-H, C-C et C=C.

2.1. Influence du débit d'azote et de la vitesse de chauffe

Afin d'étudier l'influence du débit d'azote et de la vitesse de chauffe sur l'analyse thermogravimétrique des pneus usagés, une série d'analyses est effectuée dans la plage de température comprise entre 25 et 600 °C pour une quantité des pneus usagés d'environ 20 mg. Pour ce faire, les débits d'azote de 4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été testés pour une vitesse de chauffe de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dans une première étape (Figure 3.2) puis pour des taux de chauffe différents (15, 20 et 60 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) avec un débit d'azote de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ dans une deuxième étape (Figure 3.3).

2.1.1. Influence du débit de gaz inerte

Les courbes DTG de la Figure 3.2 montrent que le débit de gaz inerte (N_2) n'a pas un effet significatif sur la dégradation thermique des pneus à l'échelle de l'ATG [3, 21, 67]. En effet, à tous les niveaux du débit testés, la pyrolyse a lieu dans la plage thermique d'environ 200 °C à 500 °C. De plus, la température maximale de dégradation est toujours autour de 370 °C. Il est important de noter qu'en absence de mesure des gaz produits, aucune conclusion ne peut être tirée à ce stade de l'étude de l'effet du gaz vecteur sur la qualité des huiles de pyrolyse. Ainsi, cet effet doit être bien étudié à nouveau à échelle laboratoire où l'azote sera introduit à l'intérieur du réacteur.

Une explication possible de l'absence d'effet est la méthode d'insertion de gaz inerte (azote). En effet, si le rôle principal de l'azote est de fournir une atmosphère inerte à l'intérieur du réacteur en évitant tout processus de combustion, il aide également à évacuer les produits volatils à l'extérieur du réacteur et réduit ainsi les réactions secondaires (craquage et formation de charbon) [12, 67].

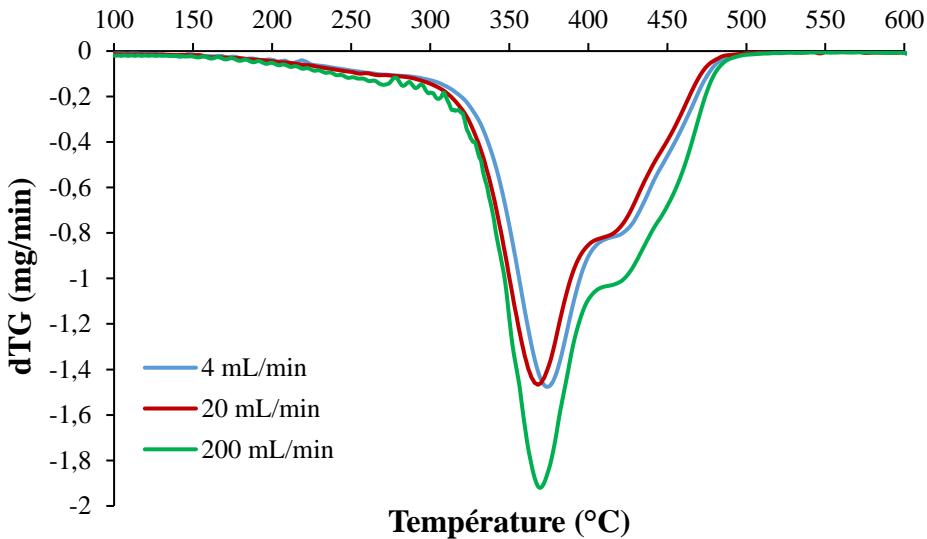


Figure 3.2: Effet du débit d'azote pour une vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

2.1.2. Influence de la vitesse de chauffe

D'après les courbes DTG de la Figure 3.3 pour toutes les vitesses de chauffe testées, la pyrolyse a lieu dans la plage de température allant de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la teneur en matières volatiles est d'environ 60 %. Avec une vitesse de chauffe de $15\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, la pyrolyse du pneu commence aux environs de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour s'achever vers $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette plage de dégradation dépend de la vitesse de chauffe : un taux de chauffe de $60\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ retarde le début de dégradation jusqu'à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une fin à $525\text{ }^{\circ}\text{C}$. De plus, la température correspondante à une perte de masse maximale augmente de $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $392\text{ }^{\circ}\text{C}$ lors de l'augmentation de la vitesse de chauffe de $15\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ à $20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et $60\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ respectivement. Des conclusions comparables ont été rapportées dans d'autres travaux [21, 67, 68].

La vitesse de chauffe de $15\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, a montré un taux de dégradation faible comparé à ceux de 20 et $60\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ qui sont de l'ordre de $2,24$, $3,13$ et $8,49\text{ mg}.\text{min}^{-1}$ respectivement. Cela signifie qu'à faible vitesse de chauffe, seules les liaisons chimiques faibles (S-S, C-S, C-H avec un peu de C-C) sont exposées au craquage. Par la suite, les réactions de cyclisation et d'aromatisation seront réduites, ce qui se traduira certainement dans les propriétés des liquides récupérés.

Lorsque la vitesse de chauffe augmente durant le processus de la dégradation thermique des pneus, la quantité de chaleur fournie par unité de temps augmente, et par conséquent, le taux de dégradation augmente aussi. Mais, cette vitesse de chauffe élevée, peut-être plus rapide que le taux de dégradation. Cela se reflète dans le déplacement de sa température maximale et l'accélération du processus d'évaporation, en empêchant ainsi de

nombreuses réactions de craquage secondaire à se produire dans la phase vapeur. Il est indéniable que cela doit également affecter les propriétés physico-chimiques des huiles pyrolytiques.

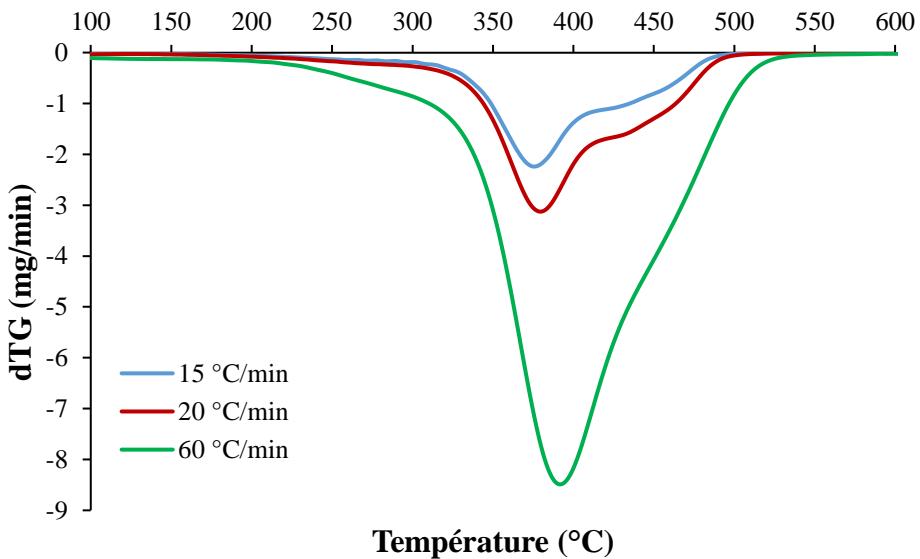


Figure 3.3: Effet de la vitesse de chauffe pour un débit d'azote de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

2.2. Cinétique de la dégradation du pneu

Les rendements en produits de la pyrolyse des pneus usagés sont régis par la cinétique de la réaction de pyrolyse. Les compositions chimiques de ses produits peuvent varier considérablement en ajustant les conditions de la pyrolyse, afin de favoriser certaines réactions et d'élaborer une meilleure stratégie lors du design des procédés industriels.

Différentes réactions chimiques régissent la dégradation du solide telles que ; la rupture de liaison, réarrangement, déshydrogénéation, cyclisation, aromatisation, etc. Bien que plusieurs études fondamentales sur la pyrolyse des pneus usagés aient été menées, le mécanisme impliqué dans le procédé de pyrolyse n'a pas été complètement caractérisé en raison de sa complexité [69].

Dans cette étude, un modèle de la cinétique de la dégradation est proposé [70], en l'assimilant à celles des constituants majeurs du pneu qui sont : les additifs, le caoutchouc naturel (NR), et les caoutchoucs synthétiques (BR et SBR). L'approche suivie consiste à modéliser séparément chaque composant du pneu et déterminer ses propres paramètres cinétiques. La dégradation thermique de chacun de ces composants suit une loi de vitesse de type Arrhenius. Ainsi, un mécanisme global qui compte six réactions en parallèle est proposé en s'articulant sur l'hypothèse que chaque constituant se dégrade sans aucune interaction avec

les autres ni création des intermédiaires. Il est établi en utilisant les paramètres cinétiques des constituants et leurs fractions dans le pneu, comme indiqué dans le schéma suivant (Figure 3.4) :

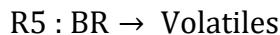
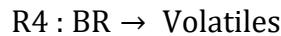
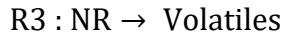
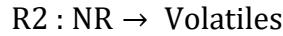
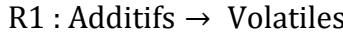


Figure 3.4: Schéma cinétique de la dégradation du pneu usagé

La conversion de la partie dégradable du pneu est ainsi donnée comme la somme proportionnelle des conversions individuelles de ces composants (additifs, NR, BR, et SBR) :

$$\alpha_{pneu} = x_1 \alpha_{ad} + x_2 \alpha_{NR} + x_3 \alpha_{BR} + x_4 \alpha_{SBR} \quad (1)$$

$$\text{La conversion est calculée comme suit : } \alpha = \frac{m-m_f}{m_0-m_f} \quad (2)$$

Où m est la masse de l'échantillon du pneu à l'instant t , m_0 est sa masse initiale et m_f est la masse à la fin de l'analyse.

Le taux de conversion de cette partie dégradable sera donc donné par la somme proportionnelle des taux de conversions individuelles :

$$\frac{d\alpha_{pneu}}{dt} = x_1 \frac{d\alpha_{ad}}{dt} + x_2 \frac{d\alpha_{NR}}{dt} + x_3 \frac{d\alpha_{BR}}{dt} + x_4 \frac{d\alpha_{SBR}}{dt} \quad (3)$$

Avec x_1, x_2, x_3 et x_4 : sont les fractions massiques des composants du pneu additifs, NR, BR, et SBR

Selon le modèle de conversion présenté par la Figure 3.4, la conversion du NR est donnée par la conversion de deux fractions w_1 et w_2 à l'aide des réactions R2 et R3 respectivement. De la même manière, la conversion de BR est présentée par la conversion de deux fractions w_3 et w_4 selon les deux réactions R4 et R5. On aura donc :

$$\alpha_{NR} = w_2 \alpha_2 + w_3 \alpha_3 \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha_{NR}}{dt} = w_2 \frac{d\alpha_2}{dt} + w_3 \frac{d\alpha_3}{dt} \quad (5)$$

Et

$$\alpha_{BR} = w_4 \alpha_4 + w_5 \alpha_5 \quad (6)$$

$$\frac{d\alpha_{BR}}{dt} = w_4 \frac{d\alpha_4}{dt} + w_5 \frac{d\alpha_5}{dt} \quad (7)$$

Pour les additifs et le SBR, leurs conversions se font selon une seule réaction (R1 et R6 respectivement) :

$$\alpha_{ad} = w_1 \alpha_1 \quad (8)$$

$$\frac{d\alpha_{ad}}{dt} = w_1 \frac{d\alpha_1}{dt} \quad (9)$$

Et $\alpha_{SBR} = w_6 \alpha_6$ (10)

$$\frac{d\alpha_{SBR}}{dt} = w_6 \frac{d\alpha_6}{dt} \quad (11)$$

En combinant les équations précédentes, le taux de conversion du pneu sera donné par l'équation (12) :

$$\frac{d\alpha_{pneu}}{dt} = x_1 w_1 \frac{d\alpha_1}{dt} + x_2 (w_2 \frac{d\alpha_2}{dt} + w_3 \frac{d\alpha_3}{dt}) + x_3 (w_4 \frac{d\alpha_4}{dt} + w_5 \frac{d\alpha_5}{dt}) + x_4 w_6 \frac{d\alpha_6}{dt}$$

Et les taux de conversions individuelles sont donnés par l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = A_i e^{\frac{-E_{ai}}{RT}} (\alpha_i)^{n_i} \quad (13)$$

Avec

- $i \in [1,6]$: numéro de la réaction
- w_i : est le coefficient de contribution de la perte de masse due à la réaction i
- A_i : est le facteur pré-exponentiel (s^{-1})
- E_{ai} : est l'énergie d'activation ($kJ \cdot mol^{-1}$)
- n_i : est l'ordre de la réaction i
- R : est la constante universelle des gaz ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

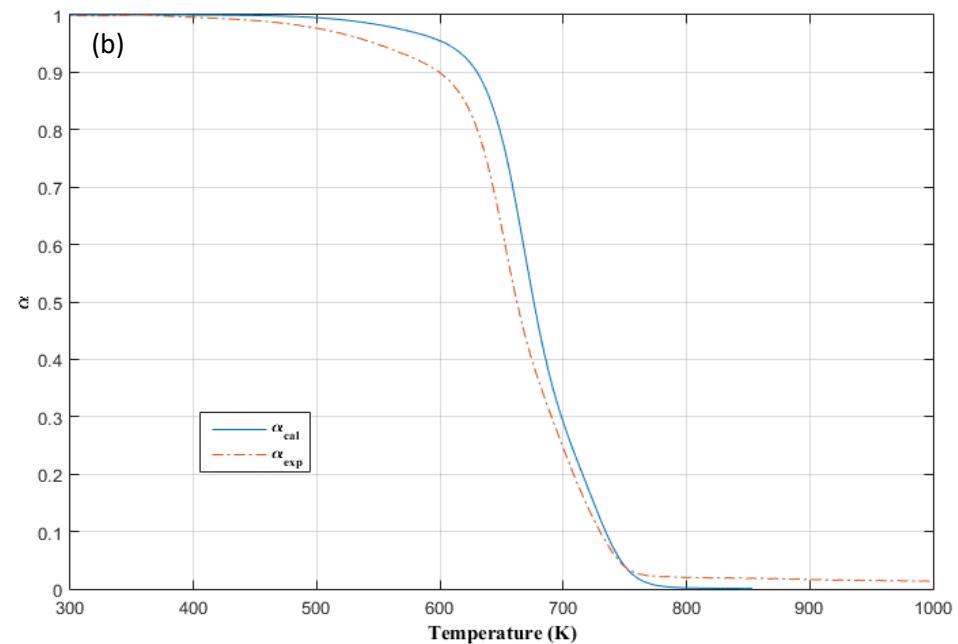
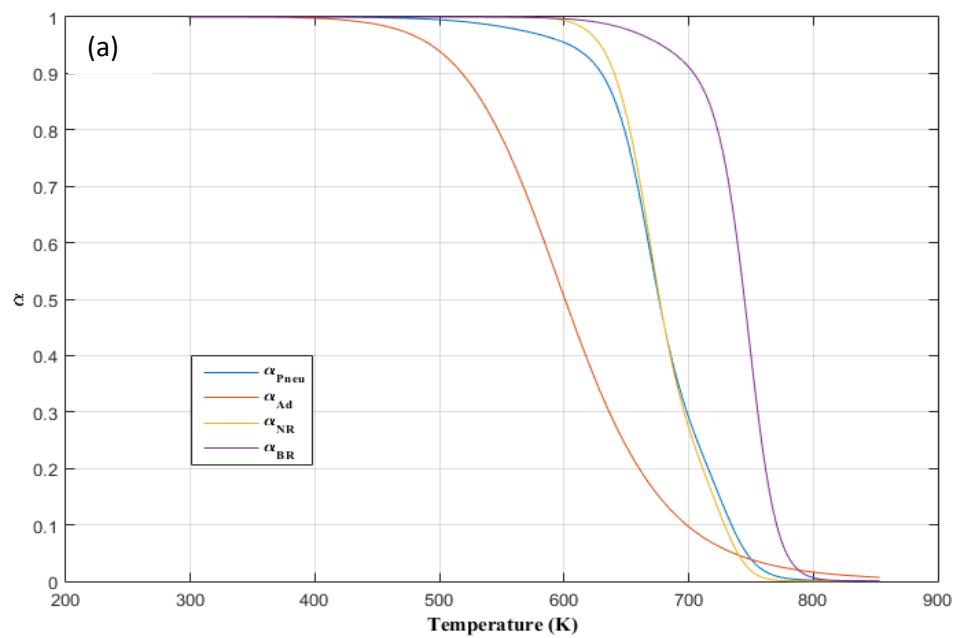
- T : est la température de la réaction (K).

Afin d'inclure la cinétique de dégradation des quatre composants du pneu, les paramètres cinétiques (A_i , E_{ai} et n_i) ainsi que les fractions massiques et les coefficients de contributions des composants (w_i) utilisés dans ce modèle seront tirés d'autres travaux de la littérature [70, 71], dont les conditions opératoires et le type de matière première utilisés sont proches à celles utilisées dans la présente étude, et sont tous récapitulés dans le Tableau 3.1. De retour vers les résultats des analyses thermogravimétriques présentés par les courbes DTG on constate l'absence d'un pic autour de 470 °C due à la dégradation de SBR selon les données de la littérature ce qui soutient le choix d'une fraction nulle en SBR dans la présente étude.

Tableau 3.1: Paramètres cinétiques de la dégradation du pneu [70, 71]

Composants	x_i (%)	Réactions	$\ln (A_i)$ (s^{-1})	E_{ai} (kJ.mol $^{-1}$)	n_i	w_i
Additifs	8	R1	6,99	59,69	1,78	1
NR	87	R2	$37,29 \pm 3,45\%$	$249,34 \pm 3,31\%$	$1,19 \pm 2,57\%$	0,22
		R3	$37,64 \pm 3,10\%$	$230,71 \pm 2,74\%$	$1,90 \pm 1,86\%$	0,78
BR	5	R4	$17,69 \pm 1,19\%$	$126,96 \pm 0,65\%$	$1,60 \pm 1,55\%$	0,11
		R5	$49,73 \pm 0,74\%$	$332,87 \pm 0,33\%$	$1,60 \pm 2,23\%$	0,89
SBR	0	R6	$52,77 \pm 1,87\%$	$335,60 \pm 1,04\%$	$1,58 \pm 3,18\%$	1

La résolution des différentes équations différentielles du modèle proposé a été effectuée à l'aide d'un programme développé sous Matlab. Par la suite, les résultats expérimentaux et calculés pour la conversion et le taux de conversion sont confrontés et un exemple est montré dans la Figure 3.5.



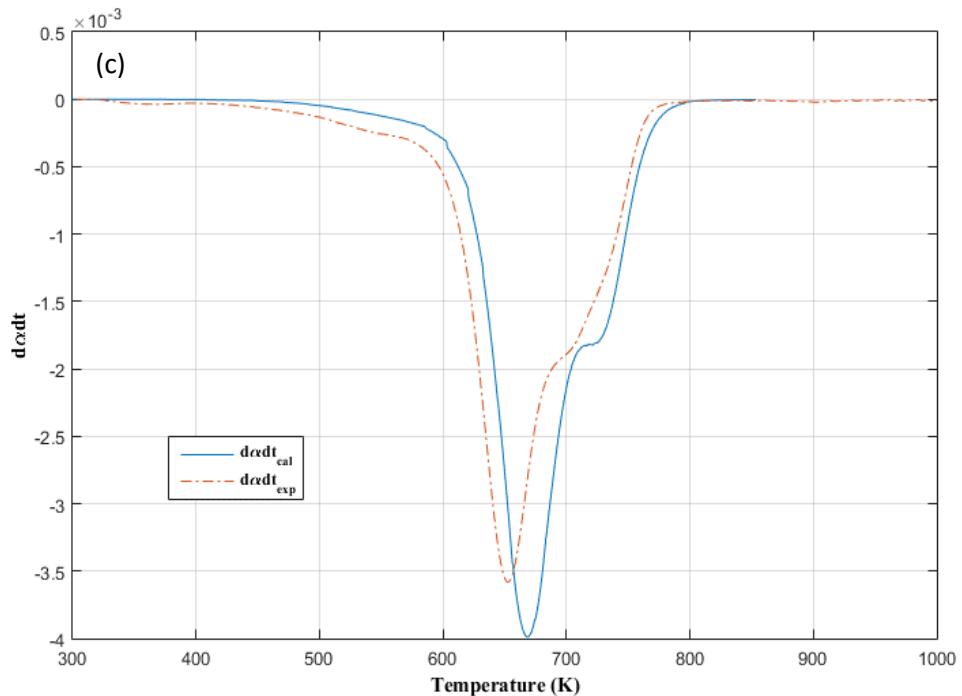


Figure 3.5: Confrontation des résultats simulés et expérimentaux de la dégradation du pneu pour une vitesse de chauffe de $20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$: (a) les conversions calculées des composants du pneu (α_i), (b) les conversions du pneu calculées et simulées, (c) les taux de conversions du pneu calculés et simulés

Les courbes simulées présentées sont relativement en bon accord avec celles expérimentales et une certaine concordance entre les résultats donnés par le modèle et l'expérience. Le décalage noté entre les résultats expérimentaux et simulés peut être dû au fait que les teneurs en différents constituants du pneu (x_i) utilisés dans le modèle sont estimés par calcul et non fournis par le fabricant. L'hypothèse d'absence de synergie entre les composants n'est peut pas être si valide et d'autres tests d'ATG seront proposés en utilisant différents mélanges des composants du pneu.

3. Etude expérimentale de la pyrolyse des pneus usagés dans un réacteur fixe

La pyrolyse des pneus usagés a été réalisée dans un réacteur fixe semi-batch à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le mécanisme de la dégradation et les rendements en produits ont été étudiés. L'objectif de la présente étude est d'élucider les effets de paramètres clés, notamment l'évolution de la température interne du réacteur, du temps de séjour des produits volatils et du volume libre du réacteur sur la quantité et la qualité des produits liquides dérivés de la pyrolyse. Pour chaque paramètre, les différentes voies des réactions secondaires et leurs étendues sont discutées. La

présence de certains produits chimiques d'intérêt tels que le d-limonène, le p-cymène et les BTXs a été étudiée.

Introduire différentes charges au sein du réacteur, entraîne une modification du comportement thermique du réacteur. Afin d'éviter ces effets sur les performances du procédé, les paramètres du banc de pyrolyse ont été adaptés (point de consigne T et ratio de la puissance de chauffe) de manière à avoir le même profil de température de réaction pendant tous les essais (voir chapitre 2). Pour toutes les séries, la vitesse de chauffage moyenne est de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et la température du réacteur maximale (T1) est $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Seuls : le débit de gaz vecteur (N_2), la masse de matière première chargée et le volume occupé du réacteur changent d'une série d'expériences à une autre.

Lors des essais expérimentaux, les erreurs de mesure sont inévitables et peuvent être dû au facteur humain et/ou aux appareils de mesure. Afin d'évaluer ces erreurs, une analyse d'incertitude a été réalisée qui comprend la répétabilité et la précision fournie pour chaque instrument d'analyse comme montre le tableau suivant :

Tableau 3.2: Les erreurs de mesure des différentes analyses

Paramètre	Erreur
Analyse élémentaire	$\pm 0,8 \text{ \%}$
Analyse thermogravimétrique	$\pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Analyse chromatographique	$\pm 4 \text{ \%}$
Pouvoir calorifique	$\pm 0,25 \text{ \%}$
Rendement massique des produits de pyrolyse	$\pm 1,5 \text{ \%}$

3.1. Rendements de la pyrolyse avec et sans gaz vecteur

Comme déjà évoqué dans le deuxième chapitre, trois séries d'expériences ont été effectuées. Dans cette partie on s'intéresse aux deux premières séries des manipulations au cours desquelles 60 g de poudre de pneu ont été chargés dans le réacteur. Aucun gaz vecteur n'a été utilisé dans la première série tandis qu'un flux de $0,5 \text{ L}.\text{min}^{-1}$ de N_2 a été introduit durant la deuxième. Les produits de la pyrolyse ont été classés en trois groupes : huile pyrolytique, résidu solide et produits gazeux. Le Tableau 3.3 représente la distribution des rendements de ses produits calculés par rapport au teneur liquide et de charbon produit en utilisant l'équation (14) suivante. La quantité des produits gazeux a été déduite par différence.

$$\text{Rendement (wt\%)} = \frac{m_i}{m_t} \times 100 \quad (14)$$

Où m_i est la masse des produits de pyrolyse : que ce soit la masse de solide prélevée de réacteur à la fin de chaque expérience ou la masse totale des échantillons liquide récupérées et m_t est la masse initiale de la poudre de pneus utilisée.

Tableau 3.3: Rendement en produits de la pyrolyse en fonction de l'ajout de gaz vecteur

Rendement en masse (wt %)	Sans N ₂	Avec N ₂
Liquide	29,9	38,5
Solide	47,0	44,5
Gaz	23,1	17,0

D'après le Tableau 3.3, la distribution du rendement des produits de pyrolyse, dans les deux cas, est en accord avec celles mentionnées dans la littérature. Laresgoiti et al. [37] ont rapporté 38 % en masse d'huile de pyrolyse et 44,8 wt% de solide à 500 °C avec N₂ comme gaz vecteur. Dans les mêmes conditions, Aydin et al. [72] ont obtenu 31–40 wt% et 61–41 wt% de liquide et solide respectivement. On peut également remarquer que le débit de gaz d'inertage a affecté positivement le rendement liquide en le portant à 38,5 wt% au détriment des produits gazeux.

Cette tendance peut s'expliquer par le fait que la présence de gaz vecteur lors du processus augmente le débit des volatils libérés et diminue par conséquence leur temps de séjour au sein de réacteur. Par conséquent, ce flux gazeux élimine ces volatils de la zone de réaction limitant ainsi les réactions de craquage secondaire telles que la déshydrogénéation et l'aromatisation. De plus, ce changement a également affecté la qualité du liquide dont les résultats de caractérisation sont détaillés dans la section suivante.

Le rendement en solide a légèrement diminué à la suite de l'utilisation de gaz vecteur, ce qui peut être attribué au fait que les réactions de cyclisation et de réticulation n'ont pas eu lieu. D'après la littérature [37], il est possible qu'une fraction de charbon ou de coke se dépose à la surface du charbon solide, en raison des réactions de polymérisation secondaire entre les produits dérivés du polymère.

3.2. Caractérisation des huiles de pyrolyse

3.2.1. Analyse de la qualité des huiles de pyrolyse

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus à partir de la pyrolyse de 60 g de la poudre des pneus usagés type poids lourds (PL) effectuée sans flux continu de gaz

vecteur. Ces résultats sont généralisables dans leurs tendances pour d'autres expériences quelles que soient la quantité pyrolysée et la position du lit de matière première dans le réacteur.

3.2.1.1. Composition générale des huiles pyrolytiques

Une fois les échantillons liquides récupérés en fractions, ils ont été analysés par GC-MS-FID afin de révéler leurs compositions. La première constatation est que la composition liquide varie fortement tout au long du processus de la pyrolyse. Malgré cette différence dans la distribution des groupes de carbone, la majorité des composés organiques aliphatiques (saturés, insaturés et cycliques) et aromatiques dans chaque fraction de carbone sont les mêmes mais leurs concentrations changent. Cela va être étudié en détail tout au long de ce travail.

L'huile de pyrolyse des pneus est un mélange complexe de plus de 100 composés avec différentes proportions d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques allant de C4 à C24 et même plus [12, 31, 37]. Il s'agit d'une variété d'aromatiques (benzène, éthyl benzène, oxylique, p-xylène, toluène), des monomères de caoutchoucs (isoprène, butadiène, styrène) et certains produits de condensation (d-limonène, p-cymène) [12, 31, 53]. En termes de valorisation, la présence des composés aromatiques est un inconvénient pour une application en tant que carburant, mais un avantage en termes de valorisation chimique.

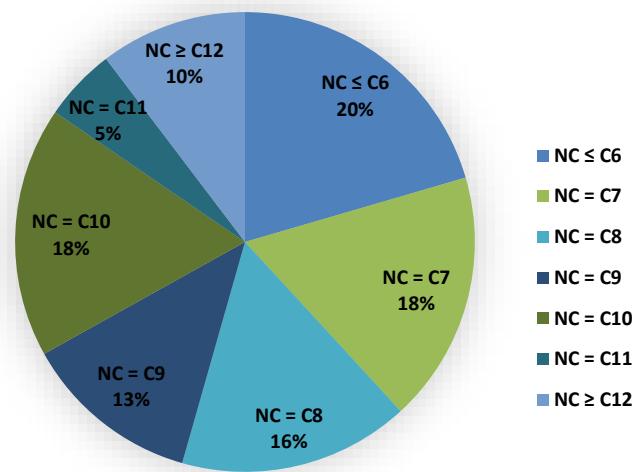


Figure 3.6: Répartition des composés chimiques dans les huiles de pyrolyse en fonction du nombre de carbone (NC)

Un large éventail de composés a été identifié dans les liquides pyrolytiques, comme indiqué dans le Tableau 3.4. Ce tableau présente les pourcentages des aires de pics (%) pour

la pyrolyse de 60 g de poudre de pneu sans N₂ en fonction de la température de réaction. Une grande quantité de composés identifiés varie de C4 à C15, ce qui représente environ 97 % de la surface totale de chaque chromatogramme et environ 94 % de cette surface sont des chaînes moléculaires allant jusqu'à 12 carbones (Figure 3.6). Des composés contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou le soufre ont été également détectés, citons le benzothiazole et la quinoléine à titre d'exemple.

Tableau 3.4: Composés majoritaires dans l'huile de pyrolyse des pneus usagés

Composés chimiques	Formule	Aires de pics (%) *		
		430 °C	460 °C	500 °C
2-Butene	C ₄ H ₈	2,22	1,83	0,92
2-Butene, 2-methyl-	C ₅ H ₁₀	4,45	3,02	1,37
Isoprene	C ₅ H ₈	5,65	2,79	1,13
2-Pentene, 3-methyl-, (Z)	C ₆ H ₁₂	2,06	1,73	0,69
2-Pentene, 3-methyl-, (E)	C ₆ H ₁₂	1,12	0,96	0,46
Cyclohexene	C ₆ H ₁₀	4,04	1,63	1,22
Benzene	C ₆ H ₆	0,34	0,39	0,48
2-Heptene	C ₇ H ₁₄	0,54	0,73	0,58
Cyclohexene, 4-methyl	C ₇ H ₁₂	2,51	1,73	1,15
Cyclohexene, 1-methyl	C ₇ H ₁₂	1,97	1,23	0,62
1,4-Hexadiene, 4-methyl	C ₇ H ₁₂	2,83	1,94	0,83
3-Methylenecyclohexene	C ₇ H ₁₀	0,74	1,87	1,32
Toluene	C ₇ H ₈	3,55	4,58	3,28
Benzothiazole	C ₇ H ₅ NS	0,22	0,56	0,71
3-Octene	C ₈ H ₁₆	0,21	0,28	0,38
2-Octene, (Z)	C ₈ H ₁₆	0,24	0,44	0,56
1,3-Dimethyl-1-cyclohexene	C ₈ H ₁₄	0,60	0,86	0,55
o-Xylene	C ₈ H ₁₀	2,20	6,72	6,53
p-Xylene	C ₈ H ₁₀	0,46	0,81	1,73
Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	0,23	0,83	1,10
Benzene, 1-ethyl-3-methyl	C ₉ H ₁₂	0,23	1,52	1,34
Benzene, 1,2,4-trimethyl	C ₉ H ₁₂	0,49	1,17	1,69
Cumene	C ₉ H ₁₂	0,96	1,53	4,66
Benzene, 1,3,5-trimethyl	C ₉ H ₁₂	0,61	1,09	2,92
p-Menth-3-ene	C ₁₀ H ₁₈	0,58	0,53	0,61
α-Pyronene	C ₁₀ H ₁₆	0,63	0,61	0,89
p-Mentha-2,8-diene	C ₁₀ H ₁₆	0,29	0,51	0,61
Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	0,50	0,27	0,19

d-limonene	C ₁₀ H ₁₆	12,06	6,38	1,12
p-cymene	C ₁₀ H ₁₄	0,00	7,61	10,57
2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	0,42	0,68	0,62
1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl	C ₁₁ H ₁₄	0,09	0,24	0,68
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl	C ₁₁ H ₁₄	0,10	0,26	0,55
Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl	C ₁₁ H ₁₂	0,06	0,14	0,21
Quinoline, 2,7-dimethyl	C ₁₁ H ₁₁ N	0,10	0,10	0,55
Quinoline, 2,6-dimethyl	C ₁₁ H ₁₁ N	0,09	0,20	0,49
Naphthalene, 1-methyl	C ₁₁ H ₁₀	0,06	0,10	0,13
1H-indene,1-ethylidene	C ₁₁ H ₁₀	0,06	0,04	0,28
Naphthalene,2-methyl	C ₁₁ H ₁₀	0,04	0,08	0,25
Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl	C ₁₂ H ₁₆	0,07	0,15	0,45
1,2,3-Trimethylindene	C ₁₂ H ₁₄	0,12	0,26	0,49
Naphthalene, 1,8-dimethyl	C ₁₂ H ₁₂	0,17	0,20	0,28
Naphthalene, 1,3-dimethyl	C ₁₂ H ₁₂	0,09	0,20	0,65
Naphthalene, 2,3,6-trimethyl	C ₁₃ H ₁₄	0,18	0,32	0,65
Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl	C ₁₄ H ₁₆	0,14	0,16	0,27
Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	0,27	0,39	0,56

*Les pourcentages des aires de pics (%) sont donnés pour la pyrolyse de 60 g de poudre de pneu sans N₂ en fonction de la température de réaction.

Cependant, dans cette large gamme des produits chimiques, nous avons signalé près de dix composés majeurs qui ont des aires de pic de l'ordre de 1 % et plus dans les chromatogrammes GC des échantillons d'huile qui sont : le toluène, le (p,o)-xylène, le d-limonène, le p-cymène, le cumène, le diméthyl-styrène, dihydrométhyl-naphtalène, triméthyl-naphtalène et tétraméthyl-naphtalène. Dans la suite, nous nous concentrerons sur cinq produits chimiques valorisables, utilisés dans l'industrie chimique, comme indiqué dans le Tableau 3.5 suivant.

Tableau 3.5: Composés chimiques majeurs des huiles de pyrolyse et leurs secteurs d'applications

Composé chimique	Secteur d'application
p-cymène	Matière première en chimie (p-crésol, parfums, polymères, etc.)
d-limonène	Production de parfums, arômes alimentaires, industries pharmaceutiques, résines, etc.
benzène	Matière première en chimie (colorants, produits pharmaceutiques pesticides polymères, etc.)

toluène	Solvant, matière première en chimie (colorants, solvants)
(p,o)-xylène	Solvant (peintures, vernis), produits de nettoyage, pesticides, additif pour carburant

3.2.1.2. Evolution de la composition des huiles de la pyrolyse de pneu en fonction de la température de réaction

Pour chaque essai, les compositions des échantillons d'huile ont été regroupées en termes de nombre de carbone montrant l'évolution de la production des hydrocarbures en fonction de la température de réaction. Les résultats de l'analyse GC-MS-FID des échantillons liquides dérivés de la pyrolyse de 60 g de poudre de pneus sont présentés sur la Figure 3.7. Les données ont été rapportées sous forme de pourcentage de surface de pic du chromatogramme. La collecte des échantillons a démarré pour une température du gaz d'environ 440 °C. Jusqu'à la fin du processus, des échantillons ont été prélevés de façon fractionnée par intervalles de 10 °C. Le diagramme de la distribution du groupe de carbone est la preuve que la composition du liquide pyrolytique varie tout au long du processus de pyrolyse.

Cette huile contient une large gamme d'hydrocarbures commençant par une petite fraction C4 d'environ 2,5 %. Pour une température de 440 °C, un pic maximal de 25 % de la surface totale est atteint en fraction C7 et environ 16 % de C10. En fin de pyrolyse, à 500 °C, la production se distingue par un déplacement des produits vers les masses moléculaires supérieures et la fraction C9 a fait un saut notable de 7 à 15,3 %. Une augmentation progressive se distingue pour les pourcentages de chaînes de carbone les plus longues (C11 à >C12) accompagné d'une baisse continue des rendements de molécules plus petites avec plus de 8 % pour la fraction C5. Les fractions C8 et C10 ont connu de légères fluctuations et tendent à être la fraction majoritaire avec une moyenne de 19 % pour les deux coupes vers la fin du processus.

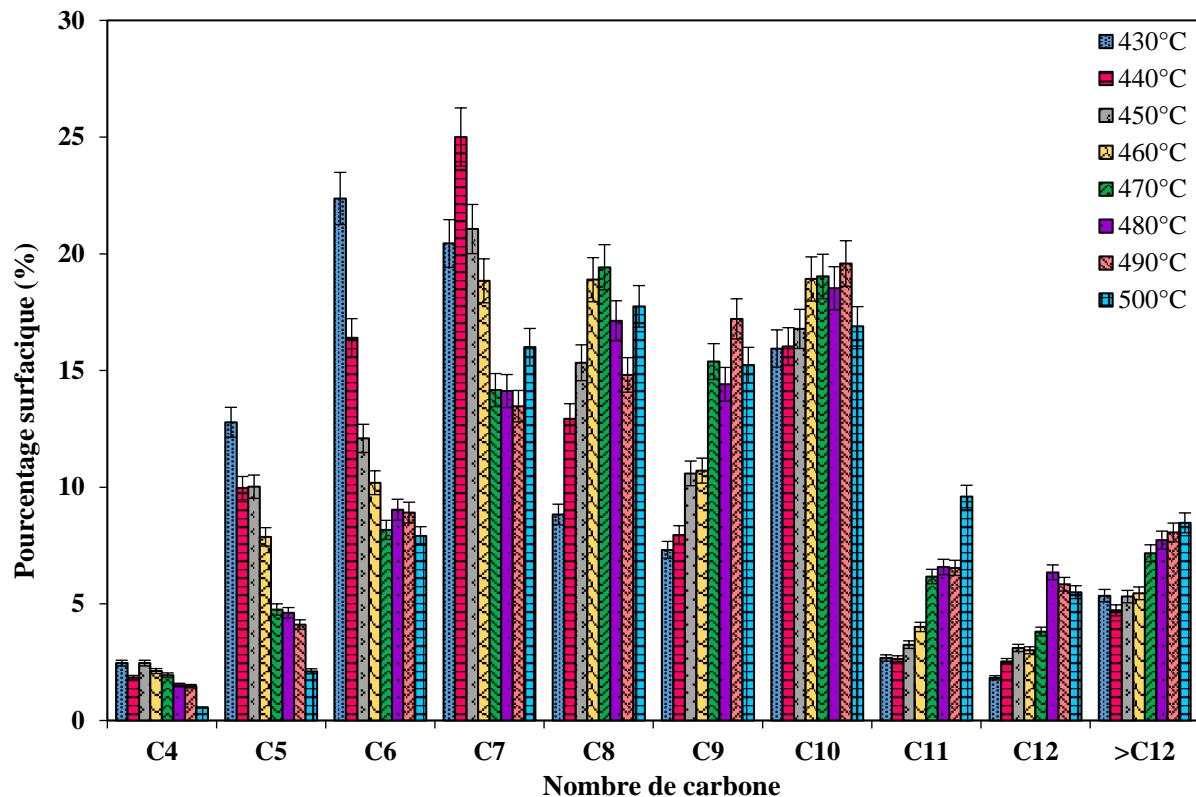


Figure 3.7: Distribution du nombre de carbone du liquide fractionné de la pyrolyse des pneus usagés sans gaz vecteur N2 en fonction de la température de réaction

En absence de gaz vecteur, plusieurs réactions en phase gazeuse ont eu lieu à haute température: cyclisation, aromatisation et polymérisation [20,31,33,37]. Les espèces volatiles générées dans le lit de poudre de pneu ont dû se frayer un chemin pour sortir du réacteur sous l'effet de leur propre pression, impliquant un temps de séjour plus long qu'avec un gaz vecteur. Ainsi, plus de radicaux libres seront générés à la suite des réactions de craquage secondaires des volatiles primaires. Une diminution de la teneur en aliphatiques à longue chaîne peut être ainsi observée, qui s'accompagne d'une augmentation de la teneur en aliphatiques liés aux aromatiques et en composés aromatiques purs. Par conséquent, la formation des oléfines a été réduite alors que leur cyclisation et déshydrogénération sont favorisées. La formation des aromatiques monocycliques et polycycliques (HAP) à partir des composés aliphatiques est aussi favorisée (Figure 3.8).

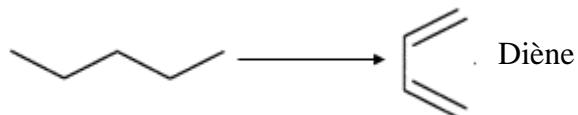
Les fractions C9 à >C12 sont formées d'une grande quantité des aromatiques en particulier le naphtalène et leurs dérivés tels que les naphtalènes alkyles en plus des dérivés benzoïques à l'exception du d-limonène et de ses isomères. Cela prouve que la réaction d'aromatisation des aliphatiques inhérents a eu lieu dans le volume libre au-dessus du lit de poudre de pneus [32]. A noter que différents dérivés du benzène ont été détectés dans les

échantillons liquides (coupe C9) tels que 1-ethyl-3-methyl-benzène, propylbenzène, et 1,2,4-trimethyl-benzène. Ces molécules servent de précurseurs à la formation de HAP via diverses réactions d'addition, de clivage et de condensation.

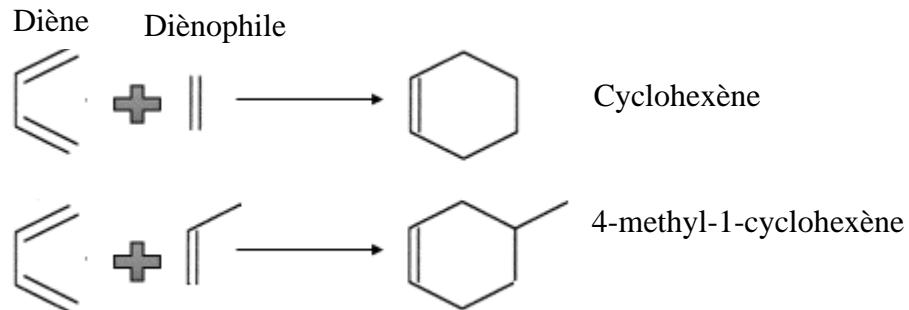
D'après l'évolution des coupes C11 à >C12 et ses composés majoritaires identifiés, on peut conclure que les proportions de aromatiques polycycliques augmentent avec l'augmentation de la température interne de réacteur alors que la concentration des paraffines a été réduite [31]. Ceci peut s'expliquer par la déshydrogénéation, la cyclisation et l'aromatisation, via la réaction Diels-Alder, de composés aliphatiques en plus de la dégradation de d-limonène qui ont eu lieu en parallèle (Figure 3.8).

(a) Réaction de Diels-Alder

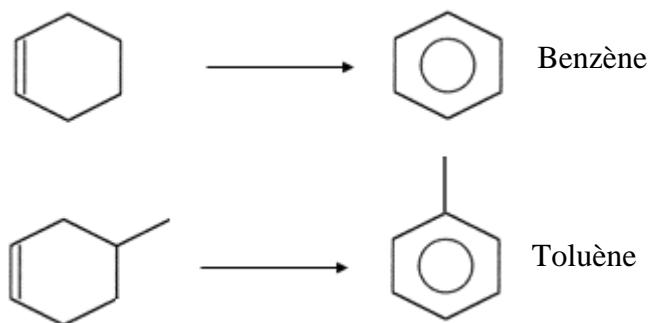
i) Réaction de déshydrogénéation



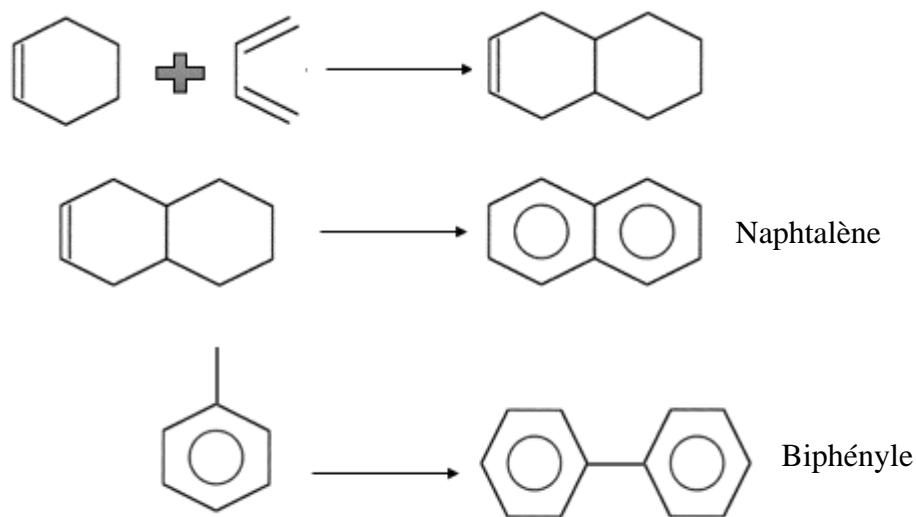
ii) Réaction de cyclisation



iii) Réaction d'aromatisation



iv) Formation des HAP



(b) Dégradation de d-limonène

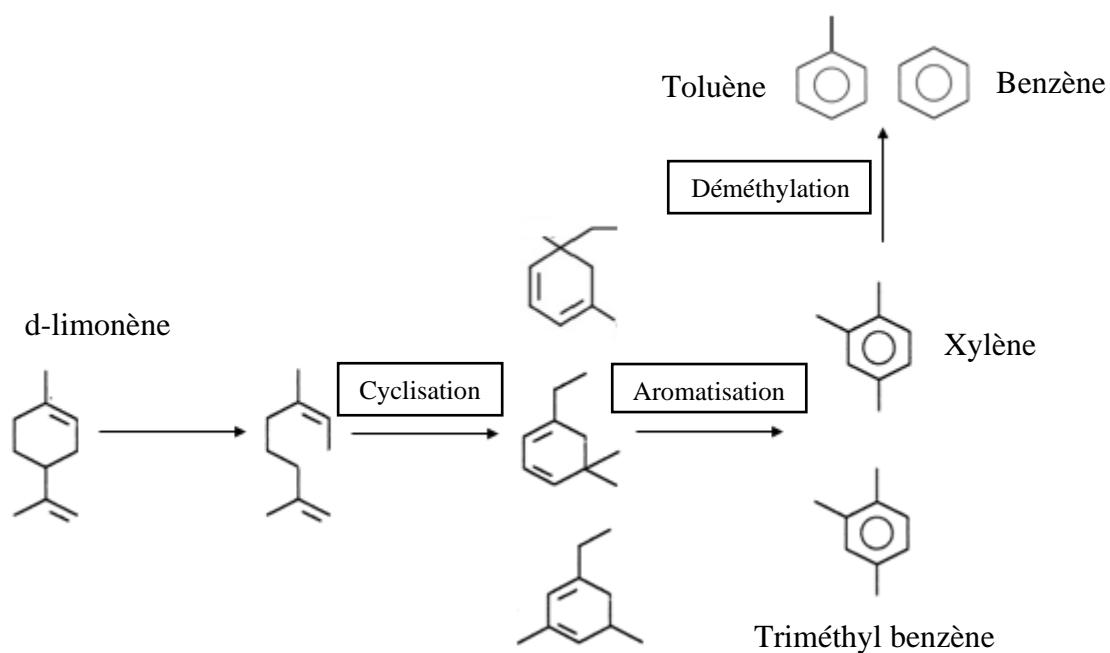


Figure 3.8: Exemples de deux voies de formation des BTXs et des aromatiques polycycliques :
 (a) réaction de Diels-Alder, (b) dégradation de d-limonène

Enfin, confortant cette analyse, un rendement plus élevé en gaz a été produit par rapport à celui obtenu au cours d'un processus avec balayage continu de gaz vecteur, confirmant l'hypothèse que certaines molécules des aliphatiques à longues chaînes ont subi une auto-scission excessive pour se transformer en gaz.

3.2.1.3. Focus sur la production de BTXs

La Figure 3.9 montre l'évolution, en fonction de la température de réaction, de la teneur des échantillons liquides en benzène, toluène et (p,o)-xylène (BTXs) obtenus à partir de la pyrolyse de 60 g de la poudre des pneus usagés type poids lourds (PL) effectuée sans flux continu de gaz vecteur. Concernant la concentration en benzène, aucun changement significatif n'a été observé et sa teneur n'a pas dépassé 0,5 % de la surface totale identifiée du chromatogramme. Les concentrations de toluène et le p-xylène ont pour leur part des tendances opposées. La teneur en toluène est élevée avec une moyenne de 4,5 % dans les premiers échantillons de liquide jusqu'à 460 °C puis elle diminue lentement pour se stabiliser autour de 3,4 %.

Par contre, la teneur en p-xylène et o-xylène a augmenté constamment avec la température de pyrolyse pour atteindre un maximum de 8 % à 480 °C, avant de diminuer progressivement. On peut donc conclure que la production en BTXs est favorisée à des températures inférieures à 470 °C puis diminue pour des températures plus élevées. Ce comportement a également été observé dans d'autre travaux [37].

En comparaison avec des résultats de la littérature utilisant d'autres procédés mono-étagés, le procédé à lit fixe utilisé dans ce travail favorise la production de composés aromatiques monocycliques, notamment le benzène, le toluène et les xylènes pour lesquels l'évolution de leurs teneurs dans les huiles de pyrolyse ont été bien détaillées. Obtenu par les analyses de dosage détaillés dans le chapitre précédent (chapitre 2, section 4.4), le rendement total en p-xylène était de l'ordre de 14 wt% suivi de 12 wt% en toluène et seulement 1 wt% de benzène. Li et al. [73] ont étudié la pyrolyse des pneus usagés dans un réacteur à four rotatif continu. Les concentrations de benzène, de toluène et de xylène atteignaient 1,34 wt% , 2,79 wt% et 1,86 wt% respectivement à une température de 500 °C sans gaz inerte [73]. Zhang et al. [54] ont utilisé un réacteur à lit fixe relié à une pompe à vide pour évacuer les vapeurs produites. Dans ce procédé sous vide, l'ajout de NaOH a augmenté les concentrations de toluène et de xylène de 0,18 % et 0,49 % à 0,52 % et 1,15 % en masse respectivement sous une température de 500 °C et aucune teneur en benzène n'a été signalée [54].

Une explication de cette tendance est que l'augmentation de la température du procédé avec un long temps de séjour des substances volatiles favorise la dégradation du d-limonène en aromatiques monocycliques tels que les BTXs, le styrène et le p-cymène simultanément dans une première étape. Plus la température augmente, plus des composés aromatiques et

aliphatiques insaturés sont générés. Favorisées par le long temps de séjour de ces volatils, les réactions d'aromatisation et de cyclisation et via le mécanisme de Diels-Alder ont eu alors plus d'opportunités à se produire (Figure 3.8). Par la suite, à haute température, ces aromatiques monocycliques ont réagi avec des formes oléfiniques volatilisés et des HAP sont alors produits [12]. Par exemple, les teneurs en C₁₁H₁₄ (Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl) et C₁₂H₁₂ (Naphthalene,1,3-dimethyl) ont augmenté de 0,26 à 0,55 % et 0,2 à 0,65 % respectivement lorsque la température du réacteur augmente de 460 °C à 500 °C.

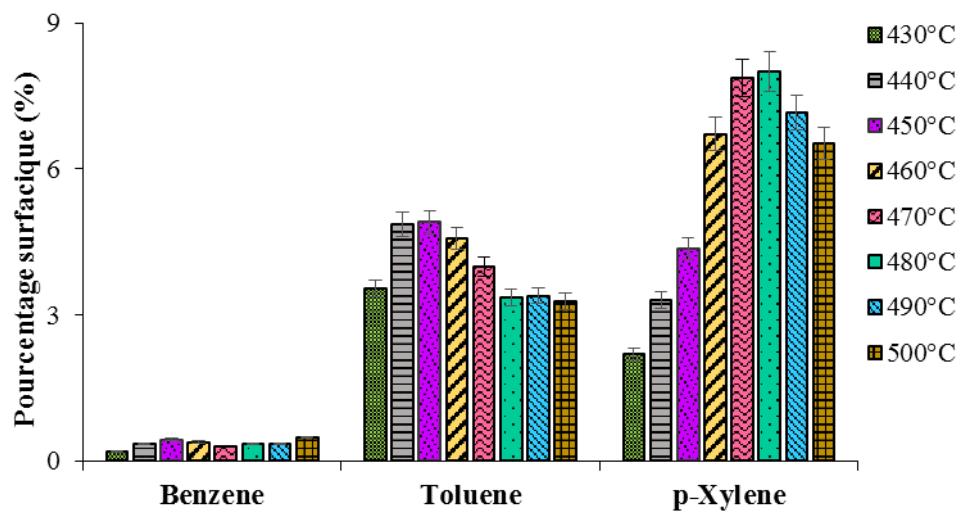


Figure 3.9: La teneur en BTX des huiles fractionnées de pyrolyse des pneus usagés en fonction de la température de réaction

3.2.1.4. Focus sur la compétition de d-limonène et p-cymène

Le d-limonène a déjà été déclaré dans plusieurs études comme le produit chimique majeur dans la composition des huiles dérivées de la pyrolyse de pneus. Sa formation dépend de la composition et de la taille de l'échantillon, de la température, de la pression du procédé ainsi que du temps de séjour des vapeurs à l'intérieur du réacteur [12, 49–51]. Un résultat particulièrement intéressant a été atteint dans notre étude concernant la quantité de d-limonène. En effet, une quantité maximale de 18 % en masse a été atteinte dans la fraction liquide totale en opérant sans gaz vecteur en comparant à 5,44 % en masse dans un réacteur à four rotatif [73] à 500 °C. A la même température, Zhang et al. [54] ont utilisé du Na₂CO₃ comme catalyseur dans un réacteur à lit fixe sous vide, ce qui a légèrement augmenté le rendement en limonène de 11,73 % à 12,39 %.

Une teneur élevée en ses composés associés tels que le p-cymène et le terpinolène a été également détectée (voir Tableau 3.4). Dans cette étude, les conditions opératoires débutent à pression atmosphérique et basse température. Cela conduit à la dépolymérisation

de la chaîne de polyisoprène du caoutchouc naturel en formant donc les monomères d'isoprène. Ainsi, la formation de d-limonène peut être expliquée par la condensation de deux molécules d'isoprène via une réaction classique de Diels-Alder, un mécanisme bien connu [49–51] comme illustré dans la Figure 3.10.

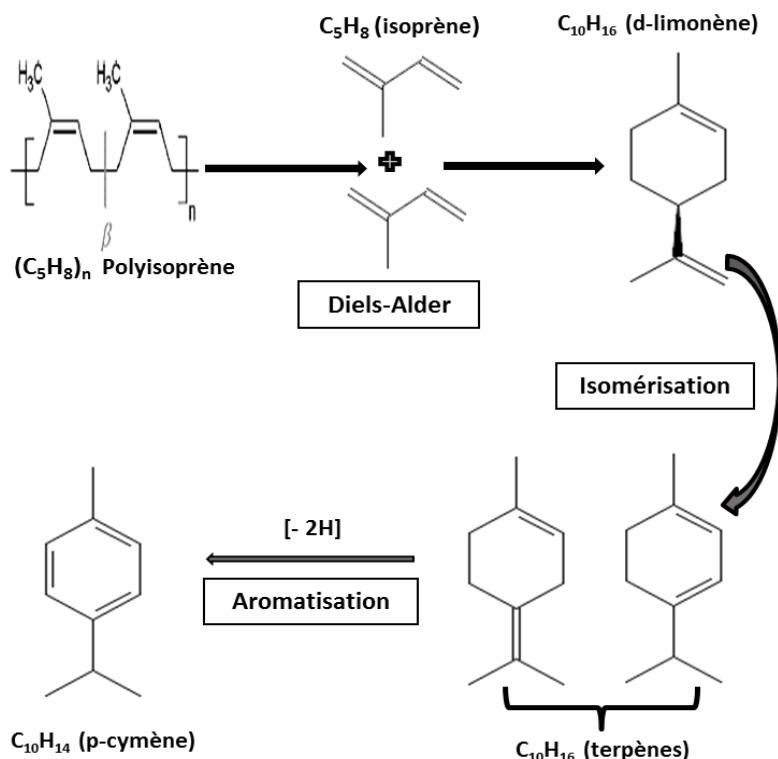


Figure 3.10: Mécanisme de la réaction de formation de d-limonène et sa dégradation en p-cymène

Comme on peut le voir sur la Figure 3.10, le passage d'une molécule de d-limonène vers le p-cymène peut s'expliquer par la migration de deux protons : il s'agit d'une isomérisation du d-limonène (un diène) donnant ainsi un terpène tel que α -pyronène et terpinolène détectés dans les liquides pyrolytiques. Ces terpènes ont évolué vers un état plus stable qui est celui du p-cymène par le biais d'une réaction d'aromatisation.

La compétition d-limonène / p-cymène est identifiée par le suivi de la composition des huiles en fonction de la température des gaz sortant du réacteur sans gaz vecteur. Les résultats de l'analyse GC-MS FID ont montré que l'augmentation de la température du procédé stimule la compétition entre le d-limonène et le p-cymène. Cette tendance concurrentielle est présentée dans la Figure 3.11, qui montre une croissance progressive du rendement en termes de p-cymène accompagnée d'une baisse rapide du rendement en d-limonène à partir de 460 °C. En raison de la faible vitesse du gaz et de l'augmentation de la température au sein du

réacteur, les réactions secondaires en phase gazeuse sont favorisées provoquant ainsi la dissociation du d-limonène en terpinolène et p-cymène. La transformation du d-limonène en p-cymène se produit par la migration de deux protons (voir Figure 3.10) : il s'agit d'une isomérisation du d-limonène (un diène) donnant ainsi un terpène tel que l' α -pyronène et le terpinolène détectés dans les liquides pyrolytiques (voir Tableau 3.4). Cette isomérisation est favorisée par le fait de la formation d'un diène conjugué, qui est énergétiquement favorisé. Ces terpènes ont eux-mêmes évolué vers un état plus stable et irréversible, qui est celui du p-cymène par aromatisation.

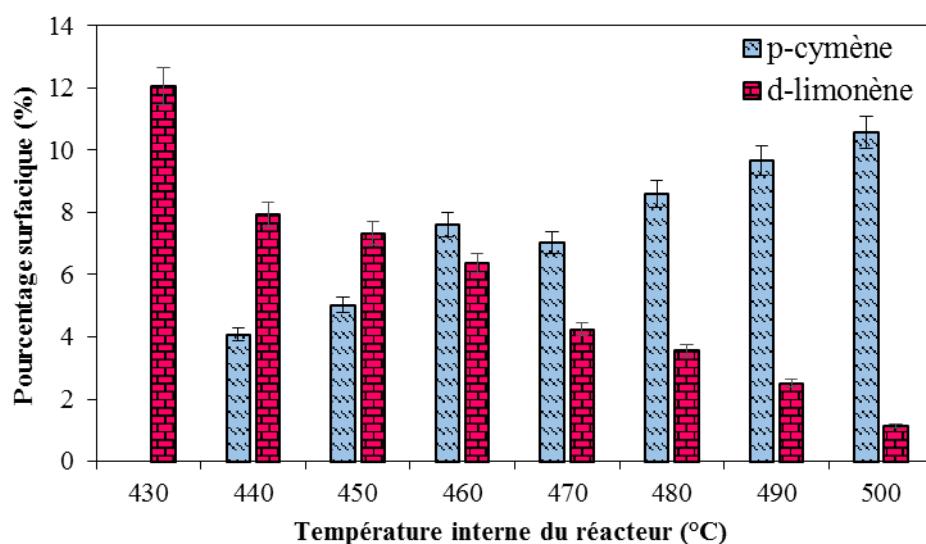


Figure 3.11: L'évolution des teneurs en d-limonène et p-cymène des huiles issues de la pyrolyse des pneus usagés en fonction de la température de réaction

3.2.2. Effet du gaz vecteur sur la composition des huiles dérivées de la pyrolyse des pneus usagés

Comme évoqué précédemment dans ce chapitre, une première série des expériences de pyrolyse ont été conduites sans balayage en continu de gaz. Sans usage d'un gaz vecteur, les produits volatils primaires ont subi un craquage secondaire. Pour valider ces hypothèses, l'effet de gaz vecteur pour limiter l'occurrence de ces réactions secondaires a été examiné. Un débit d'environ $0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ d'azote (N_2) était utilisé pour le balayage des gaz produits au sein de réacteur pour la pyrolyse de 60 g de la poudre des pneus.

Dans cette deuxième série des expériences, l'ajout de gaz vecteur lors de ce processus a affecté positivement le rendement liquide en le portant à 38,5 wt% au détriment des produits gazeux. La récupération des liquides a commencé plus tôt en passant de 430 °C à 360 °C comparé à la première série conduite sans azote.

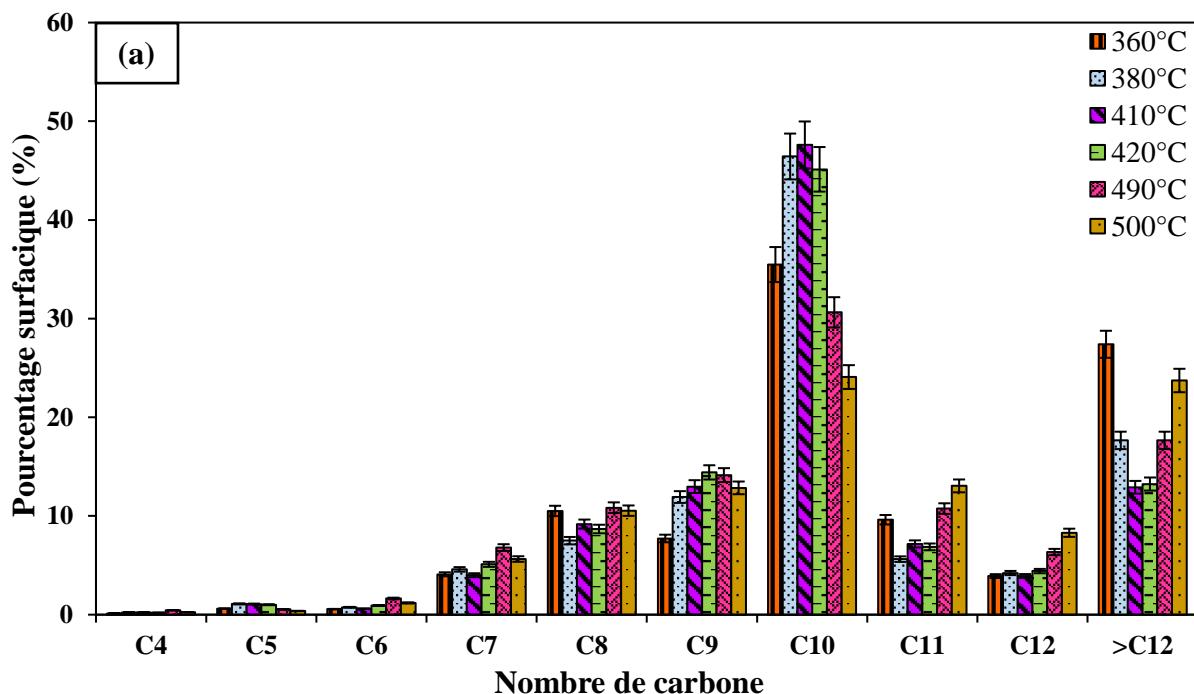
Les analyses chromatographiques des échantillons liquides (comme illustré par la Figure 3.12) démontrent aussi la variation des voies de réactions secondaires sous différentes conditions de pyrolyse. En se concentrant sur les compositions de ces liquides, on constate qu'ils étaient constitués principalement des fractions C10 quelle que soit la température de réaction atteinte. Les premières gouttes récupérées à 360 °C contenaient environ 36 % de C10 en pourcentage surfacique totale identifiée de chromatogramme. Cette teneur continuait de croître jusqu'à atteindre un pourcentage maximum de 48 % à 410 °C. Puis une baisse régulière a été observée, pour finir avec 24 % à 500 °C (Figure 3.12(a)). Cette fraction est composée principalement de d-limonène avec environ 30 % dans les premiers échantillons et jusqu'à 410 °C comme le montre la Figure 3.12(b). Comme on l'observe, l'introduction du gaz vecteur a nettement favorisé la teneur en d-limonène. Très peu de p-cymène est produit avec une teneur qui n'excède pas 4 %. Jusqu'à 450 °C et même après, le pourcentage surfacique en d-limonène n'est jamais inférieur à 23 %. Elle a légèrement baissé au-delà de cette température.

L'évolution des rendements en fraction C10 ainsi qu'en d-limonène avec la température est similaire à celle obtenue dans de nombreuses études sachant qu'un rendement de 22 wt% en d-limonène a été obtenu dans la fraction liquide totale en opérant avec du gaz vecteur. Arabiourrutia et al. [74] ont montré que le rendement en d-limonène diminue de 23,39 % à 16,14 %, 12,87 % et 5,66 % lorsque des expériences de pyrolyse étaient effectuées dans un réacteur conique (CSBR) à 425, 500, 550 et 610 °C respectivement (N₂ comme agent fluidifiant). De plus, des rendements de limonène plus élevés étaient obtenus par d'autres travaux : 21,07 % (en aire du pic) à 300 °C avec un réacteur à lit fixe et 22,84 % en masse à 475 °C avec un réacteur à lit fluidisé [49].

Une fois libérés, les matières volatiles primaires ont été évacuées rapidement du réacteur avec un court temps de séjour et un craquage secondaire moindre. Un temps de séjour plus long des molécules volatiles dans la zone à chaleur élevée du réacteur favorise donc les réactions secondaires comme la conversion du d-limonène en p-cymène, comme expliqué dans le schéma réactionnel présenté précédemment (Figure 3.10). Cette élimination rapide des substances volatiles et leur court temps de séjour ont minimisé la survenue de réactions secondaires dissociant le d-limonène en p-cymène, toluène (composé majoritaire dans la fraction C7), xylènes (composés majoritaires dans la coupe C8) et autres dimères. Pour les chaînes carbonées C7 et C8, la même tendance a été observée : leurs rendements ont légèrement augmenté en atteignant la fin de la réaction. Leurs teneurs totales, assez affectées

par la réduction d'occurrence des réactions secondaires, ont été considérablement réduites à la faveur de coupe C10 (voir Figure 3.12(c)).

En ce qui concerne la fraction $>\text{C12}$, elle a une tendance particulière en commençant par 27 % de surface à 360 °C, puis elle décroît rapidement pour atteindre son minimum à 410 °C avant de croître à nouveau. Cette tendance peut être expliquée en déterminant ses composés chimiques majoritaires. Les premiers produits de pyrolyse sont des molécules aliphatiques et des paraffines telles que le pentadécane C₁₅H₃₂ tandis que certains composés aromatiques polycycliques n'étaient pas encore détectés ou avaient des rendements trop faibles comme le cas de C₁₃H₁₄ avec moins de 0,1 % de surface. Cette tendance a été obtenue dans une autre étude, où il a été démontré que la réaction de saturation des alcènes par hydrogénéation pour se convertir en alcanes saturés pouvait avoir lieu à environ 310 °C lorsque la libération de substances volatiles venait de commencer [75]. Avec l'augmentation de la température interne du réacteur au cours de la pyrolyse, davantage de molécules de HAP ont été produites tandis que la formation des alcanes a été réduite. Il s'agit du produit des réactions de déshydrogénéation et d'interaction des structures aromatiques avec les branches oléfiniques. Une fois la température interne du réacteur de 500 °C atteinte, une plus grande quantité d'aromatiques polycycliques a été détectée dans les échantillons liquides : les teneurs en diméthyl naphtalène et triméthyl naphtalène ont augmenté de moins de 0,1 % à 2 % en aire du pic.



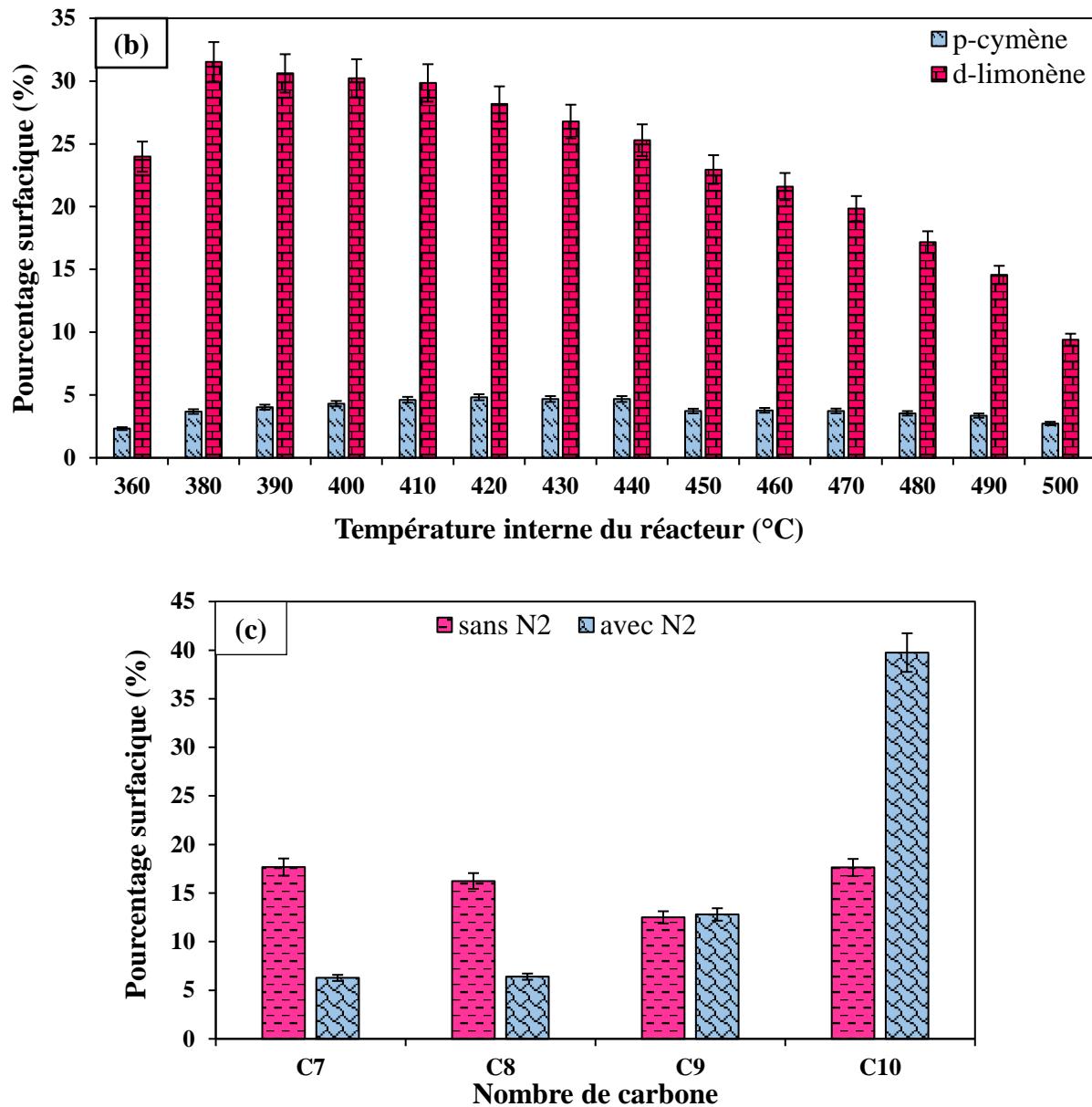


Figure 3.12: (a) Distribution du nombre de carbone de liquide dérivé de la pyrolyse des pneus usagés avec un flux continu de gaz vecteur ; (b) Effet du l'ajout de gaz vecteur sur les rendements en d-limonène et p-cymène en fonction de la température de production ; (c) teneurs totaux en coupes C7 – C10 des liquides dérivés de la pyrolyse des pneus usagés avec et sans gaz vecteur

Pour conclure, le balayage en continu de gaz vecteur a considérablement affecté la qualité de liquide pyrolytique en favorisant la conservation de d-limonène au déterminant de p-cymène et BTXs. Le rendement massique total en d-limonène est de l'ordre de 22 wt% avec seulement 0,05 wt%, 1 wt% et 2 wt% en benzène, toluène et p-xylène respectivement. À noter aussi, l'obtention d'une teneur importante en grosses molécules à >C12 formés essentiellement des HAP et quelques alcanes.

3.2.3. Effet du volume libre du réacteur, sans gaz vecteur, sur la composition de l'huile issue de la pyrolyse des pneus usagés

A chaque fois que l'on change la masse de la charge introduite au sein de réacteur deux effets interfèrent : l'effet direct de la masse de matière première, mais aussi la modification du volume libre disponible dans le réacteur. Pour étudier cela, une troisième série des expériences a été réalisée et deux types d'expériences ont été conçus :

- Tout d'abord, l'effet du volume libre du réacteur a été étudié. Du sable est ajouté pour diminuer le volume libre dans le réacteur, tout en conservant la masse de pneu constante (30 g). Le volume de sable ajouté correspond au volume occupé par le pneu pour différentes masses. La Figure 3.13 illustre ces expériences : un échantillon d'une masse de 30 g de pneu occupe un volume $1/2 V_0$. De la même manière, des échantillons d'une masse de pneu variable de 60 g, 90 g et 120 g occupent les volumes V_0 , $3/2 V_0$ et $2 V_0$ respectivement. Les masses de sable ont été choisies de sorte que le duo « sable + pneu » occupe les volumes V_0 et $3/2 V_0$. L'expérience à $2 V_0$ n'a pas pu être réalisée par limitation du banc d'essai.

- Ensuite, l'impact de masse de l'échantillon a été étudié en introduisant 30 g, 60 g, et 120 g de la poudre des pneus.

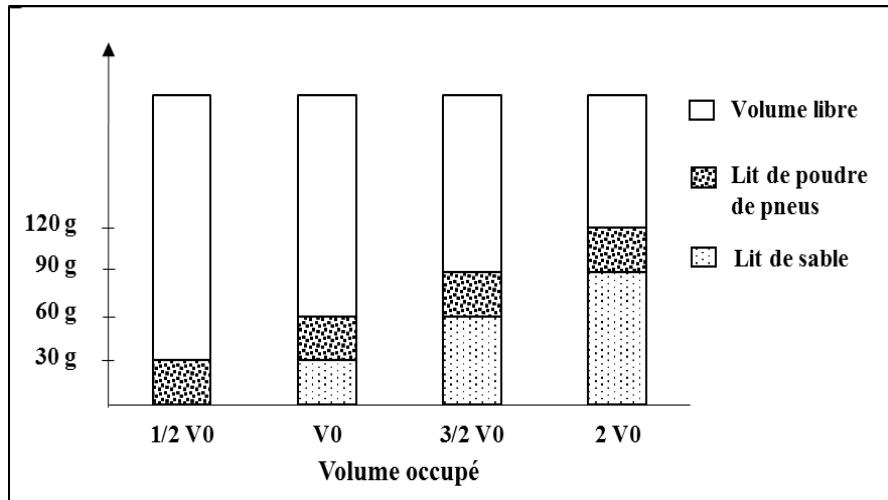


Figure 3.13: Réduction du volume libre du réacteur à l'aide d'un lit de sable et le niveau de remplissage équivalent pour chaque masse de charge

Sans gaz vecteur, le temps de séjour des composés volatils à l'intérieur du réacteur est plus élevé. Ainsi, les probabilités de plusieurs réactions secondaires, telles que le craquage thermique, l'aromatisation, la cyclisation et la formation de charbon, augmentent [20]. De la même manière, toute diminution du volume libre de réacteur entraîne une diminution du temps de séjour des volatils. Pour mieux comprendre l'effet de ce volume libre sur la

composition des liquides pyrolytiques récupérés, plusieurs positions du lit de matière première ont été testées en utilisant la même masse de poudre de pneus (30 g). Un lit de sable a été utilisé comme support pour modifier le niveau de volume occupé nV0 (avec $n = 1/2$; 1 ; $3/2$) et réduire par conséquent le volume libre du réacteur (voir Figure 3.13).

De plus, le sable a été choisi comme support car il ne réagit pas dans la plage de température de l'actuelle étude en plus de l'absence d'interaction avec la poudre de pneus, ce qui a été prouvé par les résultats DTG (voir Figure 3.14). Le sable a été pyrolysé trois fois avant d'être utilisé comme support.

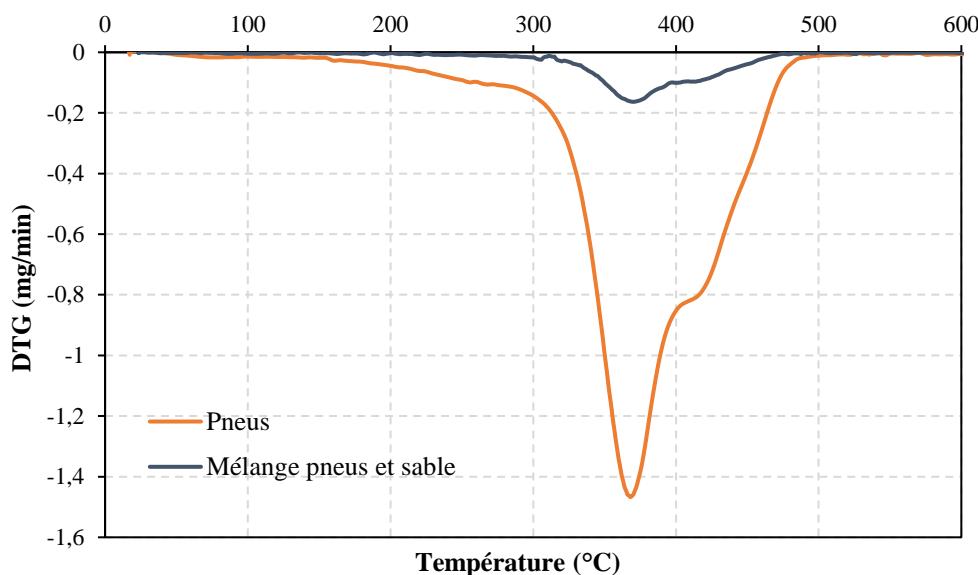


Figure 3.14: analyse TG de la poudre des pneus et le mélange poudre de pneus et sable

3.2.3.1. Effet du volume libre sur les réactions secondaires

La première conclusion à tirer du Tableau 3.6 est l'augmentation de rendement total de gaz avec la diminution de volume libre du réacteur. Cependant, le rendement en huile était stable autour de 19 wt%.

Tableau 3.6: Distribution des produits de pyrolyse des pneus dans différents niveaux de remplissage du réacteur

Volume occupé dans le réacteur	$1/2$ V0	V0	$3/2$ V0
Masse initiale de poudre (g)	30	30	30
Masse de sable (g)	0	123	246
Rendement en masse (wt %)			
Solide	47,1	37,8	39,7
Liquide	20,4	19,2	19,3
Gaz	32,5	43,0	41,0

L'analyse GC-MS-FID a montré que la fraction C10 diminuait tandis que les fractions lourdes avec chaînes carbonées C11 à $>C12$ augmentaient légèrement lors de la réduction du volume libre du réacteur (Figure 3.15). Cette fraction est composée principalement des HAP dérivés du benzène et du naphtalène. L'augmentation de concentration en HAP peut être due aux réactions d'aromatisation des aromatiques monocycliques suivant le mécanisme de Diels-Alder. Cette tendance supporte l'idée que la diminution du volume libre favorise la dégradation secondaire et le mécanisme de déshydrogénéation qui ont eu lieu en parallèle.

En ce qui concerne la compétition d-limonène/p-cymène, la température de réaction à laquelle la teneur en p-cymène domine sur celle de d-limonène augmente de 460 °C à 490 °C, en passant du volume rempli de réacteur de 1/2 V0 à 3/2 V0. Cela signifie que, plus le volume occupé dans le réacteur est élevé, plus la tendance à retarder la production de p-cymène est importante. La réduction du volume libre pénalise la compétition d-limonène/p-cymène mais ne l'annule pas, en comparant à l'effet du gaz vecteur (N_2) où l'on voit bien l'effet de l'inhibition des réactions secondaires Figure 3.12(b).

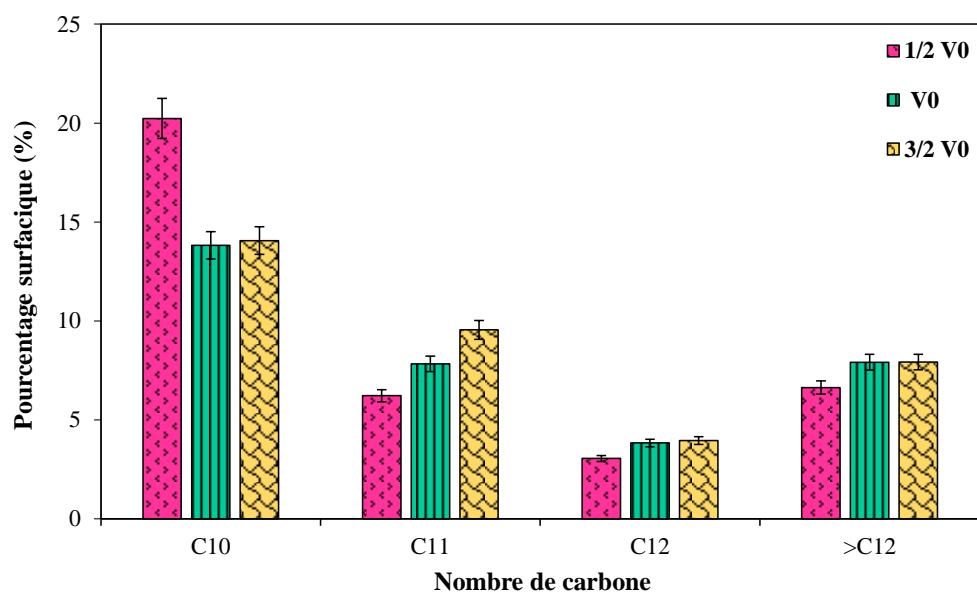


Figure 3.15: Effet du volume libre de réacteur sur la distribution du nombre de carbone de la fraction (C10 - $>C12$) dans le liquide dérivé de la pyrolyse des pneus usagés

3.2.3.2. Effet de la masse initiale de la poudre de pneus usagés

Trois masses de matières premières ont été testées, créant ainsi différents niveaux de remplissage. Les rendements en produits obtenus sont détaillés dans le Tableau 3.7.

Tableau 3.7: Rendement de produits issus de pyrolyse des trois masses différentes de la poudre des pneus usagés sans gaz vecteur

Volume occupé dans le réacteur	$\frac{1}{2} V_0$	V_0	$2V_0$
Massé initiale de poudre (g)	30	60	120
Massé de sable (g)	-	-	-
Rendement en masse (wt %)			
Solide	46,8	47,1	44,5
Liquide	20,2	30,0	37,0
Gaz	33,0	22,9	18,5

Les rendements liquides ont augmenté de 20,2 wt% dans le cas de 30 g à 30 wt% et 37 wt% pour 60 g et 120 g respectivement, au détriment des produits gazeux non condensables. Cependant, le rendement en solides était constant. L'augmentation du volume occupé par la matière conduit à une contraction de la zone chaude au-dessus du lit de charge à l'intérieur du réacteur. Par conséquent, le volume libre est devenu de plus en plus petit et le temps de séjour des matières volatiles dans cette zone a diminué par la suite. Ainsi, ces produits volatils primaires s'écoulent rapidement en dehors du réacteur, ce qui réduit l'occurrence des réactions secondaires.

D'après la Figure 3.16, la teneur en chaînes carbonées C10 diminue progressivement avec l'augmentation de la masse en matière première chargée dans le réacteur tandis que celles des coupes C11 et plus augmentent. Cette fraction (C11 à >C12) est principalement composée de HAP tels que les dérivés du benzène et du naphtalène. Ainsi, on constate que les mêmes tendances ont été obtenues que lors de la réduction de volume libre par un lit de sable.

Lorsque la température interne du réacteur est suffisante pour déclencher la scission des chaînes de polymères, une grande quantité de matières volatiles est produite. Par conséquent, des réactions de déshydrogénération, de cyclisation et d'aromatisation ont eu lieu, favorisant une importante production des aromatiques monocycliques. Tout au long de l'expérience, il y a toujours deux processus thermiques : la décomposition et l'évaporation. Les réactions d'évaporation de certains composés se chevauchent parfois en empêchant la séparation entre eux.

Tous ces scénarios thermiques s'ajoutent aux réductions du temps de séjour et du volume libre au-dessus du lit causé par l'augmentation de la masse chargée dans le réacteur.

Ainsi, les réactions entre les aromatiques primaires et les branches volatiles des oléfines auront lieu en produisant plus de HAP [12]. A titre d'exemple, dans le cas de 120 g de pneus, les teneurs en tétrahydro-méthyl naphtalène ($C_{11}H_{14}$) et diméthyl naphtalène ($C_{12}H_{12}$), ont augmenté de 0,70 à 1,33 % et 0,65 à 1,61 % respectivement, lorsque la température interne de réacteur a augmenté de 440 °C à 500 °C ; par rapport à une augmentation de 0,1 % seulement lorsque le volume libre était plus élevé (cas de 30 g de charge).

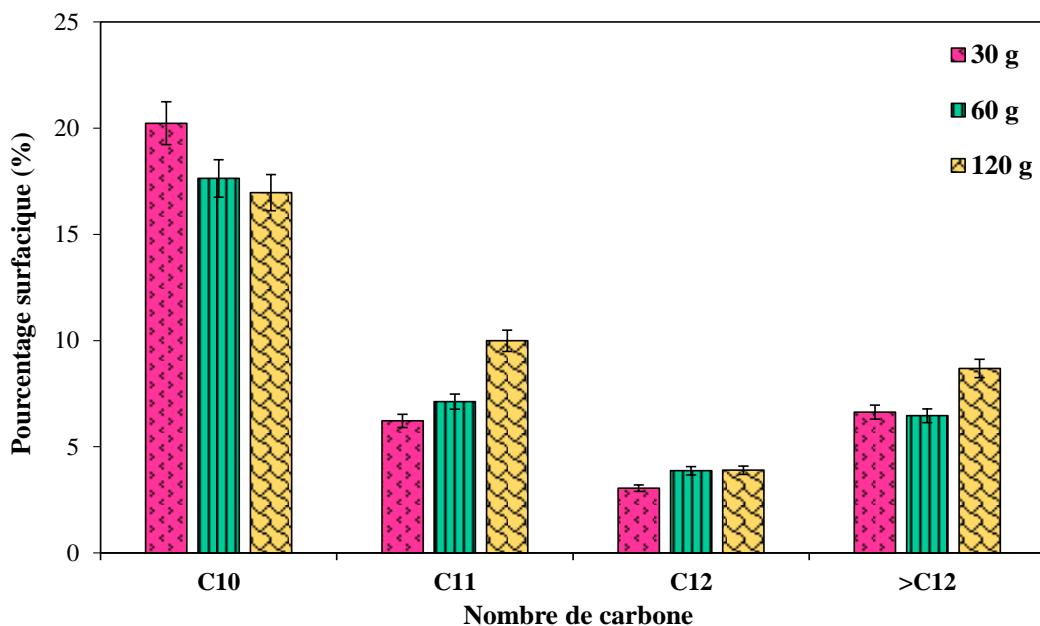


Figure 3.16: Effet combiné du volume libre du réacteur et de la masse de la charge sur la distribution du nombre de carbone de la fraction (C10 à >C12) dans le liquide dérivé de la pyrolyse de pneus usagés

La production de d-limonène avec 120 g a commencé dès le début du processus de pyrolyse et il a atteint son maximum à 400 °C accompagnée de sa conversion progressive pour produire du p-cymène (Figure 3.17). Il est à noter que les teneurs en d-limonène et p-cymène pour 120 g ont montré une évolution différente de celle observée avec 60 g (Figure 3.11). De plus, la teneur en p-cymène est devenue dominante par rapport à celle en d-limonène dès 440 °C, par rapport à 460 °C dans les deux cas avec 30 g et 60 g. Cependant, les pourcentages surfaciques de deux molécules ont montré une diminution progressive (à partir de 440 °C) pour les essais avec 120 g contrairement à ceux lorsque le réacteur était chargé avec 30 et 60 g. Cette tendance s'est accompagnée d'une augmentation importante des pourcentages des coupes à grands poids moléculaires (C11 à >C12). En fait, cette conversion de d-limonène en p-cymène peut être concurrencée par d'autres réactions secondaires qui

produisent des aliphatiques et des mono-aromatiques. Ces aliphatiques pourraient ensuite être aromatisés en HAP tels que les naphtalènes et les dérivés d'indène.

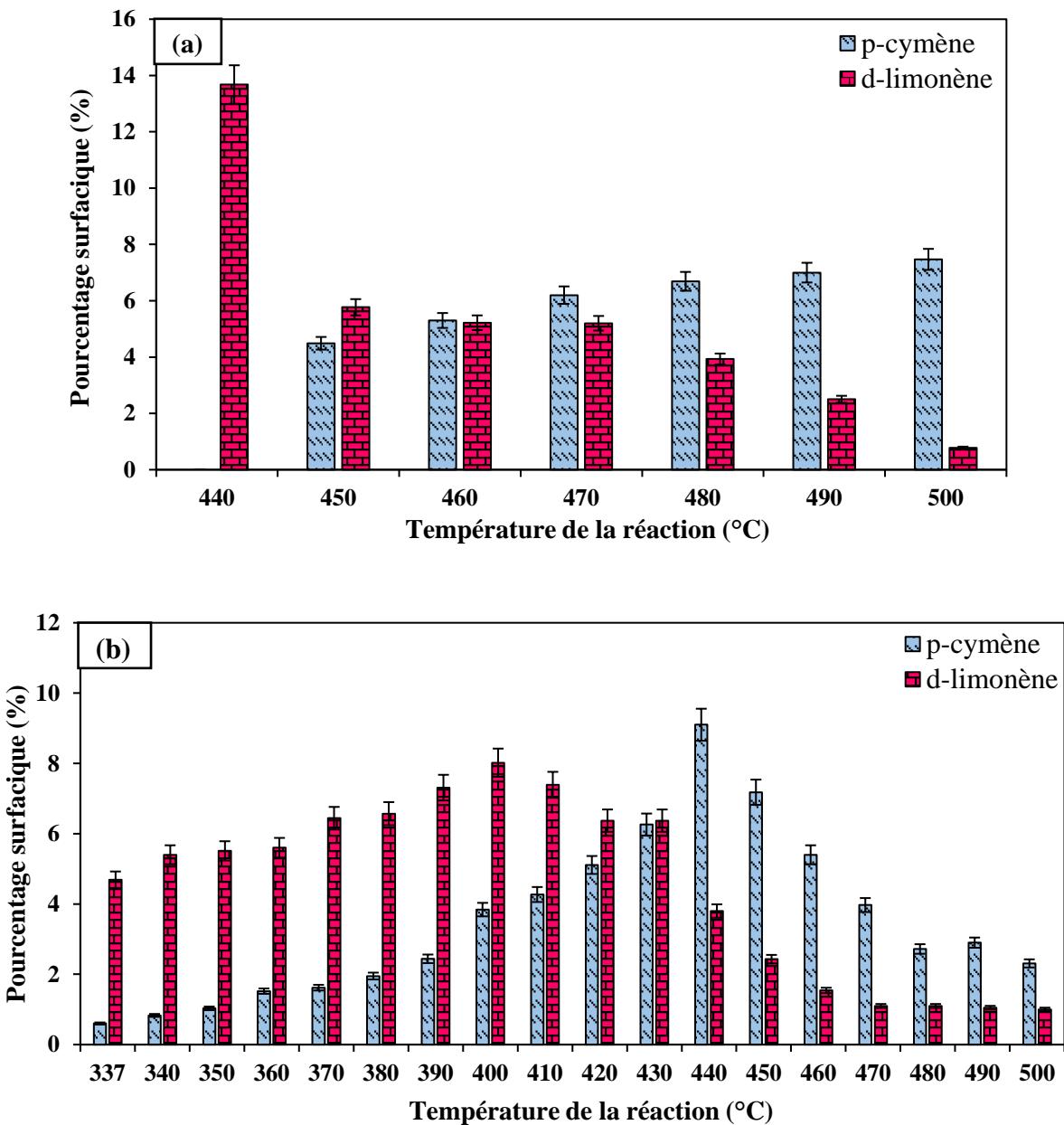


Figure 3.17: La compétition d-limonène/p-cymène dans les liquides dérivés de la pyrolyse de : (a) 30 g et (b) 120 g de la poudre des pneus usagés en fonction de la température de réaction

3.3. Caractérisation des produits solides

Le char issu de la pyrolyse des pneus usagés est un composé solide enrichi en carbone composé de carbone fixe initialement continu dans le pneu ainsi que des matières inorganiques tel que Zn, Ca, et Si utilisé dans sa fabrication [12]. Ces rendements varient en fonction des technologies utilisées et des conditions opératoires de la pyrolyse [36].

Le char ne fait pas l'objet de ce travail, mais sa caractérisation peut donner quelques informations sur le processus de pyrolyse. Afin de le caractériser, des analyses ont été effectuées comme l'analyse élémentaires. Les analyses élémentaires ont été effectuées sur les résidus carbonés des essais de pyrolyse faites avec et sans balayage contenu de gaz vecteur. Les résultats de ces analyses sont résumés dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8: Propriétés des chars de pyrolyse des pneus avec et sans gaz vecteur (N₂)

	Analyse élémentaire (%)				Cendres (%)
	C	H	N	S	
Sans N ₂	82,58	1,90	0,36	1,16	14
Avec N ₂	81,26	0,69	0,38	1,54	14,7

Les résultats montrent que les chars produits lors de la pyrolyse des pneus sans gaz vecteur en continu ont des teneurs plus élevés en carbone et hydrogène de l'ordre de 82,58 et 1,9 % respectivement. Alors que la teneur en soufre varie légèrement et est moins de 1,6 %. Cette augmentation des teneurs en carbone et hydrogène peut être attribué à une fraction de charbon produite suite à des réactions de polymérisation secondaire entre les dérivés du polymère et qui s'est déposée à la surface du charbon solide déjà formé. Ces résultats sont en accord avec plusieurs travaux de la littérature dont les conditions opératoires et les technologies utilisés sont proches à celles utilisées dans la présente étude : les chars ont des teneurs élevées en soufre allant jusqu'à 3,41 % ainsi que les pourcentages étaient entre 71,45 et 90,6 % en carbone et 0,26 – 1,96 % en hydrogène [12, 20, 21, 36].

3.4. Caractérisation des gaz produits

Au cours de la pyrolyse de pneus usagés, les gaz non condensables produits sont principalement du ; dihydrogène (H₂), méthane (CH₄), éthylène (C₂H₄), éthane (C₂H₆), propène (C₃H₆), propane (C₃H₈), butadiène (C₄H₆), butènes (C₄H₈), butane (C₄H₁₀), monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO₂), et hydrogène sulfuré (H₂S) [12, 20, 36, 49, 74].

L'évolution de la composition des produits liquides et gaz pendant le processus de pyrolyse à échelle pilote est rarement étudié dans la littérature. Dans cette étude, l'aspect d'originalité était le suivi de cette évolution en phase liquide par le protocole d'échantillonnage effectué dans la première partie. Dans la même logique, on a utilisé un GC/TCD qui analyse en continu la composition du gaz et son évolution pendant la pyrolyse

en effectuant des prises d'échantillon toutes les trois minutes. L'analyse des gaz issus de la pyrolyse des pneus usagés a été effectuée (Figure 3.18). Les composés majoritaires sont le H₂, le CH₄ et le C₂H₄ avec des traces de C₃H₈, CO ainsi que d'autres composés hydrocarbonés comme le n-C₄H₁₀ sans oublier le H₂S.

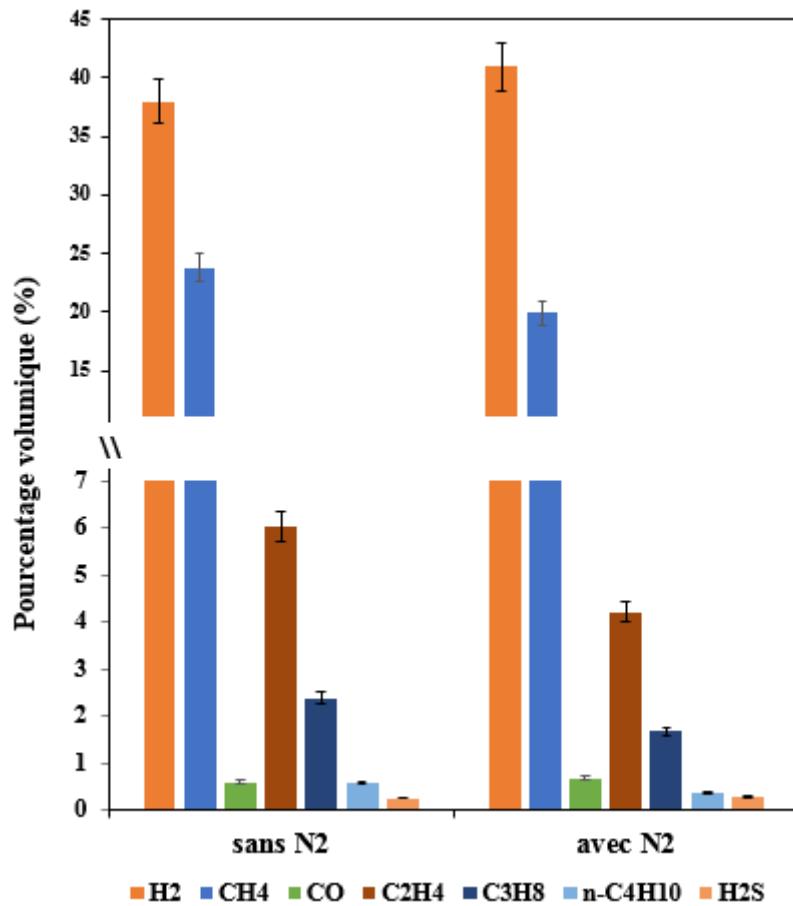


Figure 3.18: La composition du gaz de la pyrolyse des pneus usagés conduite avec et sans gaz vecteur N₂

L'ajout de gaz vecteur a réduit les teneurs en CH₄ et C₂H₄ de 24 à 20 % et 6 à 4 % respectivement. Seulement le rendement en H₂ a augmenté de 38 % à 41 %. Les pourcentages volumiques des CO et H₂S est pratiquement les mêmes pour les deux essais d'environ 0,6 et 0,29 % respectivement. En absence du gaz vecteur dans la première série des expériences, on a remarqué une augmentation de la teneur en aromatiques mono et polycycliques des liquides pyrolytiques. Il est évident donc qu'une partie des aliphatiques à longue chaîne a subi une auto-scission pour se transformer en gaz en plus de la cyclisation (réaction de Diels-Alder), l'aromatisation et la polymérisation des volatiles primaires. Cela a abouti à la production d'une large teneur en H₂ et le rendement en gaz a été considérablement amélioré.

L'évolution de la production cumulée de quelques composés gazeux pendant la pyrolyse en fonction de la température de réaction est présentée sur la Figure 3.19. La formation du H₂ est très spécifique ; elle présente deux allures croissantes. Elle commence vers 271 °C et enregistre une augmentation continue avec un point d'inflexion vers 372 °C pour la pyrolyse sans N₂. On attribue ce point d'inflexion aux débuts des réactions secondaires subies par les molécules volatiles avant de quitter le réacteur. La concentration volumique de H₂ dans le cas de la pyrolyse avec gaz vecteur est moins importante que celle correspondante à la pyrolyse sans N₂ sauf à 500 °C où une élévation brusque est enregistrée pour atteindre à la fin du processus 41 %.

De la même façon se présente aussi l'évolution du CH₄ avec un décalage en termes de concentration. Elle présente le même profil dans la première phase (271 °C–372 °C), puis une intensification est apparue à partir de 372 °C qui est plus importante en absence de gaz vecteur N₂. Enfin, dans la dernière phase (T ≥ 500 °C), sa concentration atteint son maximum de 25,18 % à 503 °C pour les essais sans gaz vecteur et 25,06 % à 500 °C pour l'autre série. Puis, elle décroît à la fin du processus.

Le CO présente trois phases d'évolution : dans la première, correspondante à l'intervalle (271 °C–372 °C), il apparaît avec une teneur maximale d'environ 2,5 % (en absence de N₂). Ensuite, dans le deuxième intervalle (372 °C–420 °C) l'évolution de CO est toujours plus intense en absence de gaz vecteur. Enfin, dans la dernière phase, sa concentration décroît graduellement et elle devient plus importante en présence de gaz vecteur.

Pour synthétiser, on peut conclure que le gaz généré en absence de gaz vecteur est semblable, en termes de qualité, à celui obtenu sans plus opportun, mais son rendement massique en gaz est le moins important. En plus, les importants pourcentages de H₂ et CH₄ produits et la faible teneur de H₂S lui confère une utilisation plus adéquate comme source d'énergie dans des installations de pyrolyse. Il s'avère donc utile d'optimisation d'autres conditions opératoires afin de le mieux exploité.

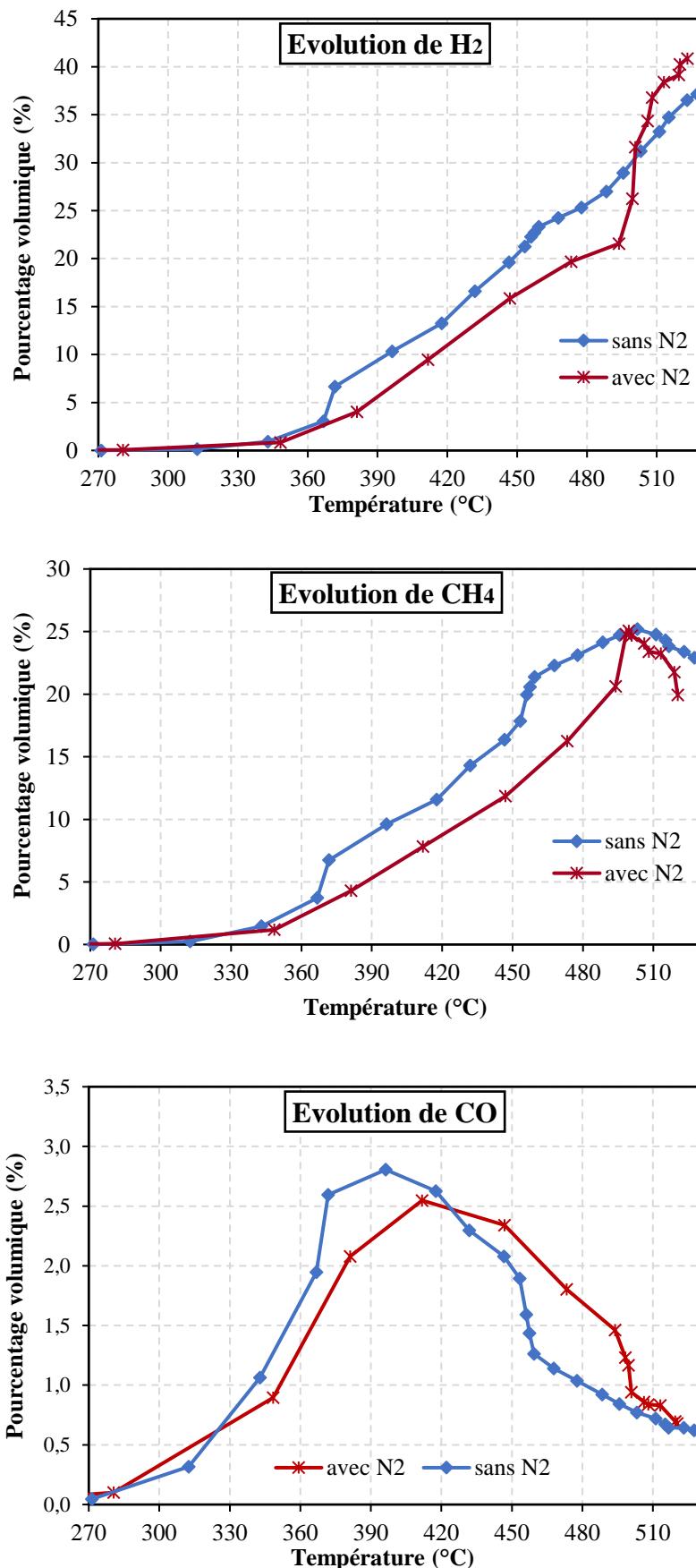


Figure 3.19: Evolution des différents gaz produits en fonction de la température de réaction

4. Conclusions

La première partie de ce chapitre était consacrée à l'étude de la dégradation des pneus usagés par analyse thermogravimétrique. La pyrolyse a lieu dans une plage thermique allant de 200 à 500 °C avec environ 60 % de rendement en matières volatiles. La variation de la vitesse de chauffe influe considérablement sur le processus de dégradation par décalage des températures maximales de la perte de masse vers des valeurs plus élevées. Les résultats obtenus ont été par la suite comparés à ceux obtenus par un modèle cinétique proposé.

Dans une deuxième partie, une étude expérimentale de la pyrolyse dans un réacteur batch à 500 °C a été effectuée. Les effets de trois paramètres ont été étudiés à savoir la température interne de réacteur, le balayage en continu par gaz inerte (N₂) et le volume libre de réacteur, peu explorés auparavant dans la littérature.

En premier lieu, le suivi de l'évolution de la composition des liquides produits sans présence de gaz vecteur en fonction de la température interne de réacteur a prouvé que cette composition varie grandement tout au long de processus. Elle a montré aussi l'épuisement progressif des liquides de molécules à petites chaînes de carbonées C4 à C7 en faveur de molécules de longues chaînes carbonées avec C8 et plus. Des produits chimiques à hautes valeurs marchandes tels que le d-limonène, le p-cymène et les BTXs ont été identifiés dans les liquides de pyrolyse. Cependant, le produit le plus abondant est le d-limonène, qui est concurrencé par le p-cymène, indépendamment de la voie de dégradation et de l'étendue des réactions secondaires.

Ensuite, le balayage en continu avec le gaz inerte a affecté positivement le rendement en produit liquide et surtout leur qualité montrant une diminution de l'étendue du craquage secondaire des matières volatiles primaires. La réaction de conversion de d-limonène en p-cymène était considérablement limitée par l'ajout de ce flux de gaz vecteur. La teneur en p-cymène n'avait pas dépassé le 4 % en pourcentage surfacique accompagné d'un teneur maximal en d-limonène avec environ 30 % durant tout le processus avec rendement total de 22 % en masse de liquide.

L'effet du volume libre dans le réacteur a été étudié en deux temps : par diminution du volume libre à masse de matière première constante, puis en jouant sur la masse initiale de poudre de pneu. Il a été observé que, toute diminution du volume libre entraîne une diminution du temps de séjour des volatils défavorisant l'émergence de réactions secondaires. Ce phénomène a généré une augmentation du rendement en liquide. Avec une masse de

charge plus importante, la compétition d-limonène/p-cymène était toujours présente. Mais vers la fin de processus, elle serait concurrencée par d'autres réactions secondaires produisant des aliphatiques et mono-aromatiques. Ces aliphatiques ont été ensuite aromatisés en HAP tels que le naphtalène et les dérivés d'indène et améliorant le teneur de liquide en coupes carbonées de plus que C11.

Les dérivés du benzène observés ont joué un rôle important en tant que précurseur de la formation des HAP. La formation de HAP résultant de la pyrolyse des pneus usagés serait inévitable quelles que soient les conditions opératoires : avec ou sans gaz vecteur, avec volume libre plus ou moins important à l'intérieur de réacteur. Ainsi, maintenir de faibles concentrations de dérivés du benzène pendant la dégradation thermique des pneus est le moyen le plus faisable pour prévenir la formation des HAP.

En plus, les produits solides et gaz ont été caractérisés dans les deux séries de pyrolyse avec et sans gaz vecteur. L'usage d'un gaz vecteur affecte légèrement l'évolution des espèces produits et réduit considérablement son rendement. La phase gazeuse est particulièrement riche en H₂ et CH₄ avec une teneur assez faible en H₂S.

Chapitre 4: Modélisation thermodynamique des huiles de pyrolyse et stratégies de valorisation

1. Introduction

Après avoir étudié la pyrolyse des pneus usagés par un réacteur batch à lit fixe et ayant caractérisé ses produits dans différentes conditions (avec et sans gaz vecteur, différents volumes libres), dans ce chapitre, la modélisation thermodynamique des liquides pyrolytiques et la proposition de stratégies pour leur valorisation énergétique et chimique seront traités. L'objectif de cette partie est de démontrer la faisabilité de la valorisation de produits chimiques à valeur ajoutée et de contrôler la composition des fractions produites par un train de fractionnement post-pyrolyse.

Tout d'abord, la compréhension du comportement à l'équilibre liquide-vapeur des huiles pyrolytiques a été étudiée. Pour cela, la distillation atmosphérique de l'huile pyrolytique a été testée expérimentalement. Sur la base des analyses chromatographiques et des résultats de distillation pour l'huile pyrolytique brute, la composition d'un milieu modèle a été déterminée en créant un ensemble des pseudo-constituants à l'aide de Simulis Thermodynamics©. La méthode des pseudo-constituants est un outil thermodynamique classiquement utilisé pour représenter les produits pétrochimiques. Cette méthode permet de représenter les produits pétroliers directement en fonction de leur volatilité, et non en composés réels. Grâce à cela, il est possible de calculer les indices nécessaires à la vérification des normes carburants. Elle a été utilisée avec succès pour modéliser le comportement à l'équilibre liquide-vapeur des huiles pyrolytiques.

Les huiles pyrolytiques présentant un comportement proche des produits pétroliers, il a été choisi de mettre en œuvre un procédé downstream assez proche de ce qui est rencontré en raffinerie, basé sur des opérations de séparation liquide-vapeur : la condensation et la distillation. Ainsi, cette huile modèle a été utilisée pour simuler des unités de condensation et de fractionnement, à l'aide du logiciel ProSim Plus©. Deux configurations ont été étudiées : les schémas fonctionnels de deux stratégies de séparation ont été préparés et des simulations effectuées.

Finalement, des fractions enrichies en produits chimiques à valeurs tels que le benzène, le p-xylène, le toluène, le d-limonène, et le p-cymène sont obtenues. De plus, les propriétés physicochimiques des fractions lourdes produites par chaque stratégie sont déterminées. Elles sont comparées aux exigences des normes afin de les utiliser comme carburant alternatif.

2. Modélisation thermodynamique du liquide de pyrolyse de pneus usagés

2.1. Méthodologie d'étude

Le troisième chapitre a mis en évidence que le liquide pyrolytique est constitué de dizaines, voire de centaines de composés chimiques ; principalement des oléfines, des paraffines, et des aromatiques. L'hypothèse correcte de la composition d'huile modèle à utiliser par la suite dans la simulation est donc un problème important. Le modèle doit représenter l'huile obtenue par pyrolyse dans le chapitre précédent, mais en même temps rendre la simulation du procédé de valorisation possible. Pour ce faire, l'huile obtenue après condensation à la sortie du réacteur batch a été utilisée comme base d'étude. La composition de l'huile pyrolytique a été déjà analysée par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS-FID) et sa teneur en composés clés a été déterminée par la méthode de dosage par étalonnage interne. La Figure 4.1, ci-après, illustre la méthodologie suivie pour la création de cette huile modèle.

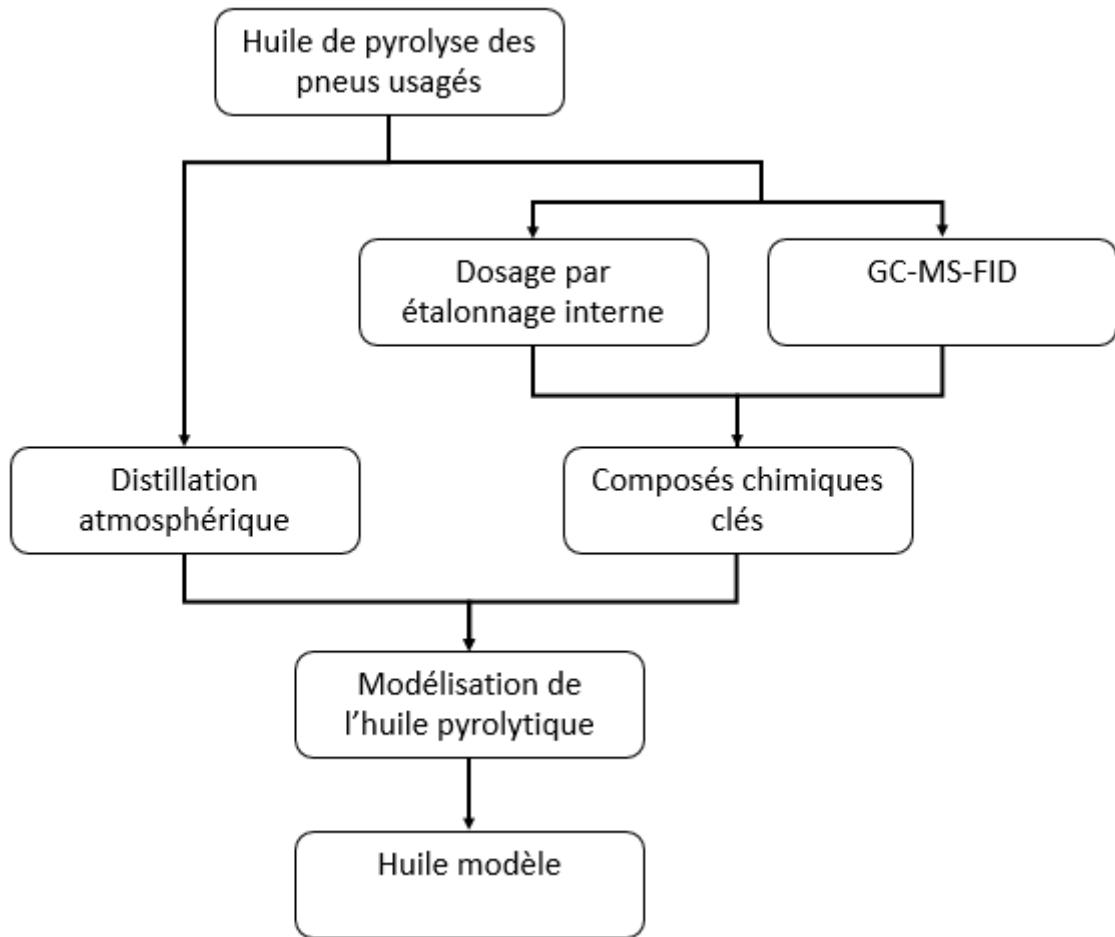


Figure 4.1: Procédure d'obtention des données d'entrée pour les simulations basées sur l'analyse de l'huile de pyrolyse des pneus usagés

2.2. Essais expérimentaux

2.2.1. Les huiles pyrolytiques

Tout d'abord, le liquide pyrolytique a été collecté à partir de plusieurs essais identiques de pyrolyse de 60 g de la poudre des pneus dans les conditions opératoires de la première série des expériences : vitesse de chauffe de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, température maximale de $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, et sans flux continu du gaz vecteur N_2 . Le liquide a été entièrement collecté et cumulé pendant ces essais (pas de fractionnement en fonction de la température de réaction). Ce choix est justifié par le fait que cette huile est la plus riche en composés ciblés.

2.2.2. Etude de la volatilité des huiles pyrolytiques

L'étude de la volatilité des huiles pyrolytiques a été réalisée par des expériences de distillation à l'échelle laboratoire. Pour cela, des essais ont été effectués avec un distillateur automatique dont la configuration est répertoriée dans la section 4.3 du deuxième chapitre. Pour rappel, la norme utilisée est la méthode normalisée ASTM-D86. La courbe de distillation

obtenue est le tracé de la température de vapeur en fonction de la fraction de distillat récupérée (Figure 4.2). La température de bulle est mesurée sur des intervalles de 2 % de fraction d'huile vaporisée.

Dans l'industrie pétrolière, ce tracé est classiquement utilisé afin de définir les températures de fractionnement pour les coupes. Dans le cadre de cette étude, l'objectif est de démontrer que cette méthode est aussi utilisable pour le fractionnement des huiles de pyrolyse issues de produits pétrochimiques.

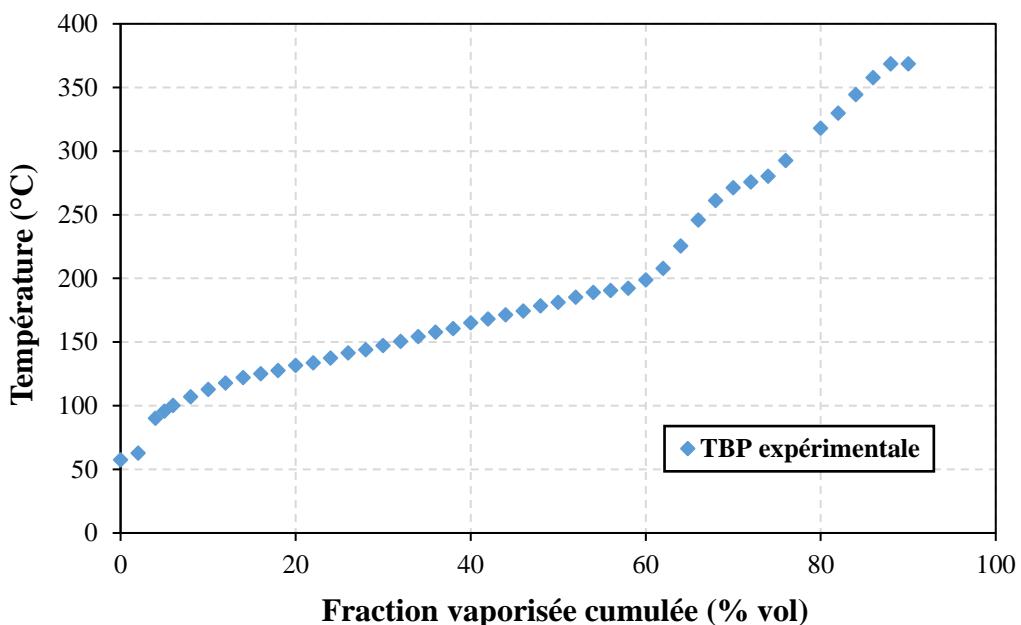


Figure 4.2: Courbe de distillation expérimentale obtenue par la norme ASTM-D86

2.2.3. Composés chimiques à haute valeur ajoutée

L'objectif du procédé de valorisation des huiles de pyrolyse est (1) de produire des carburants alternatifs commercialisables et (2) de séparer des composés chimiques à haute valeur ajoutée. En effet, la valorisation de ces molécules d'intérêt est un atout pour la viabilité économique de la filière.

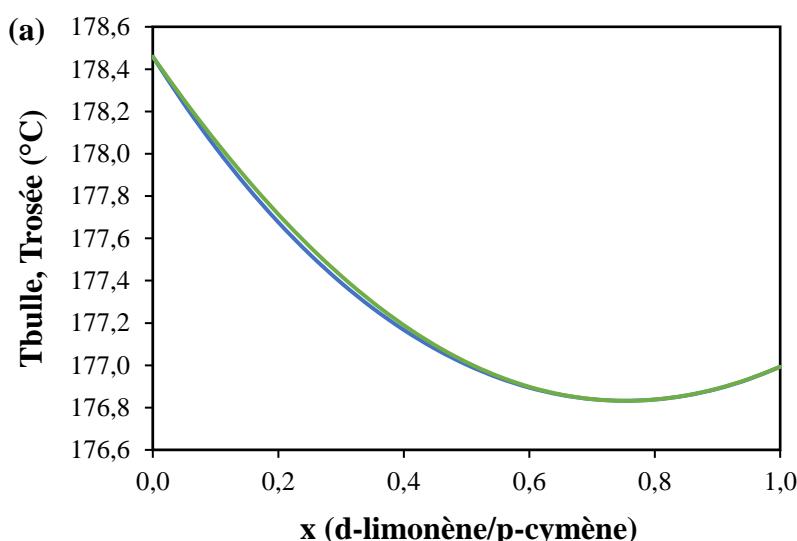
Basé sur l'analyse chromatographique, cinq composés clés de l'huile ont été sélectionnés à savoir : le benzène, le toluène, p-xylène, le p-cymène, et le d-limonène. Leurs concentrations ont été estimées par la méthode de dosage détaillée dans la section 4.4 du deuxième chapitre. Par la suite ces composés ont été définis dans une liste des constituants à partir de la base de données standard de Simulis Thermodynamics ©.

Le Tableau 4.1 classe les composés par point d'ébullition croissant. Les composés les plus légers sont les BTXs. Les différents binaires formés par le benzène, le toluène, et le xylène ne forment pas d'azéotrope [76], et les écarts de volatilités sont supérieurs à 20 °C. Ils ne présentent pas de difficultés particulières pour leur séparation par distillation. Des études ont d'ailleurs utilisé ce ternaire comme référence pour démontrer l'intérêt de l'intensification des colonnes de distillation avec des colonnes à parois divisées [77].

Tableau 4.1: Classement des composés d'intérêt par point d'ébullition croissant

Composé	Température normale d'ébullition (°C)
Benzène	80,1
Toluène	110,6
p-Xylène	138,4
d-Limonène	176
p-Cymène	177

Le d-limonène et le p-cymène ont des températures d'ébullition extrêmement proches ; 176 °C et 177 °C. Cela rend leur séparation plus que difficile par distillation classique même sous vide comme le montre leurs diagrammes de phases ELV présenté dans la Figure 4.3. Pour cette raison, d'autres méthodes devraient être testées pour les séparer à savoir par chromatographie ou par distillation extractive. En l'absence de données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du binaire cymène-limonène dans la littérature, les diagrammes de phase ont été générés en utilisant un modèle thermodynamique prédictif (PSRK).



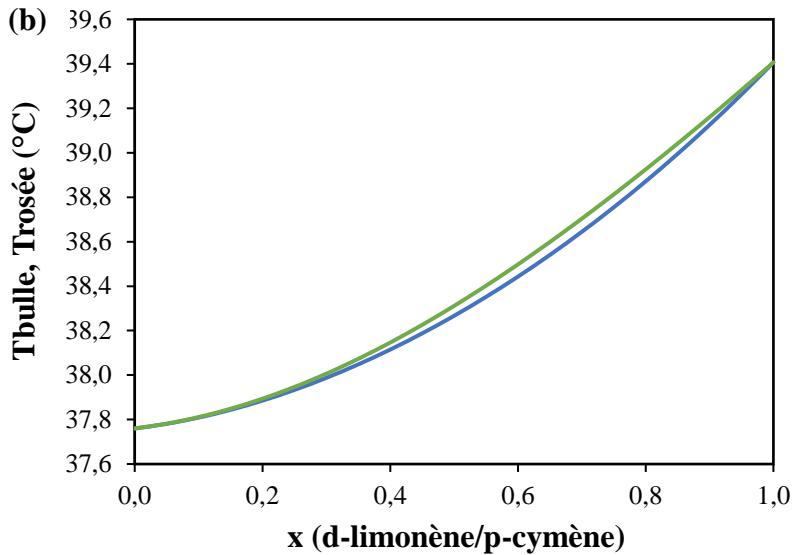


Figure 4.3: Diagramme de phase de *d*-limonène – *p*-cymène ; (a) à $P = 1013,15$ mbar ; et (b) à $P = 5$ mbar

2.3. Modélisation thermodynamique

Un ensemble des pseudo-constituants a été généré à l'aide de Simulis Thermodynamics© en utilisant la courbe de distillation expérimentale, la densité moyenne de l'huile pyrolytique et les intervalles de température définis au préalable (Tableau 4.2).

Il s'agit d'un découpage de la courbe TBP de distillation réelle en intervalles de température afin d'y associer des pseudo-constituants. Le Tableau 4.3 résume les modèles utilisés pour le calcul des propriétés physico-chimiques des pseudo-constituants.

Les pseudos générés par le logiciel sont alors automatiquement ajoutés à la liste des constituants créée précédemment. La méthode de découpe en pseudo-constituants est implémentée souvent pour les huiles brutes pétrolières. Ce premier résultat présente une originalité pour ce travail.

Tableau 4.2: Intervalles de température pour le découpage de la courbe de distillation

Températures	[25–425 [[425–625 [[625 et + [
Nombre de constituants	21	10	2

Tableau 4.3: Modèles utilisés pour la génération des propriétés des pseudo-constituants

Propriétés	Modèles
Masse molaire	TWU
Température critique	TWU
Pression critique	TWU
Volume molaire critique	TWU
Facteur acentrique	Edminster
Chaleur spécifique gaz parfait	API Data Books
Enthalpie de vaporisation	kistiakowski

La composition finale de l'huile modèle est donnée dans le Tableau 4.4 et la comparaison des résultats de simulation avec les données expérimentales est présentée dans la Figure 4.4. Les noms des pseudo-constituants sont donnés par le logiciel comme suit : « NBP » suivi de la valeur de la température normale d'ébullition du pseudo-constituant exprimée en Kelvin. Rappelons que l'objectif du procédé de séparation est double : produire un carburant, et des composés chimiques d'intérêt. En se basant sur un modèle thermodynamique 100 % composé de pseudo-constituants, il est possible d'évaluer le potentiel énergétique des huiles pyrolytiques uniquement.

Ainsi, un modèle thermodynamique « hybride » a été adopté : aux pseudo-constituants ont été ajoutés des composés « réels », ceux qu'on souhaite valoriser. Pour ne pas avoir de redondance en termes de volatilité, les pseudo-constituants aux points d'ébullition similaires aux composés réels ont été retirés. Cela revient à supposer que ces intervalles de température d'ébullition sont uniquement occupés par les composés réels en question. Les compositions du milieu modèle ont été adaptées en conséquence.

Tableau 4.4: Composition massique de l'huile modèle

N°	Constituants	fraction massique
1	NBP-334 (k)	0,0161
2	NBP-350 (k)	0,0084
3	NBP-372 (k)	0,0248
4	NBP-391(k)	0,0496
5	NBP-410 (k)	0,0637
6	NBP-430 (k)	0,0534

7	NBP-450 (k)	0,0512
8	NBP-468 (k)	0,0376
9	NBP-489 (k)	0,0071
10	NBP-510 (k)	0,0360
11	NBP-531 (k)	0,0375
12	NBP-549 (k)	0,0375
13	NBP-570 (k)	0,0375
14	NBP-590 (k)	0,0375
15	NBP-610 (k)	0,0375
16	NBP-630 (k)	0,0377
17	NBP-650 (k)	0,0377
18	NBP-670 (k)	0,0377
19	NBP-690 (k)	0,0300
20	d-Limonène	0,1100
21	p-Cymène	0,1100
22	p-Xylène	0,0716
23	Toluène	0,0429
24	Benzène	0,0024

La courbe de distillation du milieu modèle a été simulée selon la même norme que les essais expérimentaux de distillation. La Figure 4.4 démontre que ce modèle thermodynamique hybride est capable de représenter fidèlement la courbe de distillation expérimentale.

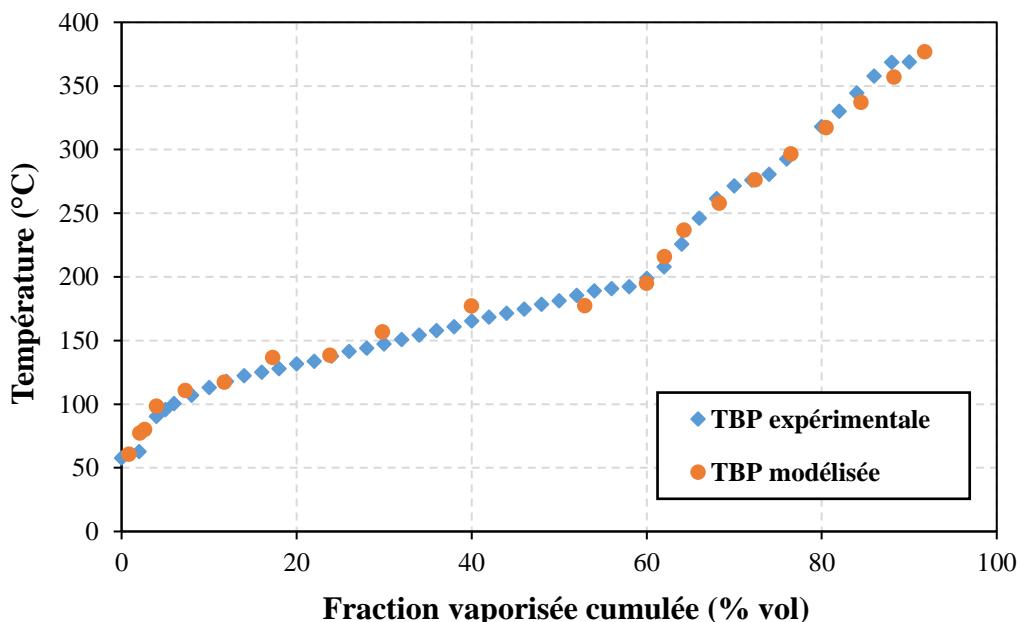


Figure 4.4: Comparaison de la distillation expérimentale d'huile de pyrolyse des pneus usagés avec les résultats de simulation de l'huile modèle

3. Stratégies de valorisation des huiles pyrolytiques du pneu usagé

Les objectifs de la valorisation des huiles pyrolytiques sont de produire un carburant alternatif commercialisable et de séparer des composés à valeur ajoutée. Cinq composés d'intérêt ont été identifiés au cours de la thèse : le d-limonène, le p-cymène, et les BTXs (benzène, toluène, xylène). L'étude thermodynamique a montré des écarts de volatilité intéressants entre les BTXs et le duo « limonène, cymène ». Ainsi, les BTXs d'une part, et les terpènes d'autres parts peuvent être séparés par distillation.

Le fractionnement de l'huile pyrolytique doit conduire à obtenir un rendement élevé en fraction riche en composés chimiques de haute valeur marchande. Dans un premier temps, le nombre de composés cibles du procédé a été restreint à deux : le d-limonène et le p-cymène. En terme de production de carburant, le potentiel énergétique des co-produits (notés « lourds » dans les flowsheets) sera également caractérisé en les comparants aux exigences de la norme EN590 établie pour le diesel.

En résumé, les cibles du procédé de valorisation sont : un diesel alternatif, le d-limonène, et le p-cymène. La méthodologie mise en place pour ce procédé est constituée de trois étapes : une condensation, un fractionnement par distillation, puis une purification des molécules cibles. A partir de cette méthodologie, deux différentes stratégies de condensation et de fractionnement de l'huile pyrolytique ont été simulées :

- La **stratégie 1** propose d'évaluer l'intérêt d'un condenseur étagé. Ainsi, elle est composée de deux étages de condensation, avec en suivant deux trains de fractionnement et purification fonctionnant en parallèle.
- La **stratégie 2** propose de condenser la totalité des espèces volatiles en un étage. S'en suit un train de fractionnement et de purification.

Enfin, l'étude thermodynamique précédente a montré que les deux composés cibles, le d-limonène et le p-cymène, ne peuvent être séparés par distillation classique. Les procédés envisageables sont la chromatographie ou encore la distillation extractive (aussi dite distillation avec un tiers corps). Il n'a pas été possible de mener une étude plus approfondie de cette étape de purification dans le cadre de cette thèse. De ce fait, la purification du d-limonène et du p-cymène est simulée à l'aide d'un simple séparateur de constituants. Ce dernier permet de calculer tout de même les bilans de matière et évaluer le potentiel de récupération des composés cibles.

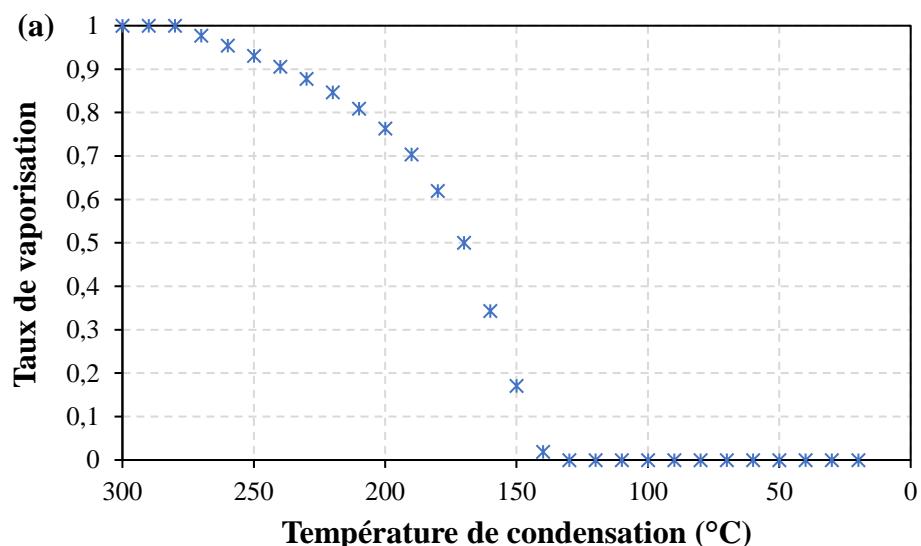
Le courant d'entrée pour les deux stratégies, appelé « Alimentation », est l'huile modèle dont la composition est détaillée dans le Tableau 4.4. On a supposé que la température des courants d'entrée de l'unité fût de 500 °C, la température de sortie des produits volatils du réacteur de pyrolyse.

Le fractionnement de l'huile pyrolytique doit conduire à obtenir un rendement élevé en fraction riche en composés chimiques de haute valeur marchande : le d-limonène et p-cymène en premier temps. Les autres fractions obtenues, dites « lourds », seront également caractérisées en les comparants aux exigences de la norme EN590 établie pour le diesel.

3.1. Simulation de la stratégie 1 avec mise en place d'une condensation étagée

3.1.1. Choix des températures de condensation du condenseur étagé

Le condenseur étagé est modélisé par autant de flash à pression et température constantes qu'il y a d'étages. Les calculs ont été effectués pour un courant d'entrée de vapeur à 500 °C. Le choix du nombre d'étages et de leurs températures est justifié par une étude de sensibilité sur la température. La Figure 4.5 montre l'évolution du taux de vaporisation en fonction de la température de condensation. Tout est condensé à partir de 130 °C. La température du dernier étage de condensation peut être choisie à température ambiante sans risque de perdre d'espèces condensables a priori.



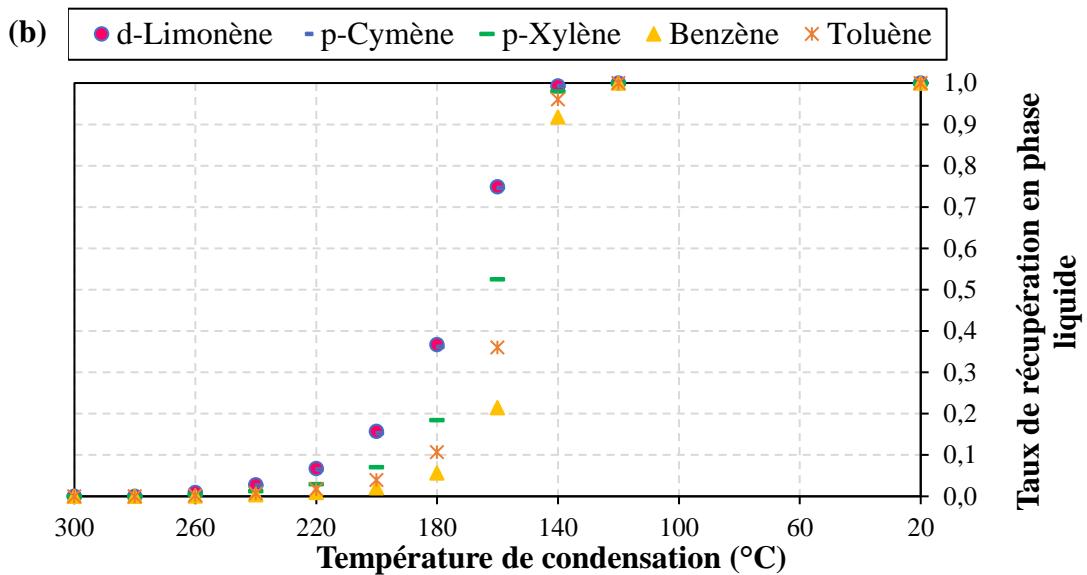


Figure 4.5: Evolution du : (a) taux de vaporisation de l'alimentation en fonction de la température de condensation dans le condenseur 1, et (b) taux de récupération des composés cibles en fonction de la température de condensation dans le condenseur 1

La Figure 4.6 illustre les teneurs des composés cibles dans la phase condensée en fonction de la température. Une teneur maximale en d-limonène dans la phase liquide est obtenue à 160 °C avec une fraction molaire d'environ 0,13. La même tendance a été constaté pour le p-cymène, et le taux de vaporisation est de 0,34 d'où le choix de 160 °C comme température de fonctionnement de premier condenseur. En conclusion, deux étages de condensation ont été choisis à 160 °C et 20 °C.

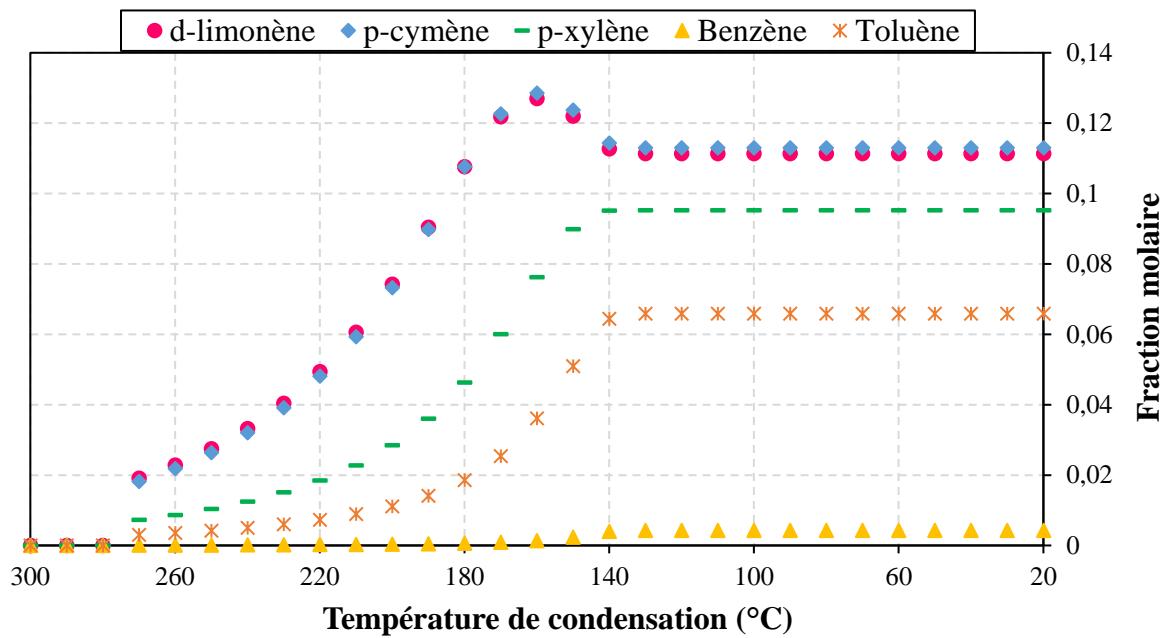


Figure 4.6: Evolution de la composition de la phase liquide à la sortie de condenseur 1 en fonction de la température de condensation

3.1.2. Présentation du flowsheet pour la stratégie 1

La première configuration d'unité de condensation et de fractionnement se compose de deux étages formés chacun d'un condenseur combiné avec deux colonnes de distillation et une purification (modélisée par un séparateur de constituants), comme présenté sur la

Figure 4.7 ci-dessous.

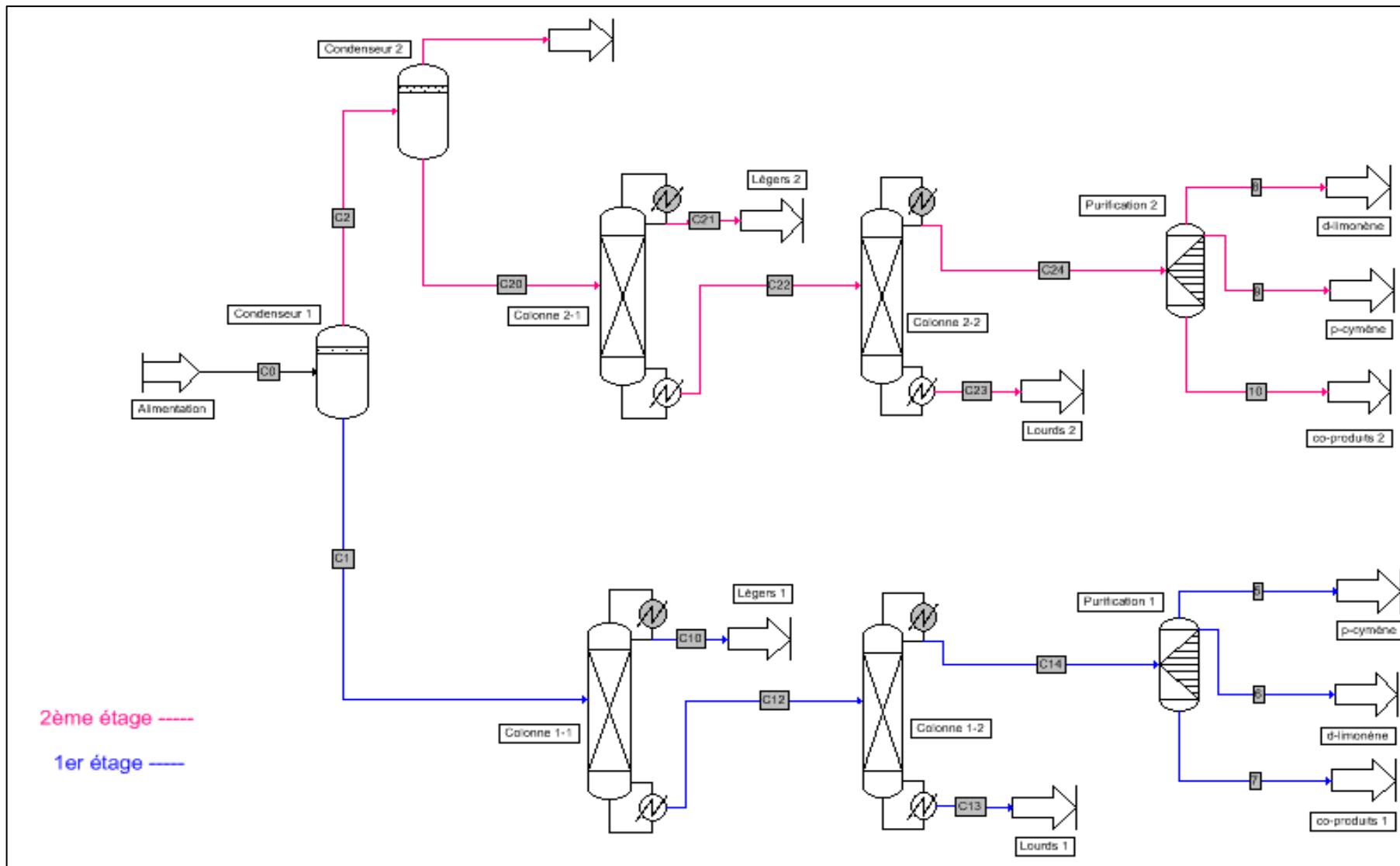


Figure 4.7: Schéma de l'unité de séparation selon stratégie 1

Plusieurs hypothèses ont été faites pour mener à bien cette étude de faisabilité :

- les colonnes de distillations sont des colonnes de distillation à condenseur total à pression atmosphérique.
- La colonne compte 20 plateaux théoriques (NET). Le flux d'alimentation est placé au milieu de la colonne, au plateau 10.
- Les spécifications des colonnes sont choisies en termes de taux de récupération. Les taux de récupération dans le distillat liquide ou le résidu liquide sont fixés entre 0,95 et 0,99. Si cette valeur minimale n'arrive pas à être atteinte, le NET est augmenté à 30, et la position du plateau d'alimentation est le plateau 15 (voir Tableau 4.5).

Tableau 4.5: Données de simulation des colonnes de distillation pour la stratégie 1

Colonnes de distillation	NET	Spécifications	Actions
Colonne 1-1	20	$\tau_{NBP-430(K)}^{distillat} = 0,99$	Débit de distillat liquide
		$\tau_{d-limonene}^{residu} = 0,99$	Débit de reflux
Colonne 1-2	30	$\tau_{d-limonene}^{distillat} = 0,95$	Débit de distillat liquide
		$\tau_{NBP-468(K)}^{residu} = 0,95$	Débit de reflux
Colonne 2-1	20	$\tau_{NBP-430(K)}^{distillat} = 0,99$	Débit de distillat liquide
		$\tau_{d-limonene}^{residu} = 0,95$	Débit de reflux
Colonne 2-2	20	$\tau_{cymene}^{distillat} = 0,99$	Débit de distillat liquide
		$\tau_{NBP-468(K)}^{residu} = 0,95$	Débit de reflux

L'huile à la sortie du condenseur 1 (courant C1) est fractionnée dans les deux colonnes de distillation, colonne 1-1 et colonne 1-2 successivement. Le produit en pied de colonne 1-1 (courant C12), enrichi en d-limonène et p-cymène, est dirigé vers la deuxième colonne 1-2 et une fraction légère est récupérée en tête de la colonne comme distillat. Par la suite, on obtient comme distillat de la colonne 1-2 une fraction enrichie en d-limonène et p-cymène (courant C14). Ce distillat est fractionné artificiellement dans le séparateur de constituants final. Le résidu de la colonne 1-2 (courant C13), dit lourds 1, est comparé à la norme EN590 pour voir s'il peut être considéré comme un diesel alternatif commercialisable.

Le deuxième étage fonctionne en parallèle avec le premier. Il débute par le condenseur 2 ayant comme courant d'entrée C2 de la phase vapeur en sortie de premier condenseur. L'huile à la sortie de ce condenseur 2 (courant C20) est ensuite fractionnée dans les deux colonnes de distillation, colonne 2-1 et colonne 2-2 successivement. Le produit en pied de la colonne 2-1 (courant C22), enrichi en d-limonène et p-cymène, est dirigé vers la deuxième colonne 2-2 et une fraction légère est récupérée en tête de colonne comme distillat. Par la suite, on obtient comme distillat de la colonne 2-2 une fraction enrichie en d-limonène et p-cymène (C24). Ce distillat est fractionné artificiellement dans le séparateur de constituants final. Le résidu de la colonne 2-2 (courant C23), dit lourds 2, est comparé à la norme EN590 pour voir s'il est un diesel alternatif commercialisable.

3.1.3. Caractérisation des sorties de deux étages de séparation

Le Tableau 4.6 résume les teneurs en d-limonène et p-cymène, et leurs évolutions dès l'entrée de premier étage (courant C0) vers la sortie de la deuxième colonne de distillation (courant C14). De même pour le deuxième étage, à partir de courant C2 vers La sortie de la deuxième colonne de distillation (courant C24). Avec ces deux trains de séparation, on récupère la quasi-totalité de d-limonène et p-cymène présents dans les entrées. En partant du courant C1, les taux de récupération sont d'environ 94 % et 96 % en d-limonène et p-cymène respectivement. Il est de même pour le deuxième étage, où le courant C24 a été enrichi avec 94 % et 93 % en du d-limonène et p-cymène de l'entrée C2 respectivement.

Tableau 4.6: Teneurs en d-limonène et p-cymène des courants dans le premier et le deuxième étage de séparation

1 ^{er} étage de séparation						
Courant	C0	C1	C10	C12	C14	C13
d-limonène (% massique)	10,74	10,86	0,52	13,59	39,47	1,01
p-cymène (% massique)	10,74	10,82	0,71	13,50	40,00	0,61
2 ^{ème} étage de séparation						
Courant	C2	C20	C21	C22	C24	C23
d-limonène (% massique)	10,42	10,45	0,74	34,54	39,83	3,52
p-cymène (% massique)	10,52	10,54	0,88	34,53	40,01	2,37

Pour conclure, cette unité de séparation étagée permet de récupérer deux sorties (C14 et C24) enrichies en d-limonène et p-cymène et plus concentrées que l'alimentation de l'unité

(courant C0), comme détaillé dans le Tableau 4.6. On part d'une huile contenant environ 11 % en masse de d-limonène et la même teneur en p-cymène pour récupérer une fraction concentrée en ces deux constituants (courant C14) qui contient respectivement 70 % et 71 % de d-limonène et p-cymène de l'alimentation (Tableau 4.7).

Tableau 4.7: Taux de récupération de d-limonène et p-cymène en sorties de deux étages de séparation par rapport à l'alimentation du procédé

Courant	C14	C24
d-limonène (% massique)	70	24
p-cymène (% massique)	71	24

3.1.4. Potentiel énergétique des fractions lourdes

Les deux courants C13 et C23 dits ‘lourds’ récupérés comme sorties des deux étages sont riches en composants lourds de l’huile pyrolytique. Le Tableau 4.8 ci-dessous résume leurs propriétés de distillation et leurs propriétés physico-chimiques en les comparants à la norme du carburant diesel EN590.

Tableau 4.8: Propriétés de distillation et propriétés physico-chimiques des fractions lourdes obtenues à la sortie de deux étages de séparation

Propriétés de distillation	Unités	Limites EN590	Carburants	
			C13	C23
Fraction évaporée à 250 °C	% (V/V)	65 (max)	15	98
Fraction évaporée à 350 °C	% (V/V)	85 (min)	85	100
Température à 95 % récupéré	°C	360 (max)	366	245

Propriétés physico-chimiques

Densité @ 15 °C	kg.m ⁻³	820–845	799	859
Viscosité @ 40 °C	mm ² .s ⁻¹	2–5	3,0	1,3
Point d'éclair	°C	55 (min)	134	109

Comme on peut le voir, les valeurs à l'ébullition des deux carburants alternatifs ne respectent pas celles de norme en vigueur. Cependant celles de la fraction C13 de l'étage 1 sont plus proches de normes. De même, les propriétés physico-chimiques telles que la

viscosité cinétique et la densité de premier carburant sont les plus proches de la gamme EN590 par comparaison à ceux de C23. Afin d'améliorer ces propriétés, une perspective intéressante est de les mélanger avec des carburants conventionnels, et d'évaluer ensuite leurs performances avec des essais dans une cellule moteur Diesel.

3.2. Simulation de la stratégie 2 : un étage de condensation

3.2.1. Présentation du flowsheet pour la stratégie 2

La deuxième configuration de l'unité de séparation utilisée est formée d'un seul étage ; un condenseur suivi de deux colonnes de distillation et un séparateur de constituant final comme présenté par la Figure 4.8. Les mêmes hypothèses de simulation sont faites pour la stratégie 2 que pour la stratégie 1 (Tableau 4.9).

Tableau 4.9: Données de simulation des colonnes de distillation pour la stratégie 2

Colonnes de distillation	NET	Spécifications	Actions
Colonne 1	20	$\tau_{NBP-430(K)}^{distillat} = 0.99$	Débit de distillat liquide
		$\tau_{limonene}^{residu} = 0.99$	Débit de reflux
Colonne 2	30	$\tau_{limonene}^{distillat} = 0.95$	Débit de distillat liquide
		$\tau_{NBP-468(K)}^{residu} = 0.95$	Débit de reflux

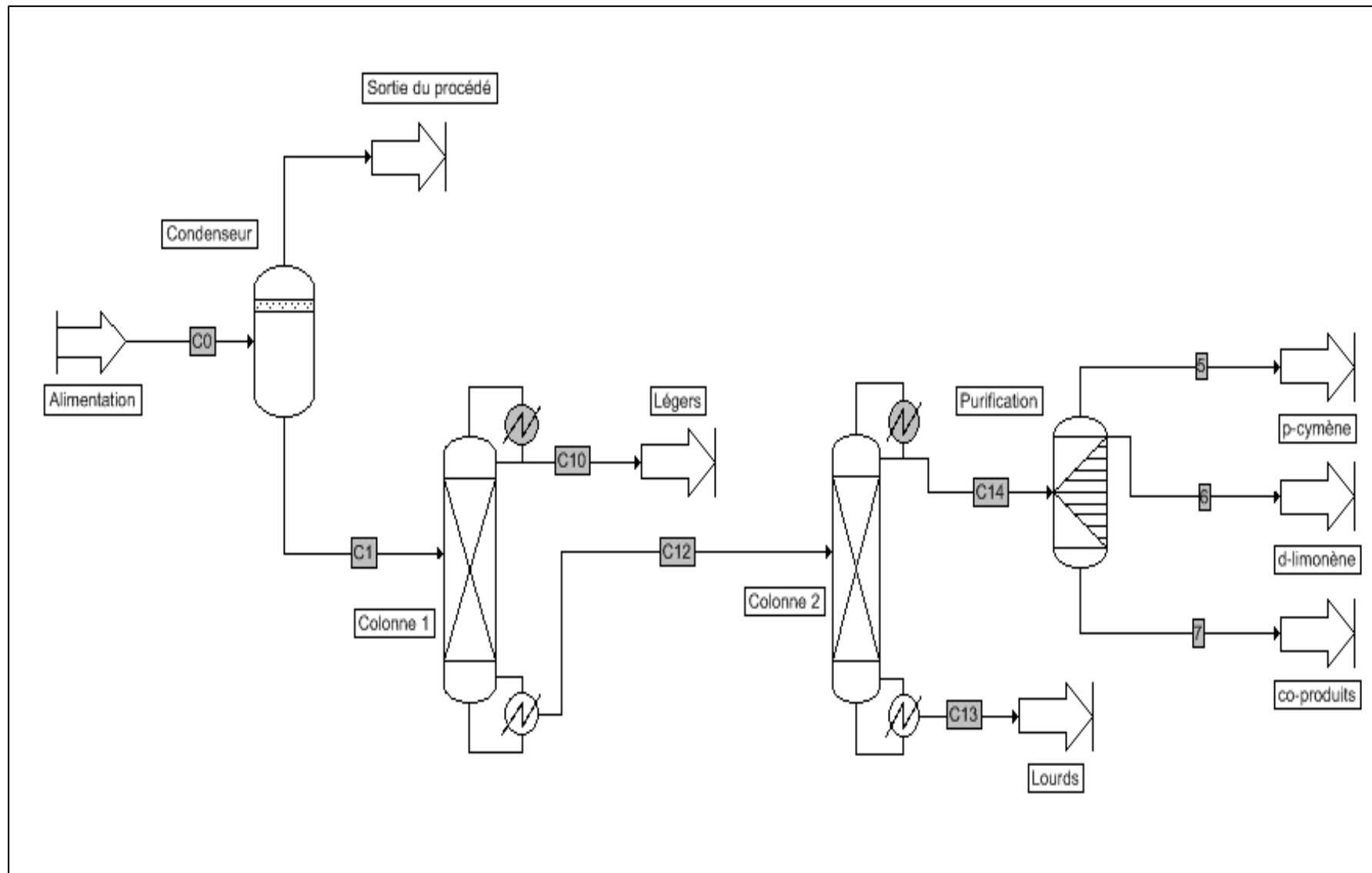


Figure 4.8: Schéma de l'unité de séparation stratégie 2

Dans cette unité, la vapeur de pyrolyse entrant à 500 °C est refroidit en traversant le condenseur opérant à 20 °C. Cette température a été choisie au vue du graphique du taux de vaporisation en fonction de la température : à 20°C, toutes les espèces condensables sont en phase liquide d'après le modèle. L'huile formée (courant C1) est ensuite fractionnée dans les deux colonnes de distillation, colonne 1 et colonne 2. Le produit en pied de la colonne 1 (courant C12), enrichi en d-limonène et p-cymène, est dirigé vers la deuxième colonne et une fraction légère est récupérée en tête de la colonne 1 comme distillat. Finalement, on obtient comme distillat de la colonne 2 une fraction enrichie en d-limonène et p-cymène (courant C14). Ce distillat est fractionné artificiellement dans le séparateur de constituants final. Le dernier résidu (courant C13), dit lourds, est comparé à la norme EN590 établie pour le diesel afin de voir s'il est commercialisable en tant que carburant alternatif.

3.2.2. Caractérisation des sorties du procédé de séparation

Le Tableau 4.10 résume les teneurs en d-limonène et p-cymène et leurs évolutions dès l'alimentation (courant C0) jusqu'à la sortie des deux colonnes de distillation (courant C14). On part d'une huile contenant environ 11 % en masse de d-limonène et la même teneur en p-cymène pour récupérer une fraction concentrée en ces deux constituants (courant C14) qui contient respectivement 39,49 % et 40,13 % de d-limonène et p-cymène. Avec cette unité de séparation, on récupère la quasi-totalité de d-limonène et p-cymène présentent dans le courant d'entrée. En partant du courant C0, les taux de récupération sont d'environ 94 % et 96 % en d-limonène et p-cymène respectivement par rapport à l'alimentation.

Tableau 4.10: Teneurs en d-limonène et p-cymène des courants dans la deuxième stratégie de séparation

Courant	C6	C9	C10	C12	C14	C13
d-limonène (% massique)	10,74	10,74	0,32	16,01	39,49	1,30
p-cymène (% massique)	10,74	10,74	0,43	15,95	40,13	0,81

3.2.3. Potentiel énergétique de la fraction lourde

Le courant C13 récupéré à la sortie de cette unité est riche en composants lourds d'huile pyrolytique. Les propriétés de distillation et les propriétés physico-chimiques de cette fraction sont mesurées et énumérées dans le Tableau 4.11 en les comparants à la norme du carburant diesel EN590.

Comme on peut le voir, les valeurs à l'ébullition du carburant alternatif ne respectent pas celles de norme en vigueur mais elles sont proches. Cependant, les propriétés physico-chimiques telles que la viscosité et la densité sont les plus proches de la gamme EN590. Afin d'améliorer ces propriétés, un ajout de carburants conventionnels pourra être une solution.

Tableau 4.11: Propriétés de distillation et propriétés physico-chimiques de la fraction lourde obtenue à la sortie de l'unité de séparation

Propriétés de distillation	Unités	Limites EN590	Carburant	
			alternatif produit	C13
Fraction évaporée à 250 °C	% (V/V)	65 (max)	16	
Fraction évaporée à 350 °C	% (V/V)	85 (min)	86	
Température à 95 % récupéré	°C	360 (max)	365	

Propriétés physico-chimiques			
Densité @ 15 °C	kg.m ⁻³	820–845	800
Viscosité @ 40 °C	mm ² .s ⁻¹	2–5	2,9
Point d'éclair	°C	55 (min)	126

4. Comparaison de deux stratégies

Dans ce chapitre, deux stratégies de séparation ont été proposées. L'objectif principal était d'étudier la faisabilité de séparation de d-limonène et p-cymène. Comme on peut le voir des résultats précédents, les deux stratégies permettent un bon fractionnement de l'huile pyrolytique à l'entrée en une fraction riche en d-limonène et p-cymène et une autre lourde assimilable à un carburant diesel alternatif. Les deux stratégies aboutissent à de taux de récupération semblables en termes de d-limonène et p-cymène comme présenté dans le Tableau 4.12 suivant :

Tableau 4.12: Taux de récupération total en d-limonène et p-cymène de deux stratégies

Stratégie	Stratégie 1	Stratégie 2
d-limonène (% massique)	94	94
p-cymène (% massique)	95	96

Pour les fractions carburantes, les deux stratégies aboutissent à des fractions lourdes qui ne respectent pas les exigences de norme EN590, mais les résultats sont tout de même encourageants. Une solution serait de les mélanger à des carburants conventionnels pour améliorer leurs propriétés.

5. Conclusions

Dans ce chapitre, la modélisation thermodynamique du liquide de la pyrolyse des pneus usagés et l'étude de la faisabilité de sa condensation et fractionnement ont été réalisées.

L'huile pyrolytique a été analysée et distillée expérimentalement pour fournir les informations nécessaires à la construction du modèle thermodynamique. Un modèle thermodynamique « hybride » composé de constituants « réels » (les composés à valeurs ajoutées) et de pseudo-constituants a été créé grâce à l'outil Simulis Thermodynamics©. Ce modèle original est capable de représenter fidèlement les propriétés d'ébullition de l'huile pyrolytique.

Ensuite, deux stratégies de valorisation ont été simulées à l'aide du logiciel ProSimPlus©. Les deux stratégies ont prouvé la faisabilité de fractionnement de liquide pyrolytique en deux produits : un carburant alternatif aux propriétés proches des diesels commerciaux et une fraction riche en d-limonène et p-cymène. Les taux de récupérations en ces deux composés ont été importants de l'ordre de 94 à 96 % pour les cas de simulations. Cependant, la séparation du mélange d-limonène/p-cymène n'est pas possible par distillation à cause de leurs propriétés d'ébullition proches.

Une perspective importante de cette étude est d'évaluer la purification de cette fraction par différents procédés : chromatographie, distillation extractive ou encore cristallisation (les points de fusion sont de l'ordre de -68°C pour le p-cymène et -75°C pour le d-limonène). Enfin, une autre perspective est d'inclure la valorisation chimique des BTXs, essentiellement concentrés dans les courants légers de cette simulation.

Conclusions et perspectives

Les travaux de cette thèse ont porté sur la valorisation chimique et énergétique des déchets de pneus usagés en vue de la récupération des composés chimiques à valeur marchande à savoir le d-limonène et le p-cymène en plus de la production des hydrocarbures lourds valorisables comme carburants.

Les déchets de pneus usagés représentent un gisement important dans le monde entier et qui ne cesse d'augmenter. La revue de littérature positionne la pyrolyse comme le procédé de traitement thermochimique le plus approprié de point de vue économique et écologique. Cependant, l'étude de l'occurrence des réactions secondaires et leurs effets sur les teneurs en d-limonène et autres molécules chimiques à valeurs marchande n'a été pas assez peu abordés dans la littérature.

Les essais expérimentaux dans ce travail ont été réalisés à échelle laboratoire par ATG puis à échelle pilote dans un réacteur batch. L'analyse thermogravimétrique permet de conclure que la pyrolyse a lieu dans une plage thermique allant de 200 à 500 °C avec environ 60 % de rendement en matières volatiles. L'augmentation de la vitesse de chauffe a considérablement influe le processus de dégradation en décalant les températures maximales de la perte de masse vers des valeurs plus élevées.

L'étude expérimentale de la pyrolyse dans le réacteur batch a été effectuée à 500 °C comme température maximale atteinte. Un aspect d'originalité est donné par le fractionnement de liquide produit en nombreux échantillons en fonction de la température de réaction durant chaque essai avec un pas de 10 °C, et donc une détermination fiable de la composition du liquide et son évolution pendant le processus de la pyrolyse. Les effets de trois paramètres ont été étudiés à savoir la température interne de réacteur, le balayage en continu par gaz inerte (N₂) et le volume libre de réacteur, peu explorés auparavant dans la littérature.

A l'absence de gaz vecteur tout au long du processus de la pyrolyse a montré un effet notable sur la composition de liquide récupéré. Le suivi de l'évolution de la composition des liquides produits en fonction de la température interne de réacteur a prouvé que cette composition varie grandement tout au long de processus. Un épuisement progressif des liquides de molécules à petites chaînes de carbonées C4 à C7 en faveur de molécules de longues chaînes carbonées avec C8 et plus a été noté. Le d-limonène, le p-cymène et les BTXs ont été identifiés comme produits chimiques majeurs à haute valeur de marché dans les

liquides de pyrolyse. Cependant, le composé chimique le plus abondant était le d-limonène. Ce dernier a été concurrencé par le p-cymène.

Le balayage en continu avec le gaz inerte a affecté positivement la qualité de liquide pyrolytique produit en favorisant la conservation de d-limonène au détriment de p-cymène et BTXs. Une diminution de l'étendue du craquage secondaire des matières volatiles primaires a été remarquée. Par conséquent, la réaction de conversion de d-limonène en p-cymène a été considérablement limitée par l'ajout de ce flux de gaz vecteur. La teneur en p-cymène n'avait pas dépassé le 4 % en pourcentage surfacique et rendement total en d-limonène a été de l'ordre de 22 % en masse de liquide total avec seulement 0,05 %, 1 % et 2 % en benzène, toluène et p-xylène respectivement.

La diminution du volume libre de réacteur entraîne une diminution du temps de séjour des volatils défavorisant ainsi l'émergence de réactions secondaires. Cela a généré une augmentation du rendement en liquide. La compétition d-limonène/p-cymène était toujours présente mais également concurrencé par d'autres réactions secondaires produisant des aliphatiques et mono-aromatiques qui ont été ensuite aromatisés en HAP tels que le naphtalène et les dérivés d'indène

Les dérivés du benzène, détectés dans les échantillons liquides, ont joué un rôle important en tant que précurseur de la formation des HAP. La formation de HAP résultant de la pyrolyse des pneus usagés est inévitable quel que soient les conditions opératoires ; avec ou sans gaz vecteur, avec volume libre plus ou moins important à l'intérieur de réacteur. Ainsi, maintenir de faibles concentrations de dérivés du benzène pendant la dégradation thermique des pneus serait peut-être un moyen faisable pour prévenir la formation des HAP.

Dans le quatrième chapitre, la modélisation thermodynamique du liquide de la pyrolyse des pneus usagés et l'étude de la faisabilité de sa condensation et fractionnement ont été réalisées. Une composition modèle de l'huile de la pyrolyse des pneus a été élaborée en combinaison des pseudo-constituants généré par simulation avec Simulis Thermodynamics© à des composés chimiques clés déterminés par dosage. Deux stratégies de séparation ont été simulées à l'aide du logiciel ProSimPlus©. Elles ont prouvé la faisabilité de fractionnement de liquide pyrolytique en une fraction comparable aux carburants commerciaux et une autre fraction riche en d-limonène et p-cymène. Les taux de récupérations en ces deux composés ont été importants de l'ordre de 94 à 96 % pour les cas de simulations. Cependant, les deux

stratégies n'ont pas permis la séparation du mélange d-limonène/p-cymène à cause de leurs propriétés d'ébullition proches.

Perspectives

Des perspectives peuvent être données à ce travail afin de l'améliorer :

- La caractérisation plus approfondie des produits solides et gaz dans les différentes conditions opératoires de l'étude et la détermination de leurs pouvoirs calorifiques pour des utilisations ultérieurs comme combustibles.
- L'analyse des composés soufrés présentent dans les trois produits et la proposition des procédés de traitement.
- La modélisation de la séparation du mélange d-limonène/p-cymène par distillation avec un tiers corps ou par chromatographie.
- La valorisation des BTXs doit être également envisagée.

REFERENCES

1. Arabiourrutia, M., Lopez, G., Artetxe, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M.: Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 129, 109932 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109932>
2. Global Tires, <https://www.freedomgroup.com/industry-study/global-tires-3687.htm>
3. Kordoghli, S., Paraschiv, M., Kuncser, R., Tazerout, M., Prisecaru, M., Zagrouba, F., Georgescu, I.: MANAGING THE ENVIRONMENTAL HAZARDS OF WASTE TIRES. *JESR*. 20, (2016). <https://doi.org/10.29081/jesr.v20i4.52>
4. Quatre millions de pneus valorisés à partir de décharges sauvages, https://www.lemonde.fr/planete/article/2012/12/11/quatre-millions-de-pneus-valorises-a-partir-de-stocks-a-l-abandon_1804756_3244.html, (2012)
5. Rapport annuel de l'observatoire des pneumatiques usagés : données 2017 – ADEME, <https://www.ademe.fr/rapport-annuel-lobservatoire-pneumatiques-usages-donnees-2017>
6. Directives techniques révisées pour la gestion écologiquement rationnelle des pneus usés et des déchets de pneus | InforMEA, <https://www.informeа.org/fr/node/471310>
7. Protection, prévention et impact environnemental des incendies de stockages de pneumatiques, https://www.lecaoutchouc.com/images/Partie_publique_ESS/Dossier_N2_synth%C3%A8se_Version_fran%C3%A7aise.pdf
8. Europe - 92% of all End of Life Tyres collected and treated in 2017, <https://www.etrma.org/news/europe-92-of-all-end-of-life-tyres-collected-and-treated-in-2017/>
9. Fabricants de pneumatiques mondiaux : revenus 2018, <https://fr.statista.com/statistiques/559647/fabricants-de-pneumatiques-classement-chiffre-affaires-monde/>
10. Deloitte Développement Durable, Véronique MONIER, Philippe KUCH, Otto KERN. In Extenso Innovation Croissance, Venice GRAF. ADEME, Karine FILMON, Sandra LE BASTARD. Septembre 2019. Rapport Annuel de l'Observatoire des Pneumatiques Usagés – Données 2018 - 65 pages. <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/observatoire-pu-donnees-2018-rapport-annuel.pdf>

11. Kordoghli, S.: Mise au point d'un combustible innovant à partir des déchets de pneus usagés par pyrolyse, Université de Monastir (2016)
12. Williams, P.T.: Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Management*. 33, 1714–1728 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>
13. Lo Presti, D.: Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Construction and Building Materials*. 49, 863–881 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007>
14. López, F.A., Centeno, T.A., Alguacil, F.J., Lobato, B.: Distillation of granulated scrap tires in a pilot plant. *Journal of Hazardous Materials*. 190, 285–292 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.039>
15. Le pneu cet inconnu - Les matériaux | Michelin Tout sur le pneu, <https://toutsurlepneu.michelin.com/le-pneu-cet-inconnu-les-materiaux>
16. Machin, E.B., Pedroso, D.T., de Carvalho, J.A.: Energetic valorization of waste tires. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 68, 306–315 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.110>
17. Utilisation des pneus usagés comme combustible alternatif, https://www.aliapur.fr/uploads/pdfs/combustibles-alternatifs-cimenterie-chaufferie-papeterie_1.pdf
18. Rogeon, J.: Étude de la déminéralisation physique d'un noir de carbone obtenu par pyrolyse sous vide des pneus, <https://corpus.ulaval.ca/jspui/handle/20.500.11794/18360>, (2006)
19. Kordoghli, S., Khiari, B., Paraschiv, M., Zagrouba, F., Tazerout, M.: Production of hydrogen and hydrogen-rich syngas during thermal catalytic supported cracking of waste tyres in a bench-scale fixed bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 44, 11289–11302 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.102>
20. Martínez, J.D., Puy, N., Murillo, R., García, T., Navarro, M.V., Mastral, A.M.: Waste tyre pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 23, 179–213 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038>
21. Alkhatab, R.: Development of an alternative fuel from waste of used tires by pyrolysis, Ecole des Mines de Nantes (2014) <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01186556>
22. Akkouche, N., Balistrou, M., Loubar, K., Awad, S., Tazerout, M.: Heating rate effects on pyrolytic vapors from scrap truck tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 123, 419–429 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.005>

23. Xu, F., Wang, B., Yang, D., Ming, X., Jiang, Y., Hao, J., Qiao, Y., Tian, Y.: TG-FTIR and Py-GC/MS study on pyrolysis mechanism and products distribution of waste bicycle tire. *Energy Conversion and Management*. 175, 288–297 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.09.013>
24. Habib, T., Aissa, A., Nasser, A., Farid, B., Nguyen, T.L.: Problématique des pneumatiques usagés en Algérie. *NATEC*. 3, 28–35 (2011)
25. Utilisation des pneus usagés comme combustible alternatif. (2009), https://www.aliapur.fr/uploads/pdfs/combustibles-alternatifs-cimenterie-chaufferie-papeterie_1.pdf
26. Rowhani, A., Rainey, T.J.: Scrap Tyre Management Pathways and Their Use as a Fuel—A Review. *Energies*. 9, 888 (2016). <https://doi.org/10.3390/en9110888>
27. Islam, M.R., Parveen, M., Haniu, H., Sarker, M.R.I.: Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: a Solution of Energy and Environment. *IJESD*. 89–96 (2010). <https://doi.org/10.7763/IJESD.2010.V1.18>
28. Aliapur, l'essentiel 2019. (2019), <https://www.aliapur.fr/uploads/pdfs/aliapur-essentiel-2019-fr.pdf>
29. Quek, A., Balasubramanian, R.: Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals—A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 101, 1–16 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016>
30. Antoniou, N., Zabaniotou, A.: Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 20, 539–558 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.005>
31. Kumar Singh, R., Ruj, B., Jana, A., Mondal, S., Jana, B., Kumar Sadhukhan, A., Gupta, P.: Pyrolysis of three different categories of automotive tyre wastes: Product yield analysis and characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 135, 379–389 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.011>
32. Secondary reactions of volatiles upon the influences of particle temperature discrepancy and gas environment during the pyrolysis of scrap tyre chips. *Fuel*. 259, 116291 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116291>
33. Berrueco, C., Esperanza, E., Mastral, F.J., Ceamanos, J., García-Bacaicoa, P.: Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 74, 245–253 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.007>

34. Xu, J., Yu, J., Xu, J., Sun, C., He, W., Huang, J., Li, G.: High-value utilization of waste tires: A review with focus on modified carbon black from pyrolysis. *Science of The Total Environment*. 742, 140235 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140235>
35. Lewandowski, W.M., Januszewicz, K., Kosakowski, W.: Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type—A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 140, 25–53 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.018>
36. Hoang, A.T., Nguyen, T.H., Nguyen, H.P.: Scrap tire pyrolysis as a potential strategy for waste management pathway: a review. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. (2020)
37. Laresgoiti, M.F., Caballero, B.M., de Marco, I., Torres, A., Cabrero, M.A., Chomón, M.J.: Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 71, 917–934 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003>
38. Alkhatib, R., Loubar, K., Awad, S., Mounif, E., Tazerout, M.: Effect of heating power on the scrap tires pyrolysis derived oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 116, 10–17 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.014>
39. Ramirez-Canon, A., Muñoz-Camelo, Y.F., Singh, P.: Decomposition of Used Tyre Rubber by Pyrolysis: Enhancement of the Physical Properties of the Liquid Fraction Using a Hydrogen Stream. *Environments*. 5, 72 (2018). <https://doi.org/10.3390/environments5060072>
40. Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Mkhize, N.M., Danon, B., van der Gryp, P., Görgens, J.F., Bilbao, J., Olazar, M.: Waste truck-tyre processing by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Energy Conversion and Management*. 142, 523–532 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.051>
41. Aylón, E., Fernández-Colino, A., Murillo, R., Navarro, M.V., García, T., Mastral, A.M.: Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. *Waste Management*. 30, 1220–1224 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.001>
42. Uyumaz, A., Aydoğan, B., Solmaz, H., Yılmaz, E., Yeşim Hopa, D., Aksoy Bahtli, T., Solmaz, Ö., Aksoy, F.: Production of waste tyre oil and experimental investigation on combustion, engine performance and exhaust emissions. *Journal of the Energy Institute*. 92, 1406–1418 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.09.001>
43. Aziz, M.A., Rahman, M.A., Molla, H.: Design, fabrication and performance test of a fixed bed batch type pyrolysis plant with scrap tire in Bangladesh. *Journal of Radiation*

Research and Applied Sciences. 11, 311–316 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.jrras.2018.05.001>

44. Edwin Raj, R., Robert Kennedy, Z., Pillai, B.C.: Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed reactor. *Energy Conversion and Management*. 67, 145–151 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.11.012>
45. Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Mkhize, N.M., Danon, B., van der Gryp, P., Görgens, J.F., Bilbao, J., Olazar, M.: Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor. *Energy*. 128, 463–474 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.163>
46. Osayi, J.I., Iyuke, S., Daramola, M.O., Osifo, P., Van Der Walt, I.J., Ogbeide, S.E.: Pyrolytic conversion of used tyres to liquid fuel: characterization and effect of operating conditions. *J Mater Cycles Waste Manag.* 20, 1273–1285 (2018).
<https://doi.org/10.1007/s10163-017-0690-5>
47. Aylón, E., Fernández-Colino, A., Navarro, M.V., Murillo, R., García, T., Mastral, A.M.: Waste Tire Pyrolysis: Comparison between Fixed Bed Reactor and Moving Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 4029–4033 (2008). <https://doi.org/10.1021/ie071573o>
48. Rofiqul Islam, M., Haniu, H., Rafiqul Alam Beg, M.: Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: Product yields, compositions and related properties. *Fuel*. 87, 3112–3122 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.036>
49. Januszewicz, K., Kazimierski, P., Kosakowski, W., Lewandowski, W.M.: Waste Tyres Pyrolysis for Obtaining Limonene. *Materials*. 13, 1359 (2020).
<https://doi.org/10.3390/ma13061359>
50. Danon, B., van der Gryp, P., Schwarz, C.E., Görgens, J.F.: A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 112, 1–13 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025>
51. Rofiqul, I.M., Haniu, H., Rafiqul, A.B.M.: Limonene-Rich Liquids from Pyrolysis of Heavy Automotive Tire Wastes. *JEE*. 2, 681–695 (2007).
<https://doi.org/10.1299/jee.2.681>
52. Mkhize, N.M., van der Gryp, P., Danon, B., Görgens, J.F.: Effect of temperature and heating rate on limonene production from waste tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 120, 314–320 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.04.019>

53. Pakdel, H., Pantea, D.M., Roy, C.: Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 57, 91–107 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00136-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00136-4)
54. Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Chang, J.: Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives. *Waste Management*. 28, 2301–2310 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.009>
55. Williams, P.T., Brindle, A.J.: Temperature selective condensation of tyre pyrolysis oils to maximise the recovery of single ring aromatic compounds☆. *Fuel*. 82, 1023–1031 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00016-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00016-4)
56. Mkhize, N.M., Danon, B., Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., van der Gryp, P., Görgens, J.F.: Influence of reactor and condensation system design on tyre pyrolysis products yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 143, 104683 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104683>
57. Stanciulescu, M., Ikura, M.: Limonene ethers from tire pyrolysis oil: Part 1: Batch experiments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 75, 217–225 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.06.003>
58. Stanciulescu, M., Ikura, M.: Limonene ethers from tire pyrolysis oil: Part 2: Continuous flow experiments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 78, 76–84 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.04.006>
59. Quek, A., Balasubramanian, R.: Mathematical modeling of rubber tire pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 95, 1–13 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.01.012>
60. Seidelt, S., Müller-Hagedorn, M., Bockhorn, H.: Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 75, 11–18 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.002>
61. Olazar, M., Lopez, G., Arabiourrutia, M., Elordi, G., Aguado, R., Bilbao, J.: Kinetic modelling of tyre pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 81, 127–132 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.09.011>
62. Niksiar, A., Sohrabi, M., Rahimi, A.: A correction on a published kinetic model for tyre pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 104, 707–709 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.013>
63. Han, J., Li, W., Liu, D., Qin, L., Chen, W., Xing, F.: Pyrolysis characteristic and mechanism of waste tyre: A thermogravimetry-mass spectrometry analysis. *Journal of*

Analytical and Applied Pyrolysis. 129, 1–5 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.12.016>

64. Bičáková, O., Straka, P.: Co-pyrolysis of waste tire/coal mixtures for smokeless fuel, maltenes and hydrogen-rich gas production. *Energy Conversion and Management*. 116, 203–213 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.069>
65. Kan, T., Strezov, V., Evans, T.: Fuel production from pyrolysis of natural and synthetic rubbers. *Fuel*. 191, 403–410 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.100>
66. Liu, S., Yu, J., Bikane, K., Chen, T., Ma, C., Wang, B., Sun, L.: Rubber pyrolysis: Kinetic modeling and vulcanization effects. *Energy*. 155, 215–225 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.146>
67. Lah, B., Klinar, D., Likožar, B.: Pyrolysis of natural, butadiene, styrene–butadiene rubber and tyre components: Modelling kinetics and transport phenomena at different heating rates and formulations. *Chemical Engineering Science*. 87, 1–13 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.10.003>
68. Azizi, K., Moshfegh Haghghi, A., Keshavarz Moraveji, M., Olazar, M., Lopez, G.: Co-pyrolysis of binary and ternary mixtures of microalgae, wood and waste tires through TGA. *Renewable Energy*. 142, 264–271 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.116>
69. Lanteigne, J.-R.: Modélisation et simulation de pyrolyse de pneus usagés dans des réacteurs de laboratoire et industriel, École Polytechnique de Montréal (2014) <https://publications.polymtl.ca/1456/>
70. Akkouche, N.: Optimisation de la valorisation énergétique des gaz de pyrolyse des pneus hors d'usage, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes (2017)
71. Lam, K.-L., Oyedun, A.O., Cheung, K.-Y., Lee, K.-L., Hui, C.-W.: Modelling pyrolysis with dynamic heating. *Chemical Engineering Science*. 66, 6505–6514 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.09.013>
72. Aydın, H., İlkiliç, C.: Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods. *Fuel*. 102, 605–612 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.067>
73. Li, S.-Q., Yao, Q., Chi, Y., Yan, J.-H., Cen, K.-F.: Pilot-Scale Pyrolysis of Scrap Tires in a Continuous Rotary Kiln Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 5133–5145 (2004). <https://doi.org/10.1021/ie030115m>

74. Arabiurrutia, M., Lopez, G., Elordi, G., Olazar, M., Aguado, R., Bilbao, J.: Product distribution obtained in the pyrolysis of tyres in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Science*. 62, 5271–5275 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.026>
75. Kwon, E., Castaldi, M.J.: Investigation of Mechanisms of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Initiated from the Thermal Degradation of Styrene Butadiene Rubber (SBR) in N₂ Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2175–2180 (2008). <https://doi.org/10.1021/es7026532>
76. DECHEMA: Information Systems and Databases, <https://isystems.dechema.de/detherm/mixture.php>
77. Tututi-Avila, S., Domínguez-Díaz, L.A., Medina-Herrera, N., Jiménez-Gutiérrez, A., Hahn, J.: Dividing-wall columns: Design and control of a kaibel and a satellite distillation column for BTX separation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 114, 1–15 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.01.010>

Titre : Valorisation énergétique et chimique des huiles de pyrolyse des pneus usagés

Mots clés : Pyrolyse, pneus usagés, valorisation chimique, d-limonène, p-cymène, réactions secondaires

Résumé : La génération mondiale de pneus usagés est estimée à plus d'un milliard d'unités chaque année. Ils constituent un déchet solide encombrant et préjudiciable pour l'environnement qui nécessite des siècles pour se biodégrader. Actuellement, les problèmes de manutention et d'élimination de ce déchet sont des préoccupations majeures. Le traitement thermique des pneus usagés est préféré aux autres modes de gestion. Il favorise sa transformation en énergie et produits chimiques à valeurs. L'objectif de ce travail est la valorisation des pneus usagés par pyrolyse. Les travaux de recherche menés dans cette thèse ont été focalisés sur les huiles de pyrolyse afin de récupérer des composés chimiques à valeur marchande et produire des carburants alternatifs. Les paramètres opératoires influençant l'occurrence des réactions secondaires à savoir la vitesse de chauffe, le débit de gaz inerte, et le volume libre du réacteur ont été étudiés par une analyse thermogravimétrique (ATG) puis sur un réacteur en batch à lit fixe. Il a été conclu que la pyrolyse a lieu dans une plage thermique allant de 200 à 500 °C avec environ 60 % de rendement en matières volatiles.

L'absence de gaz vecteur tout au long du processus de la pyrolyse a un effet notable sur la composition de l'huile récupérée. Le composé chimique le plus abondant était le d-limonène avec environ 18 % (en masse). Ce dernier a été concurrencé par le p-cymène et les BTXs. Les réactions de conversion de d-limonène en p-cymène et en BTXs ont été identifiées. Le balayage en continu avec le gaz inerte a considérablement diminué l'étendue du craquage secondaire des matières volatiles primaires. Il a favorisé la conservation de d-limonène au détriment de p-cymène et des BTXs. Le rendement total en d-limonène a été de l'ordre de 22 %. La diminution du volume libre du réacteur a entraîné une diminution du temps de séjour des volatils défavorisant ainsi l'émergence de ces réactions secondaires.

À la fin de la thèse, un modèle thermodynamique original de l'huile de pyrolyse a été créé en faisant recours à l'outil Simulis Thermodynamics®. Deux stratégies de valorisation ont été simulées par la suite à l'aide du logiciel ProSimPlus®. Les deux configurations ont prouvé la faisabilité de fractionnement de l'huile pyrolytique en un carburant alternatif assimilable aux diesels commerciaux et une fraction riche en d-limonène et p-cymène.

Title : Energy and chemical recovery of pyrolysis oils from used tires

Keywords : Pyrolysis, waste tires, chemical recovery, d-limonene, p-cymene, secondary reactions

Abstract: The worldwide generation of used tires is estimated at over one billion each year. They are a bulky and environmentally harmful solid waste that takes centuries to biodegrade. Currently, the disposal and handling of this waste are major concerns. Thermal treatment of used tires is preferred to other management methods. It promotes its transformation into energy and valuable chemicals.

The objective of this work is the recovery of used tires by pyrolysis. The research carried out in this thesis focused on the pyrolysis oils in order to recover chemical compounds with high market values and to produce alternative fuels. The operating parameters influencing the occurrence of secondary reactions, namely the heating rate, the inert gas flow rate, and the reactor free volume were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and then on a fixed bed batch reactor. It was concluded that the pyrolysis takes place in a thermal range of 200 to 500 °C with a yield of about 60 % in volatile matter.

The absence of carrier gas throughout the pyrolysis process has a noticeable effect on the recovered oil composition. The most abundant chemical compound was d-limonene with about 18 % (by mass). This last was competed by p-cymene and BTXs. The conversion reactions of d-limonene to p-cymene and to BTXs have been identified. The continuous sweeping with the inert gas dramatically decreased the extent of the primary volatiles secondary cracking. It promoted the retention of d-limonene to the detriment of p-cymene and BTXs. The total yield of d-limonene was about 22 %. The decrease in the free volume of the reactor led to a reduction in the volatiles residence time, thus preventing the emergence of these secondary reactions. At the end of the thesis, an original thermodynamic model of pyrolysis oil was created using the Simulis Thermodynamics®. Two valuation strategies were subsequently simulated using the ProSimPlus® software. Both configurations proved the feasibility of pyrolytic oil fractionating into an alternative fuel similar to commercial diesel and a fraction rich in d-limonene and p-cymene.