
THÈSE DE DOCTORAT

**PYROLYSE THERMIQUE ET CATALYTIQUE DES
POLYMÈRES UTILISÉS DANS LES EMBALLAGES**

Préparée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITÉ DE LILLE

École Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement ED 104

Unité de Matériaux Et Transformation, UMR CNRS 8207

Unité de Catalyse et Chimie du Solide, UMR CNRS 8181

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité: Chimie des Matériaux

Par

Sophie KLAIMY

Thèse dirigée par

Prof. Sophie DUQUESNE, Prof. Jean-François LAMONIER et Dr. Mathilde CASSETTA

Soutenue le 05 Novembre 2019 devant la Commission d'Examen composée de :

Prof. Frédéric MARIAS	ENSGTI	Rapporteur
Prof. Arnaud TRAVERT	ENSICAEN	Rapporteur
Dr. Eric STANIEK	TEAM2	Examineur
Prof. Diane THOMAS	Université de MONS	Président du Jury
Prof. Sophie DUQUESNE	ENSCL	Directeur de thèse
Prof. Jean-François LAMONIER	Université de LILLE	Co-directeur de thèse
Dr. Mathilde CASSETTA	Université de LILLE	Co-encadrant de thèse
Sophie HEYMANS	Neo-Eco	Invité
Dr. Philippe SUISSE	Région Hauts-de-France	Invité

Remerciements

La réalisation de cette thèse a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire Unité Matériaux Et Transformations (UMET) en collaboration avec le laboratoire Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS). Je tiens tout d'abord à en remercier les directeurs, Professeur Patrice WOISEL et Professeur Franck DUMESNIL pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires.

Je remercie également l'ensemble de l'équipe PYROCAT pour les conseils lors des réunions ainsi que ceux qui ont contribué à la synthèse et la caractérisation des catalyseurs. Je remercie également l'Institut Chevreul qui fait partie de cette équipe.

Je tiens aussi à remercier la région Hauts de France pour le financement de ma thèse tout au long de ces trois années.

Mes remerciements vont aussi à ma directrice de thèse Sophie DUQUESNE, mon co-directeur Jean-François LAMONIER et mon encadrante Mathilde CASSETTA, pour la confiance qu'ils m'ont accordée et leurs conseils dispensés tout au long de ces travaux.

J'adresse mes sincères remerciements à Professeur Frédéric MARIAS, Professeur à l'Université de Pau et Arnaud TRAVERT, Professeur à l'ENSICAEN pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également Professeur Diane THOMAS et Dr Eric STANIEK pour examiner la thèse, Philippe SUISSSE et Sophie HEYMANS pour accepter d'être membre du jury.

Je remercie l'ensemble du laboratoire : Serge, Fabienne, Maude, Fanny, Gaëlle, Séverine, Charaf, Tsila, Ben, Pierre et Johan pour tous les moments passés ensemble pendant ces trois années.

Je ne peux évidemment pas oublier mes collègues et amis des bureaux voisins : Adi pour être toujours présent pour résoudre les problèmes, Tata 'mon enfant qui a toujours faim', Lolo pour ton rire qui vient toujours du cœur et tes encouragements quand ça n'allait pas, Charlotte (Micheline) pour les longues conversations surtout les vendredis et Manon pour les moments sportifs et les bons gâteaux.

Je tiens aussi à remercier Anne-Lise 'la prochaine manger!' pour tes conseils encourageants, Angeline pour ta bonne humeur et tes invitations, Alexandre mon styliste préféré, Elodie pour m'avoir remonté le moral quand j'avais besoin, Roland pour les belles soirées de loup-garou et Fei pour ton calme et ton sourire. Je vous aime tous !! Merci pour les fous rires, les discussions et les soirées resto. Grâce à vous tous, ces années de thèse resteront un excellent souvenir. Je n'oublie pas tous ceux que j'ai rencontré pendant mes trois années : Chi, Morgane, Agnès, Gizem, Nittaya, Maryem, Klara, Pauline, Sarah, Hirak, Oscar, Amélie...

Je remercie vivement ma grande famille au Liban, mes grands-mères Sophia et Rawaa, mes oncles (Samih, Elie et Camil) et mes tantes (Jeannot, Wafaa, Nina, Jinane et Suzanne) pour avoir toujours cru en moi.

Je dois beaucoup de remerciements à mon beau-frère Rami et ma belle-sœur Rana pour leur chaleureux accueil à Paris et tous les bons moments passés ensemble. Je n'oublie pas mes beaux-parents pour leurs encouragements.

Merci à toi mon fiancé Joseph. Tu as été à mes côtés durant ces trois années de thèse et j'espère que tu seras à mes côtés pour tout le reste de notre vie. Tu sais me rassurer, me faire rire et me faire rêver. Tu es celui que j'aime. Merci d'exister, tout simplement...

Enfin, ce manuscrit et ce titre de docteur sont dédiés à mes parents Jean et Léna, mon frère Samih et ma sœur Mira que je remercie énormément pour leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et leur amour inestimable.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etat de l'art	7
I.1. Introduction.....	9
I.2. Définition d'un polymère et d'un plastique	9
I.3. Les polymères utilisés dans les emballages:	10
I.3.1. Le polyéthylène PE	12
I.3.2. Le polypropylène PP	13
I.3.3. Le polystyrène PS.....	15
I.3.4. Le polyéthylène Téréphtalate PET.....	15
I.4. Le recyclage des déchets d'emballage en France et en Europe.....	16
I.4.1. Statistique de la production des déchets plastiques.....	16
I.4.2. Contraintes législatives.....	17
I.5. Les différents modes de recyclage et de valorisation	18
I.6. La pyrolyse thermique.....	21
I.6.1. Définition.....	21
I.6.2. Mécanisme réactionnel.....	22
I.6.3. Les différents types de pyrolyse	24
I.6.4. Paramètres affectant la pyrolyse	25
I.6.5. Conclusion	31
I.7. La pyrolyse catalytique.....	33
I.7.1. Mécanisme réactionnel de pyrolyse catalytique des polymères.....	33
I.7.2. Types de réacteurs utilisés en pyrolyse catalytique.....	35
I.7.3. Les différents types de pyrolyse catalytique.....	36
I.8. Les différents catalyseurs utilisés.....	37
I.8.1. Généralités	38
I.8.2. La ZSM-5	41
I.8.3. La Faujasite FAU	42
I.8.4. Autres types de zéolithes	43
I.9. Influence du catalyseur sur les produits de la pyrolyse	43
I.10. Pyrolyse catalytique des polymères seuls.....	44
I.10.1. Pyrolyse catalytique du polyéthylène	44
I.10.2. Pyrolyse catalytique du polypropylène	49
I.10.3. La pyrolyse catalytique du polystyrène.....	51

I.10.4.	Conclusion	52
I.11.	La pyrolyse catalytique d'un mélange de polymères	53
I.12.	Conclusion et démarche expérimentale de la thèse	54
Chapitre 2 : Matériels et Méthodes		57
II.1.	Polymères utilisés	59
II.1.1.	Matériaux	59
II.1.2.	Mélange Modèle (MM)	59
II.1.3.	Préparation des matériaux polymères	63
II.1.4.	Caractérisation des polymères	63
II.2.	Mise en œuvre et synthèse des catalyseurs	64
II.2.1.	Catalyseurs commerciaux	64
II.2.2.	Catalyseurs synthétisés	64
II.2.3.	Traitement des catalyseurs	66
II.2.4.	Régénération de H-ZSM-5 après pyrolyse	66
II.3.	Caractérisation des catalyseurs	67
II.3.1.	L'analyse thermogravimétrique ATG	67
II.3.2.	La diffraction de rayons X (DRX)	67
II.3.3.	Microscopie électronique à balayage	68
II.3.4.	Détermination des propriétés texturales des catalyseurs : la physisorption d'azote ...	69
II.3.5.	Diffusion dynamique de la lumière	71
II.3.6.	La désorption thermoprogrammée d'ammoniac ou TPD-NH ₃	72
II.3.7.	La résonance magnétique nucléaire ou RMN	72
II.4.	La pyrolyse	73
II.4.1.	Procédé de pyrolyse	73
II.4.2.	Optimisation des paramètres expérimentaux	75
II.4.3.	Caractérisation de la phase liquide	77
II.5.	Conclusion	78
Chapitre 3: Recycling of plastic waste by flash pyrolysis – Effect of plastic mixture		81
III.1.	Introduction	83
III.2.	Thermal pyrolysis of pure polymers	83
III.2.1.	Thermogravimetric analyses	84
III.2.2.	Influence of the pyrolysis temperature on the amount of fraction of pyrolysis products	85
III.2.3.	Composition of liquid phase obtained from thermal pyrolysis of virgin polymers	87
III.3.	Thermal pyrolysis of PP/PE binary mixture	91
III.3.1.	Thermogravimetric analyses	91

III.3.2.	Fractions yield.....	91
III.3.3.	Composition of the liquid phase for PP/PE binary mixture.....	92
III.4.	Thermal pyrolysis of the model mixture	94
III.4.1.	Thermogravimetric analyses	94
III.4.2.	Fractions yield.....	94
III.4.3.	Composition of the liquid phase for the model mixture.....	95
III.5.	Conclusion	97
Chapitre 4: Catalytic flash pyrolysis of plastic waste over commercial Si and/or Al based materials ..		99
IV.1.	Introduction.....	101
IV.2.	Materials characterization	102
IV.2.1.	X-Ray diffraction	102
IV.2.2.	N ₂ -Physisorption.....	102
IV.2.3.	Acidity measurements.....	103
IV.3.	Preliminary study.....	103
IV.3.1.	Thermal and catalytic pyrolysis of PE at 475°C	104
IV.3.2.	Effect of the ratio polymer/ catalyst on the yield and the composition of liquid at 400 and 450°C	106
IV.4.	Influence of the acidity of the catalyst.....	109
IV.4.1.	Effect of the acidity ratio of ZSM-5 on the liquid composition at 450°C.....	109
IV.4.2.	Effect of the temperature on the catalytic pyrolysis using ZSM-5 with different acidity	111
IV.5.	Study of the catalyst after pyrolysis and of its recovery	113
IV.5.1.	Characterization of the catalyst after pyrolysis.....	114
IV.5.2.	Pyrolysis yield using spent and regenerated ZSM-5.....	117
IV.5.3.	Effect of spent and regenerated ZSM-5 on the liquid composition.....	118
IV.6.	Catalytic pyrolysis of the Model Mixture (MM) using ZSM-5 (23) at 450°C	121
IV.6.1.	Pyrolysis yields.....	121
IV.6.2.	Effect of ZSM-5 (23) on the liquid composition of the MM	122
IV.7.	Conclusion	123
Chapitre 5: Flash catalytic pyrolysis of polyethylene over (alumino)silicate materials		125
V.1.	Introduction.....	127
V.2.	Results and Discussion	128
V.2.1.	Characterization of catalysts	128
V.2.2.	Pyrolysis of polyethylene.....	134
V.3.	Conclusions.....	138
Conclusion générale		139

Références bibliographiques 151

Liste des figures

Figure 1: Production mondiale de matière plastique selon Geyer et al. [1]	3
Figure 2: Production mondiale et européenne de plastique [2]	10
Figure 3 : Les différents types de polymères utilisés dans l’emballage selon PlasticsEurope [2]	12
Figure 4 : Réaction de polymérisation de l’éthylène.....	12
Figure 5: Arrangement structural des chaînes de PEBD (a) et PEHD (b)	13
Figure 6 : polymérisation du propylène	14
Figure 7 : Différentes tacticités du PP.....	14
Figure 8 : polymérisation du styrène	15
Figure 9 : Polymérisation du PET	16
Figure 10 : Les différents types de valorisation des matières plastiques.....	17
Figure 11 : Les procédés de valorisation des déchets plastiques.....	18
Figure 12: Evolution de la quantité de plastiques valorisée et mise en décharge entre 2006 et 2016 [2]	20
Figure 13 : Différents types de décomposition selon les types de polymère [42].....	23
Figure 14 : β - scission du PP	23
Figure 15 : β - scission du PE	24
Figure 16 : β - scission du PS	24
Figure 17 : Influence de la vitesse de chauffe sur les produits de pyrolyse	26
Figure 18 : effet de la pression sur le rendement en gaz du PE [52].....	27
Figure 19 : Courbes ATG de différents plastiques ainsi que leur mélange selon Singh [55].....	29
Figure 20 : Comparaison entre la pyrolyse thermique et la pyrolyse catalytique [53].....	32
Figure 21 : Mécanisme réactionnel 1 de dégradation catalytique du PE.....	34
Figure 22 : Mécanisme réactionnel 2 de la dégradation catalytique du PE.....	35
Figure 23 : Variation de la taille des pores dans les zéolithes en fonction de l’assemblage cristallin..	39
Figure 24 : Acidité de Bronsted au sein des zéolithes.....	40
Figure 25 : Acidité de Lewis au sein des zéolithes	40
Figure 26: Structure de la zéolithe ZSM-5 [91].....	41
Figure 27: La structure d’une zéolithe de type faujasite selon les 3 axes [82]	42
Figure 28 : Courbes ATG montrant la différence entre la température de dégradation du LDPE en utilisant différents catalyseurs selon Aguado [104].....	45
Figure 29: Variation de la température de dégradation de PP en fonction du % de MCM-41 déterminé par ATG selon Marcilla et al [22]	49
Figure 30: Rendement en solide(rose), liquide(violet) et gaz(orange) des différents types de plastiques en utilisant H-Y selon Lericci [110]	52
Figure 31 : schéma de la méthodologie globale de la thèse	56
Figure 32 : Densities of plastic materials.....	62
Figure 33: Profil de calcination de la ZSM-5.....	66
Figure 34 : Différents types d’isothermes selon la classification de l’IUPAC	69
Figure 35: Schéma de principe du dispositif de pyrolyse (1: source d’azote; 2 et 3: débitmètres; 4: four contenant le réacteur; 5 et 6: pièges de condensation à azote liquide; 7: analyseur d’oxygène; 8: bulleur)	74
Figure 36 : (a) réacteur de pyrolyse, (b) schéma du réacteur lors du déroulement de la réaction de pyrolyse	74
Figure 37 : Schéma d’optimisation des paramètres pour le système de pyrolyse	76

Figure 38 : TGA of the pure plastic materials.....	84
Figure 39: Effect of the temperature on the pyrolysis fractions yield (liquid, wax, gas and residue) of PP, PE, PS and PET carried out at 550°C and 600°C	85
Figure 40: Carbon number distribution of oil derived from thermal pyrolysis at 550 and 600°C of a) PP; b) PE; c) PS and d) PET.....	87
Figure 41 : TG and DTG of PP/PE mixture compared to TG calculated curve for 50%PP+50%PE.....	91
Figure 42: Amount of the different pyrolysis fractions for the PP/PE mixture: comparison between experimental results and calculated ones (by linear combination).....	92
Figure 43: Carbon number distribution of the liquid fraction for the PP/ PE mixture at 550 and 600°C	93
Figure 44 : TG and DTG curves for the MM compared to the calculated curve	94
Figure 45: Amount of the different pyrolysis fractions for the MM: comparison between experimental results and calculated ones (by linear combination) at 550 and 600°C.....	95
Figure 46: Carbon number distribution of the thermal pyrolysis of the model mixture	96
Figure 47 : XRD patterns of the commercial ZSM-5 materials with different Si/Al ratios	102
Figure 48 : Distribution of liquid products (Wt%) in thermal and catalytic pyrolysis of PE	105
Figure 49 : Chemical composition of the liquid formed for thermal and catalytic pyrolysis at 475°C	106
Figure 50 : Products distribution of the liquid formed with different P/C ratios at 450°C.....	108
Figure 51 : Composition of the liquid formed with different P/C ratios at 450°C.....	108
Figure 52 : Evolution of the distribution of the number of carbon by increasing the acidity of ZSM-5	110
Figure 53 : Distribution of the products for ZSM-5 (23) and ZSM-5 (150)	111
Figure 54 : Composition of aromatics for ZSM-5 (23) and ZSM-5 (150)	113
Figure 55 : Change color observation for ZSM-5 (23) before and after pyrolysis test.....	114
Figure 56 : XRD patterns before and after pyrolysis test for ZSM-5 (23) and ZSM-5 (150)	115
Figure 57 : DTG curves of ZSM-5 (23) before and after test	115
Figure 58 : Evolution of the external and microporous surface of ZSM-5 (23) and ZSM-5 (50) at 400 and 450°C	117
Figure 59 : distribution of number of carbons for fresh and spent ZSM-5 (23) at 450°C	119
Figure 60 : distribution of number of carbons for fresh spent and regenerated ZSM-5 (23) at 400°C	119
Figure 61 : Distribution of liquid products (Wt%) in catalytic pyrolysis of MM	122
Figure 62 : Composition of the liquid formed for catalytic pyrolysis of MM at 450°C.....	123
Figure 63 : (a) XRD patterns for Si-MFI and Si/Al-MFI materials (bottom: ZSM-5 (MFI) reference, JCPDS pdf file # 44-0003); (b): N ₂ physisorption obtained for SiO ₂ , Si/Al, Si-MFI and Si/Al-MFI	128
Figure 64 :SEM images recorded for SiO ₂ , Si/Al, Si-MFI and Si/Al-MFI catalysts.	130
Figure 65 : Particle size distribution obtained by DLS measurement for SiO ₂ , Si/Al, Si-MFI and Si/Al-MFI materials.....	130
Figure 66 :1D ²⁷ Al MAS-NMR spectra acquired at 18.8 T on the Si/Al and Si/Al-MFI samples.	131
Figure 67 : ²⁷ Al(¹ H) D-HMQC spectra recorded at 18.8 T with a very short recoupling time of 200 μs on the Si/Al (a) and Si/Al-MFI (b) samples. The 2D maps are accompanied by the ²⁷ Al and ¹ H projections in the horizontal and vertical axis.	131
Figure 68 :NH ₃ -TPD profiles obtained for SiO ₂ , Si/Al, Si-MFI and Si/Al-MFI. Si/Al-MFI TCD signal is divided by 100 for the sake of comparison.	132
Figure 69:Thermogravimetric analysis for SiO ₂ , Si/Al, Si-MFI and Si/Al-MFI materials and pure PE. .	134
Figure 70 : Phase distribution obtained during flash pyrolysis of PE reaction at 450 °C. Blue = liquid, red = wax, yellow= gas, and green = residue.	136

Figure 71 : Products distribution of the liquid from the decomposition of PE at 450 °C. Blue = C3 to C5, black = C6 to C9, burgundy = C10+..... 137

Figure 72: Composition of liquid product from the decomposition of PE at 450 °C. Blue = paraffins, orange = olefins, grey = cycled hydrocarbons, purple = aromatics, and green = others. 137

Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Propriétés des différents types de thermoplastiques utilisés dans l'emballage</i>	11
Tableau 2 : Evolution du recyclage et de la valorisation des différents types d'emballages	20
Tableau 3 : Mode de décomposition thermique selon le type de polymère [40]	22
Tableau 4 : Composition de la phase liquide lors de la pyrolyse des déchets municipaux selon Demirbas [58]	29
<i>Tableau 5: Rendement des produits de pyrolyse thermique et catalytique du PP en utilisant deux modes de contact selon Sakata [80]</i>	37
<i>Tableau 6 : Différents types de zéolithes selon leur acidité [88]</i>	40
Tableau 7 : Composition de la phase liquide et gaz lors de la pyrolyse catalytique de HDPE selon Manos [108]	47
Tableau 8 : Comparaison entre les différentes études sur la dégradation du PE	48
Tableau 9: Pourcentage des produits de pyrolyse thermique et catalytique du polypropylène à 400°C selon Jong-Ryeol Kim [95]	50
Tableau 10: Nature des produits obtenus lors de la pyrolyse thermique et catalytique du PP à 400°C selon Jong-Ryeol Kim [95]	50
Tableau 11: La nature des produits obtenus lors de la pyrolyse thermique et catalytique du PS à 400°C selon Kim et al [95]	51
Tableau 12 : Rendement des produits de la dégradation de PS et la composition du liquide à 623K selon Ukei [111].....	52
Tableau 13: Nature des produits obtenus lors de la pyrolyse catalytique d'un mélange de PE, PP et PS	54
Tableau 14 : Quantity of plastics (in tons) used according to the study of ValorPlast	61
Tableau 15: Quantity of plastics (in kttons) used according to the study of ADEME [24]	61
Tableau 16: Determination of the SFR sample composition (in %).....	62
Tableau 17: Comparison of the polymeric compositions determined from the 3 previous studies	63
Tableau 18: Quantité de liquide (%) obtenue après pyrolyse du PMMA en fonction de la température du four (utilisation de deux pièges).....	76
Tableau 19: Major compounds formed in the liquid phase obtained from PP pyrolysis.....	88
Tableau 20: Major compounds formed in the liquid phase obtained from PE pyrolysis.....	89
Tableau 21: Major compounds formed in the liquid phase obtained from PS pyrolysis.....	90
Tableau 22: Major compounds formed in the liquid phase obtained from PET pyrolysis.....	90
Tableau 23: Major compounds formed from the pyrolysis of the PP/PE mixture at 550°C and 600°C	93
Tableau 24: composition of the liquid phase for the model mixture	97
Tableau 25 : Textural properties of the fresh materials.....	103
Tableau 26 : TPD-NH ₃ analysis for different acidity of ZSM-5.....	103
Tableau 27: Pyrolysis yields for thermal and catalytic experiments of PE performed at 475°C (% by weight).....	104
Tableau 28 : Pyrolysis yield of different polymer/catalyst ratio on the yield and composition of liquid oil	106
Tableau 29 : The distribution of alkanes, alkenes, cyclized hydrocarbons and aromatics for PE pyrolysis using different acidity ratios at 450°C.....	110
Tableau 30 : pyrolysis yields for zeolitic experiments (% by weight).....	111
Tableau 31 : The distribution of alkanes, alkenes, cyclized hydrocarbons and aromatics for ZSM-5 (23) and ZSM-5 (150)	113
Tableau 32 : percentage of mass loss of different catalysts before and after test.....	116

Tableau 33 : Pyrolysis yields for thermal, fresh, spent and regenerated ZSM-5 at 400 and 450°C....	118
Tableau 34 : composition of the liquid products for fresh and spent ZSM-5 at 450°C.....	119
Tableau 35 : composition of the liquid products for fresh, spent and regenerated ZSM-5 at 400°C.	121
Tableau 36 : Pyrolysis yields of catalytic pyrolysis of MM performed at 450°C	121
Tableau 37 :Textural properties for SiO ₂ , Si/Al, Si-MFI and Si/Al-MFI materials.....	129
Tableau 38 : NH ₃ -TPD analysis for the aluminosilicate materials.	133

Liste des abréviations

PE : polyéthylène

PP : polypropylène

PS : polystyrène

PET : polyéthylène téréphtalate

PEHD: polyéthylène haute densité/ HDPE : high density polyethylene

PEBD: polyéthylène basse densité/ LDPE: low density polyethylene

PVC: polychlorure de vinyle

CSR: combustible solide de récupération

DIB: déchets industriels banals

MSW : municipal solid waste

MM: mélange modèle/ model mixture

FCC: Fluid Catalytic Cracking

FAU : Faujasite

MOR : Mordénite

USY : Ultrastable Y

AS : amorphous silica

AA : amorphous alumina

Si-MFI : Silicalite

Si/Al : Silica Alumina

Si/Al-MFI : ZSM-5

Si-MFI : silicalite

ATG : Analyse thermogravimétrique

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

DLS : dynamic light scattering ou diffusion dynamique de la lumière

TPD-NH₃ : désorption thermoprogrammée d'ammoniac

RMN : Résonance magnétique nucléaire

GC-MS : chromatographie phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse

GC-FID : chromatographie phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme

Publications ET communications orales

- ✓ Recycling of plastic waste by flash pyrolysis – Effect of plastic mixture, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (soumise).
- ✓ Flash catalytic pyrolysis of polyethylene over (alumino)silicate materials, ChemCatChem (soumise).
- Sophie KLAIMY, Carmen Ciotonea ,Sophie Duquesne, Jean-François Lamonier, Mathilde Casetta, Sophie Heymans, Thermal and catalytic flash pyrolysis of polyethylene: the new promising way of recycling, 5th edition- International conference on Green Chemistry & White Biotechnology - (Bio-)Polymers and Ecocircularity: From Challenges to Opportunities, 8-9 Mai 2019, Gosselies, Belgique
- Sophie Duquesne, Sophie Klaimy, Carmen Ciotonea, Jean-François Lamonier, Mathilde Casetta, Sophie Heymans, Chemical recycling of polymers through catalytic pyrolysis, Greater Region Plastics Workshop, Décembre 2018, Luxembourg, Luxembourg
- Sophie Duquesne, Sophie Klaimy, Carmen Ciotonea, Jean-François Lamonier, Mathilde Casetta, Sophie Heymans, Chemical recycling of polymers through catalytic pyrolysis, International Conference on Recycling of Textiles and Plastics : Rethinking the value of plastics, Novembre 2018, Bruges, Belgique,
- Sophie KLAIMY, Sophie Duquesne, Jean-François Lamonier, Mathilde Casetta, Sophie Heymans, Développement d'un procédé de recyclage des déchets plastiques d'emballage par pyrolyse catalytique, 5^{ème} édition de la journée des jeunes chercheurs UGéPE/GEPROC 20 et 21 novembre 2018, Villeneuve d'Ascq, France
- Sophie KLAIMY, Sophie DUQUESNE, Jean-François LAMONIER, Mathilde CASSETTA, Sophie HEYMANS, Recycling of plastic waste through catalytic pyrolysis, GPE –6th International Congress on Green Process Engineering 3-6 Juin 2018 – Toulouse, France
- Sophie KLAIMY, Sophie DUQUESNE, Jean-François LAMONIER, Mathilde CASSETTA, Sophie HEYMANS, Développement d'un procédé de recyclage des déchets plastiques d'emballage par pyrolyse catalytique, 4^{ème} édition Wallonie/Hauts de France de la Journées Jeunes Chercheurs UGéPE/GEPROC, 07/11/2017, Douai, France
- Sophie DUQUESNE, Sophie KLAIMY, Jonathan ALMIRON, Jean-François LAMONIER, Mathilde CASSETTA, Sophie HEYMANS, From plastic Wastes to added value products through catalytic pyrolysis, 16^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 11-13/07/2017, Nancy, France

Introduction générale

Le plastique joue un rôle important dans notre vie actuelle et contribue à améliorer la qualité de vie de l'être humain. Ce matériau se place désormais comme le troisième matériau le plus fabriqué après le ciment et l'acier du fait de sa polyvalence et de ses différentes propriétés qui ont amené à l'utiliser dans un vaste domaine d'applications. De ce fait, la production de plastique a augmenté d'une façon exponentielle au cours des dernières années pour atteindre 381 millions de tonnes en 2015 (Figure 1) [1].

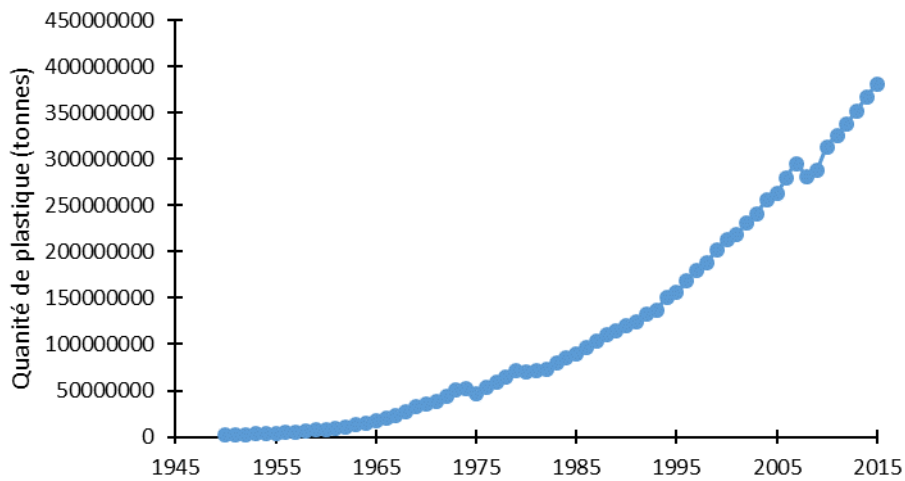


Figure 1: Production mondiale de matière plastique selon Geyer et al. [1]

Les principaux pays producteurs de plastiques sont la Chine et l'Europe qui représentent respectivement 29,4 et 18,5% de la quantité de plastiques produits[2]. La plupart des plastiques utilisés actuellement ne sont pas biodégradables, la fin de vie de ces matières plastiques après utilisation a souvent lieu dans les installations d'élimination des déchets comme les incinérateurs ou les décharges. En effet, en 2016, 31,1% des plastiques collectés ont été recyclés contre 41,6% incinérés et 27,3% mis en décharge [2]. Ces deux dernières approches ont des impacts négatifs sur l'environnement. La mise en décharge n'est pas une option appropriée à cause de la persistance des déchets plastiques dans l'environnement pendant de longues durées. D'autre part, l'incinération peut entraîner l'émission de gaz à effet de serre. Le recyclage, quant à lui, peut être envisagé de différentes manières. Le recyclage mécanique, qui va consister à « refondre » la matière est généralement l'approche privilégiée. Cependant, elle nécessite un tri poussé des déchets à la source ce qui peut poser des problèmes économiques [3,4]. Ainsi, les différents modes de fin de vie des plastiques actuels ne sont pas satisfaisants et il est indispensable de trouver des solutions alternatives.

Dans ce cadre, la pyrolyse apparaît être intéressante. Cette technique, qui consiste à décomposer les matériaux plastiques en molécules d'intérêts par voie thermique, pourrait permettre une valorisation des déchets plastiques sans besoin de les trier au préalable. C'est ainsi une technique prometteuse pour valoriser les déchets plastiques par leurs conversions en produits utilisables dans la pétrochimie.

La pyrolyse peut être thermique ou catalytique [5]. La pyrolyse thermique nécessite de chauffer la matière souvent à relativement haute température (supérieure à 700°C) et demande ainsi une grande quantité d'énergie alors qu'avec l'utilisation d'un catalyseur la température de décomposition des polymères est largement réduite. Plusieurs types de catalyseurs sont utilisés dans la littérature et leurs propriétés vont largement affecter le mode de décomposition des polymères. Le coût, souvent important du catalyseur peut être réduit par une réutilisation après plusieurs cycles de pyrolyse [6].

Les travaux réalisés dans cette thèse s'intéressent aux déchets plastiques issus des emballages. Ainsi, il s'agira de répondre aux **objectifs suivants** :

- Etudier la pyrolyse thermique d'un mélange modèle représentatif des déchets plastiques d'emballage,
- Etudier la pyrolyse catalytique du polyéthylène et d'un mélange modèle en présence de catalyseurs modèles commerciaux (zéolithe, ZSM-5)
- Etudier la pyrolyse catalytique du polyéthylène avec différents catalyseurs acides synthétisés au laboratoire

Le but principal de la thèse est de maximiser la quantité de la phase liquide et de jouer sur la sélectivité de la réaction afin de récupérer la plus grande quantité d'aromatiques.

Ainsi, le manuscrit de cette thèse présente **cinq chapitres** :

Le premier chapitre expose un état de l'art sur les polymères, les différentes méthodes de recyclage, la pyrolyse thermique, son mécanisme ainsi que les différents facteurs influençant le procédé de pyrolyse. Un focus est aussi donné sur la pyrolyse catalytique, les différents catalyseurs utilisés et les différentes études déjà parues dans la littérature sont présentées et discutées.

Le deuxième chapitre présente les matières plastiques utilisées dans le cadre de la thèse, les catalyseurs commerciaux et non commerciaux ainsi que les différents appareils utilisés pour caractériser à la fois la pyrolyse et les catalyseurs. Le dispositif de pyrolyse est aussi présenté ainsi que son optimisation.

Le troisième chapitre s'intéresse à la décomposition thermique d'un mélange modèle représentatif des déchets plastiques d'emballage déterminé à partir de données de la littérature et d'une identification en Laboratoire d'un combustible solide de récupération (CSR) fournis par un recycleur. Afin de mieux identifier le mécanisme de décomposition de ce mélange, la pyrolyse des polymères vierges constituant ce mélange a été dans un premier temps étudiée.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la pyrolyse catalytique du polyéthylène qui est l'un des plastiques les plus utilisés dans l'emballage. La première partie de ce chapitre est dédiée à l'optimisation du procédé catalytique en choisissant le catalyseur commercial le plus approprié ainsi que le rapport catalyseur/plastique à adopter dans les expériences. La deuxième partie traite l'effet de l'acidité du catalyseur sélectionné (zéolithe de type ZSM-5) sur le rendement et la sélectivité de la réaction. La troisième partie étudie l'effet de la température sur la dégradation catalytique du polyéthylène en présence de ZSM-5. La dernière partie de ce chapitre s'intéresse à la réutilisation et à la régénération du catalyseur, paramètres essentiels dans le cadre d'un potentiel développement à l'échelle industriel de ce procédé.

Enfin, **le cinquième chapitre** et dernier chapitre de ce manuscrit traite de la pyrolyse catalytique du polyéthylène en utilisant des catalyseurs acides synthétisés au laboratoire dans le but de pouvoir maîtriser leurs différentes propriétés et ainsi mieux connaître le facteur influençant le rendement et la composition des produits de pyrolyse. Ce chapitre présente dans une première partie la caractérisation des catalyseurs acides. Dans la seconde partie, la comparaison des effets de ces différents catalyseurs est analysée.

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une équipe mixte « PYROCAT ». Cette équipe rassemble des chercheurs de l'Institut Chevreul (Laboratoires UMET et UCCS) et des industriels de Néo-Eco et Valorplast. Elle s'est structurée afin de répondre avec succès à l'appel à projet EMILE (Équipes mixtes Laboratoire-Entreprise) dans le cadre du Programme Opérationnel FEDER pour le Nord-Pas de Calais 2014-2020 (édition 2017). Cette équipe est également labellisée par le pôle de compétitivité Team2.

PYROCAT a pour objectif d'étudier la pyrolyse catalytique de déchets de polymères en vue de permettre une valorisation matière (retour aux monomères ou à des molécules d'intérêt pour la pétrochimie) ou une valorisation dans le domaine de l'énergie (retour à un pseudo-pétrole) de ces déchets. Les ambitions scientifiques de cette équipe mixte sont orientées autour de trois grands axes scientifiques : (i) le développement de matériaux catalytiques pour la pyrolyse de déchets polymères, (ii) l'étude multi-échelle du procédé de pyrolyse catalytique et (iii) l'analyse de l'impact environnemental du procédé.

PS : les travaux présentés dans les chapitres 3, 4 et 5 font l'objet de trois publications soumises. Ces chapitres sont donc pour partie rédigés en anglais. Il en est de même pour d'autres parties de ce manuscrit qui sont elles aussi issues de ces publications.

Chapitre 1 : Etat de l'art

I.1. Introduction

Les plastiques assurent une contribution fondamentale dans notre société du fait de leur faible coût et de leur faible masse ce qui explique leur utilisation massive dans les emballages, les textiles, l'automobile... [7].

La consommation de plastiques dans le monde et en Europe a considérablement augmenté pour atteindre 58 millions de tonnes en 2015 [8]. Les plastiques constituent 8 à 12% du total des déchets d'ordures ménagers dans le monde. Ce pourcentage devrait atteindre 9 à 13% selon les pays d'ici 2025, soit une augmentation de 1% de production de déchets plastiques en une dizaine d'années [9].

L'utilisation intensive de ces matières plastiques conduit à des problèmes environnementaux du fait de l'augmentation de la quantité de déchets plastiques d'emballage. Actuellement, trois méthodes sont généralement appliquées pour traiter ces déchets. Ils peuvent ainsi être incinérés, recyclés ou mis en décharge. L'incinération et la mise en décharge présentent des désavantages : l'émission de gaz à effet de serre pour l'incinération, ou encore l'occupation de larges espaces pour la mise en décharge [3][10]. Le recyclage des matières plastiques apparaît donc comme la solution la plus intéressante. On distingue le recyclage mécanique, qui permet l'obtention d'une nouvelle matière première, du recyclage chimique qui permet d'obtenir diverses molécules d'intérêt utilisées dans l'industrie chimique. C'est cet axe qui a été choisi dans ce travail et qui sera développé dans ce chapitre.

Après avoir rappelé les principales propriétés des polymères utilisés dans l'emballage, un état des lieux sera réalisé quant aux différents modes de valorisation des polymères. Nous focaliserons ensuite notre attention sur le procédé de pyrolyse thermique et catalytique avant de conclure en détaillant le questionnement scientifique qui fera l'objet de ce travail.

I.2. Définition d'un polymère et d'un plastique

Le mot polymère provient du grec « poly » qui signifie plusieurs et « meros » qui signifie « parties » [11]. Ainsi, un polymère est une macromolécule formée d'unités répétitives appelées monomères, qui sont des molécules de faible poids moléculaire liées les unes aux autres par réaction de polymérisation. Les monomères peuvent être identiques ou différents conduisant respectivement à des homopolymères ou à des copolymères.

Les polymères peuvent être classés de différentes manières, selon la nature ou l'origine des monomères, selon la méthode de polymérisation, selon les applications... Cependant, on distingue généralement dans les polymères les thermoplastiques et les thermodurcissables.

Le terme « plastique », terme couramment employé par le grand public, traduit un polymère qui peut être moulé ou modelé. Etymologiquement, il provient du latin plasticus, qui signifie « relatif au modelage ». Ce dernier est issu du terme grec plastikos, « malléable, qui sert à modeler » [12]. Les polymères thermoplastiques sont donc des polymères souples et malléables qui sont capables de ramollir et de changer de forme sous l'effet de la chaleur. Les thermodurcissables, quant à eux, réticulent sous l'effet de la chaleur et ne peuvent donc pas être transformés par chauffage. Le phénomène de réticulation est irréversible dans ce type de polymère. Ils conservent ainsi toujours leur forme par augmentation de la température [12] et si celle-ci devient trop élevée, ces polymères se dégradent. Ces définitions mettent en évidence que le recyclage des thermoplastiques et des thermodurcissables ne pourra donc pas être envisagé de la même manière et nous avons focalisé notre attention sur les thermoplastiques dans cette étude.

Les polymères présentent de nombreux avantages : faible poids, facilité de mise en œuvre, propriétés variées (ténacité, flexibilité...)[13]. Ainsi, ils sont utilisés dans un large domaine d'applications allant des plus basiques aux plus techniques telles que les composites utilisés dans l'aéronautique ou encore les films multicouches utilisés dans l'emballage. C'est cette dernière application que nous avons ciblée dans notre étude et nous allons, dans la partie suivante, détailler les différents types de polymères utilisés pour cette application.

I.3. Les polymères utilisés dans les emballages:

La production mondiale de plastique est en croissance progressive. Elle était de 335 millions de tonnes en 2016 pour atteindre 348 millions de tonnes en 2017.

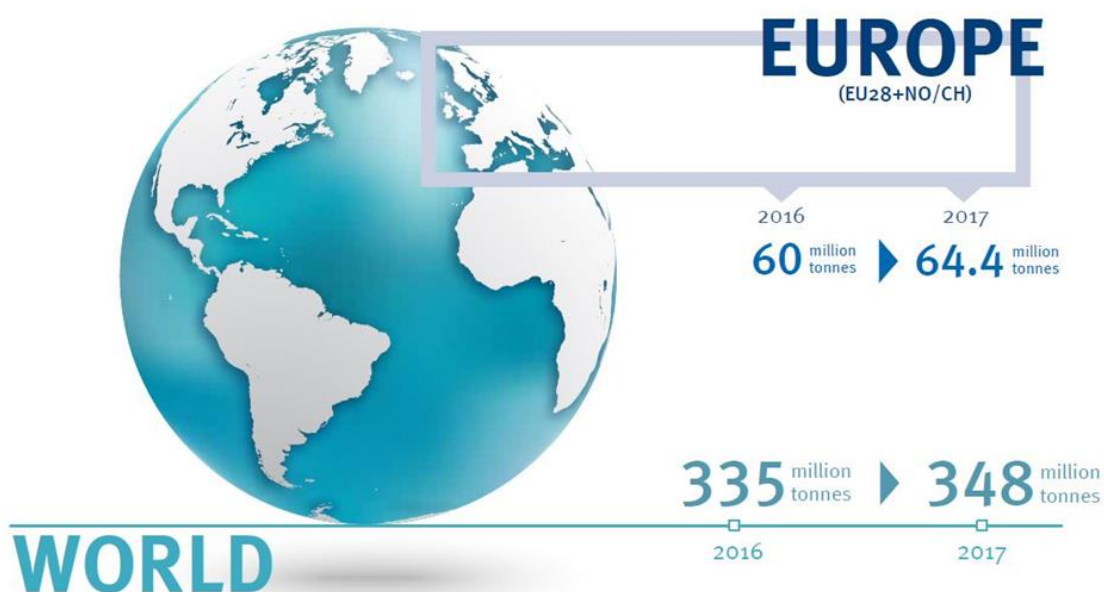


Figure 2: Production mondiale et européenne de plastique [2]

L'Europe produit 18,5% de la quantité mondiale de plastique ce qui équivaut à 64,4 millions de tonnes (Figure 2). Parmi ces 64 millions de tonnes de plastiques, 39,7% sont destinés aux emballages.

Les polymères utilisés dans l'emballage doivent présenter un certain nombre de propriétés et en particulier un coût raisonnable car l'emballage n'a généralement pas une durée de vie importante et ne sera utilisé que pour transporter ou conserver un objet ou une denrée. Il a donc vocation à devenir rapidement un déchet. De fait, le nombre de polymères utilisés dans l'emballage, et en particulier dans l'emballage alimentaire, est relativement restreint. Il s'agit principalement de polyoléfines (polypropylène, PP, polyéthylène, PE et leur copolymère), de polyéthylène téréphtalate (PET) ou encore de polystyrène (PS) (Figure 3).

Le Tableau 1 présente les principales propriétés de ces polymères [14]. Leur mode de polymérisation est ensuite détaillé de façon plus spécifique.

Tableau 1 : Propriétés des différents types de thermoplastiques utilisés dans l'emballage

Polymère	Propriétés
Polypropylène (PP)	<ul style="list-style-type: none"> • Barrière vapeur d'eau • Inertie chimique • Transparence • Rigidité • Légèreté • Résistance aux chocs, à l'abrasion • Tenue aux températures
Polyéthylène basse densité (PEBD)	<ul style="list-style-type: none"> • Barrière vapeur d'eau • Inertie chimique • Transparence • Souplesse • Très bonne étirabilité
Polyéthylène haute densité (PEHD)	<ul style="list-style-type: none"> • Barrière eau, gaz, UV • Inertie chimique • Opacité • Rigidité • Résistance aux chocs • Résistance à l'abrasion • Tenue aux températures
Polyéthylène téréphtalate (PET)	<ul style="list-style-type: none"> • Barrière eau, gaz, UV • Inertie chimique • Brillance • Résistance aux chocs • Tenue aux températures élevées
Polystyrène (PS)	<ul style="list-style-type: none"> • Transparence • Rigidité • Opacité • Isolation thermique (PS expansé) • Etanchéité

Polychlorure de vinyle (PVC)	<ul style="list-style-type: none"> • Barrière liquides, gaz • Inertie chimique • Transparence • Isolant électrique, thermique • Résistance au vieillissement
------------------------------	---

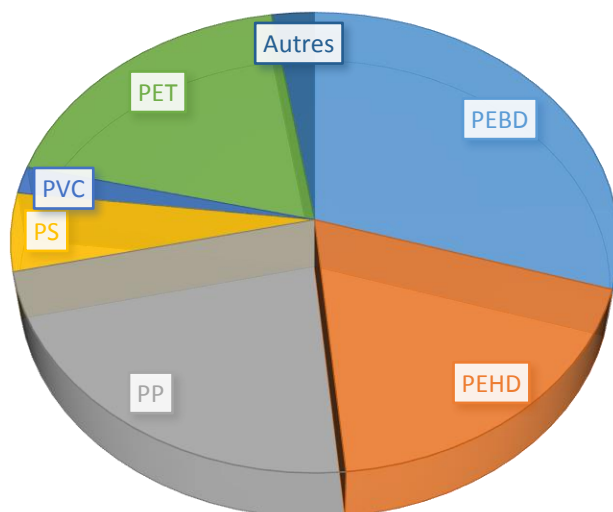


Figure 3 : Les différents types de polymères utilisés dans l'emballage selon PlasticsEurope [2]

I.3.1. Le polyéthylène PE

Le polyéthylène (PE) est un polymère thermoplastique appartenant à la famille des oléfines. Il a été découvert par Gibson et Fawcett en 1931 à l'“Imperial Chemical Industries”. Il est formé à partir de l'éthylène (C₂H₄). Sa masse volumique est comprise entre 0,918 et 0,965 g/cm³ et son point de fusion est de l'ordre de 140 °C. Le PE est non toxique et inerte. Il possède également des propriétés diélectriques [13] [15] [16].

La réaction de polymérisation de l'éthylène est présentée dans la Figure 4.

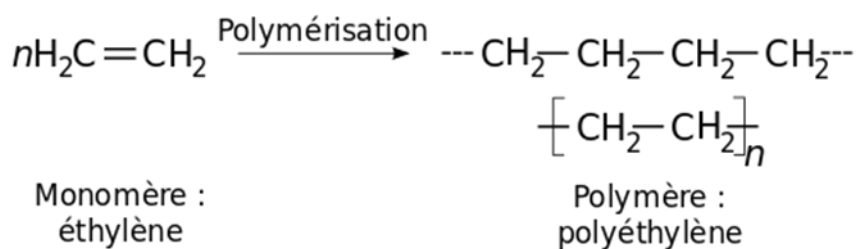


Figure 4 : Réaction de polymérisation de l'éthylène

Le PE est un polymère dont l'arrangement structural des chaînes peut être varié. De fait, il en découle plusieurs types de PE (*Figure 5*).

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est formé d'une longue chaîne linéaire dépourvue de branchements et présente un degré de cristallinité élevé. Il trouve des applications dans la fabrication d'objets rigides comme les bouteilles et flacons, les tuyaux, les jouets, les ustensiles ménagers, les boîtes de conservation ainsi que dans les câbles [8,16–19].

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est, quant à lui, constitué d'une chaîne d'hydrocarbures branchée. Ces branchements longs (de 1000 à 10000 carbones) peuvent être répartis d'une manière aléatoire et sont créés en utilisant des agents de transfert de chaîne lors de la polymérisation. Contrairement au PEHD, le polyéthylène basse densité est moins cristallin et il est caractérisé par une plus faible résistance à la traction et une faible dureté. Il trouve ainsi des applications dans la fabrication d'objets souples tels que les sacs en plastique, les feuilles d'emballages, les sachets, les bidons, les bouteilles souples de crème et de sauce ainsi que d'autres emballages tels que ceux utilisés dans le matériel informatique (disques durs, cartes d'écran et lecteurs de disques optiques...)

Enfin, le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) est un polymère de PE également branché mais qui présente des branchements plus courts que le PEBD (10 à 20 branchements courts tous les 1000 carbones).

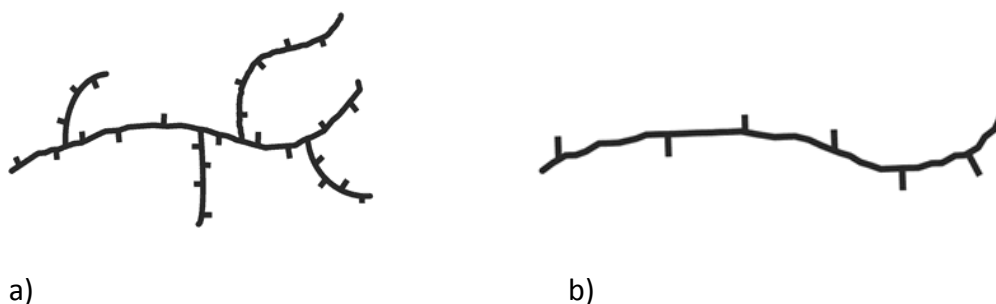


Figure 5: Arrangement structural des chaînes de PEBD (a) et PEHD (b)

Le PEHD et le PEBD sont tous les deux utilisés dans l'emballage, le PEBD étant largement plus utilisé que le PEHD.

1.3.2. Le polypropylène PP

Le polypropylène est un polymère thermoplastique appartenant également à la famille des polyoléfines. Il est constitué d'une chaîne linéaire d'hydrocarbures formée à partir de l'addition de

molécules de propylène qui sont reliées entre elles par réaction de polymérisation (polyaddition) (Figure 6):

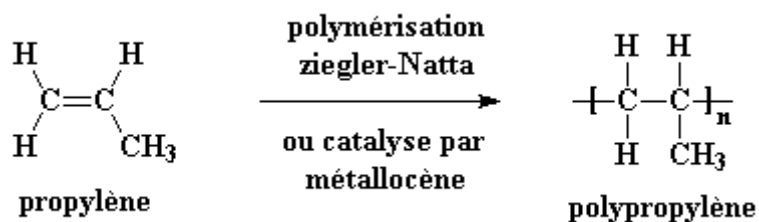


Figure 6 : polymérisation du propylène

Selon la stéréoisomérie du substituant méthyle, le polypropylène présente trois structures de tacticités différentes (Figure 7). Dans le polypropylène isotactique, les substituants méthyles sont tous orientés du même côté de la chaîne. A l'opposé, le polypropylène syndiotactique présente une alternance du groupement méthyle de part et d'autre de la chaîne. Enfin, lorsque le groupement méthyle est réparti de manière aléatoire par rapport à la chaîne du polymère, on parle alors de polypropylène atactique.

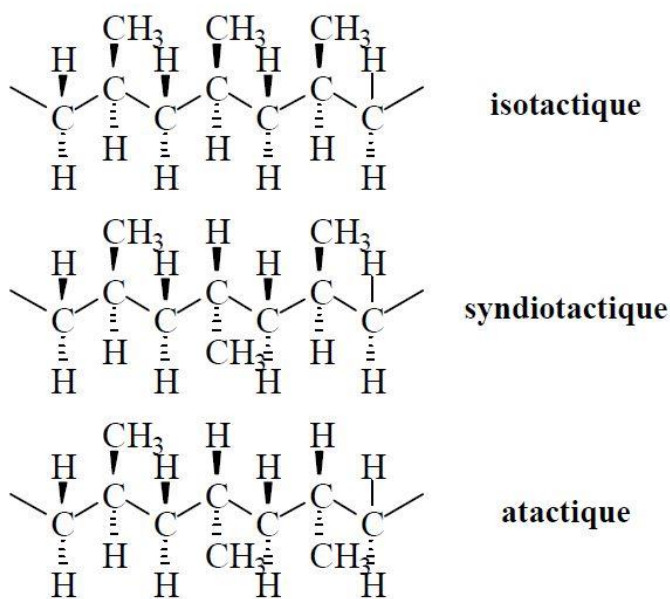


Figure 7 : Différentes tacticités du PP

Ces trois structures conduisent à des propriétés différentes. Le PP isotactique est généralement utilisé dans l'emballage. En effet, il se caractérise par sa grande résistance au chauffage, sa rigidité et sa résistance chimique. Son point de fusion est de l'ordre de 160°C et il présente une faible densité (0,92 à 0,94), ce qui est un réel avantage dans le domaine de l'emballage. Les autres utilisations du PP

isotactique concernent l'industrie automobile, l'électroménager, l'ameublement, le bâtiment et l'industrie textile [5][11][15] [20–23][24] .

I.3.3. Le polystyrène PS

Le polystyrène (PS) appartient à la famille des styréniques. Il a été préparé pour la première fois par le chimiste français Berthelot en 1851 [13]. Il est obtenu par polymérisation du styrène (Figure 8).

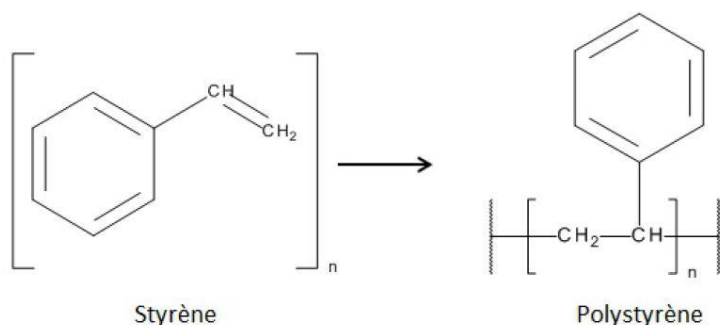


Figure 8 : polymérisation du styrène

Le PS est rigide et chimiquement inerte. Il est caractérisé par une surface de haute brillance, une excellente transparence ainsi qu'une résistance à l'eau. Sa résistance à la chaleur, sa grande durabilité, sa force et sa légèreté rendent également ce polymère largement utilisé dans différents secteurs dont l'emballage, l'électronique, la construction, les appareils médicaux, les ustensiles de cuisines, les isolants électriques et les jouets [5][21][25]. Le polystyrène est largement utilisé sous sa forme expansée pour emballer et protéger les produits contre les chocs. D'autre part, c'est le principal constituant des pots de yaourt et des verres en plastique.

I.3.4. Le polyéthylène Téréphtalate PET

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère appartenant à la famille des polyesters. Il est obtenu par polycondensation, par réaction entre l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique (Figure 9).

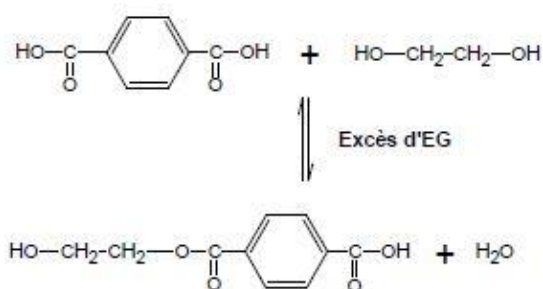


Figure 9 : Polymérisation du PET

Le PET est utilisé dans de nombreuses applications du fait de ses propriétés intrinsèques très intéressantes telles que sa légèreté. Il est employé dans les emballages plastiques pour les produits alimentaires et principalement dans le domaine des boissons (eau minérale, boissons gazeuses, jus de fruits...). D'autre part, le PET peut également être utilisé pour la mise en œuvre de fibres, dans l'isolation électrique, dans les produits automobiles, les articles de sport [5][26–29].

Cette partie a permis de présenter les types de plastiques les plus utilisés dans les emballages et qui constituent la majeure partie des déchets plastiques produits en Europe et en France. Nous allons maintenant étudier de manière plus précise ces déchets d'emballage (quantité, composition, contraintes législatives, mode de valorisation des déchets) en vue d'établir la problématique scientifique à l'origine de cette étude.

I.4. Le recyclage des déchets d'emballage en France et en Europe

I.4.1. Statistique de la production des déchets plastiques

Les européens ont produit environ 25 millions de tonnes de déchets plastiques en 2017 provenant principalement des ordures ménagères. En effet, 22,7% de l'ensemble du gisement de déchets plastiques sont composés d'emballages. Plus précisément, 9,6% sont constitués de bouteilles et flacons selon les sources de l'ADEME de 2016. Selon Eco-Emballages, les Français trient en moyenne 47,6 kg de déchets d'emballages ménagers par an et par habitant. 31,1 kg sont constitués d'emballage en verre et 16,5 Kg sont constitués d'emballages en papiers-carton, acier, aluminium et plastiques. Selon la même source, 3,334 millions de tonnes d'emballages ménagers ont été recyclés en France en 2016 ce qui a permis d'éviter l'émission de 2,1 millions de tonnes de CO₂ [30].

Ces déchets plastiques sont pour la plupart constitués de PEHD, de PP et de PET triés et récupérés dans les poubelles jaunes tandis que les autres types de plastiques sont jetés dans la poubelle grise et seront incinérés. Même si le PS et le PEBD sont en soi des plastiques recyclables, les emballages comme les pots de yaourt et les sacs en plastique constituent des matières premières en quantité trop faible pour être recyclées. Ces deux types de plastiques sont ainsi majoritairement incinérés à l'heure actuelle.

La composition moyenne des plastiques issus de la collecte sélective des emballages ménagers établie par l'ADEME en 2007 est répartie entre les matériaux suivants : 66,1% de PET, 24,9% de PEHD, 5% d'autres matières rigides et 4,6% de films PEBD [31].

I.4.2. Contraintes législatives

La gestion des déchets de manière générale et des déchets plastiques de manière plus précise entre dans un cadre législatif. A l'échelle européenne, la gestion des déchets doit répondre à la hiérarchie des priorités en matière de traitement (Figure 10). Ainsi, l'option qui doit être évitée le plus possible est la mise en décharge. Cette option est précédée par la valorisation énergétique ainsi que par le recyclage. La solution optimale est d'arriver à réduire la quantité des déchets produite. Ceci est envisagé dans la feuille de route qui consiste à passer d'une économie linéaire à une économie circulaire en incorporant des matières premières issues du recyclage. Ainsi, le plan régional de prévention et de gestion de déchets (PRPGD) a été mis en place dans le but de réduire les déchets à la source, d'améliorer le taux de tri ainsi que les modes de valorisation [32]. Afin de réduire les déchets non valorisés qui représentent 40% de la poubelle des ménages, des mesures telles que l'extension des consignes de tri et la simplification du geste de tri en harmonisant les couleurs de poubelles vont être déployées sur le territoire français. Le but de cette extension est de se débarrasser des déchets afin d'arriver à 100% de déchets recyclés en 2025 [33].



Figure 10 : Les différents types de valorisation des matières plastiques

Ainsi, il s'avère essentiel de développer de nouveaux modes de valorisation des déchets plastiques, d'une part pour pouvoir atteindre l'objectif de 100% de plastiques recyclés mais aussi pour pouvoir

mettre en place des filières de valorisation des nouveaux flux de plastiques collectés. Dans le paragraphe suivant, les différents procédés de valorisation des déchets plastiques sont discutés.

I.5. Les différents modes de recyclage et de valorisation

Il est nécessaire de distinguer le recyclage primaire, secondaire et tertiaire en fonction de la boucle de valorisation correspondante dans le cycle de vie du produit (Figure 11). Le recyclage primaire concerne des matériaux ou objets qui sont issus de déchets de production (chutes de fabrication, produits défectueux...). On parle parfois de matière "pré-consommation" (« pre-consumer »). Ce matériau possède donc des caractéristiques équivalentes au matériau d'origine et ce type de recyclage est bien maîtrisé. Dans le cas du recyclage secondaire, la source de matière à traiter concerne les déchets post-consommation c'est-à-dire que les objets sont en fin de vie et ont atteint le statut de déchet. Ce type de recyclage est plus complexe car cette matière doit être triée et contient généralement des polluants et/ou impuretés qui limitent les usages possibles de la matière recyclée. De plus, ces matériaux ont vieilli ce qui peut, en fonction de l'usage, conduire à une diminution ou à une modification des propriétés. Un exemple de ce type de recyclage concerne les bouteilles de PET qui peuvent être réutilisées soit pour la fabrication de nouvelles bouteilles soit pour la fabrication de fibres [34]. Enfin, le recyclage tertiaire est la conversion des matières plastiques en molécules par l'utilisation de la chaleur et/ou traitement chimique. Ces molécules, qui sont utilisables en tant qu'intermédiaires chimiques dans la pétrochimie, sont généralement des liquides ou des gaz, mais peuvent parfois être des solides ou des cires [35].

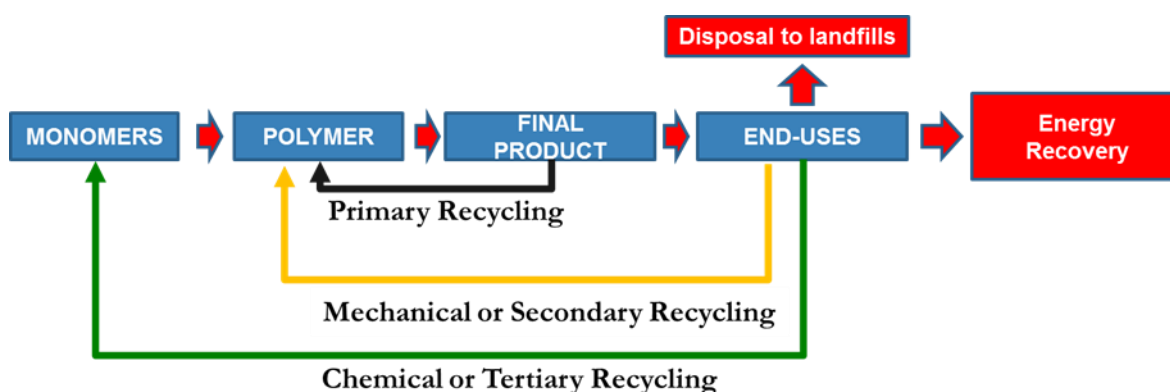


Figure 11 : Les procédés de valorisation des déchets plastiques

Les procédés de valorisation des déchets peuvent également être classés selon l'application finale envisagée. Ainsi, on parle de **valorisation matière** (recyclage mécanique et recyclage chimique) lorsque le déchet est utilisé pour fabriquer une nouvelle matière première ou des molécules d'intérêt. En revanche, on parle de **valorisation énergétique** (par exemple incinération) lorsque le déchet est converti en énergie. La dernière solution dans la hiérarchisation des priorités concerne la mise en

décharge. La tendance pour l'instant consiste à réduire progressivement les tonnages envoyés en décharge. Ceci est réalisé à l'aide de l'extension des consignes de tri dans le but d'arriver à 100% de plastiques recyclés en 2025 et 0% mise en décharge.

Le recyclage mécanique consiste à convertir les déchets en une matière première de seconde génération également appelée matière de seconde fusion. Ce type de recyclage peut s'appliquer au recyclage primaire ou au recyclage secondaire. Toutefois, dans le second cas, les matériaux sont issus de déchets ce qui conduit à un certain nombre de problématiques qu'il s'agira de prendre en compte dans le procédé de valorisation (présence d'impuretés, de polluants, vieillissement des matériaux...).

Le recyclage chimique est un type de valorisation qui consiste à convertir les déchets en molécules d'intérêt réutilisables dans l'industrie chimique. Il peut s'agir de monomères qui pourront redonner des polymères. Lorsque le polymère obtenu est identique au polymère d'origine, on parle alors de boucle fermée (closed loop). Il peut aussi s'agir de molécules d'intérêt comme par exemple l'obtention de HCl à partir de polychlorure de vinyle. Différents procédés peuvent être mis en œuvre pour le recyclage chimique, la pyrolyse et la solvolyse étant les plus décrits dans la littérature. La pyrolyse consiste à augmenter la température en l'absence d'oxygène de manière à casser les liaisons covalentes présentes dans le polymère. La solvolyse, quant à elle, est basée sur l'utilisation de l'eau, du méthanol ou bien du glycérol [4][25][33] qui serviront à la fois de solvant et de réactif.

L'incinération correspond à la combustion de déchets à une température élevée (de l'ordre de 850°C) pour produire de la chaleur qui est ensuite transformée en énergie (électricité) ou en vapeur. Ce procédé est rendu possible car les déchets plastiques possèdent un haut pouvoir calorifique. En France et selon une étude faite par l'ADEME en 2012, 127 centres d'incinération traitent plus de 15,4 millions de tonnes de déchets en produisant une énergie de 1,2 millions de tonnes équivalent pétrole, utilisée sous forme d'électricité (3,6 GWh) ou de chaleur (7,6 GWh) [3][36].

Cependant, cette voie de valorisation est désapprouvée par le grand public à cause de l'émission de gaz plus ou moins toxiques lors de la combustion (CO_2 , SO_2 et NO_x). Ces gaz à effet de serre peuvent être nuisibles pour l'environnement. D'autre part, si la combustion n'est pas bien maîtrisée, des gaz toxiques tels que des dioxines peuvent se former. L'incinération conduit également à la production d'un volume important de déchets solides (REFIOM (résidus d'épuration des fumées d'incinération) et mâchefers qu'il s'agira de traiter). Enfin, les installations d'incinération demandent un investissement très lourd avec des cheminées de 20 à 25 mètres et qui représentent un coût très élevé[3].

En Europe et en 2016, 72% des déchets plastiques ont été valorisés et 27% mis en décharge [2]. D'autre part, des études concernant le recyclage des déchets et leur valorisation entre 2006 à 2016 ont montré

que la quantité de plastique recyclé en Europe a augmenté de 79% entre ces deux dates, celle incinérée de 61% alors que la quantité de plastique mise en décharge a diminué de 43% (Figure 12)[2].

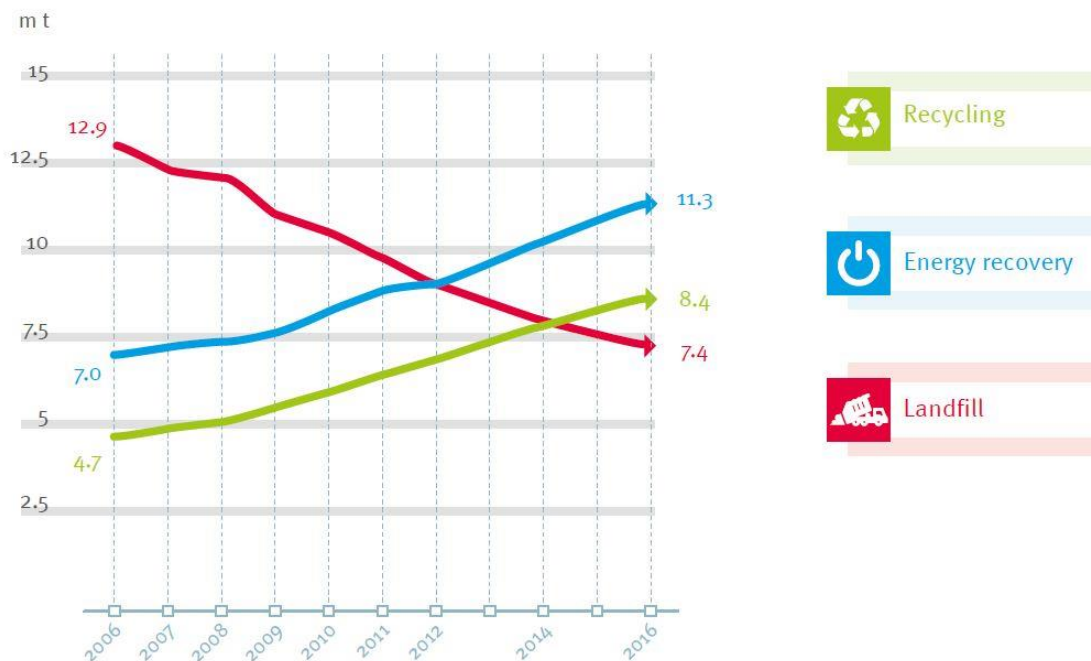


Figure 12: Evolution de la quantité de plastiques valorisée et mise en décharge entre 2006 et 2016 [2]

En ce qui concerne plus précisément les emballages ménagers, l'ADEME a fait une étude sur le pourcentage de matière recyclée et valorisée selon le type d'emballages en 2000, 2005 et 2011 en France (Tableau 2). La plus faible quantité d'emballages recyclés est attribuée aux plastiques. Elle était de 23,3% en 2011. En revanche, celle des papiers et cartons atteignait 88% en 2011 [37]. Ces données mettent en évidence l'intérêt de développer des procédés de recyclage des déchets plastiques issus des emballages et c'est dans ce cadre que se placent les travaux menés dans cette thèse.

Tableau 2 : Evolution du recyclage et de la valorisation des différents types d'emballages

En %		2000	2005	2011
Papiers-cartons	recyclage	59,0	80,9	88,0
	valorisation	80,6	92,2	93,9
Plastiques	recyclage	11,2	19,0	23,3
	valorisation	44,3	53,7	61,0
Verre	recyclage	49,7	59,7	70,7
	valorisation	49,7	59,7	70,7

Source : Ademe Directive Emballages

Etant donné l'augmentation de la production mondiale de déchets plastiques, il est nécessaire de trouver des solutions de valorisation pouvant se substituer à l'incinération et à la mise en décharge du

fait des problèmes environnementaux auxquels ces procédés sont susceptibles de mener. Le recyclage chimique et en particulier la pyrolyse apparaît être un procédé prometteur et fera donc l'objet de ce travail de thèse.

La partie suivante a ainsi pour objectif de détailler ce procédé.

I.6. La pyrolyse thermique

I.6.1. Définition

La pyrolyse est un procédé apparu en Italie en 1993 [3]. Il consiste à craquer les molécules en l'absence d'oxygène à une température comprise entre 300 et 900°C. Etymologiquement, le terme pyrolysis provient de « pyro » qui signifie feu et « lysis » qui signifie séparation. Le terme thermolyse est également employé comme synonyme de pyrolyse [3],[38].

Durant ce procédé, les polymères vont être décomposés en trois fractions dont la composition diffère selon la température utilisée :

- ✓ La phase gazeuse formée d'hydrocarbures légers,
- ✓ La phase liquide constituée de longues chaînes d'hydrocarbures,
- ✓ La phase solide formée de noir de carbone ou autre résidu contenant généralement une quantité importante de carbone.

Lors de la pyrolyse, le polymère subit une augmentation de sa température ce qui va, en fonction de la nature du polymère, engendrer différents phénomènes. Un polymère semi-cristallin va passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique au niveau de sa transition vitreuse (T_g). Puis, lorsque la température de fusion est atteinte, le polymère va passer de l'état caoutchoutique à l'état liquide. Enfin, à plus haute température, les liaisons covalentes du polymère vont se rompre, on parle de craquage et des produits de dégradation plus ou moins volatils vont être obtenus. Le craquage des molécules est un processus radicalaire qui va se faire selon l'ordre de stabilité des carbones présents dans le polymère (carbone primaire > carbone secondaire > carbone tertiaire) [39].

De nombreuses études portent sur la pyrolyse du PP et du PE alors que les études réalisées sur le PS sont plus rares et presque inexistantes dans le cas du PET [15] [17]. Ceci peut être expliqué par le fait que, possédant dans sa chaîne des groupements polaires, le PET se prête mieux à la solvolysse qu'à la pyrolyse.

I.6.2. Mécanisme réactionnel

La pyrolyse thermique d'un polymère est un processus radicalaire en chaîne qui se fait selon différentes étapes : initiation, propagation et terminaison.

L'initiation consiste en la formation de radicaux libres soit par rupture aléatoire de chaîne soit par rupture de bouts de chaînes. Le craquage aléatoire de la chaîne, sur n'importe quel point de la chaîne, est dominant pour le PP et le PE. C'est le cas le plus fréquent pour le PE qui est formé de carbones secondaires. En ce qui concerne le PP, la présence de carbones tertiaires moins stables engendre le craquage de ces derniers dès le début de la réaction d'où la formation de chaînes plus courtes. La rupture en bout de chaîne aboutit, quant à elle, à la formation d'une petite molécule et d'une longue chaîne polymérique. Ce type de décomposition, classiquement observé dans le cas du PS, conduit généralement à la formation au cours de la pyrolyse du monomère ayant donné naissance au polymère traité. On parle alors de dépolymérisation.

Le Tableau 3 présente les différentes modes de décomposition selon le type de polymère ainsi que les produits les plus probablement formés à haute et basse température. La Figure 13 complète ce tableau et présente plus globalement le type de scission de différents polymères sans se limiter à ceux utilisés dans l'emballage.

Tableau 3 : Mode de décomposition thermique selon le type de polymère [40]

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

Nous pouvons ainsi remarquer qu'à basse température, la décomposition du PE conduit à la formation de cire tandis que celle du PP conduit à la formation de produits oléfiniques. Ceci est influencé par la structure de ces deux types de polymères. La cire correspond à de longues chaînes d'hydrocarbures linéaires (>C₂₀) qui se solidifient à température ambiante [41]. La dégradation du styrène à haute et basse température conduit à la formation de composés styréniques.

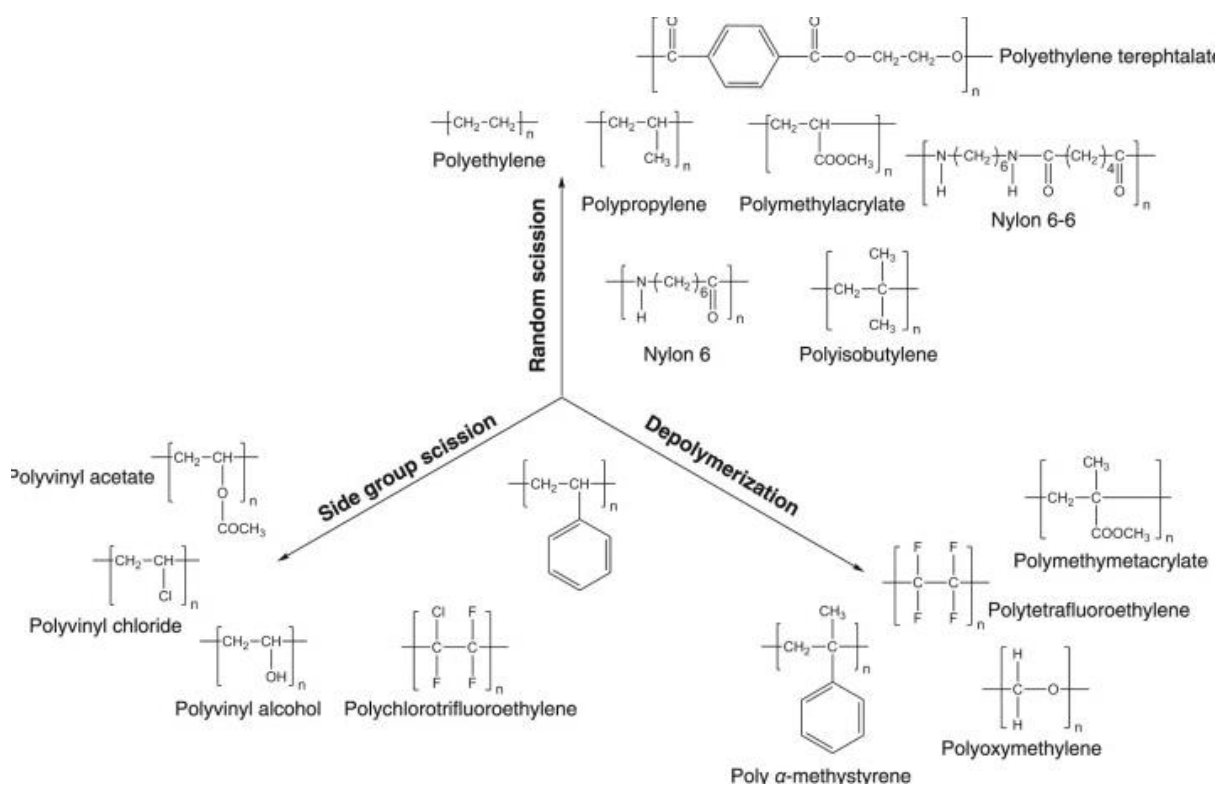


Figure 13 : Différents types de décomposition selon les types de polymère [42]

La seconde étape de la pyrolyse est la **propagation**. Elle consiste en la coupure de radicaux libres formés lors de la première étape. Lors de la propagation, la β -scission (scission au niveau du deuxième carbone par rapport au radical formé lors de l'initiation) est le type de coupure prépondérant. L'énergie de la liaison C-C en position β étant la plus faible, la scission conduit à la formation d'une molécule à chaîne terminale oléfinique et d'un radical [43]. Les figures 13, 14, et 15 (Figure 14, Figure 15, Figure 16) présentent respectivement l'étape de propagation du PP, PE et PS selon le mécanisme radicalaire de décomposition thermique.

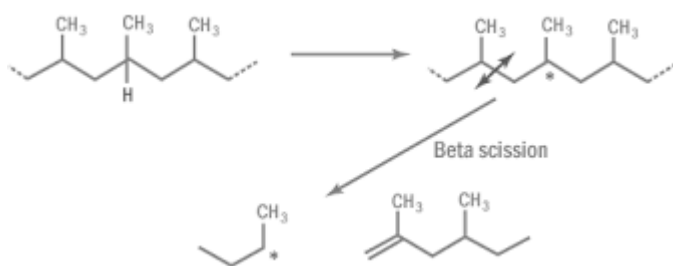
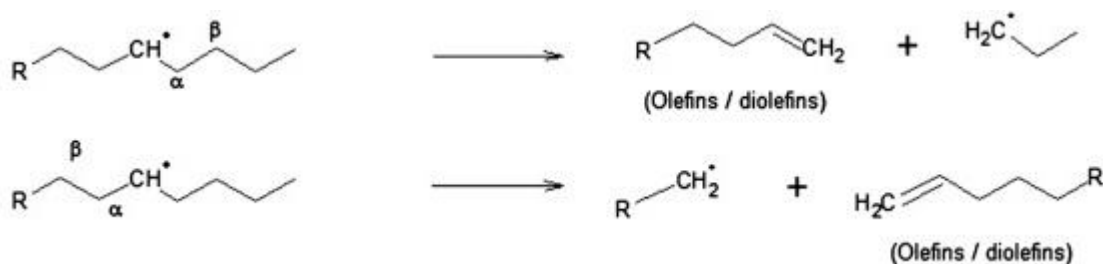
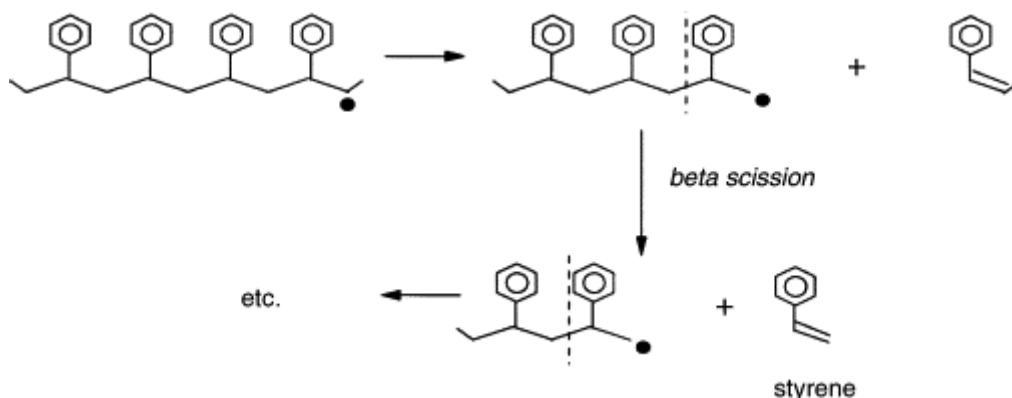


Figure 14 : β -scission du PP


 Figure 15 : β - scission du PE

 Figure 16 : β - scission du PS

Lors de la propagation, il peut aussi y avoir un transfert d'hydrogène qui peut être intra ou intermoléculaire. Dans ce cas, il y a formation d'espèces oléfiniques. Par transfert intermoléculaire, il y a formation de radicaux secondaires entre un radical primaire et un fragment polymère. Ce radical secondaire peut absorber un hydrogène et former un alcane.

Enfin, la dernière étape de la réaction radicalaire en chaîne lors de la pyrolyse est la **terminaison**. Elle peut se faire par assemblage de deux radicaux ou par dismutation [11].

I.6.3. Les différents types de pyrolyse

Différents types de pyrolyse existent en fonction de l'application finale des produits de pyrolyse et donc de la nature de la fraction (gaz, condensable, solide) que l'on souhaite valoriser. La **pyrolyse lente** se déroule à des vitesses de chauffe très faibles (0.1 à 1K/s) et une température comprise entre 550 et 950 K. Le chauffage à basse température et à faible vitesse de chauffe favorise la production de coke (fraction solide). Ce dernier s'il ne contient pas trop de polluants, peut être considéré comme un combustible secondaire cendreux. A l'opposé, la **pyrolyse rapide** a lieu à une vitesse de chauffe allant de 10K/s à 200K/s et une température comprise entre 850 et 1250 K. La fraction majoritaire est alors la fraction gazeuse car plus on augmente la température, plus la production de gaz est favorisée. Dans le cas de la pyrolyse rapide, le temps de séjour des vapeurs de pyrolyse est généralement inférieur à 2 secondes. Enfin, la **pyrolyse flash** peut être considérée comme une forme améliorée de la pyrolyse

rapide [38][44][45]. L'échantillon est directement introduit dans le four à la température de pyrolyse [46] et, en fonction des paramètres du procédé, une fraction importante de condensables et de gaz peut être obtenue. Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant.

I.6.4. Paramètres affectant la pyrolyse

Les paramètres procédés jouent un rôle important dans la nature et la composition des produits de pyrolyse obtenus. Ces paramètres sont, entre autres, la température de chauffe, la vitesse de chauffe, le type de réacteur utilisé, le temps de séjour, la composition de la matière première ou encore la pression. Le paragraphe suivant a pour objectif de décrire l'effet de ces différents paramètres.

I.6.4.(i). Effet de la température

La température est la variable la plus importante dans le procédé de pyrolyse. En général, de faibles températures aboutissent à la formation de phase liquide et de longues chaînes d'hydrocarbures. En augmentant la température, la réaction de craquage est favorisée et la quantité de liquide produite diminue en faveur de la quantité de gaz. De petites chaînes sont formées à cause de la rupture des liaisons C-C [11][44][47]. Cependant, même si cette tendance est généralement observée, il est à noter que l'effet de la température sur la quantité des produits obtenus peut varier d'une étude à l'autre à cause de l'influence d'autres paramètres tels que la nature du réacteur utilisé ou encore la vitesse de chauffe.

A titre d'exemple, selon Su-Hwa Jung et al., pour le PEBD et en utilisant un réacteur discontinu, la décomposition en liquide commence à 410°C et la conversion maximale a lieu à 425°C (89,5% de liquide, 10% de gaz). Si l'on continue à élever la température de pyrolyse (jusqu'à 500°C), la quantité de liquide diminue et celle de gaz augmente jusqu'à atteindre 47%. Cependant, cette augmentation de température conduit également à la formation d'une quantité importante de char (15,5%) [48].

Lors de la pyrolyse du PP, les produits formés sont en majorité des alcènes, des alcanes, des naphthalènes et des aromatiques. En augmentant la température, la quantité d'alcènes diminue sachant que la quantité de naphthalène et d'aromatiques est toujours inférieure à celle des alcènes [43].

Pour le PS, Yirong Liu et al ont remarqué que la quantité de styrène augmente quand la température est comprise entre 450 et 600°C, pour atteindre un maximum de 78% à 600°C, puis diminue alors que la quantité des autres composés aromatiques augmente au-delà de 600°C [49]. D'autre part, selon López et al qui ont étudié l'influence de la température sur la conversion du polystyrène en huile dans un réacteur semi continu, 450°C est la température optimale pour la décomposition du PS en liquide.

Une température inférieure à 450°C permet d'augmenter la quantité de résidu formé et de diminuer la quantité de liquide alors qu'une température supérieure à 500°C conduit à une augmentation de la quantité de gaz et à une diminution de la quantité de liquide [50]. Il est cependant à noter que dans ces différentes études, le réacteur utilisé n'est pas le même et ce qui justifie la différence de température optimale. La pyrolyse est donc un procédé complexe qu'il s'agira d'optimiser en fonction des conditions opératoires envisagées.

1.6.4.(ii). *Effet de la vitesse de chauffe*

L'influence de la vitesse de chauffe quant à elle varie en fonction du type du réacteur utilisé et des conditions opératoires [39]. La Figure 17 montre l'effet du type de chauffage sur la quantité des fractions obtenues dans le cas de la pyrolyse de la biomasse. Nous pouvons remarquer qu'à 500°C et quand la vitesse de chauffe devient très grande (pyrolyse flash), la quantité de vapeurs condensables augmente considérablement.

Dans le cadre de nos travaux, nous souhaitons favoriser la production de vapeurs condensables. De ce fait, la pyrolyse flash apparaît être la meilleure option [44].

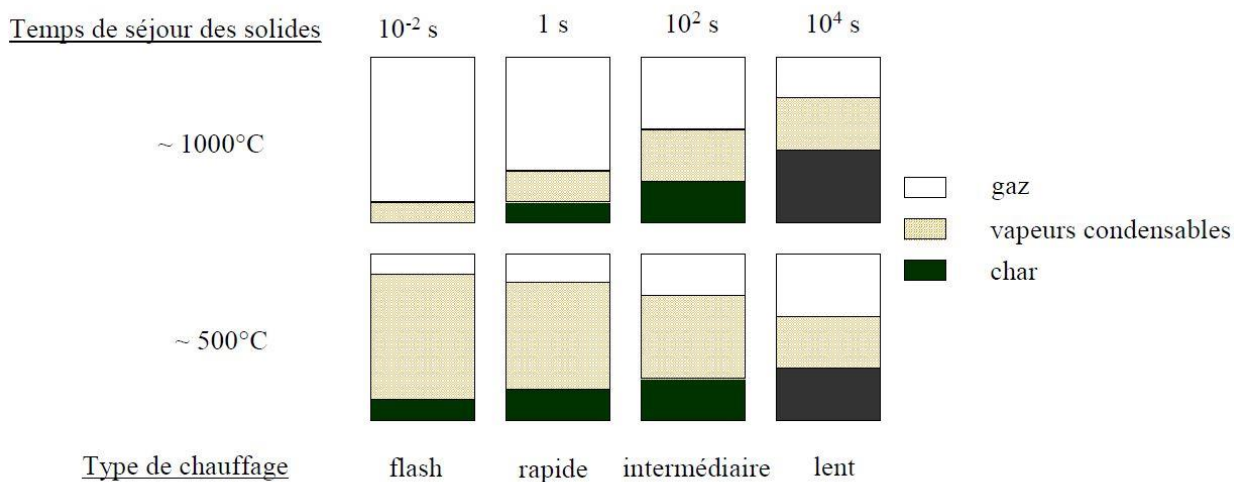


Figure 17 : Influence de la vitesse de chauffe sur les produits de pyrolyse

1.6.4.(iii). *Effet du temps de séjour*

Le temps de séjour est défini comme étant la durée entre le début du chauffage de la matière première et la récupération des produits à la fin de la réaction [41]. Généralement, un temps de séjour long favorise la conversion des produits primaires en produits secondaires d'où la formation de produits thermiquement stables tels que les hydrocarbures à bas poids moléculaire. Cependant, ce paramètre a généralement beaucoup moins d'influence que la température sur la conversion des produits [5][39]. Mastral et al ont étudié l'effet du temps de séjour sur le rendement des produits de pyrolyse de HDPE.

Ils ont montré qu'à faible température (<650°C) pour un plus long temps de séjour (2,57s), un plus grand rendement en liquide a été obtenu alors qu'à plus haute température (850°C), le temps de séjour a moins d'influence et un plus faible rendement en liquide (qui a diminué de 16,2 à 12,2 wt%) a été obtenu en augmentant le temps de séjour de 0,86 à 1,71s [51].

1.6.4.(iv). Effet de la pression

Ce paramètre est dépendant de la température. A pression et température élevées, le rendement en gaz augmente et la quantité de produits liquides diminue. Les gaz produits possèdent un faible poids moléculaire. Cependant, en pyrolyse sous pression, une plus grande quantité d'énergie est nécessaire pour le craquage des hydrocarbures [5][39]. Murata et al. [52] ont étudié l'effet de la pression sur la dégradation thermique du polyéthylène. La Figure 18 montre l'évolution du rendement en gaz en fonction de la pression pour différentes températures de pyrolyse. A faible température (410°C), l'augmentation de la pression de 0,1 à 0,8 MPa conduit à l'augmentation de la quantité de gaz de 6 à 13 wt% alors qu'à 440°C, la quantité de gaz n'augmente que légèrement (de 4 à 6 wt%) avec la pression. Ceci montre que la pression a une plus grande influence sur le rendement en gaz à faible température de pyrolyse.

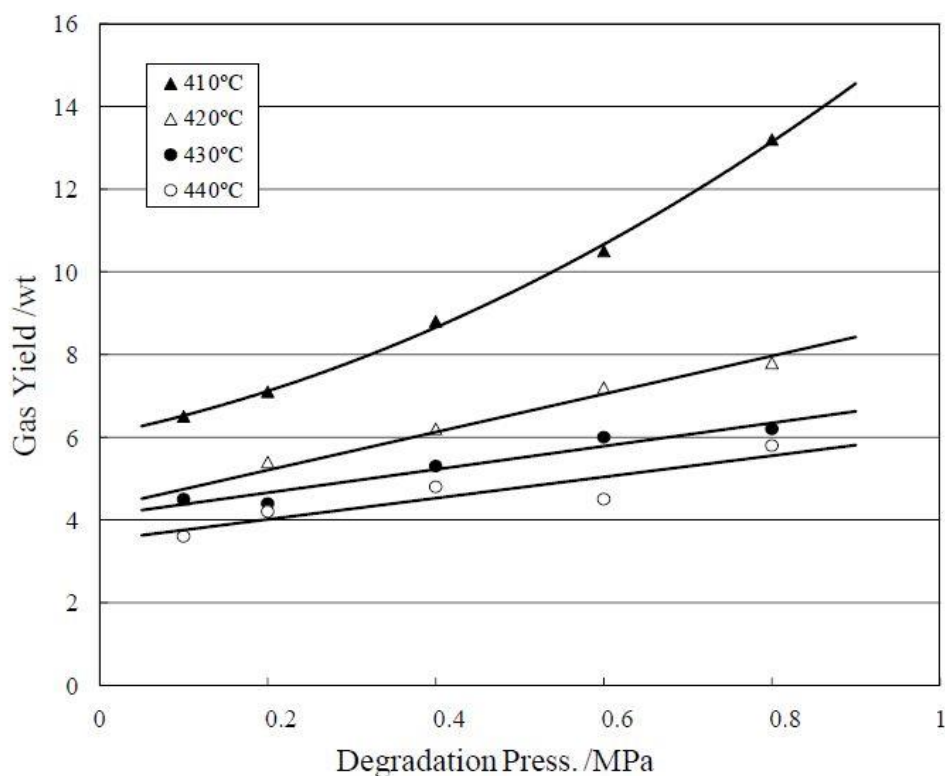


Figure 18 : effet de la pression sur le rendement en gaz du PE [52]

1.6.4.(v). Effet de la nature du polymère

La nature du polymère (ou du mélange de polymères) joue un rôle important dans la pyrolyse en influençant la nature des produits obtenus. En effet, selon le type de plastique utilisé, la température optimale de pyrolyse diffère ainsi que la composition des différentes fractions obtenues [53]. Dans le cas des polyoléfines, si l'on cherche à classer les polymères selon leur facilité à se décomposer lors d'une pyrolyse thermique, l'ordre est le suivant : PEHD < PEBD < PP. En effet, le craquage du PP est le plus facile du fait de la présence de carbones tertiaires dans la chaîne de polymère [7]. D'autre part, la pyrolyse du PS commence à une température inférieure à celle du PP. Ainsi, il est possible de conclure que les polymères qui possèdent une chaîne latérale se décomposent à une plus faible température et possèdent une plus faible énergie d'activation [21].

Ce résultat est confirmé par Seung-Soo Kima et al, qui montrent que la pyrolyse du PP et PS a lieu entre 300 et 500°C en utilisant un réacteur continu agité. La décomposition du PS commence à une température inférieure à celle du PP. Avec des vitesses de chauffe de 0,5, 1 et 2°C/min, la température de décomposition initiale du PS est de 360, 370 et 384°C respectivement, alors que pour le PP, les températures sont de 387, 405 et 411°C pour les mêmes vitesses de chauffe [21].

D'autre part, la dégradation des plastiques a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) par plusieurs auteurs [54–56]. Singh a montré (Figure 19) que, parmi les différents polymères testés, la dégradation du PS est la plus rapide, suivie par le PET puis le PP alors que le PEHD se dégrade à plus haute température. La structure de chaque polymère peut expliquer ce comportement, et en particulier, la présence d'aromatiques dans la chaîne de PS conduit à une plus faible énergie d'activation. Singh a également étudié la stabilité thermique d'un mélange de ces plastiques dont la composition est la suivante : 58,6% PE (PEHD et PEBD) ; 26,7% PP ; 8,7% PS ; 5,6% PET et 0,4% d'autres plastiques.

Du fait de la présence de PS dans le mélange, la dégradation est plus rapide que chacun des polymères pris séparément. Selon Costa et al [57], ce phénomène peut être attribué à la présence des radicaux provenant de PS qui vont activer les autres polymères et initier leurs dégradations.

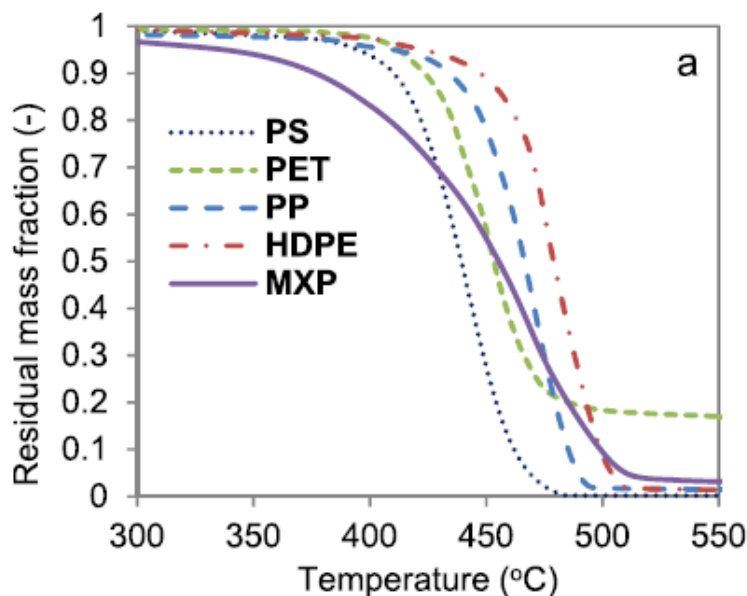


Figure 19 : Courbes ATG de différents plastiques ainsi que leur mélange selon Singh [55]

L'effet du mélange de plastiques sur le procédé de pyrolyse a été également étudié par d'autres auteurs. Demirbas [58] a étudié la pyrolyse du mélange de PP/PE/PS provenant des déchets municipaux entre 550 et 900K à 10K/min. Quand la température de pyrolyse augmente, le rendement de la phase gazeuse augmente de 12,3 à 42,4% alors que le pourcentage de phase liquide n'augmente qu'entre 550 à 750K puis rediminue jusqu'à 900K. La composition de la phase liquide est présentée dans le Tableau 4. La quantité d'oléfines diminue de 37,3 jusqu'à 33,6% lors de l'augmentation de la température de 675 à 725K alors que celle des aromatiques augmente de 7,9 à 13,6% alors qu'en augmentant la température jusqu'à 875K, la quantité d'oléfines et d'aromatiques varie très peu. Pour ce qui concerne les quantités de paraffine et de naphthène, le pourcentage obtenu reste relativement stable quelle que soit la température.

Tableau 4 : Composition de la phase liquide lors de la pyrolyse des déchets municipaux selon Demirbas [58]

Fraction	675	725	800	875
Total-paraffin	32.5	31.4	31.1	33.2
Total-olefin	37.3	33.6	32.3	31.6
Naphthene	20.7	21.5	23.0	22.7
Aromatics	7.9	13.6	12.5	11.6
Others	1.6	1.9	1.1	0.9

Kaminsky [59] a également étudié la dégradation d'un mélange de PP/PE/PS mais uniquement à 730°C. Même si les pourcentages de liquide et de gaz récupérés sont proches de ceux de Demirbas (48,4% de liquide et 35% de gaz), la composition de la phase liquide est très différente. Kaminsky a ainsi obtenu

44,9% d'aromatiques avec une très faible quantité d'aliphatiques (3,6%), ce qui peut s'expliquer par l'utilisation d'un type de réacteur différent, à savoir un lit fluidisé.

A. López et al ont étudié l'influence de la température dans un réacteur semi-continu sur la pyrolyse d'un mélange de déchets plastiques composé de 40% de PE, 35% de PP, 18% de PS, 4% de PET et 3% de PVC. Ils ont conclu que 500°C est la température optimale pour la décomposition totale de ce mélange à une vitesse de chauffe de 20°C/min. Ils ont de plus montré que la formation des produits cycliques augmente avec la température par des réactions de Diels Alder ou cyclisation monomoléculaire [50].

1.6.4.(vi). Effet du type de réacteur

Le type de réacteur utilisé est également un paramètre important qui va avoir une influence sur le transfert de chaleur et le temps de séjour lors de la réaction de pyrolyse. Il est donc important de bien choisir le type de réacteur en fonction de l'application finale visée et en particulier des produits de pyrolyse que l'on cherche à valoriser.

Plusieurs types de réacteurs ont été utilisés à l'échelle du laboratoire.

Le réacteur discontinu est un système fermé sans entrée de réactifs ou récupération de produits lors de la mise en œuvre de la réaction. Les matières sont introduites dans le réacteur au début du procédé. Dans la majorité des études réalisées sur la pyrolyse de polymères, les chercheurs ont utilisé des réacteurs discontinus [60–64] en raison de leur simplicité de mise en œuvre. Un autre avantage de l'utilisation de ce type de réacteur est la conversion presque totale du réactif en le laissant longtemps dans le système. Cependant, le réacteur discontinu possède plusieurs inconvénients se manifestant par des coûts de maintenance élevés et la difficulté de production à grande échelle. De plus, lorsque des vitesses de chauffe élevées sont nécessaires (comme la pyrolyse flash), ce type de réacteur ne peut pas être envisagé à grande échelle.

Dans le réacteur continu [50][65], un des réactifs est ajouté en continu lorsque la réaction progresse ou inversement, les produits de pyrolyse sont récupérés en continu une fois qu'ils sont générés afin de favoriser une réaction équilibrée. Ainsi, dans ce type de réacteur, les matières premières sont introduites d'un côté du réacteur et les produits formés sont récupérés d'un autre côté [5][39][66]. Ce réacteur possède le même inconvénient que le réacteur discontinu en ce qui concerne les coûts de maintenance.

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

Le réacteur à four rotatif est largement utilisé dans la pyrolyse de déchets plastiques. La rotation du four permet le mélange des déchets. La vitesse de chauffe n'excède pas 100°C/min d'où un temps de séjour long. Le transfert de chaleur se fait depuis la paroi externe de ce réacteur. Ce dernier est caractérisé par un faible transfert de chaleur. Plusieurs avantages rendent ce réacteur utilisé pour la pyrolyse des déchets municipaux : un bon mélange des déchets, la simplicité de l'entretien et l'ajustement flexible du temps de séjour [67].

Le réacteur à vis a été développé par ETIA. Il consiste en une vis chauffante allant de 350 à 800°C. Ce réacteur est caractérisé par une alimentation continue dont le débit d'entrée est égal à 15L/h.

I.6.5. Conclusion

Ainsi, nous avons mis en évidence que la pyrolyse thermique est un procédé complexe mais prometteur pour la valorisation des déchets plastiques. Il permet en effet l'obtention de trois fractions (gaz, condensables et solide) dont la composition varie en fonction de différents paramètres.

La pyrolyse présente plusieurs **avantages**.

Tout d'abord en comparant avec le recyclage mécanique, la pyrolyse permet de recycler des polymères en mélange ou accepte plus de polluants que dans le cas du recyclage mécanique. En effet, dans la pyrolyse, si on considère un recyclage en boucle fermée, le monomère va ensuite être polymérisé après purification et donc cela permet de s'affranchir des polluants. Les polymères issus de ce type de recyclage pourront ainsi trouver un plus large domaine d'applications. A titre d'exemple, il n'est actuellement pas possible d'utiliser des plastiques recyclés dans l'emballage alimentaire. Les polymères issus de la pyrolyse étant purifiés, ils pourront être utilisés pour ces applications.

De plus, la pyrolyse est un procédé moins coûteux que l'incinération [7] et il permet de diminuer l'émission de gaz toxiques de 5 à 20 fois par rapport à l'incinération.

Cependant, la pyrolyse thermique présente certains inconvénients : une température élevée et donc un coût énergétique élevé ; une production de phase liquide impure d'où la nécessité d'une étape de purification ; la production d'une grande quantité de coke [53]. L'utilisation de la pyrolyse catalytique permet d'éviter un certain nombre de ces inconvénients. Comme le montre la Figure 20 qui compare la pyrolyse thermique à la pyrolyse catalytique, l'utilisation d'un catalyseur permet de réduire la température de pyrolyse, d'économiser de l'énergie et permet la conversion des déchets plastiques en liquide de meilleure qualité [53][68][69]. De plus, en fonction du catalyseur choisi, il est possible de favoriser la production d'une distribution plus restreinte de composés ce qui peut ainsi favoriser la production d'un produit d'intérêt spécifique tel que les oléfines ou les aromatiques [70]. Plusieurs

types de catalyseurs peuvent être utilisés pour améliorer la performance de la pyrolyse comme les zéolithes (ZSM-5, LA H-Y, FCC catalysts), la boue rouge, les silices (MCM-41 et SBA-15) ou encore des mélanges $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La présence de sites acides dans ces catalyseurs et en particulier dans les zéolithes va favoriser le craquage des oléfines [40].

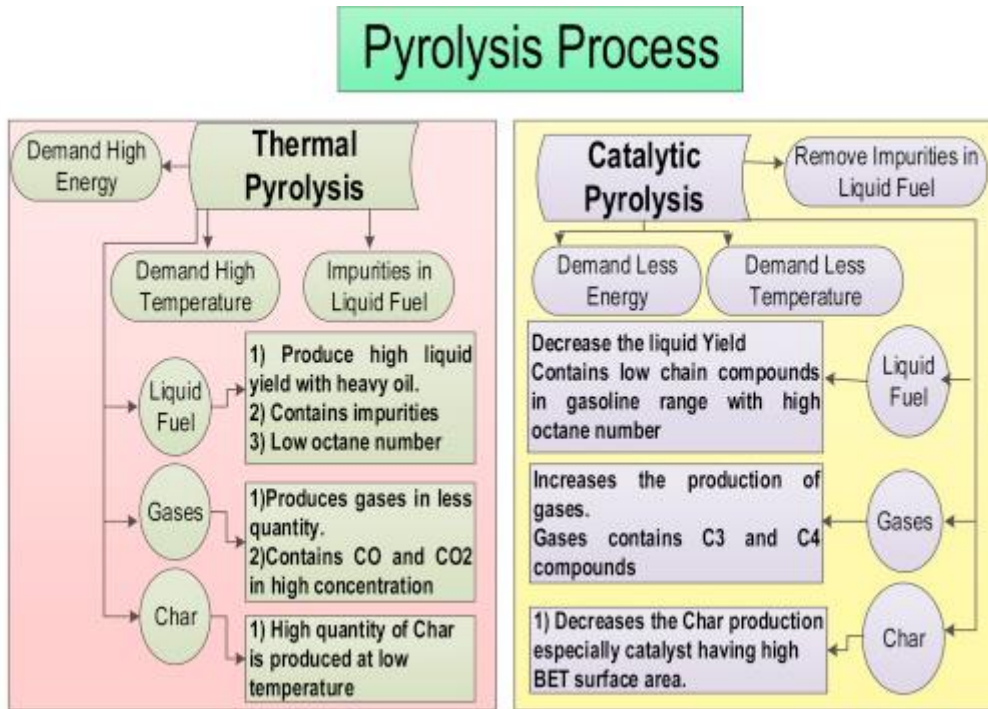


Figure 20 : Comparaison entre la pyrolyse thermique et la pyrolyse catalytique [53]

La partie suivante va donc s'intéresser à décrire le procédé de pyrolyse catalytique qui a été étudié dans ce travail de thèse.

I.7. La pyrolyse catalytique

I.7.1. Mécanisme réactionnel de pyrolyse catalytique des polymères

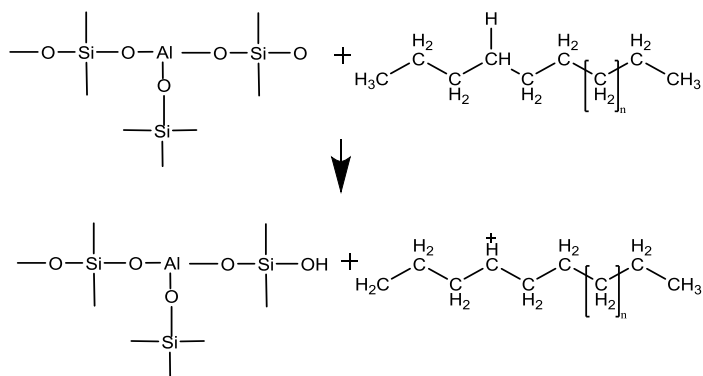
A l'opposé du mécanisme radicalaire de pyrolyse thermique décrit précédemment, le mécanisme de pyrolyse catalytique des polymères est basé sur la présence de carbocations qui assurent le transfert d'hydrogène, l'isomérisation, l'aromatisation ou encore la β scission.

A titre d'exemple, prenons le cas du mécanisme de pyrolyse catalytique du PE.

Deux mécanismes sont discutés dans la littérature.

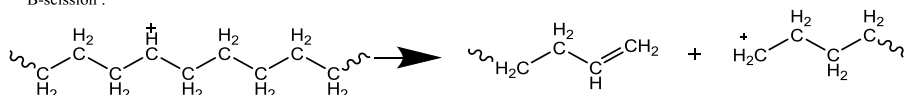
Le premier mécanisme (Figure 21) consiste en une attaque d'un site actif sur la chaîne de polymère. La réaction d'initiation commence alors par l'arrachement d'un hydrure de la chaîne de polymère ou bien par l'addition d'un proton sur la chaîne [35].

Réaction d'initiation :



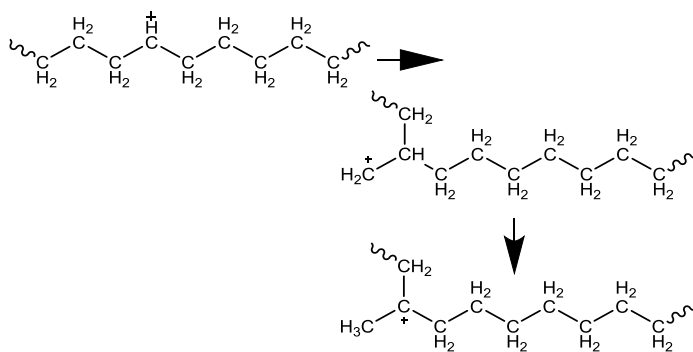
Réaction de propagation :

B-scission :

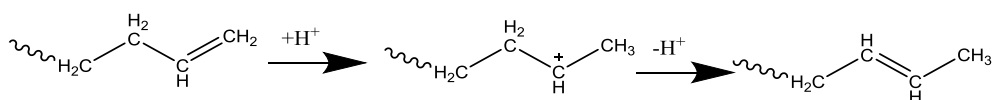


Réaction d'isomérisation :

Isomérisation de l'armature de carbone



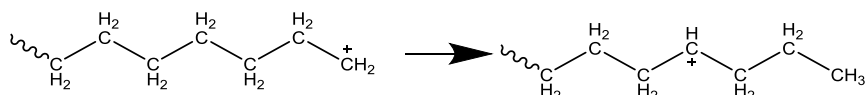
Isomérisation de la double liaison :



Réaction de transfert d'hydrogène intermoléculaire :



Réaction de transfert d'hydrogène intramoléculaire :



Réaction de cyclisation et d'aromatisation :

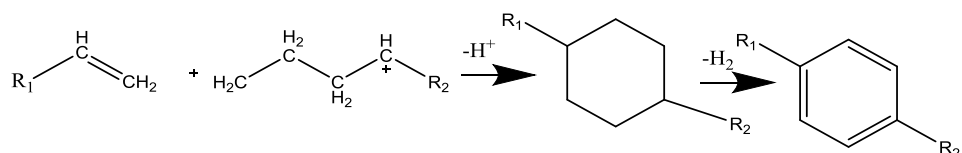
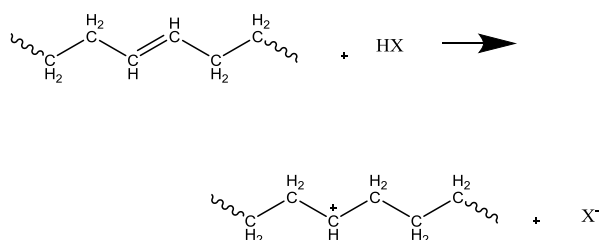


Figure 21 : Mécanisme réactionnel 1 de dégradation catalytique du PE

La réaction de terminaison correspond à un réarrangement des ions entraînant la fin de la réaction.

Le deuxième mécanisme (Figure 22) détaillé dans la littérature consiste en l'addition d'un proton sur un site défectueux afin de former une chaîne contenant un carbocation (réaction 1). Cette réaction peut directement être suivie d'une β scission (réaction 2).

Réaction 1 : Initiation



Réaction 2 : β scission

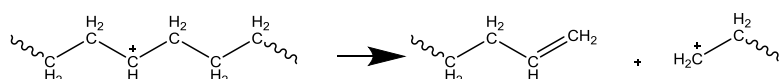


Figure 22 : Mécanisme réactionnel 2 de la dégradation catalytique du PE

La propagation se fait par des attaques des sites acides ou des carbocations sur les chaînes de polymères afin de les réduire en des chaînes de plus faible poids moléculaire. Des β scissions et des scissions de chaîne aléatoires par le biais d'un carbocation aboutissent à la formation de liquide (C10-C25) ainsi que de gaz. Des réactions d'isomérisation peuvent également avoir lieu du fait de la présence d'intermédiaires de type carbocations qui peuvent subir des réarrangements par transfert d'hydrogène ou d'atomes de carbone aboutissant à la formation d'isomères [71].

1.7.2. Types de réacteurs utilisés en pyrolyse catalytique

Comme dans le cas de la pyrolyse thermique, différents types de réacteurs peuvent être utilisés pour la pyrolyse catalytique.

Parmi ces réacteurs, le réacteur à lit fixe est un réacteur tubulaire consistant en un empilement de grains catalytiques. Ce réacteur est caractérisé par sa simplicité d'utilisation et sa robustesse. Cependant, son coefficient de transfert de chaleur est très faible lorsqu'une masse est traitée, il n'y a pas d'homogénéité de la température dans tout le système d'où la création d'un gradient de température si la taille et la forme des particules à traiter n'est pas uniforme. De plus, la surface réservée au catalyseur est très petite. L'utilisation d'un lit fixe où le catalyseur et le polymère sont en

contact direct aboutit au blocage de la réaction et à la difficulté d'avoir un contact intime dans tout le réacteur. Ainsi, ce réacteur est généralement utilisé comme réacteur de pyrolyse secondaire qui consiste en un craquage des gaz et des vapeurs condensables obtenus par la pyrolyse primaire [11] [5] [39] [67][72] [73].

Pour la production de fuel et de monomères, l'utilisation de réacteurs à lit fluidisé est privilégiée [74]. Dans ce cas, le transfert de chaleur permet une pyrolyse hautement endothermique. Ce type de réacteur est caractérisé par un excellent transfert de chaleur et de masse qui permet le maintien d'une température constante dans le système. Le temps de réaction est réduit et la faible conductivité thermique dans ce type de réacteur n'est plus un problème. Le réacteur à lit fluidisé présente un certain nombre d'avantage dont un coût d'exploitation faible. Plusieurs chercheurs ont utilisé ce type de réacteur au cours de leur étude sur la pyrolyse catalytique [73] [75–77]. Ce réacteur présente également plusieurs inconvénients se traduisant par la pulvérisation des catalyseurs où des fines particules peuvent être transportées avec les gaz ainsi que l'agglomération et le frittage des particules fines [11][5] [39][67][72][76][78].

1.7.3. Les différents types de pyrolyse catalytique

En plus des paramètres détaillés dans le cas de la pyrolyse thermique, le contact entre le catalyseur et le polymère doit être assez important bon pour permettre à la réaction catalytique d'avoir lieu. Ainsi, les différents modes de contact entre le catalyseur et le polymère ou plutôt avec ses produits de pyrolyse vont permettre de définir différents types de pyrolyse.

D'une part, le contact peut avoir lieu en phase liquide. Dans ce cas, le catalyseur est mis directement en contact avec le polymère qui une fois fondu, entre en contact avec le catalyseur. D'autre part, le contact peut avoir lieu en phase gazeuse. Dans ce cas, le catalyseur n'est pas directement mis en contact avec le polymère mais dans une chambre séparée de sorte que les produits issus du craquage catalytique vont passer dans cette chambre et entrer en contact avec le catalyseur [53][79].

Une étude faite par Y. Sakata [80] et al compare la pyrolyse catalytique du PP en phase liquide et phase vapeur avec la pyrolyse thermique. Cette étude montre selon le Tableau 5 que lorsque la pyrolyse a lieu en phase gazeuse, la quantité de gaz augmente de 24,7% à 35% par rapport à la pyrolyse thermique. Ces résultats indiquent que lorsque les produits de pyrolyse du PP entrent en contact avec le catalyseur, un craquage supplémentaire se produit, conduisant à des molécules plus petites. En revanche, le pourcentage de résidu solide ne varie pas de façon significative. Lorsque la pyrolyse a lieu en phase liquide, la quantité de gaz est comparable à celle de la pyrolyse thermique mais la quantité de résidu diminue en faveur de la quantité de liquide.

Tableau 5: Rendement des produits de pyrolyse thermique et catalytique du PP en utilisant deux modes de contact selon Sakata [80]

Contact phase of catalysts	Non-catalytic (thermal)	Silica–alumina (vapor phase)	Silica–alumina (liquid phase)
Product yield ^b			
Liquid (L)	64.9	54.5	68.8
Gaseous (G)	24.7	35.0	24.8
Residues (R)	10.4	10.5	6.4
Bromine no. of liquid (g(Br ₂)/100 g (liquid))	67.0	90.0	94.0

^a Product yields for non-catalytic, catalytic vapor phase contact and catalytic vapor phase contact.

^b $G = 100 - (L + R)$.

1.8. Les différents catalyseurs utilisés

Différents types de catalyseurs ont été étudiés dans le cadre de la pyrolyse des polyoléfines. Leurs propriétés texturales et structurales influencent la performance du procédé. Ils sont utilisés afin d'optimiser la distribution des produits de pyrolyse. Ainsi, la sélectivité de la réaction de pyrolyse est étroitement liée à la présence de sites acides. Ces sites acides sont localisés à l'intérieur des pores ce qui va influencer le mécanisme de craquage. Ainsi, la présence de micro et mésoporosité va jouer un rôle primordial dans la nature des produits obtenus lors de la pyrolyse catalytique des polymères [38].

Généralement, les caractéristiques des catalyseurs considérées comme affectant la réaction de pyrolyse sont:

- La surface spécifique : plus elle est grande, plus la production de gaz est importante.
- L'acidité : la présence de sites acides de Brønsted qui sont des sites acides forts et de sites de Lewis qui sont des sites acides faibles joue un rôle important dans la production de gaz. La production de gaz est alors proportionnelle à cette acidité.
- La structure cristalline : l'activité catalytique est d'autant plus importante que le catalyseur présente une meilleure structure cristalline en absence de phase amorphe.
- La porosité : un catalyseur poreux produit une plus grande quantité de gaz [53].

La majeure partie des travaux de la littérature concernent l'utilisation de catalyseurs de type zéolithes. Comme ce type de catalyseur a également fait l'objet de ce travail de thèse, la partie suivante s'attachera à décrire les principales zéolithes déjà étudiées.

I.8.1. Généralités

Les zéolithes ont été découvertes en 1756 par le minéralogiste suédois A. F. Cronstedt. Ce dernier a remarqué que certains minéraux semblent « fondre » et « bouillir » lorsqu'ils sont chauffés d'où l'appellation de zéolithe qui signifie « pierre qui bout ». Les zéolithes constituent une famille de composés minéraux qui forment un assemblage de cages d'aluminosilicates cristallisés. Les cages sont formées de tétraèdres d' $[AlO_4]^{5-}$ et $[SiO_4]^{4-}$. Les zéolithes ont été utilisées jusqu'à 1950 sans réellement connaître leur méthode de synthèse et c'est à partir de cette date que Barrer a réussi à les synthétiser.

La formule des zéolithes est la suivante : $M_{x/n} [Al_xSi_yO_{2(x+y)}]_z \cdot zH_2O$ où M représente un cation échangeable, soit métallique, alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition, soit encore un ammonium ou un proton. La substitution (par rapport à un matériau purement silicé) d'un silicium de degré d'oxydation +IV par un aluminium de degré d'oxydation +III, conduit à l'introduction d'un défaut de charge négatif qui est compensé par l'introduction d'un cation qui ne fait pas partie du réseau cristallin, dit cation extrarépente partie du réseau cristallin, dit cation extrarépente. Il est aussi responsable des propriétés acido-basiques de Brønsted et de Lewis des zéolithes et des propriétés d'échange cationique des zéolithes. Il pourra être un proton d'hydrogène d'où la forme H-zéolithe. La zéolithe possède une structure cristalline avec des pores de taille homogène qui constituent un tamis moléculaire. De plus, elle possède des groupements acide fort qui permettent la formation de carbocations [81–86]. Les zéolithes trouvent différents domaines d'application tels que la détergence (adoucissant dans les lessives en remplaçant les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par Na^+), l'adsorption (tamis moléculaire pour séparer des molécules de tailles différentes) ou encore la catalyse. C'est l'application qui fait l'objet de notre étude. Dans ce cadre, les zéolithes sont largement utilisées en pétrochimie pour différents procédés et ce en particulier du fait de la grande sélectivité des réactions qu'elles permettent liée à leur acidité présente dans les zéolithes[87].

Différents paramètres peuvent être modifiés au sein des zéolithes de manière à obtenir des propriétés variées. Actuellement, il existe 194 structures de zéolithe, dont 62 ont été observées dans des matériaux naturels. Pour nommer les zéolithes, un code de trois lettres a été attribué par « l'International Zeolite Association » tel que LTA, FAU, MFI...

Parmi les paramètres pouvant être modifiés dans les zéolithes, l'enchaînement des tétraèdres permet de définir l'ouverture des pores qui peuvent être cylindriques ou sphériques, connectés ou non connectés. Les zéolithes (Figure 23) peuvent ainsi être classées en trois catégories selon l'ouverture des pores:

- a. 8 atomes d'oxygène (pores de petite taille)

- b. 10 atomes d'oxygène (pores de taille moyenne)
- c. 12 atomes d'oxygène (pores de grande taille)

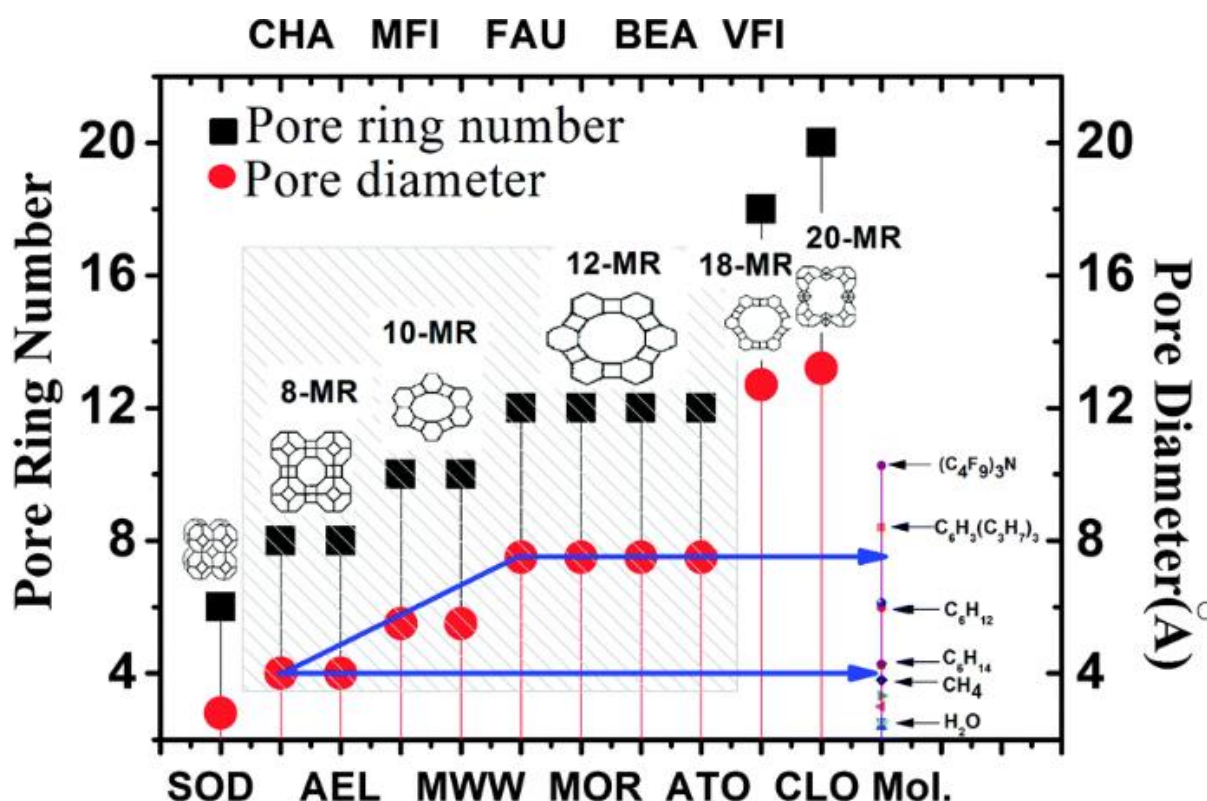


Figure 23 : Variation de la taille des pores dans les zéolithes en fonction de l'assemblage cristallin

D'autre part, les propriétés acido-basiques des zéolithes sont influencées par le rapport Si/Al qui peut varier entre l'infini et 1. Plus la zéolithe contient d'aluminium, plus elle possède un caractère hydrophile. Ce caractère peut être modifié en changeant la nature du cation. Dans ce cas, la molécule peut devenir plus hydrophobe. Ainsi, les zéolithes peuvent être riches en aluminium ($Si/Al=1$), intermédiaires ($2 < Si/Al < 5$) ou fortement siliciques ($Si/Al \geq 10$). Le Tableau 6 résume les différents types de zéolithes selon la valeur du ratio Si/Al. Le rapport Si/Al va également modifier l'acidité des zéolithes. L'acidité des sites actifs et la cristallinité de la structure microporeuse facilitent les réactions de transfert d'hydrogène d'où une meilleure conversion en gaz lors de la pyrolyse. Cette acidité est due à la présence de sites acides de Lewis et de Bronsted [7].

Tableau 6 : Différents types de zéolithes selon leur acidité [88]

Zéolithes faiblement siliciques	Si/Al = 1- 1,5	A, X, Sodalite, etc.
Zéolithes moyennement siliciques	Si/Al = 2,0- 5,0	Erionite, chabazite, mordenite, X, Y, L, Ω , etc.
Zéolithes fortement siliciques	Si/Al = 5- 500	MFI, FER, BEA, etc.
Zéolithes purement siliciques	Si/Al = ∞	Si-MFI (silicalite-1), Si-MEL (silicalite-2), Si-ZSM-48, Si-UTD-1, etc.

Un site de Bronsted (Figure 24) est défini par la présence d'un groupement OH entre un atome d'Al et de Si ou bien par la présence d'une fonction OH qui est rattachée à un atome d'Al ou de Si.

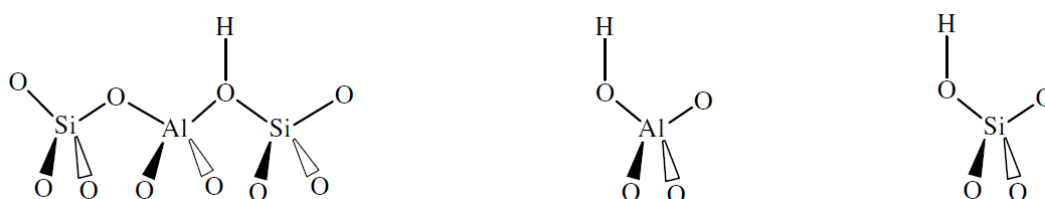


Figure 24 : Acidité de Bronsted au sein des zéolithes

L'ordre décroissant d'acidité est le suivant : Si-OH-Al > Al-OH > Si-OH. Les groupements Al-OH possèdent ainsi une très faible activité catalytique de même que les groupements Si-OH pour lesquels cette activité est quasi inexistante [82][89][90].

Un site acide de Lewis correspond, quant à lui, à un site capable d'accepter une paire d'électrons pour acquérir la configuration du gaz rare le plus proche dans la classification du tableau périodique. Dans les zéolithes, les espèces dans lesquelles les sites de Lewis peuvent être présents sont ainsi l'aluminium tri-coordiné provenant d'une calcination ou d'un échange d'ions, les cations AlO^+ issus d'une désalumination ou encore les cations compensables de charge (Figure 25)[82].

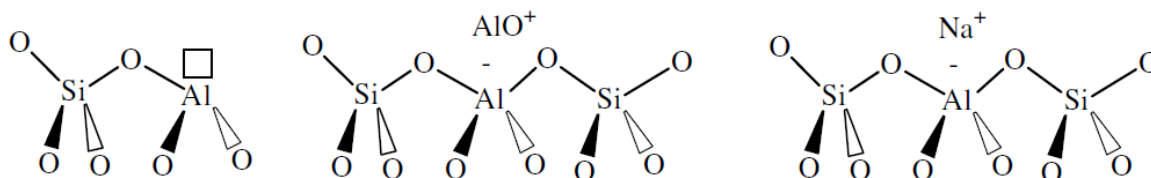


Figure 25 : Acidité de Lewis au sein des zéolithes

La ZSM-5 et la Faujasite H-Y ayant fait l'objet de nombreuses études sur la dégradation des polymères, ces catalyseurs sont décrits plus en détails dans la suite de cette partie.

1.8.2. La ZSM-5

La zéolithe ZSM-5 a été synthétisée pour la première fois en 1972 par Argauer et Landolt et a été utilisée pour la première fois en 1983 afin d'augmenter l'indice d'octane dans le carburant. Elle a été élaborée par le groupe MFI (Mobile Five) d'où son nom Zeolite Sacony Mobil n° 5. La zéolithe ZSM-5 est classifiée comme zéolithe à haute teneur en silice puisque le rapport Si/Al est généralement supérieur à 10. La structure de la ZSM-5 est présentée dans la Figure 26.

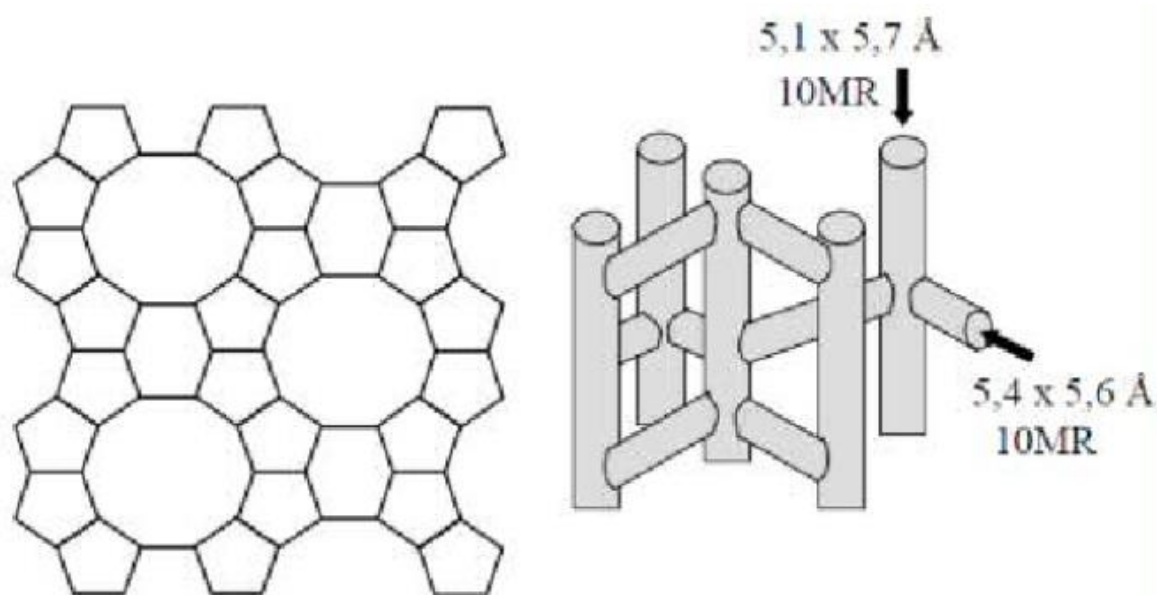


Figure 26: Structure de la zéolithe ZSM-5 [91]

La ZSM-5 est formée de deux types de canaux interconnectés entre eux. Des canaux circulaires droits de dimensions $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}^2$ avec une ouverture de 10 atomes et des canaux sinusoïdaux avec une ouverture de 10 atomes également et une dimension de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}^2$. Ces canaux sont perpendiculaires aux canaux droits [81] [85] [86].

La formule de la ZSM-5 est $M_{x/n} (AlO_2)_x Si_y O_{2(96-x)} zH_2O$ [85]. Les sites actifs dans la ZSM-5 sont des sites de Brönsted et de Lewis. Ils sont localisés dans les canaux ou dans les intersections de ces derniers [86]. La ZSM-5 possède une haute porosité et présente un isotherme de type I et IV. Ces isothermes d'adsorption définissent la taille des pores du catalyseur. Ainsi, l'isotherme de type I qui est l'isotherme de Langmuir est caractéristique des catalyseurs microporeux alors que l'isotherme de type IV est caractéristique d'un catalyseur mésoporeux [68] [92].

La ZSM-5 est généralement utilisée en tant que catalyseur et plusieurs chercheurs l'ont employé dans la pyrolyse catalytique de polymères du fait de sa surface spécifique qui est relativement élevée

(environ 420 m²/g). De plus, elle possède un rapport Si/Al élevé d'où une acidité et une stabilité thermique élevées [7]. Ce rapport pourra être varié ce qui largement affecté l'acidité du catalyseur et la quantité des sites acides de Bronsted et de Lewis ce qui pourra aussi influencer les différentes propriétés du catalyseur.

I.8.3. La Faujasite FAU

Les faujasites ou FAU sont des types de zéolithes dont la formule générale est : $M_{p/n}Si_{192-p}Al_pO_{384}rH_2O$, n est la charge portée par le cation compenseur, p est le nombre d'atomes Al présents, r est le nombre de molécules d'eau.

Dans les faujasites, la structure de la zéolithe est composée de larges pores appelés supercages de diamètre de 12,5 Å ainsi que d'une ouverture constituée de 12 atomes et enfin de sodalites formées par 24 tétraèdres TO₄. Ces sodalites ont un diamètre de 6,5 Å. Une supercage est connecté à quatre autres supercages par une fenêtre dodécagonale de 7,5 Å de diamètre alors que chaque supercage est relié à 4 cages sodalite par une fenêtre hexagonale de 2,2 Å. Un prisme hexagonal relie deux cages sodalites (Figure 27) [81–83][93].

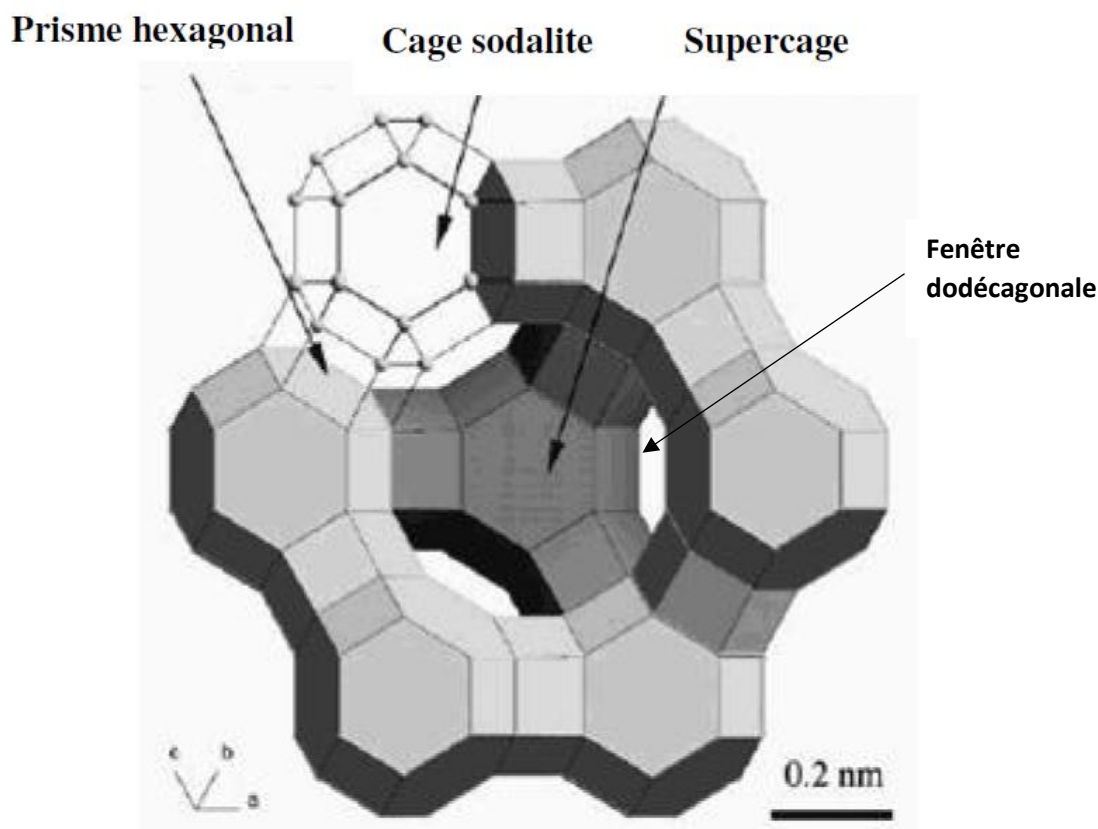


Figure 27: La structure d'une zéolithe de type faujasite selon les 3 axes [82]

Il existe deux types de FAU : les zéolithes X dont le rapport Si/Al varie entre 1 et 1,5 et les zéolithes Y dont le rapport est supérieur à 1,5. La zéolithe USY est la contrepartie ultrastable de la zéolithe Y, et a été obtenue par traitement à la vapeur de la zéolithe Y. Cette zéolithe a commencé à être utilisée à la fin des années 1970 afin d'améliorer l'indice d'octane des produits de raffinage de pétrole. Sa surface spécifique est de l'ordre de 600 m²/g. Elle est également employée dans la catalyse [94].

I.8.4. Autres types de zéolithes

La mordenite (MOR) et la clinoptilolite sont aussi deux types de zéolithes utilisés dans la pyrolyse catalytiques des polymères. La mordenite possède deux systèmes de canaux interconnectés dont le premier a une ouverture de 12 tétraèdres (6,5*7 Å²); et le deuxième présente une ouverture de 8 tétraèdres (3,4*4,8 Å²). Un troisième système d'ouverture de 8 tétraèdres (5,7*2,6 Å²) est parallèle au premier système [81,82]. La clinoptilolite est quant à elle formée de deux types de canaux dont le premier présente une ouverture de 10 tétraèdres (7.9x 3.5 Å²) et le deuxième une ouverture de 8 tétraèdres (4.4 x 3 Å²). C'est le type de zéolithe naturel provenant de roches sédimentaires le plus utilisé industriellement [95,96].

I.9. Influence du catalyseur sur les produits de la pyrolyse

Comme indiqué précédemment, l'utilisation d'un catalyseur dans les réactions de pyrolyse présente plusieurs avantages. En effet, la pyrolyse thermique qui se fait selon un mécanisme radicalaire aboutit par conséquent à la formation d'une large distribution de produits. De plus, la pyrolyse est une réaction endothermique qui consomme beaucoup d'énergie à cause de la faible conductivité des polymères [46]. Le fait d'ajouter un catalyseur lors de l'étape de pyrolyse va permettre d'accélérer la vitesse de craquage de la réaction. Lors de la pyrolyse catalytique en milieu liquide, le polymère à l'état fondu est réparti dans les espaces entre les particules de catalyseur et dans les sites actifs présents à la surface externe du catalyseur. Durant cette première étape et du fait de l'augmentation de température, il y a formation de molécules de faible poids moléculaire qui peuvent soit diffuser comme produits de pyrolyse s'ils sont assez volatiles ou bien entrer dans les cavités des pores. Les réactions de pyrolyse catalytique se font à travers des carbocations qui sont formés par addition d'un cation sur une molécule insaturée, addition d'un proton sur une molécule saturée, élimination d'un électron d'une molécule neutre ou bien coupure hétérolytique d'une molécule [94]. Il existe de nombreuses études dans la littérature qui se sont intéressées à l'influence de l'utilisation de catalyseur sur la pyrolyse. La quantité de ce dernier joue un rôle important sur l'effet de la dégradation des polymères. Cette quantité peut aller de 2 jusqu'à 50%. La plupart des études ont utilisé 10% de catalyseur [97–100]. Par contre, Zhou a utilisé 5% de ZSM-5 pour la dégradation de LDPE [101], Marcilla [102] a utilisé 25% de

ZSM-5 pour dégrader le HDPE entre 500 et 800°C et Angyal [103] a utilisé 50% de ZSM-5 pour dégrader le HDPE dans un réacteur horizontal à une température de 545°C.

La partie suivante focalise son attention sur les systèmes qui seront étudiés dans ce manuscrit, à savoir, la pyrolyse catalytique du PE, du PP et du PS en présence de zéolithe.

I.10. Pyrolyse catalytique des polymères seuls

I.10.1. Pyrolyse catalytique du polyéthylène

Dans la littérature, la ZSM-5 est considéré comme la zéolithe la plus performante parmi les différents types de catalyseurs utilisés dans la pyrolyse des polymères en général et du polyéthylène en particulier. Les autres types de catalyseurs sont soit des catalyseurs zeolitiques comme la mordenite (MOR), la faujasite (USY) et la clinoptilotite ou des catalyseurs non zeolitiques comme la silice SiO₂, la silice-alumine (SA) et la MCM-41. Ces catalyseurs sont utilisés dans leur état naturel peuvent être échangés pour prendre la forme H-catalyseur comme la H-ZSM-5 par exemple. La différence en terme de performance catalytique entre ces catalyseurs est toujours attribuée en premier lieu aux types d'acidité présente dans leurs structures. Ainsi, la ZSM-5 contient des sites acides de Brönsted et de Lewis responsables de son comportement dans la dégradation du polyéthylène.

Le premier effet remarquable observé lors de l'utilisation d'un catalyseur est la réduction de température optimale de pyrolyse par rapport à la pyrolyse thermique. Plusieurs auteurs ont étudié la dégradation thermique et catalytique par analyse thermogravimétrique. Pour visualiser cet effet, la Figure 28 montre la dégradation thermique et catalytique de LDPE en utilisant des catalyseurs zeolithiques (ZSM-5, n-ZSM-5 et Beta) sachant que n-ZSM-5 est une zéolithe nanocristalline et beta est aussi un type de zéolithe avec une ouverture de 12 tétraèdres et non zéolithiques (SiO₂, Al-MCM-41 et Al-SBA-15). SiO₂ qui est un catalyseur non acide montre une très faible activité catalytique proche de la dégradation thermique de LDPE. Par contre, les autres catalyseurs acides présentent une réduction de température en comparant avec la pyrolyse thermique. Cet effet peut différer selon la structure, l'acidité et l'accessibilité aux pores de ces catalyseurs [104]. L'intégration de l'aluminium dans MCM-41 et SBA-15 va engendrer la formation de sites acides favorisant le craquage du LDPE. La performance optimale est obtenue avec la n-ZSM-5.

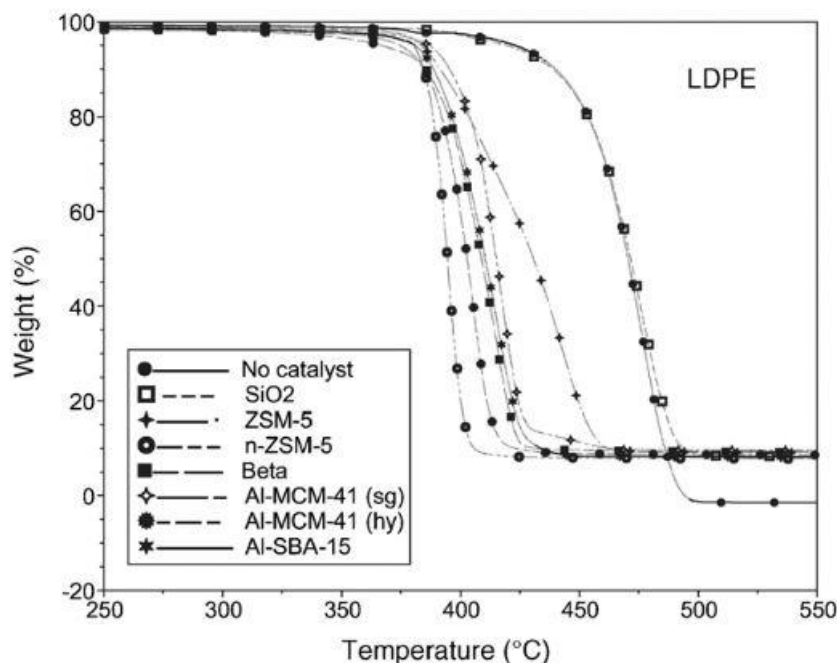


Figure 28 : Courbes ATG montrant la différence entre la température de dégradation du LDPE en utilisant différents catalyseurs selon Aguado [104]

D'autre part, Chandrasekaran qui a étudié l'effet de dégradation de HDPE en utilisant plusieurs types de catalyseurs a remarqué que la zéolithe ZSM-5 est la plus performante avec un gain de température de 60°C entre la pyrolyse thermique et catalytique [105]. Anene a confirmé l'étude de Chandrasekaran et a observé le même effet avec un gain de température de 54°C lors de la dégradation de HDPE avec une zéolithe [106]. Par contre, Serrano a étudié la dégradation thermique et catalytique de LDPE en utilisant la ZSM-5 et la MCM-41. Il a remarqué que la MCM-41 malgré sa faible acidité a conduit à un gain en température de 70°C contre seulement 34°C pour la ZSM-5. Cet effet a été attribué à la limitation de la diffusion dans les pores de ZSM-5 [107].

D'autre part, un autre effet souhaité des catalyseurs concerne son rôle sur le rendement en produits de pyrolyse ainsi que sur la sélectivité de la réaction. Plusieurs auteurs se sont intéressés à cet effet. Ainsi, il a été montré que l'utilisation de ZSM-5 au cours de la pyrolyse favorise la formation de gaz et également de produits aromatiques et des naphthènes [73] [46] [76] [101]. En particulier, Lin et al ont étudié la pyrolyse catalytique d'un mélange de PE (65% de HDPE et 35% de LDPE) en présence de plusieurs catalyseurs zéolithiques et non zéolithiques à 360°C en utilisant 40% de catalyseur dans un lit fluidisé. Cette étude montre que le rendement en gaz pour les catalyseurs de type zéolithe (HZSM-5 > HUSY > HMOR) est supérieur aux catalyseurs non zéolithiques ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{MCM-41}$). L'utilisation d'un mélange $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ conduit au rendement le plus faible (plus grande quantité de polymère non converti). Ce phénomène est attribué à la présence de sites acides faibles dans ce type de catalyseur en comparaison avec les zéolithes. D'autre part, une formation importante de coke (résidu solide) est

observée en présence de HUSY (3,5%). Les zéolithes HZSM-5 et HMOR permettent la formation de quantités similaires de C1-C4 (56 et 54wt.-% respectivement) dont 51 et 24 wt.-% sont constitués d'oléfines et de C5-C9 (26 et 31wt.-% respectivement). Ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues avec le mélange $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et avec la silice de type MCM-41 qui conduisent respectivement à la formation de 23 et 27wt.-% de C1-C4 et 58 et 61wt.-% de C5-C9 composés principalement d'oléfines. On note ainsi que les catalyseurs zéolithiques permettent d'obtenir des fragments de plus faible taille. D'autre part, l'utilisation de HZSM-5 lors de la pyrolyse catalytique du mélange de PE conduit à la formation d'une quantité plus faible d'oléfines par rapport aux catalyseurs non zéolithiques. La formation majoritaire d'oléfine est attribuée à la présence de sites acides faibles présents dans le mélange $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et dans MCM-41 ce qui ne favorise pas le transfert d'hydrogène [73]. En comparant les résultats obtenus avec ceux de Hernandez et al [46] [76] qui ont utilisé la pyrolyse flash pour dégrader le HDPE en utilisant HZSM-5 et HUSY, nous pouvons remarquer qu'il n'y a pas de différence en niveau de rendement en produits de pyrolyse. Ils ont montré aussi que la formation de gaz est majoritaire (88,3wt.-%) en présence de HZSM-5 (83,4wt.-% de fraction gazeuse est obtenue pour HUSY à 500°C). En pyrolyse thermique, cette fraction n'était que de 15,2wt.-%. La différence au niveau de la sélectivité de la réaction en particulier en ce qui concerne la formation d'aromatiques. La quantité formée durant la pyrolyse flash est largement supérieure à celle formée dans les travaux de Lin et al. Ceci peut être attribué au type de pyrolyse et à la température de pyrolyse qui était de 500°C pour la pyrolyse flash comparée à 360°C pour la pyrolyse rapide.

Une étude contradictoire avec les études précédemment citées concerne les travaux de Manos et al [108]. Il a montré qu'une grande quantité de liquide (50%) peut être obtenu avec USY (faujasite Y ultrastable) contre 39% avec ZSM-5. La composition du liquide montre (Tableau 7) qu'avec les zéolithes Y, B et Y ultrastables à larges pores, les produits de pyrolyse étaient principalement composés d'alcane, d'un peu d'alcène et d'aromatiques et de très petites quantités de cycloalcanes et de cycloalcènes. La mordenite à pores moyens et la ZSM-5 conduisent quant à elle à l'obtention d'une quantité importante d'oléfines. Ainsi, contrairement aux études précédentes qui montraient que les catalyseurs zéolithiques acides favorisaient la formation d'aromatiques, la formation d'oléfines est ici favorisée. Ce résultat a été expliquée de la manière suivante. Dans les zéolithes à pores moyens, les réactions bimoléculaires secondaires n'ont pas été favorisé du fait de l'encombrement stérique ce qui a entraîné la formation d'une plus grande quantité d'alcènes en tant que produits primaires. Ils ont cependant confirmé que les hydrocarbures formés avec les zéolithes à pores moyens étaient plus légers que ceux formés avec les zéolithes à larges pores.

Tableau 7 : Composition de la phase liquide et gaz lors de la pyrolyse catalytique de HDPE selon Manos [108]

zeolite	Si/Al	weight percent					
		alkanes		alkenes		cycloproducts	aromatics
		gas	liquid	gas	liquid	liquid	liquid
US-Y	5.7	35	44	10	5	1	5
Y	2.5	44	35	15	3	0	3
β	25	38	34	13	13	0	2
mordenite	20	20	12	35	30	1	2
ZSM-5	20	21	4	40	30	1	4

Tableau 8 : Comparaison entre les différentes études sur la dégradation du PE

Etude/ catalyseur étudié	Conditions opératoires			Principales conclusions
	Type de réacteur	Type de pyrolyse	Type de PE	
Lin et al [73] HZSM-5, HUSY, H-MOR, SAHA, MCM-41	Lit fluidisé	Rapide	65% HDPE+ 35% LDPE	<ul style="list-style-type: none"> Le rendement en gaz pour les catalyseurs de type zéolithe est supérieur aux catalyseurs non zéolithiques L'utilisation de HZSM-5 lors de la pyrolyse conduit à la formation d'une quantité plus faible d'oléfines par rapport aux catalyseurs non zéolithiques
Hernandez et al [46] [76] HZSM-5, HUSY	Lit fluidisé	Flash	HDPE	<ul style="list-style-type: none"> HZSM-5 produit plus de gaz que HUSY HUSY produit une plus grande quantité d'aromatiques lourds et alcanes branchés
Manos et al [108] USY, Faujasite Y, beta, Mordenite, ZSM-5	Réacteur semi-continu	Lente	HDPE	<ul style="list-style-type: none"> Une grande quantité de liquide (50%) peut être obtenu avec USY (faujasite Y ultrastable) contre 39% avec ZSM-5 Avec les zéolithes Y, B et Y ultrastables à larges pores, les produits de pyrolyse sont principalement composés d'alcanes, d'un peu d'alcènes et d'aromatiques La mordenite et la ZSM-5 conduisent à la formation d'oléfines

Ainsi ces différentes études (Tableau 8) ont permis de montrer que l'utilisation de catalyseurs zéolithiques acides permet d'une part de diminuer la température de pyrolyse de l'ordre de 50 à 60°C et d'autre part d'améliorer la sélectivité de la réaction.

Ainsi, les catalyseurs de types acides forts permettent de réduire la taille des produits de pyrolyse obtenus et dans le cas de pyrolyse réalisée en lit fluidisé de favoriser la formation d'aromatiques. Il est à noter qu'il n'existe cependant pas d'études systématiques faisant varier sur un même type de zéolithe, l'acidité et la taille des pores pour clairement mettre en évidence l'effet de ces deux paramètres. Ainsi, il s'agira dans ce travail de nous focaliser en premier lieu sur cet objectif.

I.10.2. Pyrolyse catalytique du polypropylène

La pyrolyse du polypropylène a également été largement étudiée. De manière similaire aux études réalisées sur le PE, les auteurs se sont intéressés d'une part à l'effet des catalyseurs sur la température de pyrolyse et d'autre part à l'amélioration de la sélectivité de la réaction.

A Marcilla et al. ont étudié l'effet du ratio polymère/catalyseur sur la température de dégradation du PP en utilisant une silice (MCM-41) comme catalyseur lors d'une pyrolyse lente (vitesse de 10K/min). D'après la Figure 29, ils ont montré qu'il était possible de diminuer la température de pyrolyse de l'ordre de 100K lors de l'ajout de 15% de catalyseur [22].

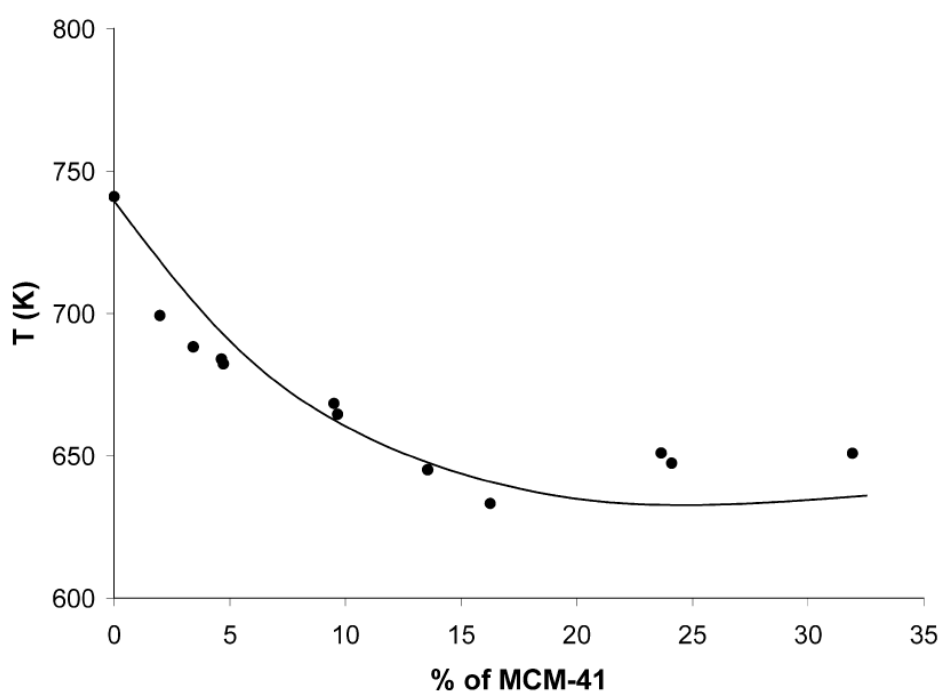


Figure 29: Variation de la température de dégradation de PP en fonction du % de MCM-41 déterminé par ATG selon Marcilla et al [22]

En utilisant la même vitesse de chauffe (10K/min), Durmus [109] a étudié l'effet de 12% de différents zéolithes sur la température de dégradation de polypropylène par ATG. Les auteurs ont testé la zéolithe beta, la ZSM-5 et la mordenite. La température de dégradation maximale de PP qui est de 684K a diminué jusqu'à 553K en utilisant la mordenite et jusqu'à 535 et 501K en utilisant respectivement ZSM-5 avec Si/Al= 25 et 12,5. En utilisant ici les zéolithes la température de pyrolyse a diminué de plus de 131K.

Ainsi, on peut noter que dans le cas du PP la température de pyrolyse peut être diminuée de manière plus importante que celle du PE et que des catalyseurs moins acides tel que la MCM-41 peuvent avoir

une action importante. Cette différence peut être expliquée par la plus grande facilité de pyrolyse du PP liée à la présence du substituant méthyle sur la chaîne comme discuté précédemment.

D'autre part, Jong-Ryeol Kim et al ont utilisé un mélange $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{SA})$, la clinoptilolite (HNZ) et la HZSM-5 pour comparer la pyrolyse thermique à la pyrolyse catalytique à 400°C (673K) de PP en utilisant un réacteur semi-continu avec un flux d'azote de 30ml/min et une vitesse de chauffe de 30K/min. Ils ont montré que l'utilisation de catalyseur permet d'augmenter le rendement en gaz par rapport à la pyrolyse thermique. De plus, la présence de HZSM-5 permet d'obtenir une plus grande quantité de gaz et une plus petite quantité de liquide en comparant avec les autres catalyseurs du fait de sa forte acidité et de sa structure poreuse (*Tableau 9*). En effet, la structure poreuse de HZSM-5 permet aux molécules issues du craquage de diffuser dans les pores et de réagir à l'intersection des deux canaux avec les sites acides favorisant ainsi l'activité catalytique de ce catalyseur [95].

Tableau 9: Pourcentage des produits de pyrolyse thermique et catalytique du polypropylène à 400°C selon Jong-Ryeol Kim [95]

Catalyst	Contents of products (wt.%)			
	Gases	Liquids	Residues	Cokes
Thermal ^a	13.7	75.3	11.0	0
SA	24.1	75.0	0.3	0.6
HNZ	24.9	74.3	0	0.8
HZSM-5	66.0	33.3	0	0.7

^a Thermal degradation at the same temperature.

En ce qui concerne la nature des produits obtenus par pyrolyse du PP à 400°C (673K), les résultats sont présentés dans le *Tableau 10*. La pyrolyse thermique produit une plus grande quantité d'oligomères et d'oléfines. En utilisant des catalyseurs, la nature des produits de pyrolyse majeurs va changer. En utilisant $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, il y a production d'oléfines et d'aromatiques alors que la quantité d'oligomères est presque nulle. Il en est de même en utilisant la clinoptilolite. A l'opposé, pour la H-ZSM-5, la quantité d'oléfines est inférieure aux deux cas précédents et la quantité d'aromatiques est beaucoup plus élevée. Ainsi, de manière similaire au PE, ce phénomène est expliqué par la présence des sites acides de Bronsted qui favorisent l'aromatization [80].

Tableau 10: Nature des produits obtenus lors de la pyrolyse thermique et catalytique du PP à 400°C selon Jong-Ryeol Kim [95]

Catalyst	n-Paraffins	i-Paraffins	Olefins	Naphthenes	Aromatics	Oligomers
Thermal	6.7	4.4	25.0	2.8	11.2	49.9
SA	0.9	21.1	45.7	9.6	22.7	Trace
HNZ	0.6	18.9	51.0	9.8	19.7	Trace
HZSM-5	2.7	9.7	36.6	6.9	44.1	Trace

Ainsi, si on compare la pyrolyse thermique et catalytique du PE et du PP, les conclusions sont proches. On note cependant une facilité des chaînes de PP à se rompre conduisant ainsi à une plus grande efficacité des catalyseurs dans ce cas.

I.10.3. La pyrolyse catalytique du polystyrène

La pyrolyse du PS a fait l'objet de moins d'attention dans la littérature même si elle revêt actuellement un regain d'intérêt. En effet, différentes études ont à ce jour permis d'atteindre un stade pilote voir industrielle. Il est cependant à noter que ces procédés ne font pas intervenir des catalyseurs.

Dans le cas du PS, contrairement au PE et PP qui vont subir une rupture aléatoire de chaîne conduisant à peu de monomères, la pyrolyse du PS aboutit à la formation d'une quantité importante de styrène. L'utilisation de catalyseur en vue de modifier la sélectivité des réactions n'est donc pas aussi cruciale que dans le cas du PE ou du PP et ce qui explique pourquoi elle a été moins étudiée. Il est à noter cependant que l'effet du catalyseur sur la température de pyrolyse reste un enjeu important notamment en terme de bilan énergétique, économique et environnementale.

Dans ce cadre, Kim et al. ont en effet mis en évidence que la pyrolyse du PS à 400°C en utilisant 10% de catalyseur aboutit à la formation d'aromatiques pour plus de 90wt.-% (*Tableau 11*) [95] que ce soit dans le cadre d'une pyrolyse thermique ou catalytique.

Tableau 11: La nature des produits obtenus lors de la pyrolyse thermique et catalytique du PS à 400°C selon Kim et al [95]

Catalyst	n-Paraffins	i-Paraffins	Olefins	Naphthenes	Aromatics
Thermal	0.01	0.27	0.24	0.27	99.2
SA	0.15	1.63	0.60	0.79	96.8
HNZ	0.04	0.52	0.09	0.22	99.1
HZSM-5	0.02	0.20	0.13	0.22	99.4

Lerici quant à lui a étudié la pyrolyse du PS à 500°C en présence de zéolithe H-Y et l'a comparé à la pyrolyse catalytique du HDPE, LDPE et du PP (*Figure 30*). Il a montré que la décomposition du PS aboutit à la formation majoritaire de liquide. Sa conversion en gaz est la plus lente. Ceci est justifié par la présence du benzène qui est relativement stable[110].

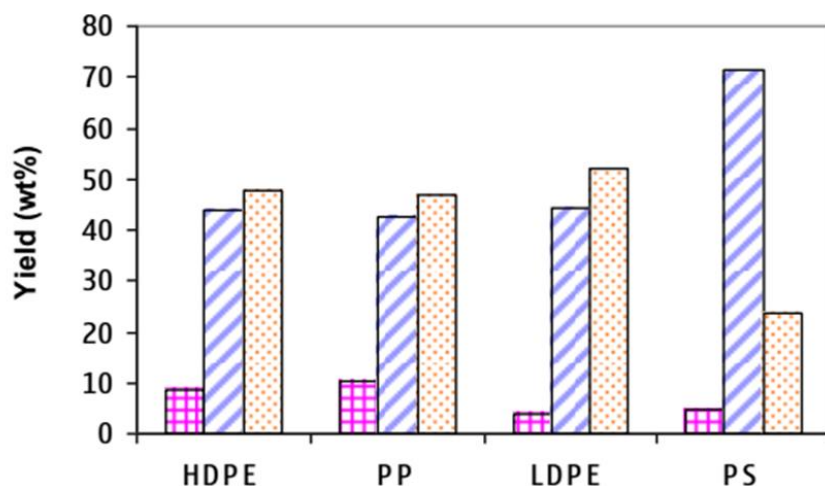


Figure 30: Rendement en solide(rose), liquide(violet) et gaz(orange) des différents types de plastiques en utilisant H-Y selon Lerici [110]

En vue de connaître la composition du liquide formé en majorité lors de la décomposition du PS, Ukei [111] a étudié la dégradation catalytique du PS en utilisant différents catalyseurs acides à 623K (Tableau 12). Il a montré de manière non surprenante que le composé majoritaire est le styrène. Sa présence peut être augmentée de 10% (passage de 70 wt-% pour la pyrolyse thermique à environ 80 wt-% pour la pyrolyse catalytique) lorsque MgO est utilisé. De plus, la formation de benzène et l'éthylbenzène apparaît pour certains catalyseurs acides (ZSM-5 et $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Ces produits sont issus des réactions de craquage et de l'hydrogénation du styrène.

Tableau 12 : Rendement des produits de la dégradation de PS et la composition du liquide à 623K selon Ukei [111]

	Catalyst							Thermal degradation ^a
	MgO	CaO	BaO	K ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	HZSM5	Active C	
BET surface area (m ² g ⁻¹)	47.4	1.2	0.8	–	533.9	426.0	–	–
<i>Contents of products (wt.%)</i>								
Oils	79.6	82.8	93.4	86.5	79.6	78.2	76.5	80.1
Cokes	8.2	4.2	0.3	3.1	6.0	5.9	10.1	–
Gases	–	–	–	–	Trace	Trace	–	–
Residues	3.8	6.5	3.2	4.1	4.2	8.5	3.8	16.1
Balance ^b	91.6	93.5	96.9	93.7	89.8	91.6	90.4	96.1
<i>Contents of oils (wt.%)</i>								
Styrene	79.1	75.5	76.4	77.8	59.9	64.4	70.0	70.0
Dimer	8.2	11.1	18.3	15.6	10.3	7.0	8.5	11.2
α-Methylstyrene	6.2	6.6	1.4	2.5	4.5	5.2	6.8	8.6
Toluene	3.9	3.9	1.6	2.2	2.3	3.1	4.4	5.1
Benzene	–	–	–	–	4.5	6.4	–	–
Ethylbenzene	0.7	0.9	0.2	0.3	9.0	2.0	4.3	2.4
Indan	–	–	–	–	2.2	1.8	–	–

^a Thermal degradation was carried out at 873K for 3 h.

^b Balance means the material balance of C before and after the reaction.

I.10.4. Conclusion

Ainsi, la pyrolyse catalytique du PE et du PP a fait l'objet de nombreuses études alors que celle du PS a été moins étudiée. Il a été noté qu'en plus du type de catalyseur étudié, de nombreuses paramètres

vont modifier les résultats obtenus (type de réacteur, type de pyrolyse, quantité de catalyseur ...). Il est donc difficile de comparer les études entre elles ce qui conduit parfois à des résultats contradictoires. D'autre part, il n'existe pas d'études plus fondamentales permettant de clairement mettre en évidence l'effet du type d'acidité et de la taille des pores sur les produits de pyrolyse obtenus. Ce point constituera donc une partie de ce travail de thèse.

De plus, l'une des limitations du recyclage mécanique concerne l'étape de tri qui va conditionner la valorisation des polymères. L'un des intérêts de recyclage par pyrolyse consiste à traiter directement un mélange de polymères et d'utiliser un catalyseur en vue d'améliorer la sélectivité de la réaction. Cet aspect est discuté dans la partie suivante.

I.11. La pyrolyse catalytique d'un mélange de polymères

Différents chercheurs se sont intéressés à l'étude de la pyrolyse catalytique des mélanges de polymères en vue comme indiqué précédemment d'éviter une étape coûteuse de tri. Dans ce cadre, une valorisation sous forme d'huile qui sera utilisée comme carburant a en général été favorisée.

En particulier, une étude réalisée par A. López et al. sur un mélange formé de 40% de PE, 35% de PP, 18% de PS, 4% de PET et 3% de PVC et en utilisant la ZSM-5 comme catalyseur montre une conversion de plus de 90 % à 425°C. En ce qui concerne les produits, 440°C est la température permettant la meilleure conversion en liquide. En augmentant cette température jusqu'à 500°C, les chercheurs ont obtenus une plus grande quantité de gaz. En comparant avec la boue rouge pour le même mélange, la quantité de gaz pour ce catalyseur est plus faible. Ceci a été expliqué par le fait que la ZSM-5 possède une structure plus poreuse que ce dernier[68]. D'autre part, la fraction gazeuse obtenue par pyrolyse catalytique du mélange PE/PS en présence des zéolithes précédemment citées est constituée d'un mélange de molécules C2-C4 dont la composition diffère selon le catalyseur utilisé alors que la partie liquide est formée d'oléfine, de paraffine et d'aromatiques. La présence de surface macro et microporeuse favorise l'isomérisation au niveau des chaînes de carbones ce qui aboutit à la formation d'hydrocarbures branchés en particulier en présence de ZSM-5 [112].

Pour un autre mélange composé de 64% de PE, 34% de PP et 2% de PS et en utilisant différents types de catalyseurs (ZSM-5, la faujasite ultrastable Y USY, fluid catalytic cracking FCC, MCM-41 et la silice alumine amorphe ASA), la distribution des produits obtenus va changer en fonction du catalyseur (Tableau 13). Ainsi, la fraction liquide est optimale pour USY, MCM-41 et ASA alors que la meilleure conversion est obtenue pour ZSM-5 (fraction solide la plus faible). La distribution en nombre de carbone est également différente en fonction du type de catalyseurs. Des fractions de plus faible masse sont obtenus pour ZSM-5 et FCC-E1 alors que MCM-41 et ASA conduisent à l'obtention de fragments

plus lourds. USY conduit quant à elle à un résultat intermédiaire (majorité de C₄/C₅). Dans ce dernier cas, on note également que la formation de liaisons insaturés est plus faible.

Tableau 13: Nature des produits obtenus lors de la pyrolyse catalytique d'un mélange de PE, PP et PS

Degradation results	Catalyst type				
	ZSM-5	USY	FCC-E1	MCM-41	ASA
Yield (wt% feed)					
Gaseous ($\sum C_1-C_4$)	53.3	29.8	49.8	24.2	28.2
Liquid	36.6	59.6	38.7	56.7	55.0
Gasoline ($\sum C_5-C_9$)	31.9	52.3	32.2	50.9	48.1
Condensate liquid ^a	3.7	4.1	4.5	5.3	4.9
BTX ^b	0.9	0.3	0.8	0.5	0.4
Styrene	0.8	0.9	1.2	1.7	1.6
Residue ^c	10.1	12.6	11.5	13.2	16.8
Involatile residue	8.5	8.0	7.9	11.1	14.4
Coke	1.6	4.6	3.6	2.1	2.4
Distribution of C ₁ -C ₉ hydrocarbon products (wt% feed)					
C ₁	0.2	n.d.	0.1	- ^d	n.d.
C ₂	0.8	0.1	0.4	0.1	- ^d
C ₂ ⁻	3.2	0.7	1.3	0.2	0.3
C ₃	4.3	1.6	2.9	0.7	2.3
C ₃ ⁻	15.6	6.6	16.4	5.2	6.3
C ₄	7.6	12.3	8.2	2.5	2.9
C ₄ ⁻	21.6	8.5	20.5	15.5	16.4
C ₅	3.4	15.8	5.5	3.7	3.3
C ₅ ⁻	8.7	9.3	9.5	16.7	14.2
C ₆	5.3	8.4	5.3	4.6	4.0
C ₆ ⁻	6.2	4.3	6.3	12.3	11.9
C ₇	3.2	6.7	2.7	3.3	3.8
C ₇ ⁻	3.2	2.6	1.6	6.7	6.2
C ₈	1.1	4.2	0.8	1.2	1.8
C ₈ ⁻	0.6	0.8	0.4	2.2	2.5
$\sum C_9$	0.2	0.2	0.1	0.2	0.4

Ainsi, la composition du mélange va affecter la quantité de liquide, gaz et résidu formés ainsi que les produits obtenus lors de la pyrolyse catalytique rendant le procédé encore plus complexe [113]. La pyrolyse catalytique de mélange de polymères a été peu étudié à ce jour et il n'existe pas d'étude systématique s'intéressant à l'effet de la composition du mélange. Ce point constituera ainsi un second objectif de ce travail de thèse.

I.12. Conclusion et démarche expérimentale de la thèse

Ainsi, nous avons montré que l'augmentation de la consommation de plastiques a entraîné une augmentation considérable de la production des déchets. De ce fait, leur élimination devient une problématique importante et les solutions actuelles ne sont pas entièrement satisfaisantes.

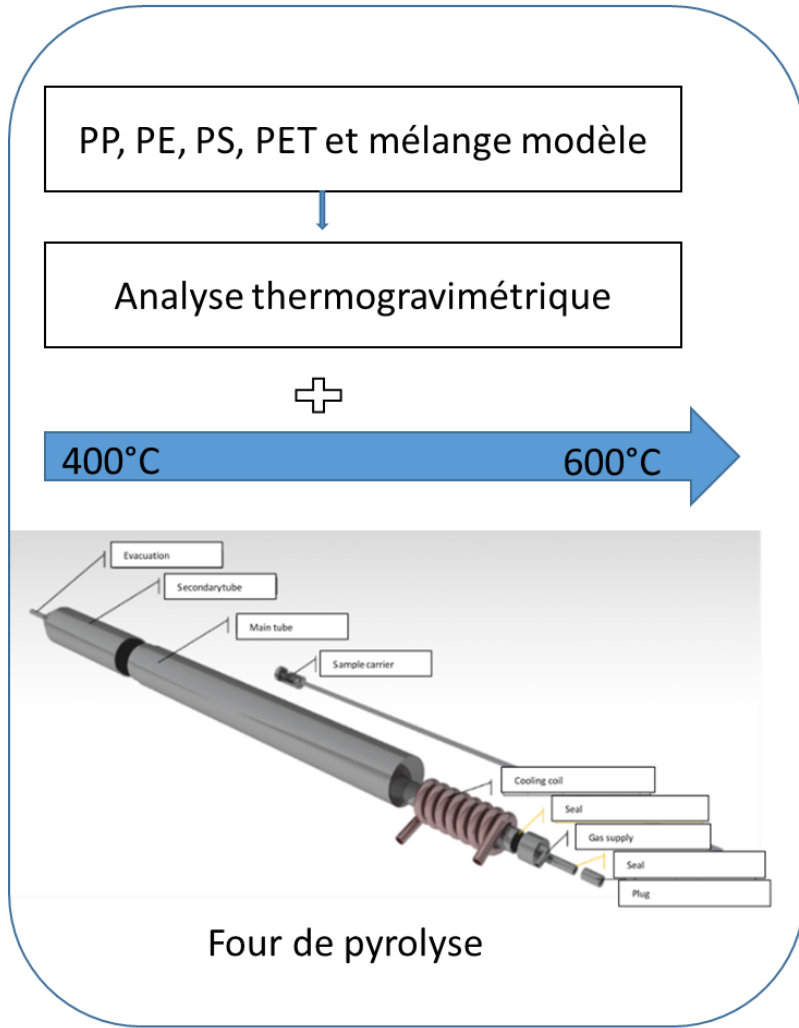
Une solution alternative de recyclage concerne la pyrolyse. Ce procédé consiste à craquer les molécules à une température comprise entre 300 et 900°C sous atmosphère inerte afin des produire une phase liquide, une phase gazeuse et un résidu solide. Cette nouvelle alternative pourrait présenter

l'avantage de ne pas devoir trier les déchets avant leur traitement et ainsi obtenir des produits d'intérêt pour la chimie. Le recyclage par pyrolyse permettrait également de s'affranchir des problèmes de polluants qui limitent fortement le recyclage mécanique des plastiques notamment dans le domaine de l'alimentaire. La pyrolyse peut être thermique ou catalytique. La pyrolyse thermique nécessite une température élevée ce qui entraîne une consommation d'énergie plus importante. De plus, dans le cas de la pyrolyse thermique, une distribution importante de produits est obtenue ce qui limite leur valorisation dans l'industrie chimique. La pyrolyse catalytique permet quant à elle d'améliorer la sélectivité de la réaction.

Ainsi, l'utilisation d'un catalyseur réduit la température de pyrolyse et diminue la distribution du nombre de carbone en jouant sur la sélectivité des produits obtenus. C'est ce procédé qu'il a donc été choisi d'étudier dans ce travail de thèse. Différents types de catalyseurs ont été utilisés dans la littérature afin d'influencer le rendement des produits de pyrolyse. Les zéolithes sont considérées parmi les catalyseurs les plus actifs dans la pyrolyse et spécialement la ZSM-5 qui présente une acidité élevée avec des canaux droits et sinusoïdaux perpendiculaires. Dans la littérature, plusieurs études ont été faites sur l'effet des zéolithes sur la dégradation des polyoléfinés et dans une moindre mesure celle du polystyrène qui sont parmi les types de plastiques les plus utilisées dans le secteur de l'emballage.

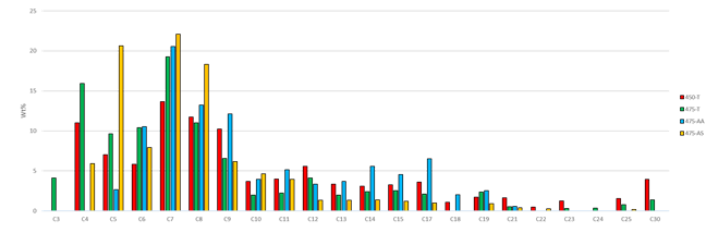
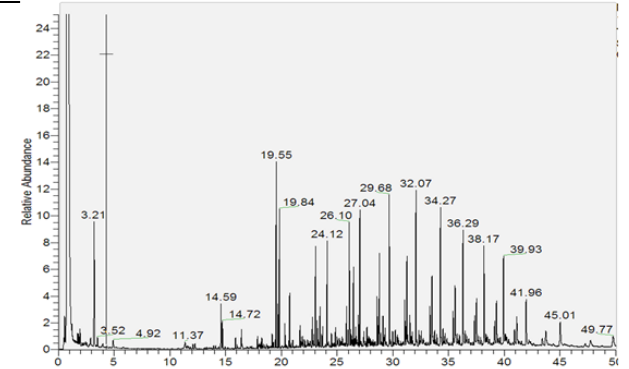
Ainsi, même s'il existe de nombreuses études s'intéressant à la pyrolyse des déchets plastiques issus de l'emballage, il n'existe pas d'étude systématique complète s'intéressant à l'effet du mélange et de sa composition sur les produits de pyrolyse. Ceci constituera un enjeu majeur en prenant en considération en France l'extension des consignes de tri. Le but de notre travail consistera donc dans un premier lieu à réaliser une pyrolyse thermique sur les polymères vierges ainsi que sur une composition modèle des déchets plastiques et d'étudier l'effet de cette composition.

D'autre part, l'effet des catalyseurs a déjà été largement discuté dans la littérature en particulier en ce qui concerne le polyéthylène mais des études approfondies sur les relations entre les propriétés des catalyseurs (acidité, taille des pores), sur la composition des produits obtenus et la sélectivité de la réaction n'existe pas à l'exception de la biomasse. De ce fait, dans une deuxième étape, notre étude se focalisera sur l'effet de l'acidité de la ZSM-5 sur la dégradation du polyéthylène. Nous nous intéresserons également au recyclage de ce catalyseur (régénération) ce qui constitue un enjeu important en vue d'une application industrielle de ce procédé. Ce point a de plus été peu abordé dans la littérature. Finalement, afin de bien maîtriser les paramètres affectant la pyrolyse catalytique du polyéthylène, des catalyseurs acides synthétisés au laboratoire vont être testés afin d'étudier l'effet des différents paramètres (acidité, rapport polymère/catalyseur, taille des pores) sur la sélectivité de la réaction.



Alcanes + Alcènes + produits cycliques + aromatiques

Analyse GC-MS Analyse GC-FID (pour la pyrolyse catalytique)



Liquide

Wax

Gaz

Résidu

Thermique → 550-600°C

Catalytique → 400-475°C

Catalyseurs Synthétisés au Commerciaux laboratoire

DRX

Physisorption d'azote

TPD-NH3

DRX

Physisorption d'azote

DLS

RMN

MEB

Figure 31 : schéma de la méthodologie globale de la thèse

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Ce chapitre est dédié à la présentation des différents types de plastiques dans une première partie suivie des différents catalyseurs utilisés pour faire la pyrolyse catalytique. Après avoir présenté les plastiques et les catalyseurs commerciaux et synthétisés, les méthodes de caractérisation des catalyseurs seront détaillées dans le but de savoir leurs propriétés texturales et structurales. Dans la suite de ce chapitre, le dispositif de pyrolyse sera décrit, avec en particulier l'optimisation de son fonctionnement et les techniques de caractérisation des produits de pyrolyse obtenues.

II.1. Polymères utilisés

II.1.1. Matériaux

Comme indiqué dans le chapitre précédent, les polymères utilisés concernent le domaine de l'emballage. Ainsi, un polyéthylène linéaire basse densité (PEBD) (Eltex® PF6220AE) de densité 0,919 g/cm³ et utilisé dans les emballages pour les produits alimentaires a été fourni par Wipak (Bousbecque, France). Des granulés de polypropylène (PP) ayant une densité de 0,906 g/cm³ ont été fournis par Nutripack (Flines les Râches, France). Il s'agit d'un polymère utilisé pour la fabrication de barquettes destinées à un usage alimentaire. Le polystyrène (PS) provient quant à lui de chez Sigma Aldrich et les granulés de polyéthylène téréphtalate (PET) (SABIC POLYESTER TC 196) de chez SABIC.

D'autre part, en vue de déterminer une composition de mélange modèle, un échantillon de combustible solide de récupération (CSR) a été fourni par Baudalet (Blaringhem, France). Le CSR est un type de combustible composé de déchets solides non dangereux qui est destiné à être brûlé dans des fours (généralement en cimenterie) ou dans des usines d'incinération. Ces déchets ne sont à l'heure actuelle pas recyclables dans des conditions économiques ou techniques viables et sont composés de déchets industriels banals (DIB), d'encombrants de déchèteries de qualité hétérogène ou proviennent des refus des collectes sélectives des emballages ménagers. Les CSR sont essentiellement constitués de bois, plastiques, papiers et cartons [36]. Ils sont utilisés pour leur haut pouvoir calorifique de façon à permettre une valorisation énergétique en substitution des combustibles fossiles classiques (coke et fuel).

Dans le cadre de notre étude, nous avons isolé la fraction plastique d'un CSR provenant de chez Baudalet et issus principalement de refus de tri d'emballage. Nous avons ensuite déterminé la composition de ce mélange en vue d'établir un mélange modèle dont sa pyrolyse sera étudiée. Ces résultats sont détaillés ci-après.

II.1.2. Mélange Modèle (MM)

The objective of this part is to establish a polymeric mixture (called 'model' mixture) representative of the plastic composition of municipal solid waste MSW in France that is poorly valorized, including the evolution of the selective collection policy. Indeed, in France, selective collection of plastics actually concerns bottles (PET) and other plastic containers (PE and PP). The gradual extension of sorting instructions to all plastic types (packaging films, bags, polyester trays, etc.) should lead to new mixtures of plastic waste that will need valorization. The model mixture determined in this study takes into

account this extension of sorting instructions that will be fully implemented in France in 2022 [114]. Two studies coming from the literature as well as an experimental determination of the composition of a solid recovery fuel (SRF) sample collected in North of France were used to determine this model mixture.

The first study concerns plastic waste coming from sorting centers and was carried out by Valorplast which is a company created in 1993 to promote the recycling of post-consumer plastic packaging [115]. According to this study, the distribution of plastic packaging waste in France is as follows:

- 435kT of bottles and flasks composed of 56wt.-% of clear PET, 13wt.-% of dark PET and 31wt.-% of a mixture of PE / PP,
- 360kT of containers corresponding to 28 wt.-% of PP, 21 wt.-% of PS, 17 wt.-% of PET, 6 wt.-% of PE, 6% of PVC (polyvinyl chloride), 11 wt.-% of expanded PS and 11 wt.-% complex multi-material mixture,
- 280kT of films including 43 wt.-% of PE, 3wt.-% of PP and 18 wt.-% of a complex mixture and 36 wt.-% of small films,

Based on those data, two assumptions were made to evaluate the composition in the model mixture (Tableau 14):

1. PET (56wt.-% of clear PET and 13wt.-% of dark PET from the bottles) was not taken into account in the calculation since PET bottles are usually well sorted in France and valorized,
2. Only PP,PE,PS and PET (not coming from the bottles) were considered in the calculation (PVC and multi-materials were not included),
3. The percentage of PE/PP in the bottles and flasks corresponds to the selective collection of plastics from MSW in France with 75% of PE and 25% of PP in the PP/PE mixture since PE is more used than PP.

This study leads to a first model mixture composed of 27wt.-% PP, 47wt.-% PE (including HDPE, LDPE and LLDPE), 14wt.-% PS and 12wt.-% PET.

Tableau 14 : Quantity of plastics (in tons) used according to the study of ValorPlast

	PP	PE	PS	PET	Total amount of polymer
bottles	33712	101137	0	0	134849
trays	100800	21600	75600	61200	259200
films	8400	120400	0	0	128800
Total weight	142912	243137	75600	61200	522849
Composition from Valorplast data (wt.-%)	27	47	14	12	100

The second study was carried out by ADEME, an industrial and commercial public organism created in 1991 to implement public policy in the areas of environment, energy and sustainable development in France [116]. In 2015, ADEME studied the quantity of waste produced in France and its composition. In the report [117], only the uncollected plastic waste was considered (Tableau 15) as they represent the type of plastic waste directly concerned by the extension of sorting instructions. Moreover, recycled plastics do not represent an environmental problem and the recovery streams for such materials are clearly identified and already implemented. From the analysis of ADEME data, the composition of the mixture is composed as follows: 32wt.-% of PP, 42wt.-% of PE, 11 wt.-% of PS and 15wt.-% of PET.

Tableau 15: Quantity of plastics (in ktons) used according to the study of ADEME [24]

	PP	PE (HDPE and LDPE)	PS	PET	Total
Total solid waste	650	1 150	200	420	2420
Collected amount to be recycled	160	500	30	180	870
Potential amount of plastic to be recovered	490	650	170	240	1550
Composition from ADEME data (wt.-%)	32	42	11	15	100

The third study was based on experimental considerations. The composition of a solid recovery fuel (SRF) obtained from Baudelet environment (North of France) was determined. SRFs are alternative fuels derived from common industrial waste and non-hazardous waste. They are obtained from MSW after eliminating non-combustible materials (glasses and metals) and are therefore mainly composed of paper, plastics, cardboard and wood. They are used for their high calorific value. SRF composition varies significantly according to the collection centers [118][119]. To determine the plastic composition, paper, cardboard and wood were first removed manually. Then, the flotation method was used to separate the different polymers according to their density. The solid recovery fuel (SRF) sample (about 20g) containing different types of plastics is placed in a beaker containing water (3L). According to the densities of these plastics (Figure 32), PE and PP will float on the surface whereas the other plastics will sink downward. Polyolefins are further separated using a solution containing 57.9%

of ethanol and water as mentioned in Figure 32. PS and PET, remaining at the bottom of the water solution, are separated using a solution containing 12 wt-% of NaCl. To ensure the homogeneity of the results, each analysis was repeated three times. The various fractions were then identified by FTIR. Results are summarized in Tableau 16. From those data, it was thus possible to determine the SRF sample plastic composition: 32% of PP, 24% of PE including HDPE and LDPE, 17% of PS and 27% of PET.

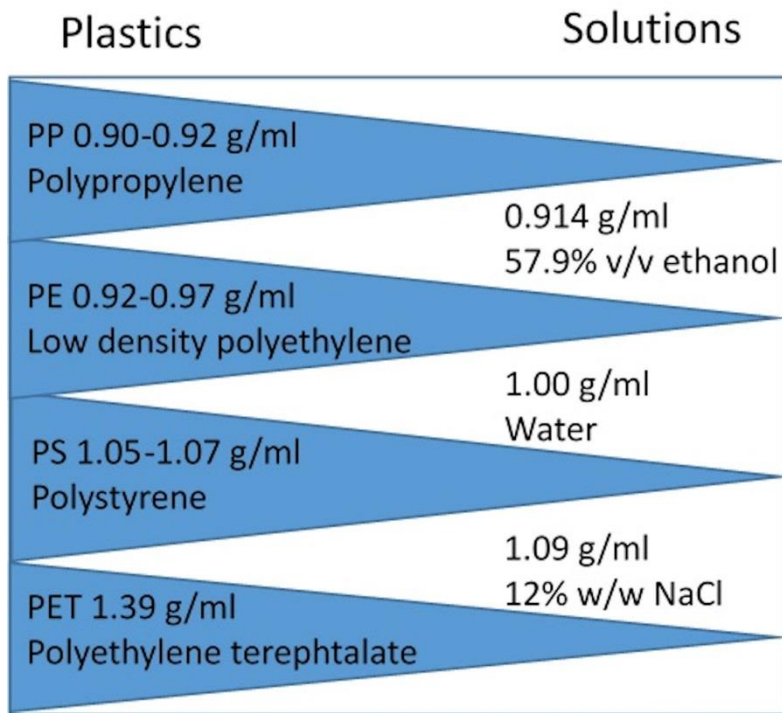


Figure 32 : Densities of plastic materials

Tableau 16: Determination of the SFR sample composition (in %)

Analysis	PP	PE	PS	PET
1	33	19	16	32
2	30	29	18	23
3	34	23	18	25
Average wt-%	32	24	17	27

The three studies were considered to determine the model mixture composition. Tableau 17 gathers the different data obtained from the three studies. First, it can be seen that the amount of PP and PS are in the same order for the three studies. On the contrary, the amount of PET determined in the SFR sample is much more important (around twice as much important) than those obtained from

Valorplast and ADEME studies. This discrepancy can be explained by the heterogeneity of the SFR composition. In that field, the stream was obtained from municipal solid waste including plastic extension sorting collection. Since PET is widely used as containers that are not collected at that time, it can, at least partially, justify this result. Moreover, in the two first studies, PET from bottle was not taken into account in the calculations since it is well sorted and recycled. The amount of PET calculated from literature data is more representative of the real percentage found in the French MSW stream and is thus taken into account to determine the composition of the model mixture (MM). Consequently, the amount of PE in the MM will also be determined from the first two studies.

Finally, from these different studies (Tableau 17), the composition of the model mixture was defined as, 30wt.-% of PP, 45wt.-% of PE, 10wt.-% of PS and 15wt.-% of PET.

Tableau 17: Comparison of the polymeric compositions determined from the 3 previous studies

Study	PP (wt.-%)	PE (wt.-%)	PS (wt.-%)	PET(wt.-%)
Composition from Valorplast data	27	47	14	12
Composition from ADEME data	32	42	11	15
Composition from SFR sample	32	24	17	27
Model mixture composition	30	45	10	15

II.1.3. Préparation des matériaux polymères

Les polymères vierges et les polymères en mélange ont été utilisés sous forme de granulés (taille d'environ 2*2*2 mm³) pour réaliser les essais de pyrolyse. Une autre partie a été broyée à l'aide d'une broyeuse cryogénique de type Retsch-ZM200 en présence d'azote liquide. L'utilisation d'azote liquide permet d'éviter l'augmentation de température et le changement des propriétés physiques du polymère lors du broyage. Les polymères broyés ont été utilisés pour réaliser les analyses thermogravimétriques.

II.1.4. Caractérisation des polymères

II.1.4.i). Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour déterminer la décomposition thermique des polymères broyés purs et en mélange. Des échantillons d'environ 10mg sont placés dans des creusets en alumine. Les essais se déroulent sous flux d'azote (débit de 40mL/min) et à une grande vitesse de chauffe afin d'être dans les mêmes conditions qu'une pyrolyse flash. Ainsi, une vitesse de 100°C/min a été utilisée pour balayer une gamme de température allant de 25 à 800°C.

Dans le but de comparer les courbes expérimentales des mélanges PP et PE ainsi que le mélange modèle aux courbes calculées par combinaison linéaire des polymères purs, une courbe théorique est alors calculée de la façon suivante :

Pour le mélange 50/50 PP/PE : wt% (PP/PE) calculé= wt% (50% PP) trouvé expérimentalement pour PP pure + wt% (50% PE) trouvé expérimentalement pour PE pure.

Pour le mélange modèle : wt% (MM)= wt% (30%PP) + wt% (45%PE) + wt% (10%PS) + wt% (15%PET).

II.1.4.ii). Analyse par infrarouge

Les échantillons séparés par la méthode de flottaison ont été identifiés par l'équipement Nicolet IS50-ATR dans le but d'identifier les constituants de chaque phase séparée. L'analyse a été faite sur 5 échantillons afin de s'assurer de la composition de chacune des phases identifiées par différence de densité.

II.2. Mise en œuvre et synthèse des catalyseurs

Les catalyseurs décrits dans ce paragraphe sont dans une première partie des catalyseurs commerciaux et dans une deuxième partie des catalyseurs synthétisés au laboratoire. Le but de cette synthèse est de pouvoir optimiser et régler les paramètres influençant la dégradation des polymères pour jouer sur la sélectivité de la réaction tels que l'acidité, la surface spécifique, la taille des particules. D'autre part, la silice et l'alumine ont été utilisées comme matériaux de référence.

II.2.1. Catalyseurs commerciaux

La silice (SS61138) et l'alumine (SA6176) ont été fournies par Saint-Gobain.

Les zéolithes ZSM-5 commerciales avec 3 rapports Si/Al différents (Si/Al=23 CBV2314, Si/Al=50 CBV55246, Si/Al=150 CBV1502) ont été fournies par Zeolyst International.

II.2.2. Catalyseurs synthétisés

II.2.2.i). Réacteurs utilisés

Les réacteurs utilisés sont des autoclaves en acier inoxydable Top Industrie possédant une chemise de polytétrafluorure d'éthylène (PTFE) de volume interne proche de 23 ml.

II.2.2.ii). Synthèse de SiO₂-Al₂O₃

Une première solution est préparée en mélangeant 9,79mL de tetraethylorthosilicate (TEOS, Acros 98%) dans 12,6 mL l'eau distillée. Le mélange a été agité à température ambiante pendant 10 minutes. La deuxième solution contient 8,86g d'isopropoxide d'aluminium (98%, Sigma Aldrich) et 17,25 mL d'éthanol (EtOH anhydre, Alfa Aesar). Ces deux solutions sont mélangées pendant 1h à 60°C sous agitation. La solution est ensuite transférée dans un autoclave pour être cristallisée à 60°C pendant 24h. La composition finale du mélange est 100SiO₂:1150EtOH:9,3iPrOH:1000H₂O:6,2Al₂O₃ [120].

II.2.2.iii). Synthèse de la Silicalite-1 (MFI)

Dans un autoclave en PTFE, 1,22 mL d'hydroxide de tetrapropylammonium (TPAOH, 1 M, Sigma Aldrich) est ajouté goutte à goutte dans 10 mL d'eau déionisée. 3,235 mL de TEOS sont ensuite ajoutés vigoureusement à la solution et le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24h. La composition finale est 100SiO₂:400EtOH :40TPAOH :2000H₂O. Le pH est ensuite ajusté à 11 en ajoutant une solution d'hydroxyde de sodium à 10% massique (NaOH 98%, Alfa Aesar). La solution est alors transférée dans une étuve où elle va être cristallisée à 140°C pendant 48h. La poudre est lavée jusqu'à pH neutre puis séchée à 100°C pendant 24h [121].

II.2.2.iv). Synthèse de la zéolithe ZSM-5 (Si/Al=25)

(1) Préparation de la suspension de germes

1,18 mL de TPAOH (40% massique, Sigma Aldrich) est d'abord mélangé à température ambiante avec 0,28g d'hydroxyde de sodium (NaOH 98%, Alfa Aesar) et 10,61 mL d'eau déionisée. 6,13 mL de LUDOX HS-40 (Aldrich, source de silice colloïdale) sont ensuite ajoutés sous agitation au mélange précédent pendant 1h à température ambiante. La composition finale de la solution est 100SiO₂:4.3TPAOH: 6.4Na₂O:1673H₂O. Une suspension de germes est alors obtenue suite à une période d'homogénéisation consistant en une agitation continue à 200 tr/min pendant 3h à température ambiante est suivie d'un traitement hydrothermal à 100°C pendant 16h.

(2) Préparation de la ZSM-5

0,05 g d'aluminate de sodium (NaAlO₂ 98%, Alfa Aesar), 9,97 ml d'eau déionisée ainsi que 0,72g de NaOH sont mélangés jusqu'à homogénéisation. 1,3g de Ludox sont ensuite ajoutés goutte à goutte sous agitation pendant 1h à température ambiante. La composition finale du gel est 100SiO₂: 1,87Al₂O₃:4Na₂ :2500H₂O. 0,57g de la suspension de germes préparée précédemment est incorporée à l'ensemble et mis sous agitation pendant 1h. Enfin, le mélange est transféré dans un autoclave et

mis dans l'étuve à 180°C pendant 40h [122]. La poudre récupérée est filtrée et lavée à l'eau déionisée jusqu'à avoir un pH proche de 8. Un séchage en étuve pendant 24h à 100°C est ensuite réalisé.

II.2.3. Traitement des catalyseurs

(1) Echange des catalyseurs

Afin d'obtenir la forme H-ZSM-5 (commerciale et synthétisée) et H-Silicalite-1, un échange a été réalisé en utilisant une solution de NH_4NO_3 (98%, Alfa Aesar) à 0,5M à 70°C pendant 6h pour remplacer les ions Na^+ par des ions NH_4^+ . Le produit obtenu est ensuite filtré, lavé et séché à 100°C pendant 24h. Ce traitement a été réalisé sur l'ensemble des catalyseurs synthétisés et commerciaux avant leur utilisation en pyrolyse.

(2) Calcination des catalyseurs

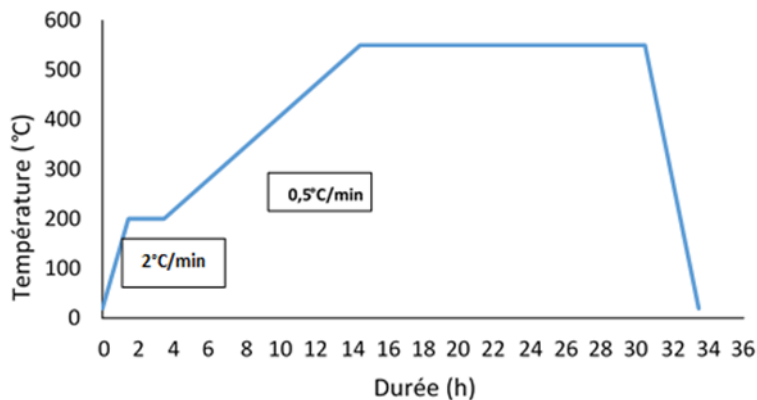


Figure 33: Profil de calcination de la ZSM-5

La calcination des catalyseurs sous air après leur synthèse ainsi qu'après leur échange est décrite dans la Figure 33. La première montée en température à 2°C/min est destinée à déshydrater le produit alors que la seconde montée (0,5°C/min) sert à éliminer l'agent structurant dans le cas des zéolithes et de la Silicalite-1 en minimisant l'impact sur les propriétés texturales et structurales de l'échantillon.

II.2.4. Régénération de H-ZSM-5 après pyrolyse

Le catalyseur, après un ou plusieurs cycles d'utilisation, perd progressivement son activité catalytique du fait d'une pollution par du carbone se déposant en surface du catalyseur. La régénération est un processus permettant de se débarrasser de ce carbone résiduel présent sur la surface et dans les pores du catalyseur diminuant ainsi les propriétés texturales. De ce fait, une calcination est réalisée à 550°C pendant 8h selon le profil de calcination décrit en Figure 33. La couleur du catalyseur passe alors du noir au blanc ce qui indique l'élimination effective de la majorité du carbone.

II.3. Caractérisation des catalyseurs

II.3.1. L'analyse thermogravimétrique ATG

(1) ATG réalisée avant la pyrolyse

Afin de connaître l'effet du catalyseur sur la dégradation du polymère, l'ATG peut être utilisée. Comme indiqué dans le chapitre 1, cette analyse permet de déterminer la température maximale de dégradation et donc de visualiser l'effet du catalyseur sur cette température. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique STD-Q600 (TA Instrument). L'analyse a été faite sur le PE vierge et sur le mélange 'PE + catalyseur (10 wt-%)' afin de comparer la température de dégradation thermique du PE à celle de la dégradation catalytique. Des échantillons d'environ 10 mg sont placés dans des creusets en alumine. Les essais se déroulent à une vitesse de chauffe de 10°C/min et le programme consiste à monter de 20 jusqu'à 900°C.

(2) Après la pyrolyse

Les catalyseurs récupérés après la pyrolyse et qui possèdent une couleur marron-noir, indiquant la présence d'un résidu de carbone, ont été analysés selon le même programme que celui décrit en Figure 1 afin de faire une étude comparative entre catalyseur vierge et catalyseur usagé.

II.3.2. La diffraction de rayons X (DRX)

La DRX permet la détermination de la nature des phases cristallisées, de la cristallinité d'un matériau, de sa composition ainsi que la taille moyenne des cristallites. Selon l'angle d'incidence, cette technique permet l'étude de couches superficielles d'épaisseurs variables (de quelques centaines de nm à plusieurs μm) selon le matériau étudié. En envoyant des rayons X sur une cible, ces derniers sont diffusés par chacun des atomes de la cible. Suite à l'interaction entre les rayons X et le matériau, il y a déplacement du nuage électronique qui conduit à des interférences qui peuvent être soit constructives soit destructives. Seules les interférences constructives vont être diffractées selon la loi de Bragg : $2d \sin \theta = n \lambda$ où d hkl : Distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å, θ : Angle de Bragg et λ : Longueur d'onde du rayonnement Å. Cela permet d'obtenir la position des pics de diffraction en faisant varier l'angle d'incidence des rayons X. Ces pics constituent la signature cristallographique spécifique du matériau. Dans le cas où l'angle θ ne vérifie pas la condition de Bragg, il n'y a pas de pics de diffraction.

En plus de l'identification des phases cristallisées, la DRX permet de calculer les paramètres de maille et le pourcentage massique des différentes phases présentes. La taille des cristallites d'un composé peut être également déterminée par diffraction des rayons X dont la formule est présentée par d hkl

$= K \lambda / (b \cos \theta)$ où d_{hkl} est la taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å, K : Constante égale à 0,9, b : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian, θ : Angle de Bragg et λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å [123][124][84].

Dans notre cas, les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Brucker AXS D8 Advance avec un détecteur rapide LynxEye. Toutes les mesures ont été réalisées avec une anticathode de cuivre ($\lambda(K\alpha_1) = 1,5405$ Å et $\lambda(K\alpha_2) = 1,5443$ Å). L'acquisition des données du diffractogramme se fait avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ (en 2θ) de 3 à 60° et un temps d'acquisition de 10s/pas.

II.3.3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie des agrégats de la poudre. Les faisceaux d'électrons balayant la surface de l'échantillon vont se converger et permettent d'obtenir une image agrandie avec une grande résolution. Cette technique va alors permettre de visualiser l'image de la surface de l'objet et de mesurer la taille et la forme des cristaux de l'échantillon [124].

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microscope à balayage JEOL JSM-7800F LV. Les échantillons sont déposés sur un support HITACHI. Ils sont métallisés par une couche de chrome de 180 nm d'épaisseur. Le grossissement obtenu au cours des expériences est d'environ 100 000 en utilisant une tension d'accélération de 10 à 30 kV.

II.3.4. Détermination des propriétés texturales des catalyseurs : la physisorption d'azote

À l'interface solide-gaz, les molécules issues de la phase gazeuse peuvent soit rebondir, soit se fixer à la surface du solide selon une interaction de type van der Waals. Ce phénomène, appelé physisorption, entraîne la condensation des molécules à la surface du solide. La description de ce phénomène réside dans la relation entre la quantité adsorbée en fonction de la pression relative P/P_0 où P est la pression d'équilibre du gaz au-dessus du solide et P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure (77 K dans le cas de l'azote). La courbe résultante, appelée isotherme d'adsorption-désorption, est définie selon sa forme comme illustré sur la Figure 34.

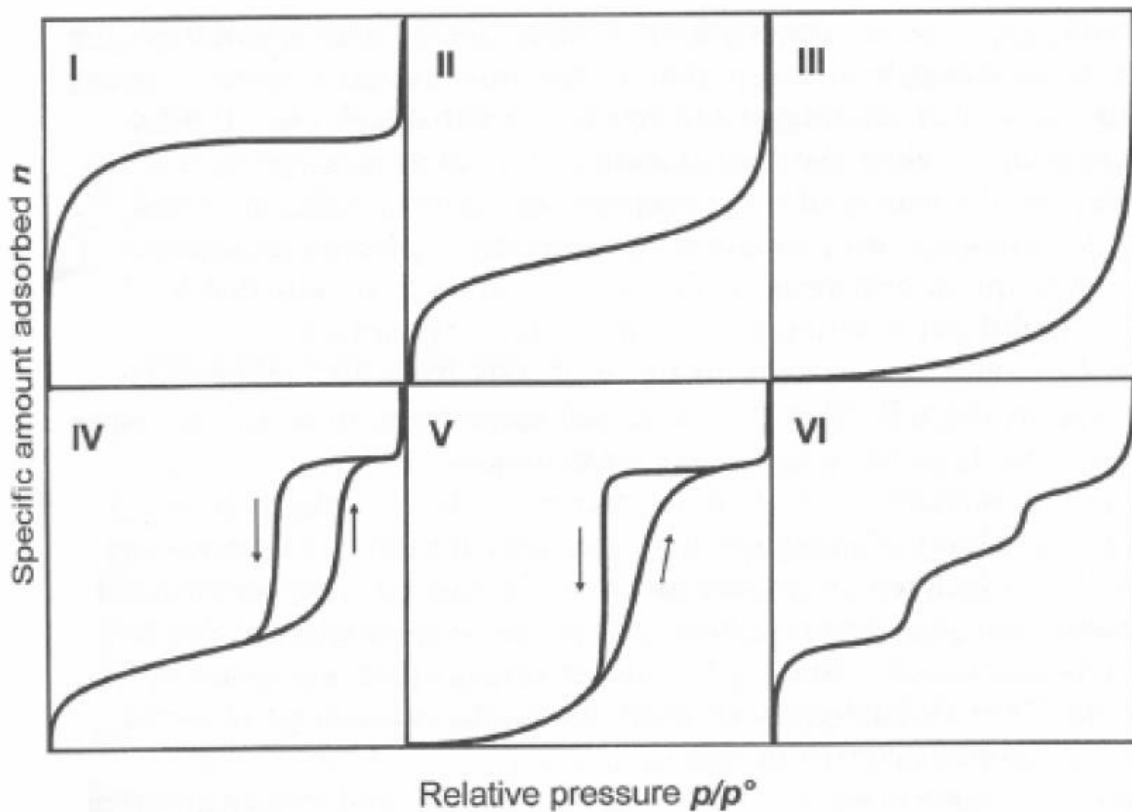


Figure 34 : Différents types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC

Type I : le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de P/P_0 , on observe alors une augmentation de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre. Cette augmentation est suivie d'un palier jusqu'à la pression de vapeur saturante. Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 2 nm selon la classification IUPAC.

Type II : le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.

Type III : Cette isotherme montre une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées.

Les isothermes de types IV et V ont la particularité de présenter un palier de saturation qui se développe à hautes pressions. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petits diamètres appelés mésopores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 2 et 50 nm). Dans ce cas, il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat, résultant en l'apparition d'une hystérèse qui se traduit par des pressions d'équilibre différentes entre les branches d'adsorption et de désorption.

Type VI : cet isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres [125].

II.3.4.i). Principes de la théorie BET et de la méthode de Boer (t-plot)

Afin de déterminer la surface spécifique d'un matériau, Brunauer, Emmet et Teller ont élaboré la théorie BET qui a pour but d'expliquer l'adsorption physique (ou physisorption) de molécules de gaz sur une surface solide. La méthode consiste à injecter un volume d'azote dans une enceinte contenant l'échantillon dont la température se situe aux alentours de -196°C qui est la température de condensation de l'azote. Ce matériau, à une température et pression relative P/P_0 , va adsorber une certaine quantité du gaz. La quantité de gaz adsorbé dépend de sa pression de vapeur relative et est proportionnelle à la surface externe et interne totale du matériau. Le lien entre la pression de vapeur relative et la quantité de gaz adsorbé à température constante est appelé isotherme d'adsorption.

La relation qui régit ce modèle est la suivante :

Équation 1 :

$$\frac{P}{v \times (P_0 - P)} = \frac{1}{v_m \times c} + \frac{c-1}{v_m \times c} \times \frac{P}{P_0}$$

Avec: P : pression à l'équilibre ; P_0 : pression de vapeur saturante ;

v : volume de gaz adsorbé à la pression P ; v_m : volume d'adsorbant requis pour former une monocouche complète ;

c : constante liée aux caractéristiques thermodynamiques du système gaz-solide [126][127]

Cette équation est représentative de l'isotherme à faible pression où la forme est semblable à l'équation de Langmuir formant ainsi une monocouche [128].

Le volume microporeux et la surface externe sont déterminés à l'aide de la méthode "t-plot" (diagramme t) développée par Lippens et de Boer, dans un domaine P/P_0 linéaire et compris entre 0,2 et 0,5 [129].

Le nombre de couches moléculaires adsorbées à la pression P sur le solide est donné par le rapport entre le volume v de vapeur adsorbée à chaque pression P et la valeur v_m du volume de la monocouche calculée par l'équation. Le produit de ce nombre, c'est-à-dire v / v_m , avec l'épaisseur statique e d'une couche mono moléculaire, fournit l'épaisseur t et est donné par la relation suivante :

$$t = (v / v_m) e = e P_0 / (P_0 - P)$$

II.3.4.ii). Mode opératoire

(1) *Analyse réalisée sur le catalyseur avant pyrolyse*

Les échantillons sont dans un premier temps dégazés à 300°C pendant 5h afin d'évacuer les molécules d'eau ou de CO₂ présentes physisorbées dans la structure de l'échantillon. Les propriétés texturales des catalyseurs synthétisés sont ensuite déterminées à partir des isothermes d'adsorption et de désorption enregistrés à -196°C à l'aide d'un appareil Tristar II Plus de Micromeritics Instruments. Les données sont analysées à l'aide du logiciel MicroActive Tristar II Plus version 5.02. La surface BET a été déterminée en choisissant au moins trois points dans le domaine P/P_0 compris entre 0,1 et 0,25 tout en respectant deux conditions : le coefficient de corrélation doit être supérieur à 0,999 ; et la constante c doit être positive. La méthode t-plot a été appliquée pour quantifier le volume des micropores et la surface spécifique.

(2) *Analyse réalisée sur le catalyseur après pyrolyse*

Afin de savoir si les catalyseurs conservent leurs propriétés texturales après pyrolyse, ils ont été récupérés et analysés par physisorption d'azote. Le protocole de l'analyse est le même que précédemment sauf que le dégazage a été fait à 150°C au lieu de 300°C dans le but de ne pas éliminer les résidus de carbone et d'évaluer leur influence sur la surface et le volume poreux du catalyseur.

II.3.5. Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique utilisée pour mesurer la taille des particules et décrire le profil de distribution de taille au sein d'une solution. Cette mesure est faite en observant le mouvement brownien de ces particules. Suite aux fluctuations temporelles, la taille des particules sera mesurée en analysant l'intensité diffusée par l'échantillon. Ensuite, et à l'aide de la

vitesse du mouvement brownien, la taille de ces particules est déterminée à l'aide de la relation de Stokes-Einstein [130].

Avant analyse, les catalyseurs sont tout d'abord dispersés dans l'eau pendant 3 minutes sous ultrasons. La taille des particules a été déterminée grâce à un équipement Nano ZS de Malvern Instruments. L'analyse a été réalisée avec un angle de 173° en utilisant un laser HeNe de 4 mV fonctionnant à 633 nm.

II.3.6. La désorption thermoprogrammée d'ammoniac ou TPD-NH₃

La désorption thermoprogrammée d'ammoniac TPD-NH₃ est une méthode largement utilisée pour la caractérisation de la force des sites acides. Elle consiste à saturer l'échantillon avec une molécule sonde, ici l'ammoniac et de suivre la variation de la masse pendant l'adsorption et la désorption de cette molécule. L'ammoniac est utilisé à cause de sa petite taille qui permet d'accéder à tous les pores ce qui est particulièrement important dans le cas des zéolithes. La saturation de l'échantillon se fait à température ambiante alors que la désorption se fait en augmentant progressivement la température. Une faible température de désorption caractérise la présence de sites acides faibles alors qu'une forte température de désorption élevée indique la présence de sites acides forts [82].

Les expériences d'adsorption-désorption (TPD-NH₃) ont été effectuées à l'aide d'un équipement Micromeritics Autochem II 2920 après une étape préliminaire de traitement sous hélium des catalyseurs à 200°C pendant 60 minutes. L'adsorption a été faite pendant 30 minutes avec un flux de 30mL/min de NH₃/He (10/90) et la désorption a été réalisée en augmentant la température de l'ambiante à 700°C (avec une vitesse de chauffe de 10°C/min). La concentration en ammoniac dans le mélange à la sortie a été contrôlée par un spectromètre de masse OmnistarTM Pfeiffer.

II.3.7. La résonance magnétique nucléaire ou RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide est une méthode spectroscopique basé sur l'adsorption d'un rayonnement électromagnétique par la matière. L'étude est alors basée sur les spins nucléaires lorsqu'ils sont placés dans un champs magnétique. Seuls les noyaux atomiques ayant un spin non nul peuvent être observés. Les interactions qui découlent de ce phénomène sont susceptibles de fournir des informations sur la structure du matériau. Les informations sont mesurées à partir du déplacement chimique du noyau par rapport à une référence [84,123].

Les analyses des RMN-RAM (résonance magnétique nucléaire par rotation à l'angle magique) ont été effectué à 208.5 MHz à l'aide d'un spectromètre AVANCE III 18,8T équipé d'une tête de sonde de 3,2 mm fonctionnant à des fréquences de rotation de 20-22 kHz. Les spectres quantitatifs ont été acquis

avec une durée d'impulsion de 1 μ s, 512 transitoires et un délai de recyclage de 0,5 s. La quantification ^{27}Al a été obtenue directement par intégration du signal. La carte 2D $^{27}\text{Al} / ^1\text{H}$ a été obtenue avec la technique de RMN de corrélation de multipolaires-hétéronucléaires dipolaires (D-HMQC) [131].

II.4. La pyrolyse

II.4.1. Procédé de pyrolyse

Le dispositif de pyrolyse utilisé dans nos travaux a été mis en place dans le cadre de ce travail de thèse. Il est présenté dans la Figure 35. Il est principalement composé d'un réacteur, d'un four, de deux pièges à azote liquide qui permettent de récupérer la phase liquide condensée, d'une source d'azote, de deux débitmètres qui contrôlent le flux d'azote ainsi que d'un analyseur d'oxygène qui permet de s'assurer de l'absence d'oxygène dans le système. Le réacteur de pyrolyse utilisé a été conçu en utilisant le logiciel Catia et a été élaboré par Centrale Lille. Ce réacteur (Figure 36a) a été réalisé en acier inoxydable et présente une longueur de 700 mm et d'un diamètre de 60,3 mm. Il est constitué:

- d'une entrée pour alimenter le système en azote
- d'une chambre d'introduction de l'échantillon refroidit à l'aide d'un réfrigérant formé d'un serpentin de 152 mm de longueur et de 25 mm de diamètre avec une circulation d'eau (cette chambre permet de conserver l'échantillon à une température proche de l'ambiante avant son introduction au centre du réacteur)
- d'un tube principal dans lequel se déroule la pyrolyse
- d'un tube secondaire qui permet d'évacuer les produits obtenus.

Ce réacteur est également équipé d'une cuillère qui va permettre l'introduction de l'échantillon.

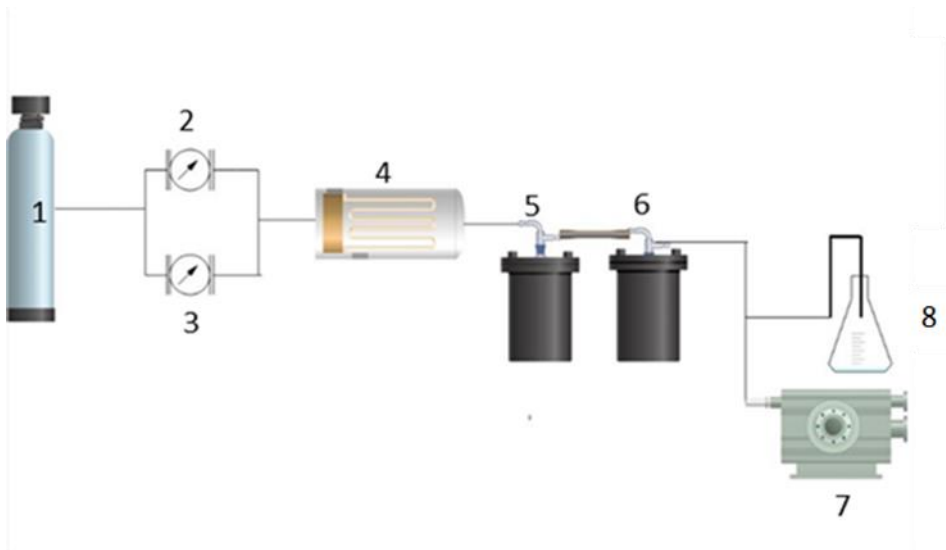


Figure 35: Schéma de principe du dispositif de pyrolyse (1: source d'azote; 2 et 3: débitmètres; 4: four contenant le réacteur; 5 et 6: pièges de condensation à azote liquide; 7: analyseur d'oxygène; 8: bulleur)

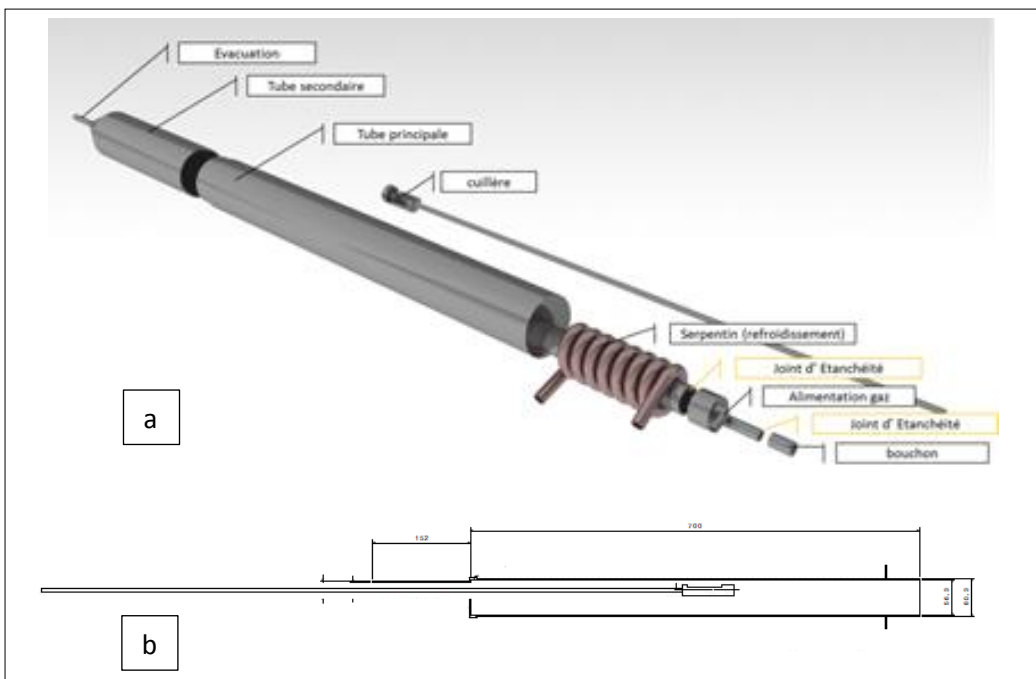


Figure 36 : (a) réacteur de pyrolyse, (b) schéma du réacteur lors du déroulement de la réaction de pyrolyse

Le réacteur est contenu dans un four de type CARBOLITE CERGO 30-3000°C. Ce dernier permet de chauffer le réacteur jusqu'à la température désirée afin de réaliser la pyrolyse. Le réacteur est directement relié à deux bains de condensations d'azote liquide qui sont reliés en série afin de récupérer les condensables.

1g de polymère est alors placé dans le porte-échantillon ou la température est contrôlée. Le système est alors purgé avec un flux de 5L/min puis le flux est maintenu à 200 ml/min pour toute la manipulation qui dure 40 minutes. Après l'introduction de l'échantillon à l'intérieur du four (Figure 36b), le polymère dégradé va être récupéré sous la forme de trois fractions. La première phase est la partie condensée dans les pièges d'azote liquide. La masse des pièges a été mesurée avant et après test afin de quantifier la quantité du liquide obtenu. La deuxième phase est le résidu restant dans le porte-échantillon et la troisième phase est la phase gazeuse dont la masse est obtenue par soustraction de la phase liquide et la phase solide récupérées par rapport à la masse initiale introduite dans le réacteur. La phase liquide récupérée a été pesée et solubilisée dans 3 mL de chloroforme pour être analysée par chromatographie phase gazeuse. Afin de s'assurer de la répétabilité de la réaction, chaque manipulation a été répétée 3 fois minimum afin d'avoir des résultats avec un pourcentage d'erreur < 3%.

Il faut tenir compte qu'en effectuant la pyrolyse catalytique, 0,1g du catalyseur est mise au-dessus des granulés du polymère dans le porte-échantillon dans le but de voir l'effet du catalyseur sur la dégradation du polymère.

II.4.2. Optimisation des paramètres expérimentaux

Afin d'optimiser la quantité de plastique mise dans le porte échantillon, le débit d'azote, la nature et le nombre de bains de condensations, plusieurs essais ont été réalisés.

Le polypropylène a permis de fixer les conditions expérimentales initiales. Après plusieurs tests préliminaires, la température du four a été ajustée à 600°C en utilisant 2,5g de PP et deux bains de condensation dont le premier est formé d'un erlenmeyer plongé dans de la glace et le deuxième dans de l'azote liquide. Le débit d'azote était de 1L/min.

En se référant à la littérature, la pyrolyse du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) permet généralement d'obtenir un rendement de 95% de liquide. De ce fait, le PMMA est utilisé comme polymère de référence pour optimiser les paramètres de pyrolyse. En appliquant les paramètres déjà fixés avec le PP, un faible rendement en liquide a été obtenu (15 wt-%) et la conversion de la réaction n'a pas atteint 100%.

Après ajustement de la quantité de polymère, l'utilisation d'1 g de PMMA a permis la conversion totale de la réaction.

1 g de PMMA a été pyrolysé à 600°C avec un débit d'azote de 1L/min. Le polymère dégradé est condensé dans les deux bains de condensation consistant respectivement en un bain d'eau glacée puis

un bain d'azote liquide. L'ordre des bains de condensation a ensuite été interverti et il a été observé qu'une plus grande quantité de condensables était piégée. De ce fait, la présence du deuxième piège contenant de l'eau glacée n'a aucune importance comme sa température est beaucoup plus élevée que celle de l'azote liquide. Afin d'augmenter la quantité de liquide condensable, deux bains d'azote liquide ont été branchés en série dans le but d'augmenter le pourcentage de liquide récupéré.

Une optimisation du débit d'azote a également été réalisée. Dans ce but, 2 débitmètres ont été utilisés. Le premier a été fixé à 5L/min, ce qui sert à purger le système pour se débarrasser de toute la quantité d'oxygène présente dans le système. Le deuxième débitmètre a été ajusté à 200 mL/min qui est le débit utilisé pendant toute la durée de la pyrolyse.

La température de pyrolyse a ensuite été optimisée en la faisant varier entre 550 et 580°C. La quantité de liquide piégée dans le système de condensation pour les différentes températures de pyrolyse est résumée dans le Tableau 18.

Tableau 18: Quantité de liquide (%) obtenue après pyrolyse du PMMA en fonction de la température du four (utilisation de deux pièges)

Température (C°)	550	565	580
1er piège	33,4	39,5	37,9
2ème piège	61,1	24,4	25,4
Quantité totale de liquide (%)	94,5	63,9	63,3

A 550°C, une quantité totale de liquide proche de celle indiquée dans la littérature est obtenue pour le PMMA. En revanche, quand on augmente la température (565 ou 580°C), la quantité de liquide diminue fortement. En effet, l'augmentation de la température favorise la scission des chaînes de polymère en petites chaînes ce qui augmente la quantité de gaz au détriment de la phase liquide.

La Figure 37 résume les différents paramètres testés avec les paramètres fixés colorés en vert et les mauvais paramètres colorés en rouge.

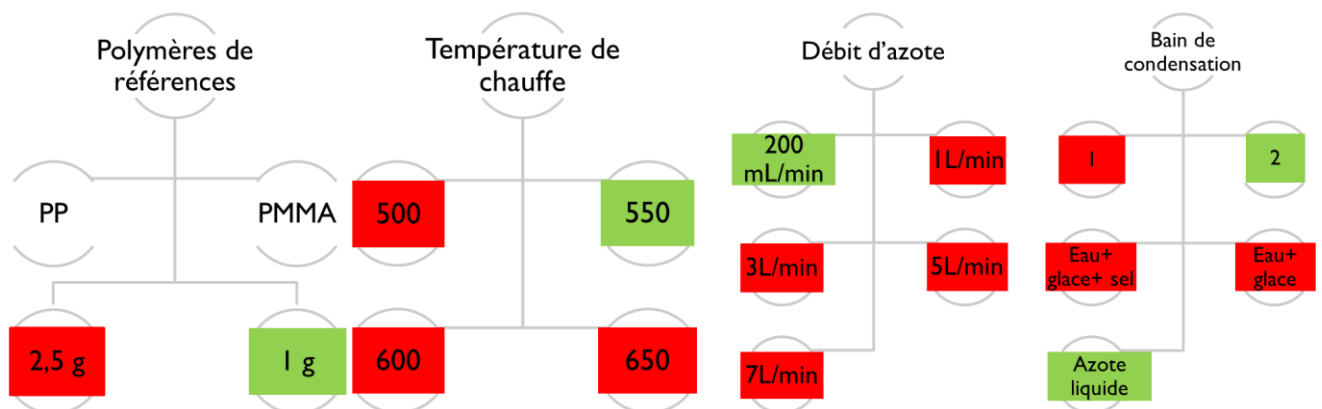


Figure 37 : Schéma d'optimisation des paramètres pour le système de pyrolyse

II.4.3. Caractérisation de la phase liquide

L'objectif de ce travail de thèse est comme indiqué précédemment la valorisation des produits de pyrolyse comme molécules d'intérêt pour l'industrie chimique. Il s'agit donc d'optimiser la fraction condensable en terme de quantité (la plus grande possible) et de distribution de produits de pyrolyse (la plus faible possible). La phase liquide récupérée a donc été analysée qualitativement par GC/MS pour déterminer quels sont les composés présents et quantitativement par GC/FID afin de déterminer la composition de la fraction condensable obtenue. Il faut tenir compte que l'erreur sur les résultats obtenus est aux alentours de 3%.

II.4.3.i). Chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

La chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant une analyse qualitative des produits par séparation des constituants de l'échantillon suivie d'une identification des molécules séparées par spectrométrie de masse.

La GC est principalement composée d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur.

L'injecteur sert à vaporiser le mélange introduit pour être transporté par le gaz vecteur qui est généralement l'hélium. En passant à travers la colonne, les molécules vont être séparées selon leur affinité par rapport à la phase stationnaire.

Suite à leur séparation, les molécules vont être identifiées par spectrométrie de masse. Cette dernière est composée d'une source, d'un analyseur et d'un détecteur.

La source est une source d'ionisation électronique. Elle sert à bombarder les molécules par un faisceau d'électrons pour former l'ion radicalaire M^+ . Ce dernier acquiert une grande énergie pour se décomposer et former les ions-fragments. L'analyseur sépare les ions produits par la source en fonction de leur rapport masse sur charge : m/z . Finalement, le détecteur va détecter les ions et amplifier le courant afin d'être détecté par le système électronique [132,133].

Deux équipements ont été utilisés dans cette étude, le premier dans le cadre de l'étude menée sur la pyrolyse thermique (chapitre 3) et le second pour l'étude réalisée sur la pyrolyse catalytique (chapitre 4 et 5). La GC-MS utilisée dans l'étude de la pyrolyse thermique est un équipement de type Thermo Scientific focus GC équipée d'une colonne capillaire TG-5MS (15 m de longueur, 0,25 mm de diamètre

et 0,25 μm d'épaisseur) et d'une DSQII MS. 1 μL de l'échantillon est injecté avec une micro-seringue dans l'injecteur à une température de 300°C. Les molécules sont transportées grâce à l'hélium dont le flux est fixé à 1 mL/min. Le four est chauffé de 40°C (avec un palier de 15 minutes) jusqu'à 160°C (avec un palier de 15 minutes) à une vitesse de chauffe de 0,5°C/min. Les analyses ont été faites avec un split de 10 :1. La ligne de transfert entre la GC et la MS est maintenue à 300°C afin d'éviter la condensation des produits. Pour analyser la phase liquide obtenue après pyrolyse catalytique, un équipement de type GC-MS-QP 2010 Plus de chez Shimadzu équipé d'une colonne Optima-5ms de 30 m de longueur, 0,25 μm de diamètre et 0,25 μm d'épaisseur avec un débit d'hélium de 24,2mL/min a été utilisée. 1 μL de l'échantillon est injecté avec un split de 20 sous une température d'injecteur de 300°C. Le programme de température de la colonne GC comprend un palier isotherme de 10 minutes à 40°C, une rampe de 8°C/min jusqu'à 280°C suivie d'un palier à la même température pendant 10 minutes. La ligne de transfert séparant la GC de la MS est maintenue à une température de 300°C. La tension est de 70°C et la plage de masse m/z est comprise entre 40 et 600.

II.4.3.ii). Détecteur à ionisation de flamme (FID)

Le principe de cette méthode est basé sur une flamme d'hydrogène/air qui va oxyder les molécules organiques et produire des ions. Des électrodes présentes près de la flamme vont mesurer le courant électrique généré qui sera ensuite transformé en tension qui va être affichée sur un chromatogramme [41].

Cette méthode a été uniquement appliquée pour la pyrolyse catalytique.

La GC utilisée est un équipement de chez Shimadzu (GC-201) équipée d'une colonne Zebron ZB-5 de 30 m de longueur, 0,32 mm de diamètre et 0,25 μm d'épaisseur. Le programme de température est semblable à celui de la GC-MS ce qui permet comparer les temps de rétention de chaque produit obtenu. Comme les temps de rétentions sont comparables, le pic identifié par GC-MS va être quantifié par GC-FID selon l'aire de ce pic par rapport à l'aire total. Le programme consiste donc à introduire l'échantillon dans l'injecteur à une température de 300°C. Il est ensuite transporté avec de l'azote sous un débit de 14,3 mL/min vers la colonne sous un split de 10mL/min. Le programme de température comprend un palier isotherme de 10 minutes à 40°C, une rampe de 8°C/min jusqu'à 280°C suivie d'un palier isotherme de 10 minutes.

II.5. Conclusion

Ainsi, dans ce chapitre, les matériaux utilisés (catalyseurs et polymères), le dispositif de pyrolyse ainsi que les différentes techniques d'analyse ont été présentés. La suite du manuscrit s'attachera donc à

décrire les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse. Le chapitre 3 s'intéressera à étudier l'effet du mélange de polymère sur la dégradation et la sélectivité des produits de la réaction de pyrolyse thermique. L'effet de la présence des catalyseurs commerciaux sur la pyrolyse catalytique du PE et du mélange modèle ainsi la désactivation et la possibilité de la régénération des catalyseurs font l'objet du chapitre 4 pour clôturer notre étude par le chapitre 5 et l'effet des différents catalyseurs non commerciaux sur les produits de pyrolyse catalytique du PE ainsi que la composition de la phase liquide.

Chapitre 3: Recycling of plastic waste by flash pyrolysis – Effect of plastic mixture

La pyrolyse comme discuté précédemment est une voie prometteuse pour valoriser les déchets plastiques d'emballages. Cette méthode peut alors remplacer les voies de valorisation classique qui présentent des problèmes économiques ou environnementaux. Plusieurs paramètres peuvent affecter la pyrolyse tel que la température qui peut jouer un rôle fondamental dans le mécanisme de décomposition du polymère. Une étude plus approfondie de la pyrolyse thermique sera présentée dans ce chapitre.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de la dégradation des plastiques par pyrolyse et spécifiquement à l'effet de la température sur la pyrolyse des plastiques. Ils ont montré, de manière générale, qu'une température basse favorise la formation de phase liquide et de longues chaînes d'hydrocarbures. En augmentant la température, la quantité de liquide va diminuer à l'inverse de la phase gazeuse qui augmente. Des chaînes d'hydrocarbures plus courtes sont obtenues dans ce cas du fait du craquage des liaisons C-C qui est alors favorisé [11]. La décomposition des polymères varie en fonction de la nature du polymère choisi. Les déchets plastiques d'emballage sont constitués principalement de polypropylène, polyéthylène, polystyrène et polyéthylène téréphtalate [2]. La température de dégradation de chacun de ces polymères est liée à sa structure. La dégradation du polystyrène se fait à plus basse température que celle du polypropylène qui se décompose, quant à lui, plus rapidement que le polyéthylène [21,55]. La vitesse de chauffe est également un paramètre qui va jouer un rôle dans la pyrolyse. La pyrolyse flash qui est un type de pyrolyse utilisant une très grande vitesse de chauffe et un faible temps de séjour va être étudiée dans ce travail de thèse.

Ainsi, ce chapitre va s'intéresser à la pyrolyse des polymères purs et en mélange dans le but déterminer s'il existe ou non des interactions entre eux. En effet, une des étapes généralement complexe et coûteuse dans le domaine du recyclage concerne l'étape de tri. Un des avantages de la pyrolyse, en comparaison avec un recyclage mécanique, pourrait être d'éviter cette étape de tri. Il est donc nécessaire de mieux connaître l'effet du mélange sur le mécanisme de pyrolyse des polymères. Ceci constitue donc l'un des objectifs de ce chapitre. D'autre part, l'influence de différents paramètres procédés (par exemple température) sur le rendement en différentes fractions (gaz, liquide et résidu) et la nature des produits de pyrolyse sera déterminée.

NB : Ce chapitre fait l'objet d'une publication soumise à Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (en cours d'évaluation)

III.1. Introduction

As discussed in the first chapter, packaging represents around 40% of the plastic consumption including mainly polypropylene (PP), polyethylene (PE), polystyrene (PS) and polyethylene terephthalate (PET) leading to high amount of waste. At their end of life, those materials if sorted, can be mechanically recycled. However, sorting is not so easy and request a cost (economical and environmental). Moreover, many multi-materials are used in the packaging industry that cannot be separated and thus valorized. In this context, alternative ways to recover plastic waste have to be developed and chemical recycling through the pyrolysis technique should be considered.

A number of studies have been carried out to investigate the pyrolysis products of PE and PP. PS, being composed of an aromatic side chain, decomposes at low temperature and the depolymerisation reaction presents a low activation energy [21]. The pyrolysis of PET was studied by very few authors [5][134] [135].

Even if the pyrolysis of pure polymers has already been investigated, that of plastic mixtures is less reported. Kaminsky *et al.* studied the pyrolysis of a plastic mixture composed of 75wt.-% of PP and PE and 25wt.-% of PS at 730°C. The amount of liquid oil was 48.4wt.-% [59]. The mixture of PP, PE, PS and PET (40/20/20/20) coming from disposable plates, grocery bags and cups leads after pyrolysis to 40wt.-% of liquid oil, while gases and char yields represent respectively 42 and 18wt.-% [87].

In this context, the aim of this part of the study is to investigate the flash pyrolysis of packaging plastic waste. In a first step, flash pyrolysis is carried out on pure PP, PE, PS and PET in order to quantify the different pyrolysis fractions. Then, the composition of liquid oil, which is the main fraction of interest, is determined by GC-MS. Finally, the pyrolysis of a PP/PE mixture and of the model mixture is performed to study the influence of combinations of different polymers on the pyrolysis products formed.

III.2. Thermal pyrolysis of pure polymers

The final aim of this study is to investigate the polymer mixtures pyrolysis. However, to be able to identify potential interactions between the different polymers composing the mixtures during the pyrolysis process, thermal pyrolysis of the virgin polymers has to be considered first. Thus, the next part investigates more specifically the influence of the temperature on the proportions of the different fractions and on the liquid phase composition.

III.2.1. Thermogravimetric analyses

Figure 38 shows the thermal decomposition of the single polymer (PP, PE, PS and PET) obtained by TGA in the conditions of the flash pyrolysis (N_2 , $100 K.min^{-1}$). Considering a 50% weight loss for all polymers, the ranking according to the decomposition temperature is as follows: PS ($457^\circ C$) < PET ($470^\circ C$) < PP ($487^\circ C$) < PE ($505^\circ C$). Other authors observed this behavior. Demirbas showed that the degradation of PS is faster than that of PP and PE and attributed this phenomena to the macromolecular structure of the polymers and to the pyrolysis mechanism that differ (depolymerisation for PS and random scission for PP and PE) [58]. According to S.M. Al-Salem, the ranking in term of stability of those polymers is the same as in our study [136]. A Lopez et al who studied the influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes showed that the peak of DTG (derivative of thermogravimetric curve) of PE is the highest ($500^\circ C$) followed by PP ($475^\circ C$), PET ($460^\circ C$) and PS ($425^\circ C$) [50]. Fanfan Xu et al also studied the degradation of PP and LDPE at $100K/min$ and showed that the maximum weight loss was observed at $491^\circ C$ for PP and at $508^\circ C$ for LDPE [54]. It must be emphasized that PET is not completely degraded in our experimental conditions since 7.2 wt% of residue remains. Several authors have already observed this phenomenon [134][137]. They consider that an interlinking reaction between the decomposed products can form stabilized products that can lead to a thermally stable residue [138].

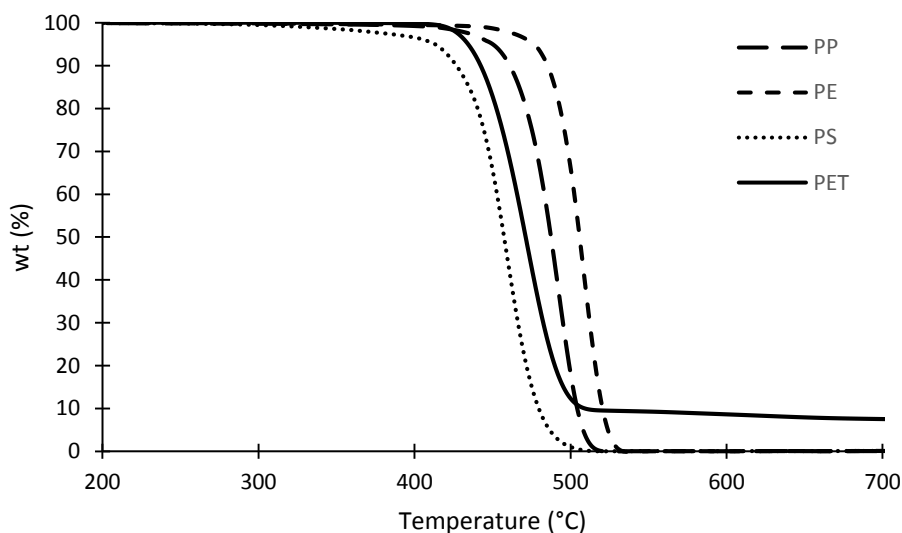


Figure 38 : TGA of the pure plastic materials

III.2.2. Influence of the pyrolysis temperature on the amount of fraction of pyrolysis products

Thermal pyrolysis of the virgin polymers (PP, PE, PS and PET) was investigated at 550 and 600°C. The yield of liquid, wax, gas and residue for both temperatures and for the different polymers are presented in Figure 39.

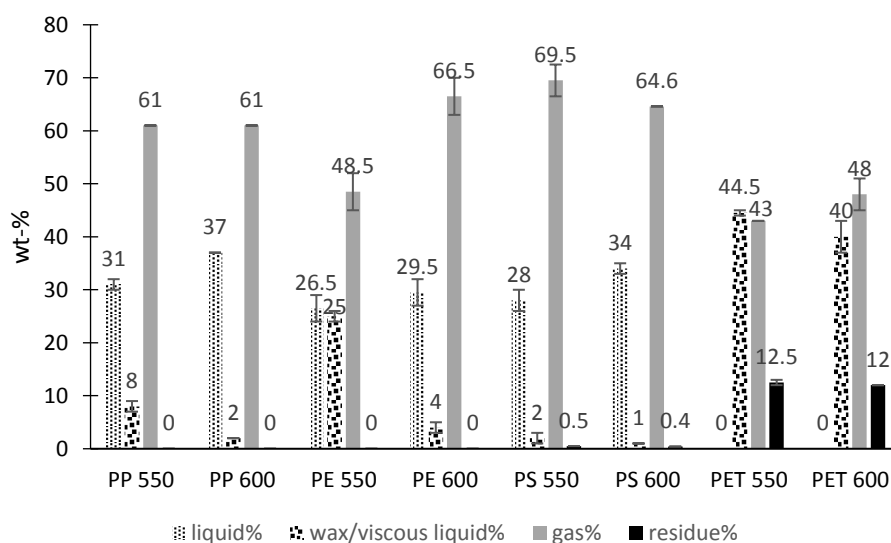


Figure 39: Effect of the temperature on the pyrolysis fractions yield (liquid, wax, gas and residue) of PP, PE, PS and PET carried out at 550°C and 600°C

The amount of each fraction (liquid, wax/viscous liquid, gas and residue), formed during the pyrolysis, changes according to the nature of the polymer and to the temperature. As previously observed in TGA experiments for those temperatures, no residue remains at the end of the experiment except for PET with around 12 wt.-% of residue for both pyrolysis temperatures (Figure 39).

In the case of PP, when the pyrolysis temperature increases from 550°C to 600°C, the amount of liquid increases from 31 to 37wt.-%. This can be related to the decrease of the amount of waxy compounds varying from 8 to 2wt.-% since the yield of gas is similar for both temperatures. This result is in good agreement with literature studies that generally demonstrate that a temperature increase promotes the cracking of C-C bonds and thus leads to hydrocarbons with shorter carbon chains [139][68].

For PE, increasing the pyrolysis temperature decreases notably the yield of wax from 25wt.-% at 550°C to 4wt.-% at 600°C. Wax is formed due to random chain scission of straight long carbon chains of PE. P. Williams et al [140] also studied the thermal pyrolysis of polyethylene at different temperatures and they obtained 43.9% of oil, 45.3% of wax and 10.8% of gas at 500°C. They suggested that increasing the temperature will crack the wax to oil and at higher temperature to gas. Conesa et al. [141] who

studied also the thermal pyrolysis of polyethylene, showed that the degradation of PE leads to the formation of wax and liquid as primary products of the degradation process. As for PP, the temperature increase affects the degradation of PE and lighter molecular weight compounds are formed [41]. It can however be observed that in the case of PP, the cracking of waxy compounds leads to the formation of liquid whereas in the case of PE, it contributes to increase the amount of gas since the temperature slightly affects the amount of liquid obtained (26.5wt.-% at 550°C vs. 29.5wt.-% at 600°C).

On the other hand, thermal pyrolysis of PP leads to a high yield of gas (61wt.-%) compared to that of PE (48wt.-%) at 550°C. The difference in the structure between the two polymers can explain these results because PP is characterized by the presence of a methyl group that leads to an easier degradation compared to PE. The presence of tertiary carbons allows an easier degradation of this polymer and a stronger cracking of C-C bonds [41][75].

The literature demonstrates that for a given pyrolysis temperature, the gas yield should be superior for PP than for PE. However, in our study, the pyrolysis at 600°C leads to 61wt.-% and 66wt.-% of gas respectively for PP and PE. In the case of PP, it can be supposed that the formation of smaller chains that can interact together to form longer chain of hydrocarbons is favored, leading to an increase in the amount of condensable gases when the conversion is complete and when the residence time is relatively high. Thus, the amount of gases is similar for both temperatures (550°C and 600°C) for PP whereas this amount increases largely for PE.

In the case of PS, the amount of liquid increases slightly from 28 to 34wt.-% when the temperature increases and the yield of gas decreases from around 70 to 65wt.-%. These results are surprising and opposite to those of Karaduman *et al.* who showed that the flash pyrolysis of polystyrene leads to a decrease of the liquid phase from 25 to 21wt.-% and of the solid phase from 40 to 34wt.-% whereas an increase of the gas phase from 35 to 45wt.-% is observed when the temperature increases from 825 to 875°C [142]. Among all the studied polymers, PS pyrolysis should lead to the maximum conversion into liquid oil due to its simple decomposition process [87]. Indeed, thermal degradation of PS is mainly a depolymerisation process and a high fraction of styrene is produced [143]. However, the amount of liquid is smaller than expected because of the relatively significant losses during pyrolysis due to the reactor shape and the presence of cold spots where the gases can condense before reaching the condensation system. This phenomenon was not observed during the pyrolysis of the other polymers because the degradation of PS takes place much faster and thus the nitrogen flow inside the reactor is not high enough to allow the evacuation of the degradation gases as they are formed. Thus, the residence time of the degradation products is too high, leading to the condensation of some gases in the cold spots.

Finally, regarding PET from the pyrolysis at 550°C, 44% of pale yellow particles were collected in the condensation baths and were thus considered as viscous liquid. This fraction will be further analyzed by GC-MS. Increasing the temperature do not affect the yield of viscous liquid and gas taking into consideration the standard deviation. Whatever the temperature (550 or 600°C), around 12wt.-% of residue remain at the end of the pyrolysis process, far more than for PP, PE and PS. These results are similar to those of Fakhroseini *et al.* who studied the pyrolysis of PET at 500°C. They obtained approximately 40 wt% of liquid oil, 52 wt% of gas and 9 wt.% of solid residue [135]. As mentioned previously, the fraction of interest in our study is the liquid phase. Thus, the next step concerns the determination of the composition of this liquid phase.

III.2.3. Composition of liquid phase obtained from thermal pyrolysis of virgin polymers

Figure 40 shows the composition of the liquid fraction according to the carbon number distribution for the two considered pyrolysis temperatures of the different polymers.

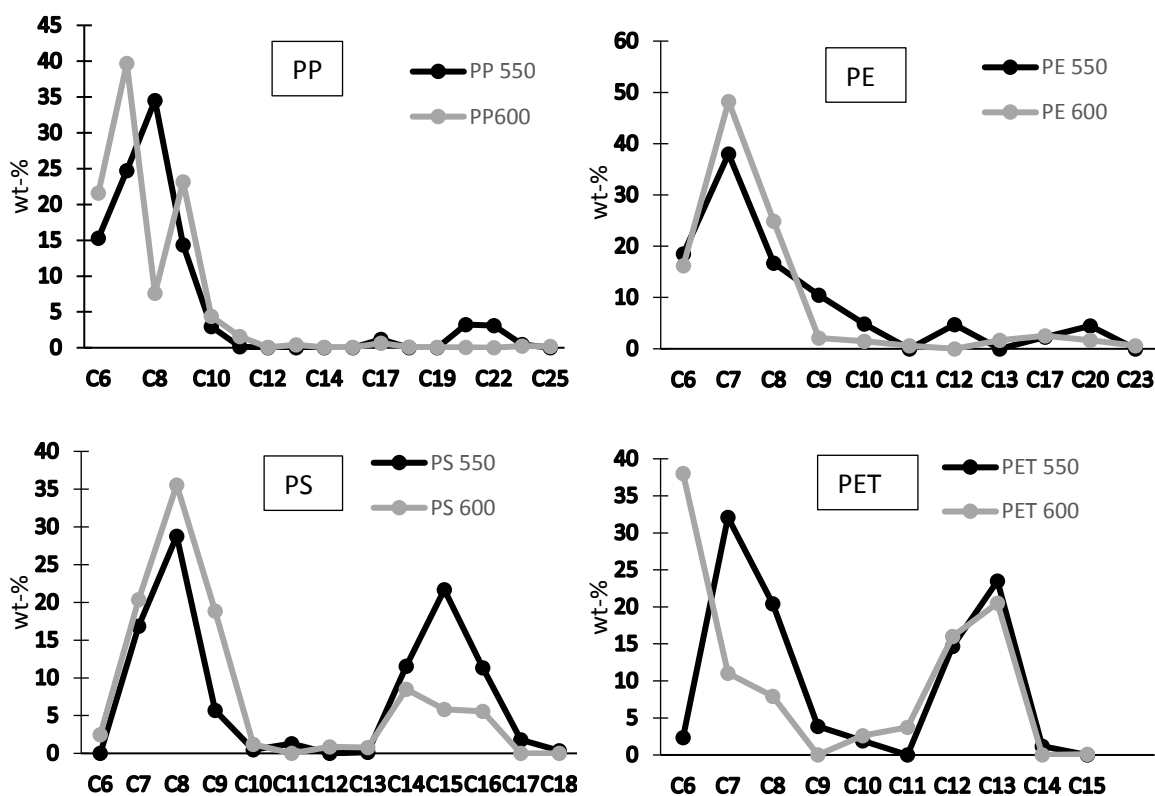


Figure 40: Carbon number distribution of oil derived from thermal pyrolysis at 550 and 600°C of a) PP; b) PE; c) PS and d) PET

At 550°C, a distribution from C₆ to C₂₅ with a maximum fraction between C₆ and C₉ is obtained for PP (Figure 40a). Increasing the pyrolysis temperature increases the amount of C₆ and C₇ from 15 to 21wt.-% and from 24 to 39wt.-% respectively. At the same time, the yield of C₈ decreases from 35 to 8 wt.-%.

As previously discussed, the cracking of the C-C bonds is favored when the pyrolysis temperature increases, leading to the formation of lighter hydrocarbons. The liquid fraction analyzed using GC-MS contains many compounds and the main ones are listed in Tableau 19. The liquid oil contains mainly alkenes and cycloalkenes (1,3 cyclohexadiene, 2,4 dimethyl 1,4 pentadiene, 4,4 dimethylcyclopentene) and aromatics (benzene, toluene and p-xylene). The total amount of alkenes and cycloalkenes decreases (30 and 28% at 550 and 600°C respectively) while increasing the temperature whereas the amount of aromatics increases (55 and 61 % at 550 and 600°C respectively). The formation of aromatics in the pyrolysis of polyolefin is accomplished through a Diels-Alder reaction followed by a dehydrogenation [75]. This reaction is favored at higher temperatures [144]. This behavior was also observed by Su-Hwa Jung *et al* [75] who showed that the amount of aromatics increases largely by increasing the temperature from 668 to 746°C.

Tableau 19: Major compounds formed in the liquid phase obtained from PP pyrolysis

Compounds	% at 550°C	% at 600°C
Benzene (C ₆ H ₆)	5.6	11.1
1,3 cyclohexadiene (C ₆ H ₈)	9.7	9.3
Toluene (C ₇ H ₈)	18.9	25.3
2,4 dimethyl 1,4 pentadiene (C ₇ H ₁₂)	5.8	2.4
4,4 dimethylcyclopentene (C ₇ H ₁₂)	0	6.2
p-xylene (C ₈ H ₁₀)	31.2	4.3
propylbenzene (C ₉ H ₁₂)	0	10.5
1,2,4 trimethylbenzene (C ₉ H ₁₂)	0	4.6

Considering PE (Figure 40b and Tableau 20), the distribution range of carbon number in the pyrolysis products is almost the same as the one observed for PP. C₇ compounds are mainly obtained whatever the pyrolysis temperature (550 or 600°C). Increasing the temperature increases the amount of C₇ and C₈ from 37 to 48wt.-% and from 16 to 24wt.-% respectively whereas higher carbon content pyrolysis products almost disappear. The amount of aromatic compounds formed during PE pyrolysis is lower than for PP (31wt.-% at 550°C versus 55wt.-% for PP). The formation of aromatic compounds may arise from the intramolecular abstraction of an hydrogen atom to give a stable aromatic ring [145]. The easier formation of propene in the pyrolysis of polypropylene may take part in the Diels–Alder reaction favoring the aromatization[139]. The formation of benzene, toluene and xylene during PP and PE pyrolysis was already reported by R. Miandad *et al.* [87]. They also observed that the amount of aromatics is more important for PP pyrolysis.

Tableau 20: Major compounds formed in the liquid phase obtained from PE pyrolysis

Compounds	% at 550°C	% at 600°C
Benzene (C ₆ H ₆)	4.9	8.1
1,3 cyclohexadiene (C ₆ H ₈)	9.4	3.5
Toluene (C ₇ H ₈)	16.3	3.9
1,3 cycloheptadiene (C ₇ H ₁₀)	6.6	3.2
4,4dimethylcyclopentene (C ₇ H ₁₂)	5	32
p-xylene (C ₈ H ₁₀)	9.3	7.4

The thermal pyrolysis of PS, as far as concerned, leads to the formation of C₆-C₁₈ compounds (Figure 40c) with two major peaks: the first one between C₇ and C₉ and the second one between C₁₃ and C₁₇. It can be observed that the amount of low molecular weight compounds increases when the reaction temperature raises from 550 to 600°C while the amount of heavier molecular weight compounds decreases significantly. In fact, the second peak, corresponding to dimers of styrene, decreases when the temperature increases. The composition of the liquid fraction obtained from the pyrolysis of PS at different temperatures is shown in Tableau 21. Only aromatic compounds are detected. Styrene that can be easily formed from the degradation of PS represents the main compound with 27.0 and 35.6 wt.-% at 550 and 600°C respectively. Shah and Jan [25] also reported that increasing the temperature leads to an increase in the production of styrene. On the contrary, according to Demirbas *et al* [58], using temperatures higher than 500°C decreases the production of styrene. The amount of toluene and styrene increases with temperature whereas the amount of diphenylethane and 1,3 diphenylpropane decreases. These results are in agreement with literature works [142][48][49]. Yirong Liu *et al* [49] studied the thermal pyrolysis of PS in a fluidized bed reactor at various temperatures and observed that PS is cracked to form lighter hydrocarbons when the temperature increases from 450 to 600°C.

Tableau 21: Major compounds formed in the liquid phase obtained from PS pyrolysis

Compounds	% at 550°C	% at 600°C
Toluene (C ₇ H ₈)	16.9	20.4
Styrene (C ₈ H ₈)	27	35.6
Methylstyrene (C ₉ H ₁₂)	5.6	12
1,2,4 trimethylbenzene (C ₉ H ₁₂)	0	5.9
Diphenylethane (C ₁₄ H ₁₄)	11.6	4.8
α-methylbibenzyl (C ₁₅ H ₁₆)	5.4	0.6
1,3 diphenylpropane (C ₁₅ H ₁₆)	13.3	4.9
1,2,3,4 tetrahydro 2 phenyl naphatalene (C ₁₆ H ₁₆)	10.7	4.9

Finally, in the case of PET, a carbon number distribution from C₆ to C₁₅ with two maximum peaks for C₇ and C₁₃ is observed at 550°C. Increasing the temperature decreases the yield of C₇-C₈ from 53 to 19% and increases C₆ yield from 2 to 38%. As shown in Tableau 22, this peak corresponds to the formation of benzene whose amount increases significantly with temperature while the amount of benzoic acid derivatives decreases sharply from 46 at 550 to 11wt.-% at 600°C.

Tableau 22: Major compounds formed in the liquid phase obtained from PET pyrolysis

Compounds	% at 550°C	% at 600°C
Benzene (C ₆ H ₆)	2.3	38
benzoic acid (C ₇ H ₆ O ₂)	32.1	11
3 methylbenzoicacid (C ₈ H ₈ O ₂)	13.9	0
Styrene (C ₈ H ₈)	0	7.3
2,4 dimethylphenylbenzene (C ₁₃ H ₁₂ O)	9.3	11
2 ethenylaphtalene (C ₁₂ H ₁₀)	14.7	16

The thermal pyrolysis experiments performed with the virgin polymers show that the temperature has an important influence on the composition of the liquid phase. Moreover, each kind of polymer has its own degradation mechanism and thus the composition of the liquid oil differs from one polymer to another. The following step of this study has the objective to study if the combination of various polymers has an influence on the proportion of the different fractions and on the composition of the liquid oil. As PP and PE are the main plastics used in the packaging industry and as these polymers represent 75wt.-% of the total amount in the model mixture, the pyrolysis of a 50/50 PP/PE binary mixture was first investigated.

III.3. Thermal pyrolysis of PP/PE binary mixture

III.3.1. Thermogravimetric analyses

TGA experiments were performed for the mixture 50/50 PP/PE in order to see if there is any interactions between these two polymers than can affect the degradation temperature of the mixture (Figure 41). ATG curve is calculated from the linear combination of TG curve of PP and PE. As it can be seen, the experimental curve tend to degrade faster than the calculated one. The presence of PP in the mixture has led to degrade the PE at a lower temperature. As a result, the maximum degradation temperature shifted to a lower value (499°C) as appears in the DTG curve. These results can lead us to conclude that there are interactions between PP and PE.

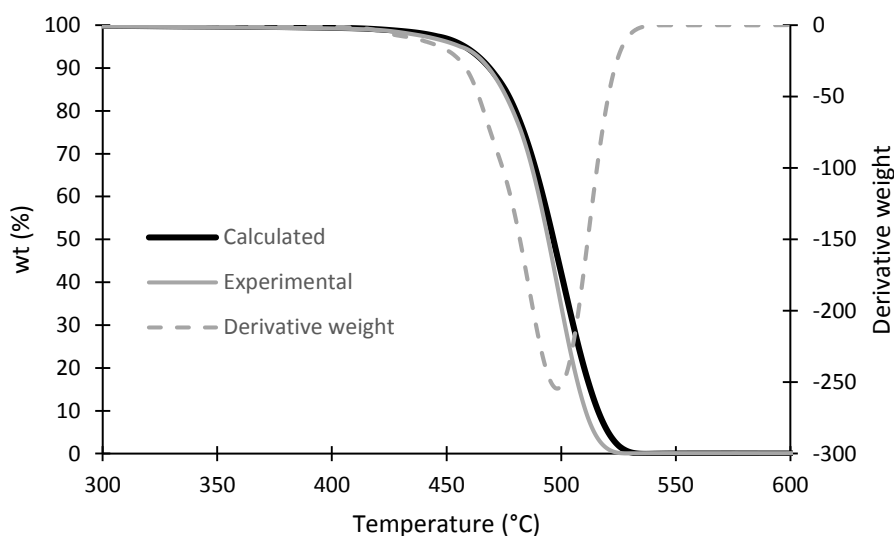


Figure 41 : TG and DTG of PP/PE mixture compared to TG calculated curve for 50%PP+50%PE

III.3.2. Fractions yield

The yields of liquid, gas, wax and residue obtained at 550 and 600°C from the thermal pyrolysis of PP/PE mixture are presented in Figure 42. The yield of liquid and gas increases from 29 to 32wt.-% and from 59 to 67wt.-% respectively when the temperature increases from 550 to 600°C. At the same time, the amount of waxy compounds decreases from 12.5 to 1.5wt.-%. These data have been compared with those theoretically obtained by a linear combination of the data obtained for virgin PP and PE, considering a 50/50 ratio. It can be observed that there is a difference between experimental and calculated values where the amount of wax reaches 16.5% for calculated value versus 12.5% for the experimental one. For the gas phase, its amount reaches 54.75% for calculated value versus 58.5% for the experimental value. This behavior prove that the combination of PP and PE has an influence on the pyrolysis fractions. This result was previously observed according to thermogravimetric analyses that

shows that the mixture of these polymers can lead to an easier degradation and thus a higher amount of gas is expected to be obtained.

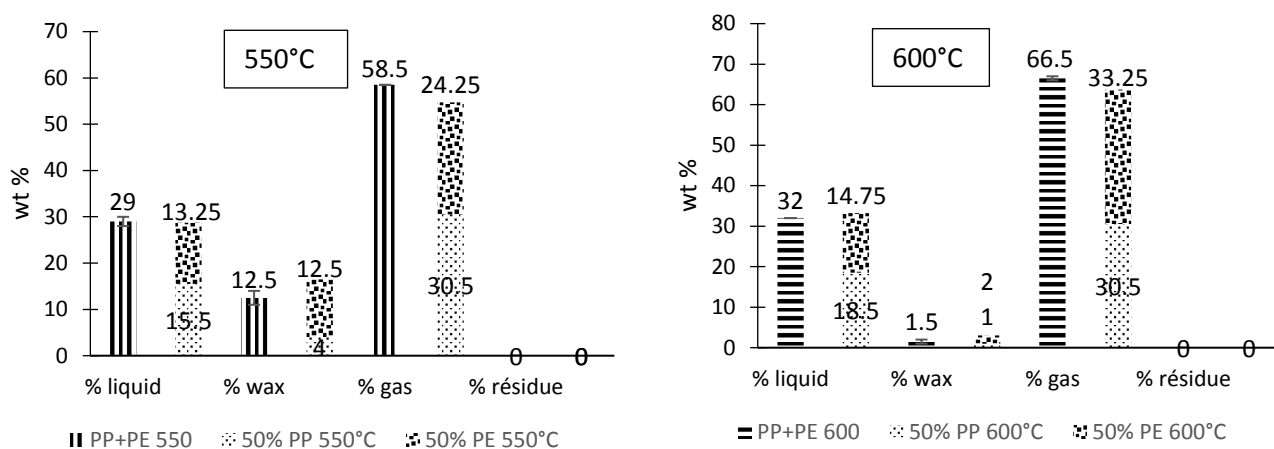


Figure 42: Amount of the different pyrolysis fractions for the PP/PE mixture: comparison between experimental results and calculated ones (by linear combination)

III.3.3. Composition of the liquid phase for PP/PE binary mixture

Figure 43 presents the carbon number distribution of the products contained in the pyrolysis oil for the 50/50 PP/PE binary mixture. When the temperature is increased from 550°C to 600°C, an increase in the C₆ component and a decrease in the C₈-C₉ amount is observed. Pyrolysis of the PP/PE mixture at a 50/50 ratio leads to the formation of 88% of C₆-C₉ products. Increasing the temperature increases the amount of all C₆-C₉ products to 92%. Compared to the theoretical values obtained by linear combination of the data obtained for the pyrolysis of virgin polymers at 550°C and 600°C, it can be seen that, at 550°C, the maximum peak has shifted from C₇ to the production of C₈ compounds whereas at 600°C, the maximum peak has shifted from C₇ to the formation of C₆ compounds. In order to understand the reason of this result, the composition of the main compounds is given in Tableau 23.

Benzene, toluene and xylene (BTX products) are the main compounds formed and account for around 65wt.-% of the oil fraction. At 550°C (Tableau 23), the percentages of benzene and toluene are in good agreement with the expected values. On the contrary, the amount of benzene at 600°C (14.2%) is slightly higher than the calculated value (9.6%). Furthermore, the amount of xylene is almost twice the theoretical value at 550°C (39.0 and 20.3wt.-% for the experimental and theoretical values respectively) and 7 times more than the calculated value at 600°C (35.4 and 5.9 wt.-% for the experimental and theoretical values respectively). Thus, even if mixing PP with PE does only slightly affect the yield of the liquid oil fraction, the composition is different when both polymers are

combined. Ciliz *et al* also studied a PP/PE mixture from waste plastics and observed the formation of 32 wt-% of aliphatic compounds while the mono aromatics constitute 30 wt-% [146]. In this study, propylbenzene has reached 16 wt-% while the percentage of toluene and xylene were both 5 wt-%.

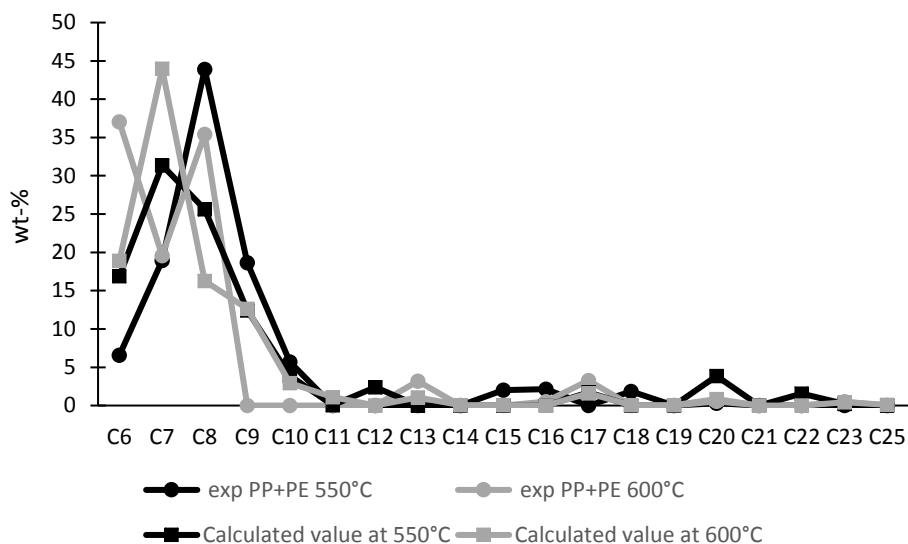


Figure 43: Carbon number distribution of the liquid fraction for the PP/PE mixture at 550 and 600°C

Tableau 23: Major compounds formed from the pyrolysis of the PP/PE mixture at 550°C and 600°C

	Exp % at 550°C	Calculated % at 550°C	Exp % at 600°C	Calculated % at 600°C
Benzene	6.6	5.3	14.2	9.6
Toluene	19.0	17.6	14.3	14.6
Xylene	39.0	20.3	35.4	5.9
Total	64.6	43.2	63.9	30.1

Thus, combining PP and PE in the pyrolysis mixture is of significant advantage for pyrolysis purpose as TGA experiments prove that the decomposition is slightly accelerated when PP and PE are combined. Moreover, this mixture allows obtaining a better selectivity in the composition of the liquid fraction compared to the pure polymers: around 65% of BTX compounds is obtained. The thermal degradation mechanism is similar for both PP and PE, being a radical mechanism and a random chain scission mechanism. Another question remains: what happens when polymers having potentially a different thermal degradation process are incorporated in the mixture? The next section is thus devoted to study of the pyrolysis of the model mixture (MM) composed of PP, PE, PS and PET.

III.4. Thermal pyrolysis of the model mixture

III.4.1. Thermogravimetric analyses

TGA experiment was thus carried out for the model mixture (MM) composed of 30 wt-% of PP, 45 wt-% of LLDPE, 10 wt-% of PS and 15 wt-% of PET and was compared to the calculated curve obtained by linear combination of the TGA curve of pure materials in order to see the influence of the mixture on the process of the degradation. As it can be seen from Figure 44, the degradation of the model mixture is accelerated since there is a slight of 20°C between the two curves. This result shows that adding PS and PET to the mixture even at a small amount has led to a faster degradation than expected and the effect is much more pronounced than when only PP and PE are mixed (difference of a few °C). Furthermore, the degradation of the model mixture is extended in a wider degradation temperature range as observed in the derivative weight curve that can be attributed to the combination of peaks of the individual plastics due to the different temperature range. As the degradation of PS is the faster, this decisive step will initiate the reaction of degradation of the other polymers. The mechanism of degradation of the mixture was already detailed by Costa *et al* [57] and they justify the reason of the acceleration of the degradation process of the MM.

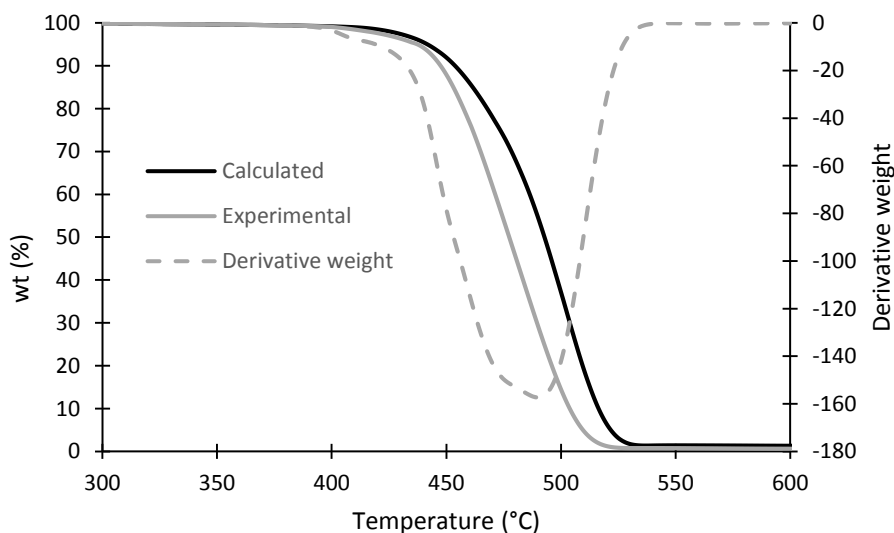


Figure 44 : TG and DTG curves for the MM compared to the calculated curve

III.4.2. Fractions yield

The pyrolysis of the model mixture (30%PP/45%LLDPE/10%PS/15%PET) was carried out and the yields (weight %) for the different fractions are presented in Figure 45. An increase from 26.5 to 32.0wt.-%

and from 60.7 to 63.4 wt.-% of the liquid and gas fraction respectively is observed when the temperature increases from 550°C to 600°C, while the amount of wax decreases from 10.5 to 2.5wt.-%. It is also possible to compare those data with the calculated yield values obtained by a linear combination of the yields obtained for the virgin polymers (Figure 45). A reduction by half of the amount of wax and an increase of the amounts of liquid and gas are observed compared to the theoretical values. This phenomenon can be attributed to the increase in the number of free radicals when adding PS to the mixture that can accelerate the decomposition of the reaction and thus decrease the amount of waxy compounds [95]. This result is in agreement with TGA curves that proves also the interaction between the polymers and the acceleration of the degradation process. The presence of a residue can mainly be attributed to the presence of PET in the mixture and is supported by TGA experiments that demonstrate the formation of 0.4 wt.-% of residue in the case of the MM. However, the value is higher than expected and potential recombination in the condensed phase can be expected.

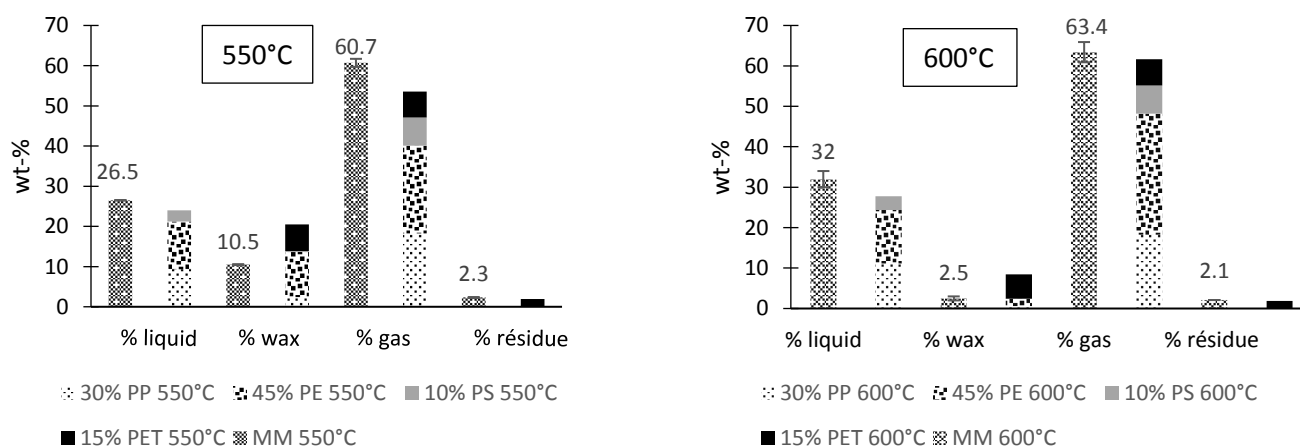


Figure 45: Amount of the different pyrolysis fractions for the MM: comparison between experimental results and calculated ones (by linear combination) at 550 and 600°C

III.4.3. Composition of the liquid phase for the model mixture

Mixing PP, PE, PS and PET leads to a new distribution of the liquid products that do not fit with the expected data at 550 and 600°C as shown in Figure 46. The amount of light hydrocarbons content compounds is higher than the theoretical values especially for C₆ at 550°C and C₇ at 600°C. Furthermore, the formation of new products that were not detected with virgin polymers occurs at 550°C like 4 methyl 3 penten 2-ol and 1,4 cyclohexadiene (Tableau 24). Aromatic compounds represent 58.6 wt.-% of the total amount of liquid at 550°C. Surprisingly, increasing the temperature from 550°C to 600°C leads to an increased amount of C₇ fraction, especially the quantity of toluene increasing from

24.2 to 61.5wt.-% while the amount of benzene and styrene decreases from 12.9 to 6.5 and from 16.3 to 6.9wt.-% respectively. The pyrolysis of the PP/PE mixture leads to an amount of xylene twice as important as the theoretical yield whereas the liquid fraction obtained after the pyrolysis of the MM at 600°C is mainly composed of toluene (around 6 times more than the theoretical value). It can thus be concluded that this large amount of toluene could be interesting if the valorization of the liquid fraction is considered.

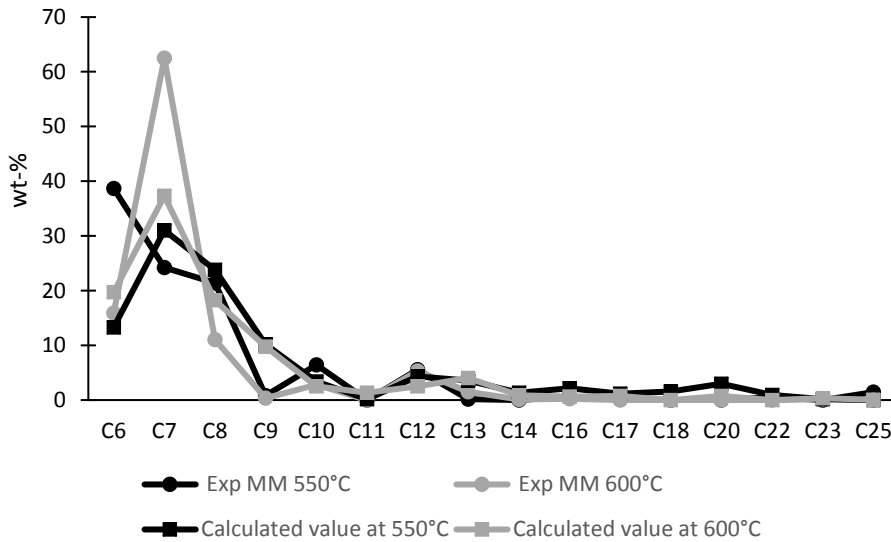


Figure 46: Carbon number distribution of the thermal pyrolysis of the model mixture

Tableau 24: composition of the liquid phase for the model mixture

Compounds	PE	PP	PS	PET	Exp % at	Calculated	Exp % at	Calculated
					550°C	value at 550°C	600°C	value at 600°C
Benzene C ₆ H ₆	X	X		X	12.9	4.2	6.5	12.6
1,3 cyclohexadiene C ₆ H ₈	X	X			7.9	7.1	4.7	4.4
1,4 cyclohexadiene C ₆ H ₈					5.4	0	1.8	0
4 methyl 3 penten-2-ol C ₄ H ₁₂ O					8.9	0	0	0
Toluene C ₇ H ₈	X	X	X	X	24.2	14.7	61.5	11.4
Styrene C ₈ H ₈			X	X*	16.3	2.7	6.9	4.7
p-xylene C ₈ H ₁₀	X	X			5.2	13.6	4.2	4.6

X: Presence in the liquid fraction X*: only at 600°C

III.5. Conclusion

The main objective of this study was to evaluate the effect of polymer mixture composition on the pyrolysis oil yield and composition obtained from decomposition of the polymer. For that purpose, in a first part, a model mixture composition was determined in order to establish a mixture representative of the plastic waste stream in France. Then, the virgin plastics were pyrolyzed at 550 and 600°C. It was shown that the pyrolysis of PP, PE, PS and PET leads to the formation of C₆-C₂₅ hydrocarbons in the pyrolysis oil. This oil is mainly composed of aromatic compounds (BTX and Styrene). Liquid oil from PP pyrolysis contains benzene, toluene and xylene as major compounds at 550 and 600°C. PE also produces aromatics and the major compounds are toluene and xylene at 550°C and 4,4 dimethylcyclopentene and xylene at 600°C. PS pyrolysis leads to the formation of styrene (27 and 34wt.-%) at 550 and 600°C. In the case of PET, it was shown that benzoic acid derivatives are mainly formed at 550°C. The study of the pyrolysis products obtained in the case of mixture of polymer (PP/PE and model mixture) was then considered and it was shown that, even if aromatics compounds are also obtained similarly to the results obtained for virgin polymers, the ratio between the aromatics compounds varies when the polymers are pyrolyzed alone or in the case of a mixture. Indeed, mixing PE with PP at a ratio of 50/50 does not affect in an important way the amount of the liquid, gas and solid phase but it leads to form a high quantity of xylene at 550°C where the amount is twice the expected value. For the model mixture, it was observed that adding PS and PET to PP and PE leads to obtain 61.5 wt.% of toluene which is six times more than the theoretical value. These results are

promising for valorizing the liquid phase especially for a mixture of plastic that is representative of the waste in France since the recovery of the products will be easier and economically possible if it is obtained in large quantity. Another approach that can be used to improve the selectivity of the pyrolysis reaction is to use catalyst. This approach will be used and the results are discussed in the next chapter in the case of PE.

Chapitre 4: Catalytic flash pyrolysis of plastic waste over commercial Si and/or Al based materials

Plusieurs paramètres affectent la pyrolyse des plastiques comme détaillé dans le chapitre 1. L'effet de la température et de la nature des matières premières utilisées a été discuté dans le chapitre 3. L'utilisation d'un catalyseur est également un critère permettant de modifier la pyrolyse des plastiques. C'est ce point qui sera abordé dans ce chapitre.

Le polyéthylène occupe 30% de la demande en plastique en Europe en 2017 [2] et fera donc l'objet de cette étude. Ce chapitre sera donc consacré à l'étude de la pyrolyse catalytique du PE en présence de différents catalyseurs commerciaux. L'état de l'art présenté dans le chapitre 1 a permis d'établir que la ZSM-5 qui est un matériau de type zéolithique caractérisé par sa structure microporeuse est l'un des catalyseurs les plus employés dans la pyrolyse des plastiques [147]. Afin de pouvoir comparer ce catalyseur formé de tétraèdres de silice et d'alumine, une silice et une alumine amorphe sont également utilisées. La silice amorphe et l'alumine amorphe sont des catalyseurs caractérisés par une grande surface externe mais sont quasi dépourvues d'acidité. D'un autre côté, la ZSM-5 est caractérisée par une structure microporeuse et possède des sites acides qui favorisent la décomposition des plastiques. L'effet de l'acidité et de la morphologie des catalyseurs sont donc les paramètres qui vont être étudiés pour connaître leur influence sur la sélectivité de la réaction de pyrolyse du PE.

De plus, l'acidité du catalyseur et spécifiquement les deux acidités de Bronsted et Lewis de la ZSM-5 peuvent aussi influencer la sélectivité de la réaction. De ce fait, trois ZSM-5 possédant des acidités différentes ont été évaluées afin de mieux connaître l'influence du type d'acidité sur les produits de pyrolyse. Peu d'études ont été publiées dans la littérature sur l'influence de l'acidité de la ZSM-5 sur la décomposition de plastiques et les études sont plutôt focalisées sur la biomasse [148] ce qui justifie l'intérêt de cette approche.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de la réutilisation et la régénération de la ZSM-5. Cette étude a été réalisée dans le but de déterminer si un empoisonnement du catalyseur avait lieu pendant la pyrolyse. La ZSM-5 a été utilisée pendant 3 cycles consécutifs et son efficacité a ensuite été étudiée. Finalement, la régénération de la ZSM-5 après pyrolyse a également été traitée.

IV.1. Introduction

As discussed in the first chapter, thermal pyrolysis of polyethylene had been studied by different authors and its degradation requires high temperatures and leads to a large distribution of pyrolysis products. The addition of a catalyst is an important parameter in order to reduce high reaction temperature [20] and to obtain a narrow distribution of hydrocarbons[99]. Many types of catalysts were used to increase the selectivity of the pyrolysis process. The zeolitic and non zeolitic pyrolysis of polyethylene were reported by many authors. Zeolitic materials are used in the catalytic degradation of polyethylene because of their acidity that can lead to high gas yield at a temperature between 300 and 500°C[100]. Among them, Y.-H. Lin *et al* [77], D.W. Park and Kassargy *et al* examined the catalytic pyrolysis of polyethylene. The zeolitic catalysts leads to a higher yield of volatile hydrocarbons and favors the cracking process. However, few authors [149] [148] studied the effect of the strength and of the acidity of the catalyst on the selectivity of the reaction. The acidity of the ZSM-5 has an important effect on the distribution of the alkanes, olefins, aromatics and other cycled hydrocarbons. Triantafillidis and Evmiridis [149] studied the effect of Si/Al ratio with the addition of ZSM-5 to the FCC catalyst. Furthermore, Engtrakul *et al* [148] studied the effect of the acidity of the ZSM-5 on aromatics product selectivity of pine. They showed that the overall yield of aromatics increased with increasing ZSM-5 acidity, until a maximum of Si/Al ratio =30. The effect of the acidity on the catalytic degradation of PE was not studied largely. In this chapter, the first objective is to study the effect of different acidities of ZSM-5 on the pyrolysis products and on the selectivity of the reaction. On the other hand, the reuse and the regeneration of the catalyst is also very important to discuss in order to evaluate potential industrial applications since it will affect both the environmental and economic cost of the process. The effect of the char on the textural properties of the catalyst is thus crucial. Lopez *et al* [6] studied the regeneration and the reuse of ZSM-5 of a plastic mixture at 440°C. They show that the catalyst has lost its activity after the first experiment but its regeneration enables to recover it so this process is very important in the industrial field.

The aim of this chapter is thus to evaluate the effect of different catalysts on the degradation of polyethylene using flash pyrolysis process. First, an optimization study is firstly investigated in order to fix the appropriate catalyst and the polymer/ catalyst ratio. Then, in order to see the effect of the ZSM-5 on the selectivity of the reaction, different acidities of this catalyst were obtained and the efficiency of the catalyst regarding pyrolysis was evaluated. As the temperature is an important parameter that affect pyrolysis as shown in the previous chapter, its effect is also studied in the presence of ZSM-5. The recycling of the catalyst with Si/Al=23 will be also evaluated. Finally, the catalytic pyrolysis of the model mixture (MM) will be also tested in order to evaluate the effect of the ZSM-5 (23) on the

degradation of the mixture. The linear low density polyethylene (PE) (Eltex® PF6220AE) used in food packaging was used as well as the MM (30%PP/45%PE/10%PS/15%PET). PE was pyrolysed in the presence of various commercial catalysts: amorphous silica (AS), amorphous alumina (AA) and ZSM-5 with different acidity ratios (Si/Al=23, ZSM-5(23); Si/Al=50, ZSM-5(50); Si/Al=150, ZSM-5(150)). The ZSM-5 samples were exchanged one time with 0.5M NH_4NO_3 for 6h at 70°C.

IV.2. Materials characterization

IV.2.1. X-Ray diffraction

X-ray diffraction of the commercial ZSM-5 materials with different Si/Al ratios was first performed (Figure 47). The crystalline structure of the ZSM-5 representative of the MFI type of zeolite (JCPDS pdf file # 44-003) was observed without significant difference between the three patterns.

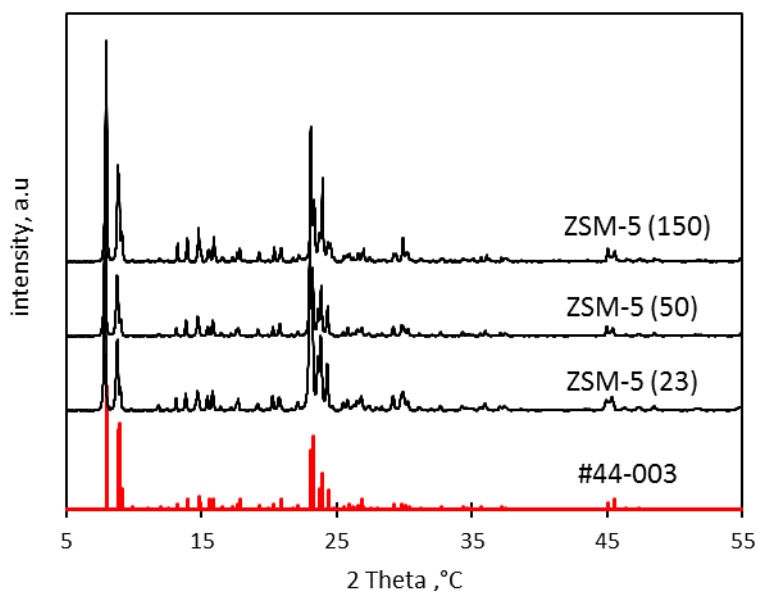


Figure 47 : XRD patterns of the commercial ZSM-5 materials with different Si/Al ratios

IV.2.2. N₂-Physisorption

From the N₂ physisorption isotherms (Figure A.1. 1), properties related to the texture of the materials were obtained and the corresponding data are collected in Tableau 25. All the samples have a surface area in the range of 200-400 m².g⁻¹. The three ZSM-5 present similar BET surface area and external surface area as reported in the Tableau 25.

Tableau 25 : Textural properties of the fresh materials

Property	AS	AA	ZSM-5(23)	ZSM-5 (50)	ZSM-5 (150)
S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	223 (212*)	240 (222*)	383 (32*)	408(31*)	383 (40*)
V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.836	0.696	0.183	0.233	0.234
V_μ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.005	0.008	0.140	0.157	0.156

*,external surface area.

IV.2.3. Acidity measurements

The concentration and the strength of the acid sites of the ZSM-5 samples were evaluated by temperature-programmed desorption of ammonia (NH_3 -TPD). Tableau 26 presents the quantitative information extracted from the NH_3 -TPD profiles. As expected, the total acidity decreased with increasing Si/Al ratio. The addition of aluminum to silica generates acidity. This extra acidity will enhance the strength of weak and strong acid sites coming from the incorporation of Al in the structure of the catalyst [150]. Furthermore, the NH_3 -TPD profiles are made of two distinct peaks, the first one at low temperature (200-230°C, LT) corresponds to weak acid sites while the high temperature (400-430°C, HT) peak is assigned to stronger acid sites. The ratio between strong and weak acid sites is similar for ZSM-5 (23) and ZSM-5 (50) (1.6-1.7) whereas for ZSM-5 (150) it increases (2.4) evidencing a more important proportion of strong acid sites despite of its lowest acidity. Jing *et al* observed the same trend [8]. However, the authors considered the presence of three different acidity (weak, medium and strong) based on a NH_3 -TPD profile decomposition into three components [151].

 Tableau 26 : TPD- NH_3 analysis for different acidity of ZSM-5

	Temperature (°C)		Acidity (mmol.g^{-1})		
	LT peak	HT peak	Total acidity	Weak acidity	Strong acidity
ZSM-5 (23)	234	430	1.731	0.662	1.069
ZSM-5 (50)	226	408	0.893	0.326	0.567
ZSM-5 (150)	224	398	0.776	0.230	0.546

IV.3. Preliminary study

The aim of this part is to compare the influence of three types of catalysts (AS, AA and ZSM-5 (23)) on the pyrolysis products at 475°C in order to choose the best efficient catalyst. 475°C was chosen as the optimal temperature to both thermal and catalytic pyrolysis. In the previous chapter, the temperature used for thermal pyrolysis was 550 and 600°C. In this chapter and because of using a catalyst that

reduce the temperature of degradation as it is mentioned in the literature, 475°C was chosen to be the temperature tested since at this temperature, there is no residue for thermal pyrolysis.

IV.3.1. Thermal and catalytic pyrolysis of PE at 475°C

The yields obtained for thermal and catalytic pyrolysis at 475°C are shown in Tableau 27. Thermal pyrolysis of PE at 475°C can degrade the entire polymer in order to obtain a large amount of wax (37 wt-%), 17 wt-% of liquid and 47 wt-% of gas. Comparing to the thermal pyrolysis, the use of AS as a catalyst allowed to increase the yield of liquid by decreasing the yield of wax. Therefore, this catalyst is able to crack the polyethylene to form lower molecular weight hydrocarbons as the wax is formed of long chain of hydrocarbons ($> C_{20}$) [41]. The results of the catalytic pyrolysis in the presence of AA are similar to those obtained by thermal pyrolysis (Tableau 27). Surprisingly, it can be seen that AS and AA pyrolysis leave 1 wt-% of residue (except the 10 wt% of the catalyst) while for thermal pyrolysis there was no residue at the same temperature. G. Audisio *et al* also observed this result for the degradation of polypropylene. They suggested the presence of another reaction that leads to form a residue that cannot be formed in the thermal decomposition of the polymer [152]. Using ZSM-5 (23) as a catalyst in the pyrolysis of PE, the amount of liquid and gas is much higher than for AS, AA and thermal pyrolysis, since no waxy compounds were observed. The degradation of PE in this case has led to the formation of 40 wt% of liquid and 60 wt% of gas. Thus, all the condensed products are obtained in the liquid phase. The mechanism of degradation between these two types of pyrolysis is different. Thermal degradation leads to the formation of a large distribution of hydrocarbons whereas the catalytic process leads to form smaller chain of hydrocarbons. AS and AA are characterized by a high external surface area without the presence of micropores. These parameters are sufficient to degrade the polymer with a formation of high amount of waxy compounds. However, ZSM-5 that is characterized by a high microporous surface area leads to form a high amount of gas since its structure can play an important role in the process of degradation.

Tableau 27: Pyrolysis yields for thermal and catalytic experiments of PE performed at 475°C (% , by weight)

	Liquid	Wax	Gas	Residue
Thermal	17	37	46	0
AS	30	20	49	1
AA	17	42	40	1
ZSM-5(23)	40	0	60	0

Figure 48 shows the distribution of the number of carbon atoms of the pyrolysis products for thermal (475-T) and catalytic pyrolysis (475-AS, 475-AA and 475-ZSM-5 (23)). The thermal degradation of polyethylene leads to the formation of a large distribution of hydrocarbons from C_3 to C_{30} . C_3 - C_5

compounds represents 30 wt% of the total amount of products while the amount of C₆-C₁₂ is 56 wt%. When AS and AA are used as catalysts, and comparing to the thermal pyrolysis at the same temperature, the pyrolysis of polyethylene is accelerated using the catalysts and leads to a narrower distribution of the hydrocarbons (from C₃ to C₂₁). Furthermore, it can be seen that the selectivity of AS pyrolysis is different from that of AA pyrolysis. This latter leads to the formation of only 2 wt% of C₃-C₅ at the opposite to the AS that produces 27 wt-% of C₃-C₅. Furthermore, 25 wt-% of C₁₃-C₂₁ are produced with AA pyrolysis while it is only 6 wt-% for AS pyrolysis. These results shows that the AS pyrolysis favors the formation of lower molecular weight hydrocarbons compared to AA pyrolysis. At the opposite, González *et al.* also studied catalytic pyrolysis of polyethylene using silica gel at 450°C and they noted that the degradation is higher in terms of conversion than thermal pyrolysis but the majority of the products are between C₁₅ and C₂₃ [97]. As for as it is concerned, the presence of ZSM-5 leads to a narrower distribution (between C₃ and C₁₂) and favors the formation of C₃-C₅ products (50 wt-%) comparing to 30, 2 and 27 wt-% for thermal AA and AS pyrolysis. ZSM-5 is characterized by the presence of an elevated number of acid sites that favors the scission of the polymers and generates a narrower distribution of hydrocarbon.

Furthermore, the chemical composition of the liquid oil is presented in Figure 49. It can be observed that AA pyrolysis leads to the formation of the highest yield of alkenes and alkanes whereas ZSM-5 (23) pyrolysis leads to the formation of the highest amount of cycles (44 wt-%) and aromatics (30 wt-%). As the acidity and the structure of ZSM-5 play an important role in the cracking process, this catalyst will favor the formation of aromatics at the opposite of the other catalysts that leads to the formation of alkanes and alkenes as major compounds.

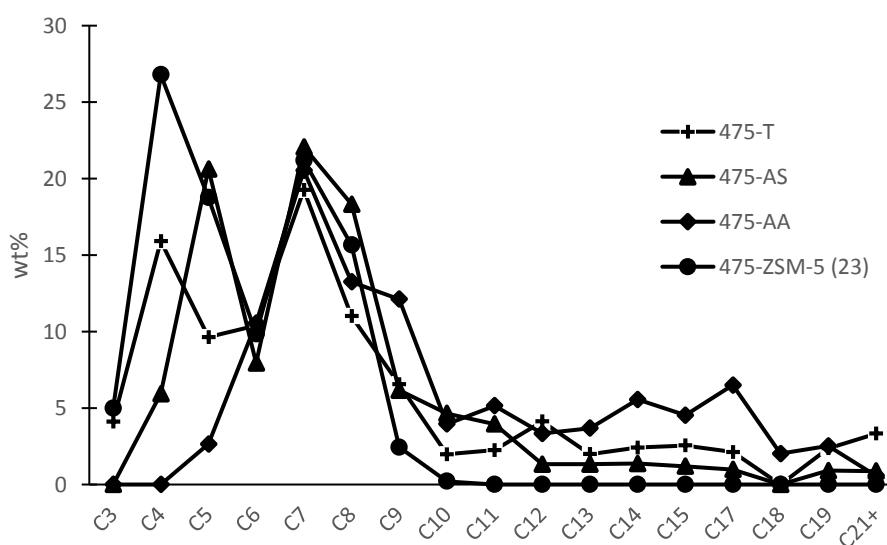


Figure 48 : Distribution of liquid products (Wt%) in thermal and catalytic pyrolysis of PE

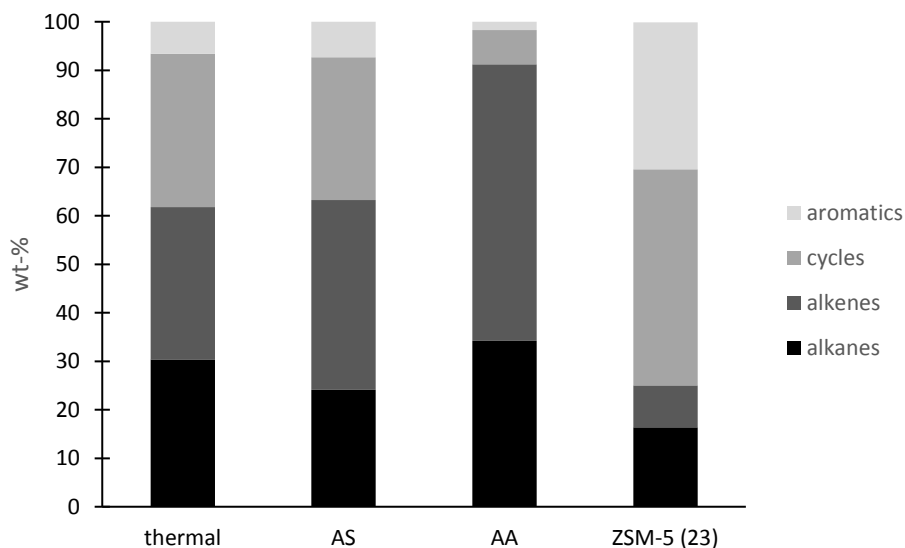


Figure 49 : Chemical composition of the liquid formed for thermal and catalytic pyrolysis at 475°C

After the comparison between thermal and catalytic pyrolysis, it can be concluded that ZSM-5 is the appropriate catalyst to use in the pyrolysis in order to obtain a large amount of liquid without the formation of waxy compounds. Moreover, this catalyst has led to a narrower distribution of products. In the following part of this chapter, the effect of the ratio polymer/catalyst will be discussed at a lower temperature in order to study the effect of the ZSM-5 as an acid catalyst on the degradation of PE. To compare the results obtained at 450°C to a lower temperature and in order to choose a catalyst that will be efficient even at a low temperature of the process, the effect of the ratio polymer/ catalyst is tested at 400 and 450°C.

IV.3.2. Effect of the ratio polymer/ catalyst on the yield and the composition of liquid at 400 and 450°C

Tableau 28 : Pyrolysis yield of different polymer/catalyst ratio on the yield and composition of liquid oil

	Liquid		Wax		Gas		residue/NDP*	
	400	450	400	450	400	450	400	450
ZSM-5 (23) 2%	7	47	0	0	13	53	80	0
ZSM-5 (23) 5%	8	46	0	0	68	54	24	0
ZSM-5 (23) 10%	39	40	0	0	60	60	1	0

*non degraded polymer

In the previous experiments, the amount of catalyst was fixed at 10 wt-%. According to the literature, the amount of catalyst may sharply vary from a few % up to 50 wt-% [97,98,100,103]. However, for cost-effective method, the amount of catalyst should be as lowest as possible. It was thus decided to evaluate the effect of catalyst at an amount lower than 10 wt-%. The results are presented in Tableau 28 that summarized the yields of liquid, wax, gas and residue obtained for ZSM-5(23) with 2, 5 and 10

wt-% for 400 and 450°C. As it is observed, at 400°C, 2 and 5% of the catalyst are not enough to degrade the entire polymer. When 2% of the catalyst is used, 80 wt-% of the polymer is not degraded. Increasing the percentage of the catalyst to 5 wt% decreases the residue to 24 wt% and to 1 wt% when 10% of the catalyst. This result can be explained by the increase in catalytic sites density in the mixture. On the contrary, for 450°C, the catalyst can degrade the polymer for all the cases even when 2% of the catalyst is used. Increasing the temperature to 450°C helps to degrade the polymer and the effect of the ratio polymer/ catalyst (P/C) over the yields is no more visible.

The distribution of number of carbons of the pyrolysis products is presented for the experiments carried out at 450°C (Figure 50) when the conversion is 100%. As it appears in Figure 50, it can be noted that increasing the amount of ZSM-5(23) from 2 to 10% increases notably the amount of C₆-C₁₂ from 39 to 51 wt% whereas the amount of C₅ decreased from 31 to 20 wt-%. This result shows that more heavy products are formed by increasing the polymer/catalyst ratio. This is attributed to the aromatization that take place when 10% of the catalyst is used. Indeed, Figure 51 presents the composition of the liquid oil in term of aromatic, cycles, alkenes and alkanes. It can be observed that when the amount of catalyst reaches 10 wt-%, the amount of aromatics reaches 28 wt% while the amount of alkenes and cycles decreased to reach values of 7 and 46 wt% respectively. Abbas-Abadi *et al* [153] also studied the effect of polymer to catalyst ratio on the degradation of LLDPE using FCC catalyst. They prove also that increasing the amount of catalyst increases the formation of aromatics and of gasoline range products (between C₅ and C₉). They explained the result by an appropriate size of the catalyst porosity that helps to increase the aromatization reaction. When the percentage of the catalyst increases, the number of acid sites will increase also and that will promote the aromatization. The hydrogen released can react with the olefins to form paraffins. Thus, the amount of alkanes slightly increased from 15 to 19 wt-% when the amount of catalyst increases.

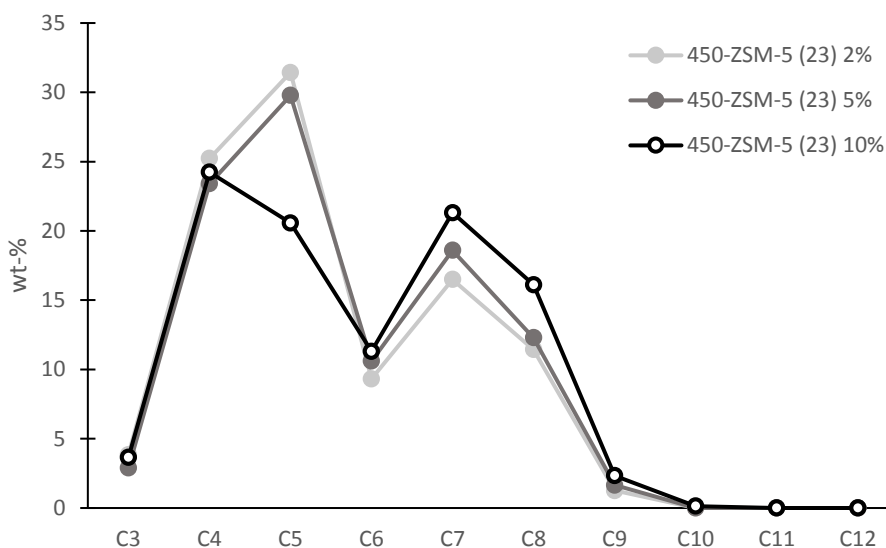


Figure 50 : Products distribution of the liquid formed with different P/C ratios at 450°C

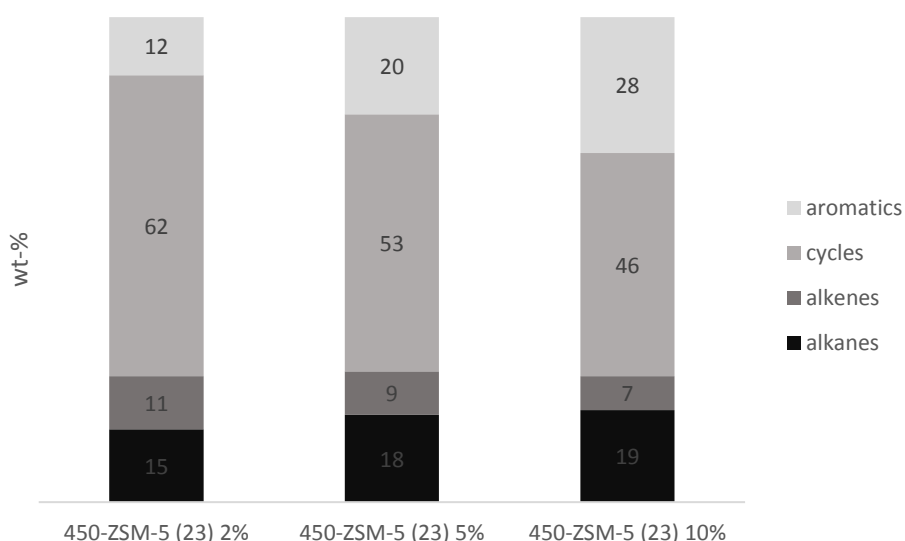


Figure 51 : Composition of the liquid formed with different P/C ratios at 450°C

In this part of this work, we have thus confirm that ZSM-5 catalyst is the most effective to increase the liquid yield and to decrease the distribution range of pyrolysis products. We also demonstrate that 10 wt-% catalyst has to be used to obtain total conversion of PE (0% residue) at a temperature of 450°C. The good efficiency of ZSM-5 was attributed to the appropriate size of its pores as well as its acidity. The last aspect will be further studied in the following part of this chapter.

IV.4. Influence of the acidity of the catalyst

IV.4.1. Effect of the acidity ratio of ZSM-5 on the liquid composition at 450°C

In order to see the effect of the total acidity on the distribution of the number of carbon and type of products, the three ZSM-5 from the less to the most acid catalyst were considered to catalyze the pyrolysis of PE at 450°C. The results are presented in Figure 52 and Tableau 29. As the three catalysts present similar external surface area, the degradation of PE can be directly related to the acidity of these catalysts. As ZSM-5 (23) presents the highest acidity, the cracking should be more promoted using this catalyst as previously mentioned. However, the amount of C₃-C₅ decreased when the total acidity of the catalyst increase in order to form heavier hydrocarbons. From Figure 52, it can be observed that the amount of C₈ increases with the acidity of the catalyst while the amount of C₅ decreases. C₅ is mainly composed of trans 1,2 dimethylcyclopropane and 2 methylbutane. These products are formed by beta scission mechanism followed by isomerization as it is described by other authors [154][155]. Furthermore, and according to Tableau 29, it could be observed that the overall amount of alkanes and cycles decreased and the overall yield of aromatics increased by increasing the acidity from 18 to 28%. The higher acidity of the catalyst will lead to form aromatic compounds. This behavior was also observed by Zheng *et al* [156] and Mihalcik *et al* [157] where increasing the total acidity of ZSM-5 has led to increase the amount of aromatics. The aromatization is thus favored by the strong acid sites [6] [147] and from TPD-NH₃ results, ZSM-5 (23) have the strongest acid sites with 1.069 mmol.g⁻¹ at 430°C. As the strong acid sites that are present in ZSM-5 (50) and ZM-5 (150) are similar, the amount of aromatics does not present a big difference. The formation of aromatics will proceed after the formation of the carbocation by eliminating of hydrogen and formation of olefins. These products are transformed into aromatics through oligomerization, cyclization, and hydrogen transfer reactions also performed on the catalyst acid sites [157]. Therefore, C₃, C₄ and C₅ will react by cycloaddition to form C₆, C₇ and C₈ products [158]. As the Diels Alder reactions are also favored by the presence of Brønsted acid sites [159], it is possible that these reactions may take place to favor the formation of aromatics. In addition, the decrease of the distance between acid sites when the acidity increase will promote secondary reactions to form aromatic compounds [148]. On the contrary, the aromatics formed in the case of low acidity ZSM-5 are mainly formed by dehydrocyclization of C₆-C₁₀ products. This behavior has been observed by D.W Park *et al* [99].

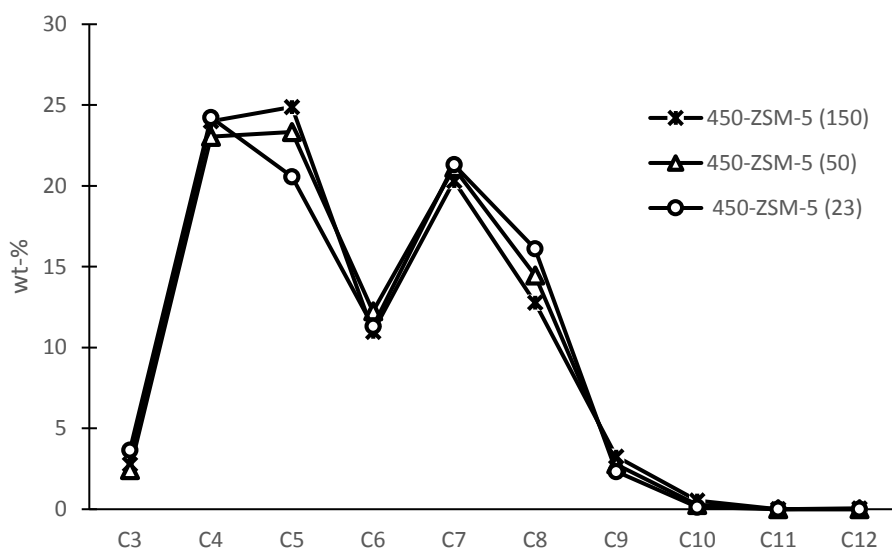


Figure 52 : Evolution of the distribution of the number of carbon by increasing the acidity of ZSM-5

Tableau 29 : The distribution of alkanes, alkenes, cycled hydrocarbons and aromatics for PE pyrolysis using different acidity ratios at 450°C

	Alkanes			Alkenes and Alkadienes			Cycled Hydrocarbons			Aromatics		
	Total	Σ	Σ	Total	Σ	Σ	Total	Σ	Σ	Total	Σ	Σ
		C3- C5	C6- C12		C3- C5	C6- C12		C3- C5	C6- C12		C3- C5	C6- C12
ZSM-5 (23)	19	10	9	7	4	3	46	36	10	28	0	28
ZSM-5 (50)	24	11	13	7	3	4	48	35	13	21	0	21
ZSM-5 (150)	22	14	8	8	3	5	52	35	17	18	0	18

From this part, we demonstrated that acidity plays an important role in the cracking process. ZSM-5 (23) that presents the highest acidity with the strongest acid sites favor the aromatization and the formation of high molecular weight hydrocarbons. On the contrary, with ZSM-5 (150), the cracking process was pronounced and has led to form a high amount of low molecular weight hydrocarbons without favoring the aromatization.

Moreover, it was previously demonstrated that the temperature is an important factor that could also affect the product yield and distribution. In order to evaluate both the effect of the catalyst acidity and of the temperature, the catalytic pyrolysis of PE, in the presence of ZSM-5(23) and ZSM-5 (150) is

studied at 400, 425, 450 and 475°C. The results obtained for ZSM-5(50) are presented in Appendix 1 (Figure A.1. 2).

IV.4.2. Effect of the temperature on the catalytic pyrolysis using ZSM-5 with different acidity

Tableau 30 shows that with high Si/Al ratio, the effect of the temperature is more significant. Indeed, the yield of liquid increases from 29 to 44 wt% for ZSM-5(150) whereas for ZSM-5 (23) the amount of liquid is stable at around 40 wt%. ZSM-5 (150) characterized by a low acidity cannot degrade the entire polymer at 400°C whereas for ZSM-5 (23), the highest acidity of the catalyst has led to degrade the entire polymer even at a low temperature.

Tableau 30 : pyrolysis yields for zeolitic experiments (% , by weight)

		Liquid	Wax	Gas	Residue/NDP*
ZSM-5 (23)	400	39	0	60	1
	425	43	0	57	0
	450	40	0	60	0
	475	40	0	60	0
ZSM-5 (150)	400	29	0	54	17
	425	42	0	57	1
	450	41	0	59	0
	475	44	0	56	0

*non degraded polymer

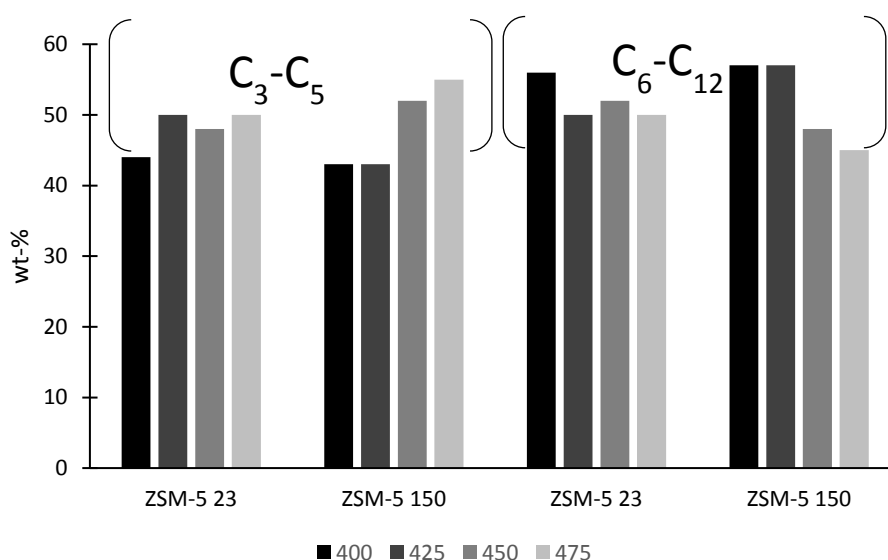


Figure 53 : Distribution of the products for ZSM-5 (23) and ZSM-5 (150)

According to Figure 53 that shows the distribution of C₃-C₅ and C₆-C₁₂ contained in the oil obtained from ZSM-5(23) and ZSM-5(150) pyrolysis of PE, it can be noted that for ZSM-5 (150), the amount of

C₃-C₅ increased from 43 to 55 wt% by increasing the temperature at the opposite of ZSM-5 (23) for which the total amount of C₃-C₅ is stable at around 50% even when the temperature increases from 425 to 475°C. At low acidity, the effect of cracking to form lighter hydrocarbons is more pronounced. Furthermore, for C₆-C₁₂ products, their amount decreases with the temperature from 57 to 45 wt-% for ZSM-5 (150) whereas for ZSM-5 (23) it decreases from 56 wt-% at 400°C to stabilize at 50 wt-% for the other temperatures.

The distribution of alkanes, alkenes, aromatics and of cycles (including naphthenes and unsaturated cycle) is presented in Tableau 31 as a fonction of the temperature. The amount of aromatics for ZSM-5 (150) slightly increases from 20 wt-% at 400°C to 24% at 425°C and then it decreases to reach 16% at 475°C. On the other hand, the amount of cycles increases with the temperature from 47 at 400°C to 54%. Aromatics are generally formed either by transalkylation or by cyclization that can be favored for high acidity ZSM-5 [148]. In the case of ZSM-5 (150), high temperatures inhibited the formation of aromatics probably because its acidity is too low. It can be also seen that the highest yield of alkenes is observed at 475°C whereas the lowest yield of alkanes was reached at the same temperature. On the contrary, the high acidity of ZSM-5 (23) exhibits secondary reactions and especially the formation of aromatics where their amount increase with the temperature from 24 to 30 wt-%. Furthermore, Diels Alder reactions are favored at higher temperature [153] and this parameter will enhance the formation of aromatics at higher temperature for the ZSM-5 (23). According to the amount of cycles, it can be seen that their amount decreases when the amount of aromatics increases. This behavior is attributed to the decrease of the amount of C₅ mainly composed of cycloalkanes to form aromatics.

Figure 54 presents the main aromatic pyrolysis products obtained versus temperature. It can be noted that increasing the temperature leads to a decrease of the amount of xylene, ethyl benzene and trimethylbenzene when ZSM-5 (150) is used while the amount of benzene is approximatively constant. It can be supposed that the substituted aromatics can be cracked at high temperature to form benzene and small chain hydrocarbons. As the selectivity towards toluene also decreases, it is assumed that for ZSM-5 (150), the alkylation reaction is not favored at high temperature. Furthermore, the cyclization is not possible for this catalyst since there is not a large amount of acid sites. These two explanations can lead to the decrease of aromatics in the pyrolysis oil with the temperature.

In the case of ZSM-5 (23), the amount of substituted aromatics did not change within the temperature whereas the amount of BTX increases. This result can prove that the cyclization is faster than alkylation leading to increase the amount of aromatics. The same behavior was observed by Hernández *et al* [76], who studied the catalytic flash pyrolysis of HDPE using HZSM-5 with Si/Al = 22.2 and P. N. Sharratt *et al* [155] who also studied the catalytic pyrolysis of HDPE over HZSM-5 (Si/Al=17.5).

Tableau 31 : The distribution of alkanes, alkenes, cycled hydrocarbons and aromatics for ZSM-5 (23) and ZSM-5 (150)

	Temperature	Alkanes	Alkenes	Cycled	Aromatics
ZSM-5 (23)	400	21	11	42	26
	425	18	9	50	24
	450	19	7	46	28
	475	16	9	45	30
ZSM-5 (150)	400	28	4	47	21
	425	22	4	49	24
	450	22	8	52	18
	475	19	10	54	16

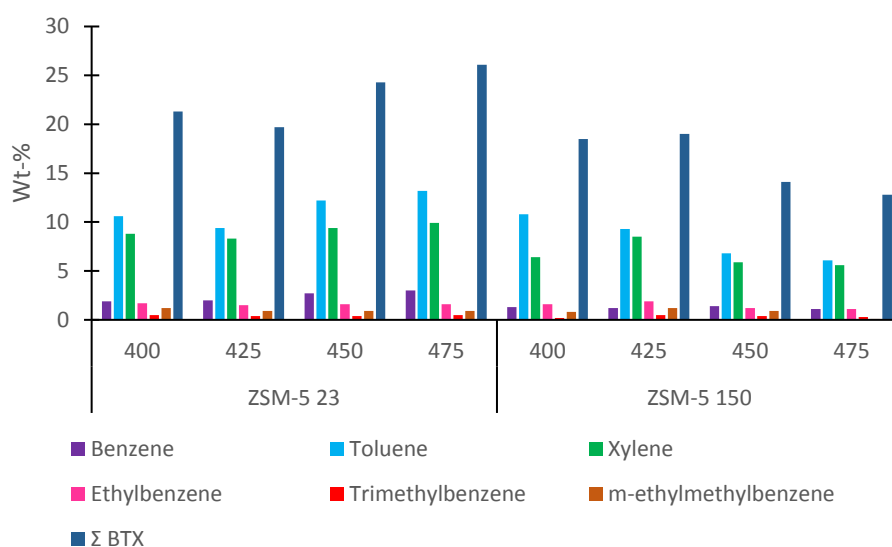


Figure 54 : Composition of aromatics for ZSM-5 (23) and ZSM-5 (150)

In this part, we showed that ZSM-5 (23) that present a high acidity has led to form large amount of aromatics that increases with the temperature. ZSM-5 (150) presenting lower acidity will favor the formation of light molecular weight hydrocarbons by inhibiting the formation of aromatics. The next part will discuss the recyclability of ZSM-5 (23) in order to evaluate the feasibility of several uses of the catalyst that will be an economical advantage in the industrial field.

IV.5. Study of the catalyst after pyrolysis and of its recovery

Before presenting the characterizations, it is crucial to observe visually the difference between fresh and spent catalysts. Figure 55 presents the visual appearance of ZSM-5 (23) before and after pyrolysis process at 450°C. As it can be seen, the fresh ZSM-5 has a white color whereas after pyrolysis, the catalyst has changed its color to brown. This is attributed to the presence of coke/char in the structure of the catalyst that leads to change both its visual appearance and properties as it will be presented in

the next part. Coke is considered as a catalyst product whereas char is formed via thermal pyrolysis [160]. Many researchers attribute this nomination. Elordi *et al* [161] defined coke as the carbonaceous material deposited on the catalyst and Huber and Corma defined coke as the organic fraction that can be removed only by calcination [162]. However, according to Du *et al*, coke and char can be formed in the catalytic pyrolysis where char is formed on the surface of the catalyst whereas coke is present in the pores and can block the accessibility to the sites [160].



Figure 55 : Change color observation for ZSM-5 (23) before and after pyrolysis test

IV.5.1. Characterization of the catalyst after pyrolysis

The catalysts recovered after pyrolysis were first analyzed by XRD to ensure that the structure of the ZSM-5 did not change after the test. In this part, both ZSM-5 (23) and ZSM-5 (150) were considered (Figure 56). The zeolite structure is maintained since all the diffraction peaks still exist even after one cycle of use of the catalyst at different temperatures.

TGA were also performed in order to try to evaluate the quantity of coke/char present on the zeolite after pyrolysis (all TGA curves are presented in Appendix 1 (Figure A.1. 3, Figure A.1. 4, Figure A.1. 5)). DTG curves of ZSM-5 (23) before and after test are presented in Figure 57. Virgin ZSM-5 (23) presents one peak between 0 and 200°C. This loss corresponds to the elimination of the physisorbed water and the water occluded in the pores [93]. However for ZSM-5 (23) at 400°C, DTG shows three peaks corresponding to the loss of water, the degradation of the residue left in the polymer and the coke, respectively. By increasing the temperature, the peak corresponding to the residue disappeared showing the total decomposition of the polymer. Tableau 32 shows the percentage of mass loss obtained and the percentage of coke/char obtained at 900°C for ZSM-5 (23) and ZSM-5 (150) before and after pyrolysis. Comparing the percentage of coke/char formed in ZSM-5 (23) to the one formed

in ZSM-5 (150), the amount is largely higher in ZSM-5 (23) where the acidity is more pronounced. The presence of an important number of acid sites will increase notably the presence of coke in the micropores [163]. Furthermore, it is assumed that the aromatization favored by this catalyst will lead to the formation of coke precursor that can also increase the amount of coke [158].

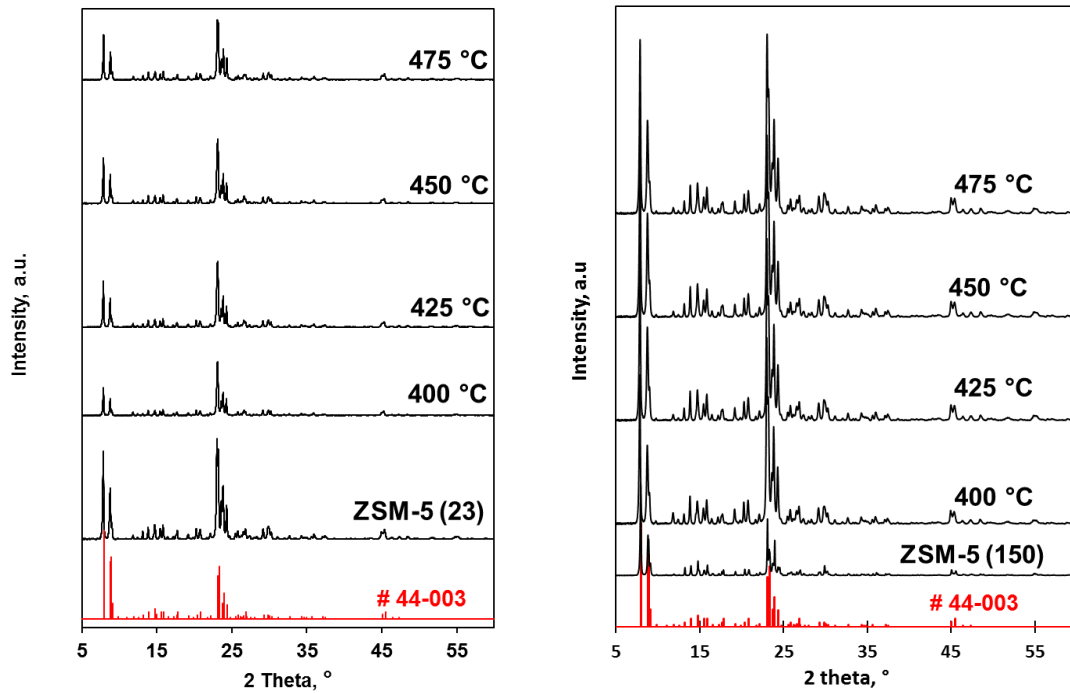


Figure 56 : XRD patterns before and after pyrolysis test for ZSM-5 (23) and ZSM-5 (150)

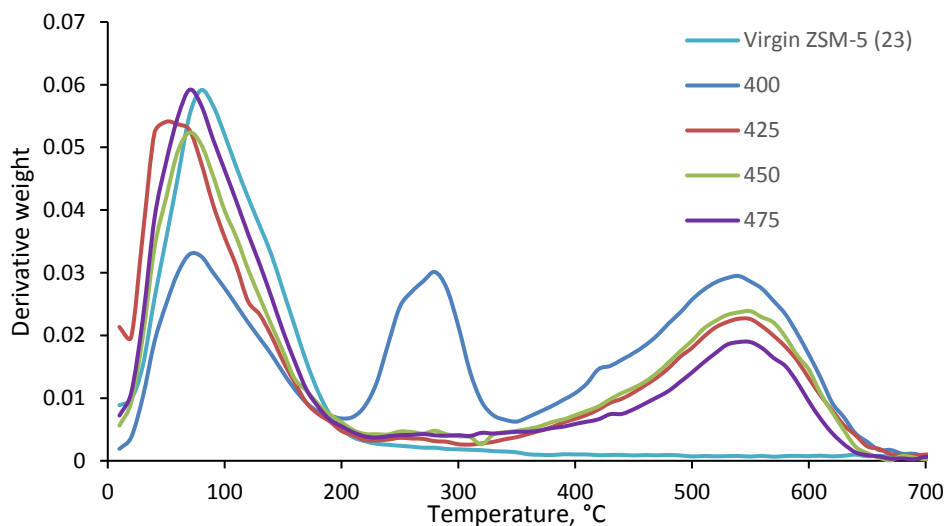


Figure 57 : DTG curves of ZSM-5 (23) before and after test

The textural properties of the spent catalysts were also examined. Figure 58 presents the evolution of the external and micropore surface area for both catalysts at 400 and 450 °C. It can be noted that for

ZSM-5 (23), the micropore surface area decreased from 351 for the fresh catalyst to 204 m².g⁻¹ after the pyrolysis experiment at 400°C. This fact can be explained by the high content of (char/coke) that was deposited on the catalyst (5.2 wt.% according to TGA results). By increasing the temperature of pyrolysis to 450°C, the micropore surface area slightly increased to 214 m².g⁻¹. This result is in accordance with TGA results where the amount of coke/char decreased to 4.2 wt.% after the pyrolysis experiment at 450°C. The same behavior can be observed for ZSM-5 (150) where the micropore surface decreases from 343 m².g⁻¹ to 140 m².g⁻¹ after pyrolysis experiment at 400°C and then it increases to 260 m².g⁻¹ by increasing the pyrolysis temperature to 450°C. The decreasing of the micropore surface area at 400°C is related to the presence of the coke formed in the pores but also to the polyethylene not degraded at such low temperature. Furthermore, the micropore surface area is lower for spent ZSM-5 (23) than spent ZSM-5 (150) at 450°C. This result can be related to the formation of higher amount of aromatics for ZSM-5 (23) that can form higher amount of coke and thus block the pores of this catalyst. Furthermore, it is well known that the coke is formed on the strong acid sites [163]. As ZSM-5 (23) presents a higher amount of strong acid sites, the amount of coke will obviously more pronounced and thus the micropore surface area will be lower. For external surface area, it can be seen that there is not an important influence between fresh and spent ZSM-5 (150) whereas for ZSM-5 (23), the external surface area decreases from 32 to 4 m².g⁻¹. The char deposited on the surface of this catalyst may also affect the high acidity catalyst where the external surface area decreases with the temperature.

Tableau 32 : percentage of mass loss of different catalysts before and after test

	Mass loss %				
	before test	After test			
	Virgin	400	425	450	475
ZSM-5 (23) Total mass loss wt-%	6.9	11.5	10.1	10	9.8
Char/Coke loss wt-%	-	5.2	4.0	4.2	3.4
ZSM-5 (150) Total mass loss wt-%	6.3	9.5	6.6	4.9	5
Char/Coke loss wt-%	-	3.3	2.5	1.6	1.8

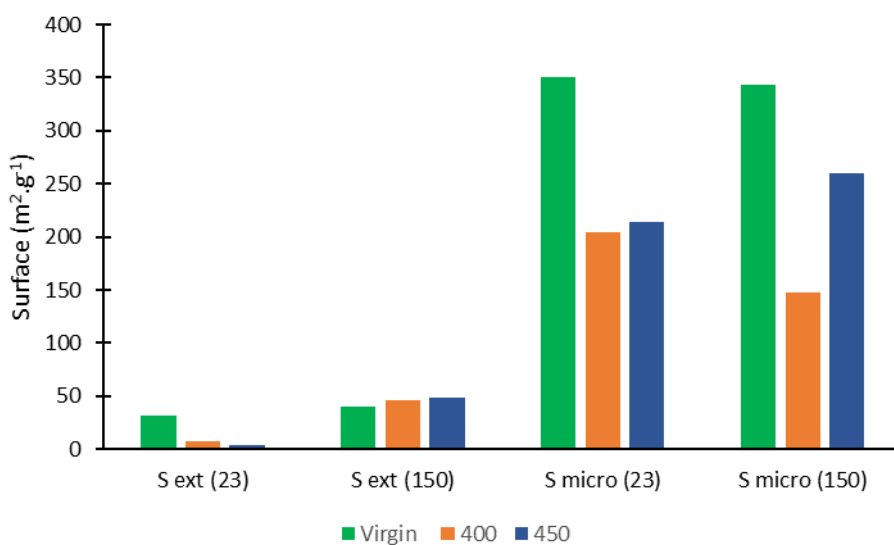


Figure 58 : Evolution of the external and microporous surface of ZSM-5 (23) and ZSM-5 (50) at 400 and 450°C

IV.5.2. Pyrolysis yield using spent and regenerated ZSM-5

The product yields for the spent and the regenerated ZSM-5 (23) are presented in Tableau 33. The regeneration is done by a calcination under air from 20 to 200°C with a heating rate of 2°C/min followed by a second stepwise that consist to increase the temperature from 200 to 550°C with a heating rate of 0.5°C/min. The nomenclature of the sample is presented as follows: S means spent, R means regenerated and 1, 2 are the numbers of runs. For the pyrolysis performed at 450°C, 40 wt% of liquid with ZSM-5 (23) is formed using fresh or spent catalyst. However, at 400°C, ZSM-5 (23) S has partially loss of its activity after a first pyrolysis process since 35 wt% of liquid and 7 wt% of residue and non-degraded polymer were obtained whereas for fresh ZSM-5 (23) there was only 1 wt% of residue. The deactivation is more significant in the second run where the pyrolysis using ZSM-5 (23) S2 produced only 29 wt% of liquid and 9 wt% of residue. These results show that the catalyst has partially lost its activity after several uses. It still has a certain number of acid sites because in comparison to thermal pyrolysis the liquid yield is still higher at 450°C. Even if this aspect is poorly reported in the literature, it was investigated by Lopez *et al* that showed that the spent catalyst leads to the formation of the same yields of liquid and gas of thermal pyrolysis demonstrating the deactivation of the catalyst [6]. Furthermore, Angyal *et al.* also studied the deactivation of the HZSM-5 and they observed that the catalyst has lost 86% of its activity after the first run. This was attributed to the decrease of the BET surface area from 212 to 3 m²/g [103].

The regeneration of the catalyst is a process to eliminate the char formed on the external surface and coke in the micropores of the catalyst. The 400-ZSM-5 (23) R allows to reach similar yield of liquid oil

to that obtained with the fresh catalyst but in this case there is formation of 5 wt% of residue. These results can prove that the regeneration of the catalyst cannot remove all the char/coke present in the pores. The char/coke that remains in the pores will block the access to the acid sites so this coke is stable in the pores even after the regeneration. This phenomena is called irreversible or permanent deactivation [164]. Angyal *et al* demonstrate also that the regeneration is not a successful process since there is a permanent deactivation and the catalyst cannot reach its initial activity [103].

Tableau 33 : Pyrolysis yields for thermal, fresh, spent and regenerated ZSM-5 at 400 and 450°C

	Liquid	wax	gas	residue
450-T	12	20	25	43
450-ZSM-5 (23)	40	0	60	0
450-ZSM-5 (23)S	41	0	59	0
400-ZSM-5 (23)	39	0	60	1
400-ZSM-5 (23) S	35	0	58	7
400-ZSM-5 (23) S2	29	0	52	9
400-ZSM-5 (23) R	40	0	55	5

IV.5.3. Effect of spent and regenerated ZSM-5 on the liquid composition

We have shown that the process carried out at 450°C does not present a significant difference on the product yield distribution whereas this is not the case at 400°C where the spent catalyst has led to decrease the amount of liquid product. The following part will then focus on the determination of the composition of the liquid to evaluate the effect of pollution on this aspect.

Figure 59 presents the evolution in term of number of carbon atoms of the pyrolysis products present in the oil when fresh ZSM-5 (23) and spent ZSM-5 (23) are used at 450°C. It demonstrates that there is formation of a larger amount of C₃-C₅ compounds when spent catalyst is used since their amount increases from 48 to 68 wt%. C₇ and C₈ are mainly composed of aromatics so the use of the spent ZSM-5 did not favor the aromatization thus the amount of C₆-C₁₂ decreases from 51 to 31 wt%. So even if the oil yield is similar between fresh and spent catalyst, the composition is different and the aromatization is less favored in the case of spent ZSM-5 (23). This can be attributed to the blockage of the strong acid sites located in the pores. This fact was demonstrated studying the textural properties of this zeolite. Indeed, the coke deposition on the strong acid sites is more important than the other acid sites, and as these sites are responsible of the aromatization, the total amount of aromatics decreases significantly from 28 to 15 wt% as shown in Tableau 34. As the amount of aromatics is affected, the amount of other components is also affected. Then, the amount of alkanes decreased and the amount of olefins and cycles increase when spent catalyst is used.

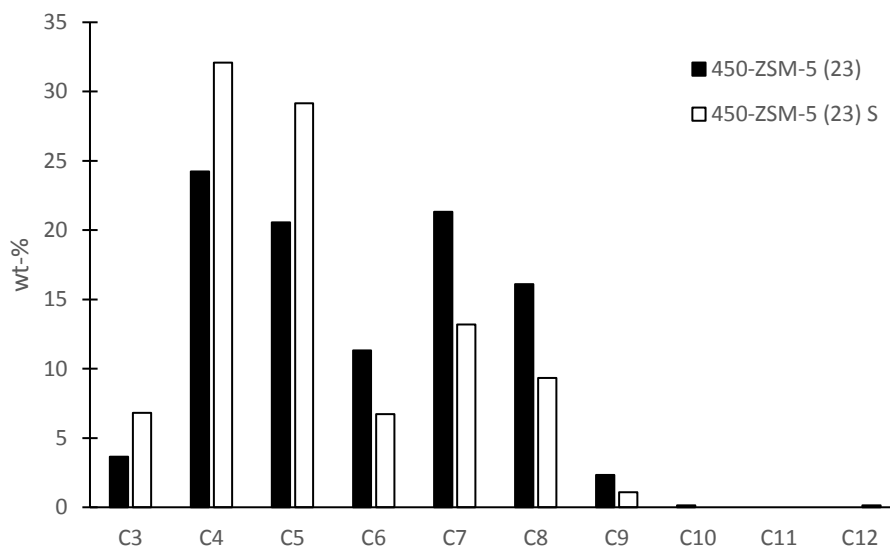


Figure 59 : distribution of number of carbons for fresh and spent ZSM-5 (23) at 450°C

Tableau 34 : composition of the liquid products for fresh and spent ZSM-5 at 450°C

	Alkanes	alkenes	Cycled	Aromatics
450-ZSM-5 (23)	19	7	46	28
450-ZSM-5 (23) S	14	18	53	15

The effect of the spent and regenerated ZSM-5 on the composition of the liquid products was also studied at 400°C and the results are presented in Figure 60 and Tableau 35.

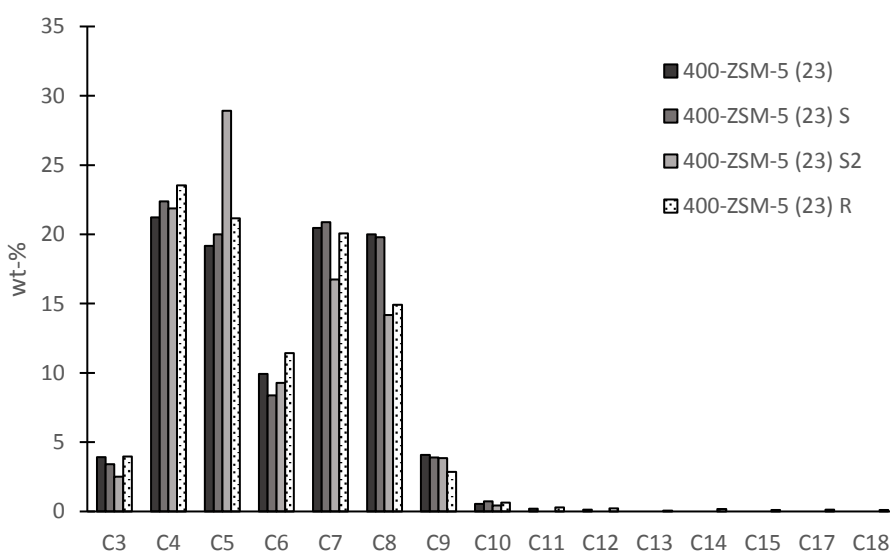


Figure 60 : distribution of number of carbons for fresh, spent and regenerated ZSM-5 (23) at 400°C

The distribution of the number of carbons in the pyrolysis products obtained when fresh, spent and regenerated ZSM-5 (23) is used at 400°C is presented in Figure 60. Fresh ZSM-5 produced the larger quantity of C₆-C₁₂ with 55 wt%. This fact can be explained by the capacity of aromatization of this catalyst and is proved by the formation of 26 wt % of aromatics for 400 ZSM-5 (23). After the pyrolysis experiment, the reuse of the catalyst did not affect significantly the distribution of the number of carbons where 54 wt% of C₆-C₁₂ is formed. On the contrary, and as it appears in Tableau 35, the composition of the liquid is largely affected since the amount of alkanes decreased from 21 to 15 wt% and the amount of aromatics decreased also from 26 to 23 wt% whereas the amount of cyclic hydrocarbons increased from 42 to 52 wt%. This effect is also observed for the catalyst that has been use twice for which the amount of C₆-C₁₂ decreased to 44 wt% and the amount of lower molecular weight hydrocarbons increases. In that case, the formation of alkenes and cycles is favored. This effect was already observed for the experiment carried out with spent 450-ZSM-5 (23). It is thus shown that the selectivity of the catalyst is modified when it is reused. Indeed, whereas fresh ZSM-5 (23) favors aromatization, the use of spent catalyst leads to higher alkenes and cycles content in the liquid oil. This fact can be explained by the capacity of aromatization of the catalyst that decreases when the pores are blocked or by the fact that secondary reactions that take place to form heavier hydrocarbons have disappeared because the conversion is not high enough. This behavior was also observed by D.P. Serrano *et al* who noticed a selectivity towards C₁-C₅ products higher than 90% when spent catalyst is used [164]. In addition, A. Marcilla *et al* proved that the coke deposition tend to be observed on the strong acid sites that are present at the intersection and inside the pores and that favors aromatization reactions [163].

The regeneration of the catalyst allows to obtain an oil fraction that contain similar alkenes and aromatic content than in the case of fresh catalyst. Moreover, After the regeneration of the catalyst, the amount of C₆-C₁₂ increases to 51 wt% that is close to the amount produced by the fresh catalyst (55 wt%). The regeneration of the catalyst is a successful process since the composition of the liquid is very similar to the fresh catalyst and the permanent deactivation produced only 5 wt% of residue which is not a huge amount. The presence of 44wt-% of alkanes is attributed to the presence of isobutane instead of the presence of cyclobutane as the major compound in the cycles. This peak obtained in GC-MS has a very similar retention time so here it is considered that the product formed and that constituted 23 wt-% is isobutane. In the other case, the composition of the products is approximatively the same as the fresh catalyst. The results are presented in 400-ZSM-5 (23) R'.

Tableau 35 : composition of the liquid products for fresh, spent and regenerated ZSM-5 at 400°C

	Alkanes	alkenes	Cycles	Aromatics
400-ZSM-5 (23)	21	11	42	26
400-ZSM-5 (23) S	15	10	52	23
400-ZSM-5 (23) S2	11	18	56	13
400-ZSM-5 (23) R	44	9	23	24
400-ZSM-5 (23) R'	21	9	46	24

As a conclusion, the reuse of ZSM-5 (23) for the catalytic process at 450°C has led to similar yield of products as the fresh catalyst while this was not the case for the process at 400°C. Concerning the composition of liquid products, we concluded that the composition was different from that of the fresh catalyst where the blockage of the pores has led to reduce the amount of aromatics after several uses of the catalyst. The regeneration of the catalyst was not total and has led to obtain relatively close results comparing to the catalytic process using the fresh ZSM-5.

The next part will discuss the catalytic pyrolysis of the model mixture (MM) that was established in chapter 2 and is formed of 45wt-% of PE, 30 wt-% of PP, 10 wt-% of PS and 15 wt-% of PET.

IV.6. Catalytic pyrolysis of the Model Mixture (MM) using ZSM-5 (23) at 450°C

IV.6.1. Pyrolysis yields

The Model Mixture (MM) previously elaborated will be evaluated in catalytic pyrolysis using ZSM-5 (23), the most efficient catalyst as proven previously at 450°C. The results are presented in Tableau 36. As it can be seen, catalytic pyrolysis has led to obtain 35 wt-% while the amount of gas reaches 53 wt-%. Comparing to the literature, Lopez *et al* [68] have studied the catalytic pyrolysis of a plastic mixture composed of 40 wt-% of PE, 35 wt-% of PP, 18 wt-% of PS, 4 wt-% of PET and 3 wt-% of PVC using ZSM-5 as a catalyst at 460°C. They obtained 56.9 wt-% of liquid, 40.4 wt-% of gas and 3.2 wt-% of char. The difference between the studies is attributed to the textural properties of ZSM-5 that presents an extremely higher specific surface area and microporous surface comparing to our zeolite.

Tableau 36 : Pyrolysis yields of catalytic pyrolysis of MM performed at 450°C

Fractions (wt-%)	Catalytic pyrolysis
Liquid	35
Wax	8
Gas	53
Residue	4

IV.6.2. Effect of ZSM-5 (23) on the liquid composition of the MM

Figure 61 presents the distribution of number of carbon atoms of the pyrolysis products present in the oil when ZSM-5 (23) is used to degrade the MM. As it can be seen, the amount of C₃-C₅ (21 wt-%) is extremely lower than that of C₆-C₁₅ where it reaches 79 wt-%. C₇ and C₈ products are the major compounds and are mainly composed of aromatics. Mixing the plastics has led to increase largely the amount C₆-C₁₅ and especially the amount of aromatics as appears in Figure 62. The aromatics are composed of toluene (16 wt-%), ethylbenzene (3 wt-%), xylene (10 wt-%) and styrene (12 wt-%). Moreover, the degradation of the MM has led to obtain alcohol and acid in addition to alkanes, alkenes, cycles and aromatics. This is due to the presence of PET in the mixture. The presence of oxygen will affect considerably the composition of the products. A Lopez *et al* has obtained a similar distribution where C₇, C₈ and C₉ are the major products. Furthermore, they noted also the presence of a high amount of aromatics as toluene, ethylbenzene, xylene and styrene. Ratnasari *et al* [165] also worked on the catalytic degradation of household food packaging waste plastics including PE, PP and PET. They found that aromatics are the major compounds formed using both MCM-41 and ZSM-5.

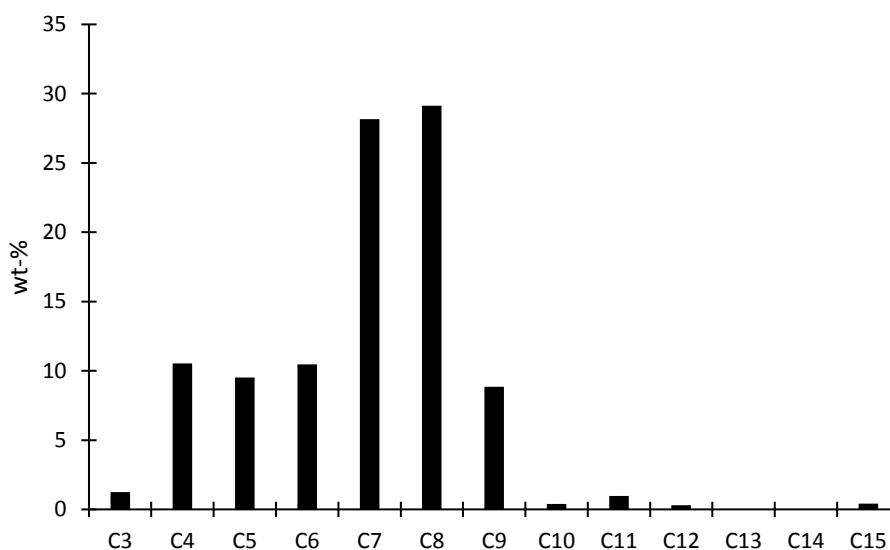


Figure 61 : Distribution of liquid products (Wt%) in catalytic pyrolysis of MM

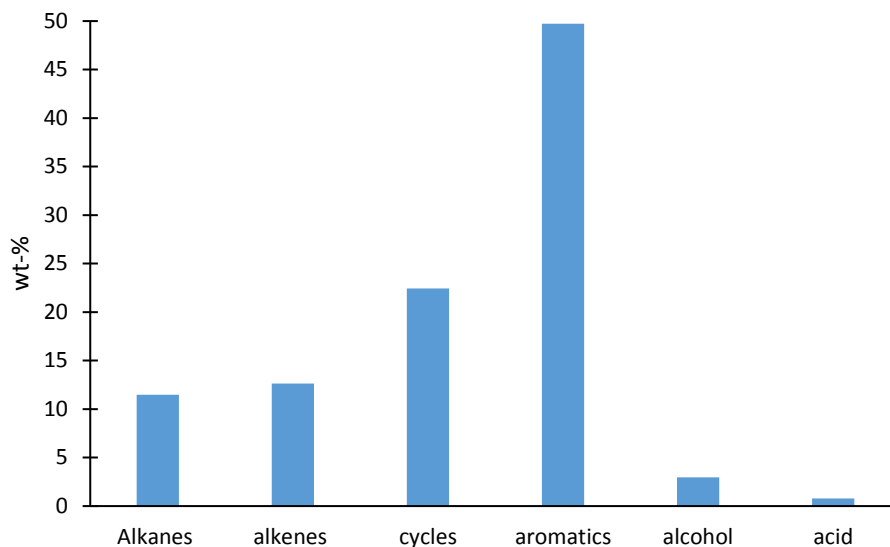


Figure 62 : Composition of the liquid formed for catalytic pyrolysis of MM at 450°C

IV.7. Conclusion

Preliminary study has shown that ZSM-5 is an effective catalyst for the conversion of PE to reach a high yield of liquid oil with a narrow distribution of compounds between C3 and C12. We also demonstrated that a ratio polymer/catalyst of 10 is the optimal ratio to work at a low temperature (400°C). The effect of the acidity was then investigated with different Si/Al ratios (23, 50 and 150). As the acidity increases, the amount of C3-C5 decreases and the amount of C6-C12 increases. This is due to the fact that aromatics content (benzene, toluene and xylene) of the oil increases. On the other hand, increasing the temperature from 400 to 475°C has different effect on low and high acidity ZSM-5. With ZSM-5 (150), increasing the temperature will increase the amount of liquid phase from 27 to 44 wt-% while for ZSM-5 (23) this amount is stable at around 40 wt-%. ZSM-5 (23) is characterized by the presence of a high number of strong acid sites and these sites favor aromatization while for ZSM-5 (150) the micropore volume is too small for the molecules to enter the pores and allow aromatization reaction. The reuse and regenerated catalysts were also characterized to examine the activity of the ZSM-5 after further pyrolysis experiments. The reuse of ZSM-5 (23) at 400°C has led to increase the amount of residue to 9 wt-% while the amount of the liquid phase decreases to 29wt-%. The aromatization will not be favored in the case since in that case the pores are blocked by the coke. The regeneration of the ZSM-5 has led to obtain a similar result that the fresh catalyst. This result can prove the efficiency of the regeneration of the catalyst but it is not total. Finally, the catalytic pyrolysis of the MM has led to form a large amount of aromatics mainly composed of toluene, ethylbenzene, xylene and styrene. This result seems to be promising for the use of these products in the chemical industry.

Chapitre 5: Flash catalytic pyrolysis of polyethylene over (alumino)silicate materials

Il a été montré dans le chapitre 4 que l'acidité et la morphologie des catalyseurs avaient une influence marquée sur les produits de pyrolyse obtenus. Cependant, l'utilisation de catalyseurs commerciaux ne permet pas de mettre en œuvre des catalyseurs à façon. Ainsi, la pyrolyse catalytique du polyéthylène en utilisant des catalyseurs synthétisés au laboratoire est l'objectif de ce chapitre. Plusieurs catalyseurs présentant des acidités et des morphologies différentes ont été synthétisés et leur efficacité sur le rendement et la sélectivité des produits de pyrolyse obtenus étudiés. Ainsi, trois catalyseurs ont été considérés dans ce chapitre : la silice alumine (nommée Si-Al), la silicalite (nommée Si-MFI) et la ZSM-5 (nommée Si-Al-MFI). Comme la structure du catalyseur et l'acidité jouent le rôle le plus important dans la décomposition du polyéthylène, le choix des catalyseurs s'est focalisé sur une silicalite présentant une structure similaire à celle de la ZSM-5 mais purement silicique comparé à une silice alumine amorphe mais présentant une certaine acidité, la ZSM-5, quant à elle, ayant une structure bien déterminée et une acidité importante. Ces catalyseurs ont été comparés à la pyrolyse thermique ainsi qu'à la silice amorphe commerciale considérée comme référence.

Dans une première étape, les catalyseurs ont été caractérisés la pyrolyse flash a été réalisée à 450°C. L'huile de pyrolyse obtenue a été analysée par GC-MS et GC-FID dans le but de savoir la composition des produits obtenus afin de pouvoir conclure de manière indépendante quant à l'effet de la porosité et de l'acidité sur la sélectivité de la réaction de pyrolyse du PE.

NB : Ce chapitre fait l'objet d'une publication soumise à Chem Cat Chem (en cours d'évaluation)

V.1. Introduction

In the literature a wide variety of heterogeneous catalysts have been reported for catalytic pyrolysis and among them are conventional solid acids such as zeolites, silica-alumina, and alumina, but also as it was discussed in the previous chapter.

Therefore, to achieve a high selectivity over the final products of catalytic pyrolysis, the strength (strong and weak), the nature (Lewis or Brønsted and their ratio), and the location of the acid sites have to be finely controlled during the formulation of the catalyst. The ZSM-5 zeolites (MFI-type) are by far one of the most used in catalysis including in the pyrolysis process. This is related to their combination of favorable features and in particular their good thermal stability and controllable acidity through their silicium over aluminum ratio. Commercial ZSM-5 zeolites are frequently used in catalytic pyrolysis, but their reported performances are not leading to a clear correlation between the properties of the catalyst and the products obtained by pyrocatalysis. This is related to the use of ZSM-5 coming from different suppliers or lots having, in most of the cases, even for same acidity, different physical properties [100][166].

Another parameter of importance is the catalyst's porosity, controlling the accessibility of the internal active sites for the polymers and their degradation products. In the case of zeolites, more than 90% of the acidic sites are located within the crystals and are therefore not accessible due to their sub-nanometer pore size [136][167]. In this case, the catalytic pyrolysis is deemed to occur mostly at the surface of the crystals.

Another effective acid catalysts family is the silica-alumina [120]. The silica-alumina has the advantage of presenting not only acid sites but also larger pore sizes than zeolites. Consequently, during the degradation process, in a first step larger molecules are cracked to smaller molecules by a primary reaction, leading to the diffusion of these molecules within the pores of the catalyst and continuing the conversion into mostly non-aromatic products. It was found that silica-alumina is limiting the cracking rate and is promoting isomerization [95][168].

This work reports the Flash Catalytic Pyrolysis of polyethylene (PE) over fully characterized (alumino)silica catalysts with the objective to improve the understanding of the effect of the acidity, specific area, particle size and pore size distribution on the distribution of the phases obtained and the composition of the liquid phase. A special interest is given on the preparation of silicic and aluminosilicic MFI-type zeolites, respectively Silicalite-1 and ZSM-5. For comparison, amorphous SiO₂

and silica-alumina will also be tested, allowing to better understand the effect of each varying parameter on the performances obtained in the flash catalytic pyrolysis.

V.2. Results and Discussion

V.2.1. Characterization of catalysts

X-ray diffractograms of the synthesized materials are shown in Figure 63(a). Si-MFI and Si/Al-MFI show the typical reflections of MFI structure by comparison with the JCPDS pdf file # 44-003. The absence of a broad peak at $2\theta = 20-25^\circ$ confirms the production of highly crystalline materials even after the ionic exchange for the Al-rich zeolite for counter-ion exchange. For Si-MFI, the presence of low quantity of quartz phase is evidenced by the presence of a peak at 2θ of 22° (Figure A.2. 1). Quartz formation is associated with the harsh conditions applied for the synthesis (high temperature and long period of hydrothermal treatment) [150]. The XRD pattern of Si/Al and SiO_2 (not shown) exhibits only a broad signal in the 2θ range $20-25^\circ$ which is characteristic of amorphous silica [95,120,168].

Figure 63(b) presents the N_2 physisorption isotherms of materials. The isotherms registered over the MFI zeolites are characterized by a well-defined plateau, according to Type I shape of the IUPAC classification. A sharp adsorption step occurs at low relative pressures ($P/P_0 < 0.1$) which is indicative of the formation of a microporous material. For both amorphous materials (SiO_2 and Si/Al), the registered isotherms are of Type IV, which is classically encountered for porous materials with broad pore size distribution in the mesopore domain [95,120,168].

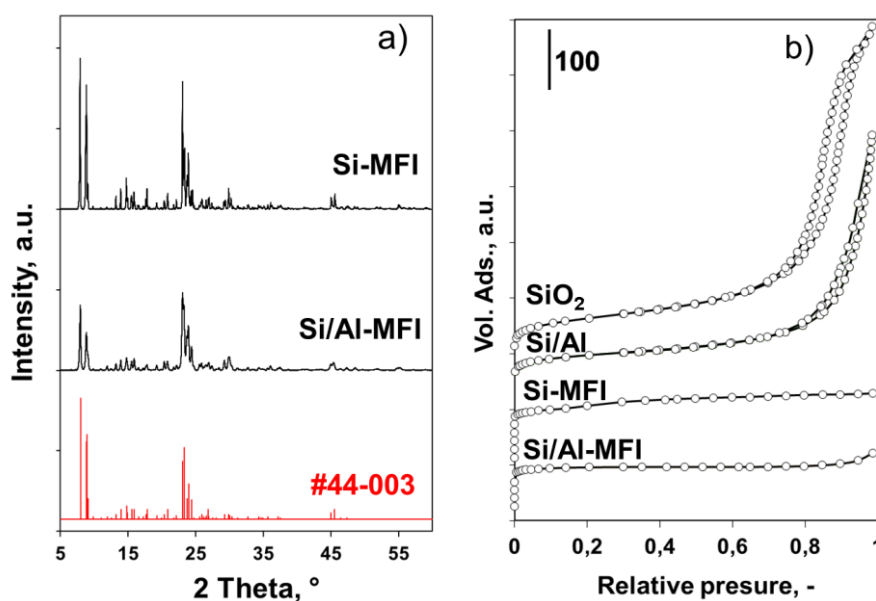


Figure 63 : (a) XRD patterns for Si-MFI and Si/Al-MFI materials (bottom: ZSM-5 (MFI) reference, JCPDS pdf file # 44-0003); (b): N_2 physisorption obtained for SiO_2 , Si/Al, Si-MFI and Si/Al-MFI

Tableau 37 : Textural properties for SiO₂, Si/Al, Si-MFI and Si/Al-MFI materials.

	S _{BET} ^[a]	S _μ ^[b]	S _{ext} ^[c]	V _p ^[d]	V _μ ^[e]	D _{part} ^[f]
	m ² g ⁻¹	m ² g ⁻¹	m ² g ⁻¹	cm ³ g ⁻¹	cm ³ g ⁻¹	nm
SiO ₂	240	18	222	0.69	0.01	60
Si/Al	161	20	140	0.48	0.01	70
Si-MFI	402	344	58	0.19	0.14	1780
Si/Al-MFI	387	380	7	0.17	0.15	2400

[a] B.E.T. surface area; [b], microporous surface area; [c] external surface area, [d] total pore volume; [e] micropore volume; [f] hydrodynamic diameter obtained by DLS measurement.

Textural properties are displayed in Tableau 37. BET specific surface areas of 387 m².g⁻¹ and 402 m².g⁻¹ for Si/Al-MFI and Si-MFI, respectively are obtained, with a major contribution from the micropores (S_μ being >85% of the total surface area). Besides, the value of the total pore volume is close to that of the microporous volume, confirming that most of the porosity of the solids is related to the micropore structure. In contrast, for both amorphous materials, the contribution of the microporous surface to the BET surface is negligible. Surface areas of 140 and 222 m².g⁻¹ are obtained for Si/Al and SiO₂, respectively. When comparing silica or alumina-silica containing samples, the total pore volume developed by the amorphous materials is 4 times larger than that of the crystalline solids. On the contrary, the micropore volumes are 12 to 17 times larger for MFI-type materials than for amorphous solids (Tableau 37).

Figure 64 shows SEM images illustrating the differences of morphology between the two MFI samples. Si-MFI crystals present a coffin shape (Figure 64 (a-b)), which is typical for crystalline MFI materials [169]. The average object sizes measured from SEM images are around 3.8 μm in length and 0.8 μm in thickness showing the formation of a microcrystalline material. Interestingly, Si/Al-MFI is presenting a completely different morphology, described as raspberry-shaped particulates (Figure 64d, Figure A.2. 2(a-b)) [121] [170]. The objects formed are of homogenous diameter, around 1 μm, and are composed

of aggregated nanocrystals with an average size of 80-90 nm, as illustrated in the Figure A.2. 2(b). The nanocrystals are expected to form during the first step of the synthesis (corresponding to the seeds synthesis), while the second step of the synthesis results in their aggregation to the raspberry-type objects.

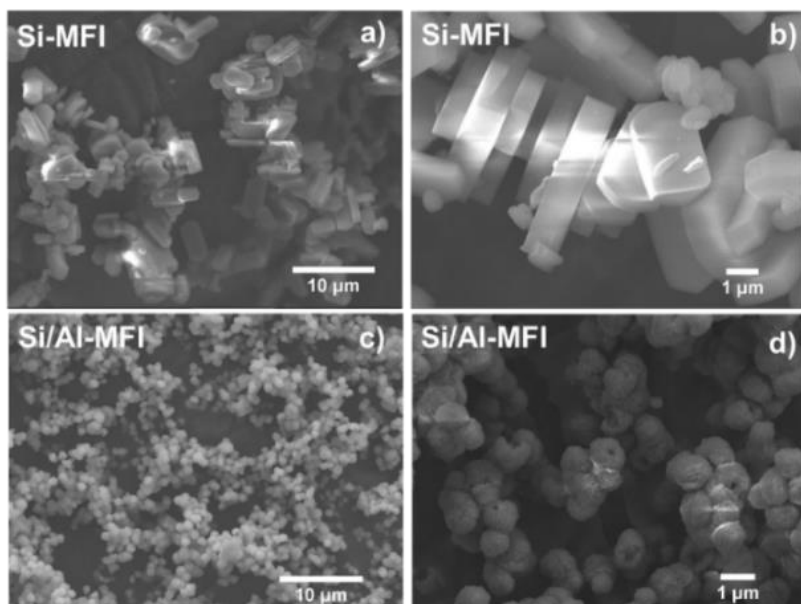


Figure 64 :SEM images recorded for SiO_2 , Si/Al, Si-MFI and Si/Al-MFI catalysts.

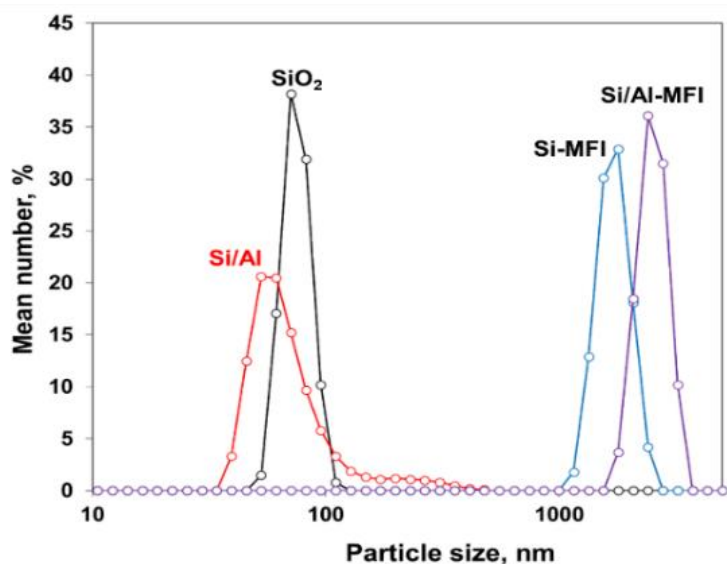


Figure 65 : Particle size distribution obtained by DLS measurement for SiO_2 , Si/Al, Si-MFI and Si/Al-MFI materials.

DLS analysis was performed in order to determine the particle size distribution (Figure 65). The two MFI samples are showing large average diameter, with a maximum at ~1800 nm for Si/Al-MFI and ~2400 nm for Si-MFI. These sizes are directly comparable with the average sizes of the objects

observed in SEM images (Figure 64 (b, d)). A sharper distribution is obtained for SiO₂ and Si/Al materials, with a maximum measured in the 60-70 nm interval. The particle size distribution obtained by DLS analysis is again in good agreement with the particle size observed on SEM images (Figure A.2. 3).

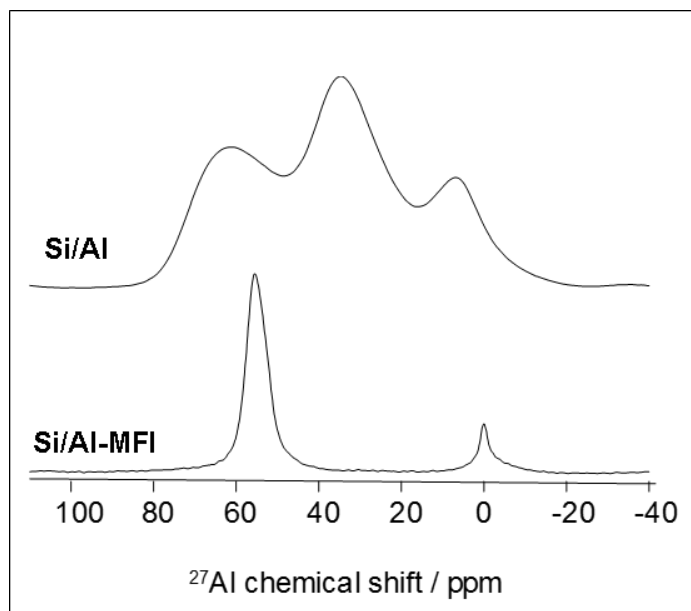


Figure 66 :1D ²⁷Al MAS-NMR spectra acquired at 18.8 T on the Si/Al and Si/Al-MFI samples.

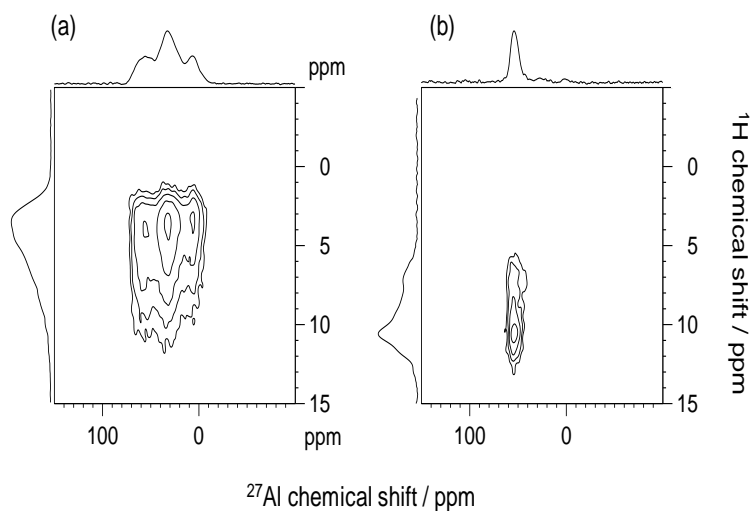


Figure 67 :²⁷Al(¹H) D-HMQC spectra recorded at 18.8 T with a very short recoupling time of 200 μs on the Si/Al (a) and Si/Al-MFI (b) samples. The 2D maps are accompanied by the ²⁷Al and ¹H projections in the horizontal and vertical axis.

Si/Al and Si/Al-MFI samples were analyzed by ²⁷Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR) (Figure 66) in order to assess the coordination state of aluminum atoms. The analysis performed on the Si/Al sample (Figure 66) presents three broad signals at 60, 38 and 5 ppm corresponding to aluminum in tetra-, penta- and octahedral coordination states, respectively. The signals broadness reveals a highly distributed chemical environment around the Al sites, which is in

line with the amorphous structure of the Si/Al sample. The ^{27}Al MAS-NMR spectrum of the Si/Al-MFI sample (Figure 66) shows narrow peaks as expected from the crystalline structure and confirms the presence of tetra-coordinated framework aluminum (54 ppm) as the main Al species in the sample. The presence of extra-framework aluminum species in hexahedral coordination is evidenced by the peak at 0 ppm [171]. Signal integration finally allows quantifying these two Al sites, with 90% of ^{4}Al and 10% ^{6}Al species. Presence of Al-OH linkages was then monitored with the editing of 2D $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ correlation maps. As previously reported, the correlation signals observed here are signature of Al-OH linkages owing to the very short recoupling time used in the pulse sequence [172]. The 2D map recorded on the Si/Al sample indicates that the three Al species are involved in Al-OH site but comparison between the 1D and the 2D Map ^{27}Al projection (Figure 66, and horizontal axis of Figure 67a) suggests that ^{4}Al sites are less involved in the Al/H interaction than the two higher coordination states. A single correlation signal can be observed in the 2D map acquired on the Si/Al-MFI sample showing the presence of ^{4}Al -O-H linkages. No signal involving the extra-framework ^{6}Al can be found in the 2D map but the low intensity of this signal has to be taken into account.

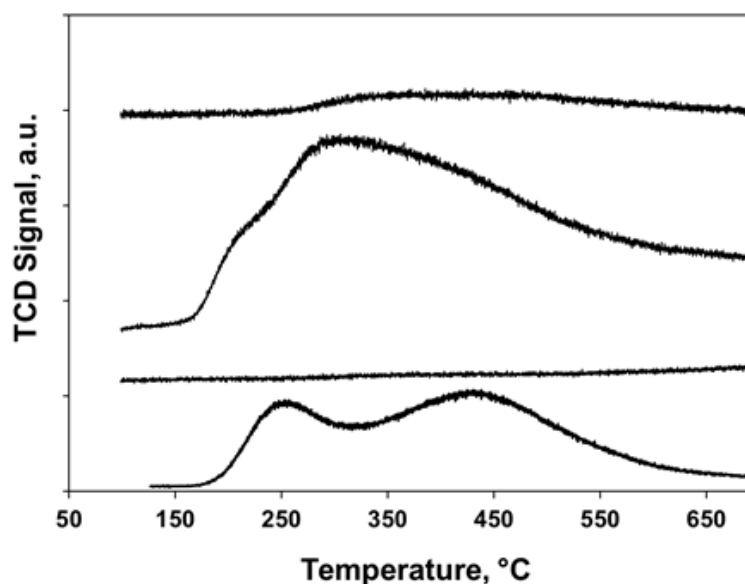


Figure 68 : NH_3 -TPD profiles obtained for SiO_2 , Si/Al, Si-MFI and Si/Al-MFI. Si/Al-MFI TCD signal is divided by 100 for the sake of comparison.

Tableau 38 : NH₃-TPD analysis for the aluminosilicate materials.

Samples	Temperature ^[a]		Acidity ^[b]		
	(°C)		(mmol.g ⁻¹)		
	LT peak	HT peak	Total acidity	Weak acidity	Strong acidity
SiO ₂	340	465	0.045	0.030	0.015
Si-MFI	0	447	0.017	-	0.017
Si/Al	210		0.209	0.071	-
	290			0.138	
Si/Al-MFI	253	423	0.638	0.193	0.445

[a] temperature for NH₃ desorption. [b] quantity of NH₃ desorbed

Quantity and relative strength of the acid sites were obtained by temperature programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD).

The NH₃-TPD profiles are shown in Figure 68 and the corresponding quantitative information are provided in Tableau 38. Regardless of their structural and textural characteristics, the two pure silica materials, SiO₂ and Si-MFI, have a low acidity, with a total quantity of NH₃ desorbed below 0.05 mmol.g⁻¹. These two materials are distinguished by the presence of a weak acidity for SiO₂ which can be related to silanol presence on its external surface [150]. As expected, the addition of aluminum to silica generates acidity. This extra acidity is related to (i) Brønsted acidity which resides in the bridging hydroxyl group originating from the replacement of Si⁴⁺ in the framework by Al³⁺ and (ii) Lewis acidity assigned to the presence of extra-framework alumina species [173]. Si/Al presents a total NH₃ desorption of 0.209 mmol.g⁻¹ mostly assigned to weak acidity with two desorption peaks located at 210 °C and 290 °C. Si/Al-MFI exhibits a much higher density of acid sites, characterized by a high total NH₃ desorption of 0.638 mmol.g⁻¹. Two NH₃ desorption peaks are clearly distinguished (Figure 68). The first peak is centered at around 253 °C and corresponds to weak acidity (0.193 mmol.g⁻¹), as observed for the Si/Al catalyst. The second peak is centered at around 423 °C and corresponds to strong acid

sites ($0.445 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$). Such sites are not observed over Si/Al catalyst for which the second desorption occurs at a temperature $\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ below.

V.2.2. Pyrolysis of polyethylene

V.2.2.i). Thermogravimetric study of the decomposition

Figure 69 shows the TG curves obtained during PE thermal and catalytic pyrolysis. In the case of PE thermal decomposition, the weight loss is observed to start at $420 \text{ }^\circ\text{C}$, with a complete decomposition observed at $502 \text{ }^\circ\text{C}$. The use of pure silica catalysts (SiO_2 and Si-MFI) lead to a decomposition of PE at a temperature identical to the thermal decomposition showing the complete inefficiency of these two solids as catalysts to promote the decomposition of PE at lower temperature. The residual weight however differed depending on the solid used for the experiment. The higher residual weight obtained for SiO_2 suggests the formation of higher wax proportion retained on the solid than using Si-MFI. When Si/Al-MFI is used, a slight shift of the decomposition temperature toward the lower temperature is observed, with a decomposition starting at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ and ending at $490 \text{ }^\circ\text{C}$. Then, the Si/Al-MFI catalyst is able to activate decomposition of PE at lower temperature than the thermal decomposition temperature. In this case, the maximum mass loss is close to 90 %, demonstrating the formation of a very low proportion of residual wax than when pure silicas are used.

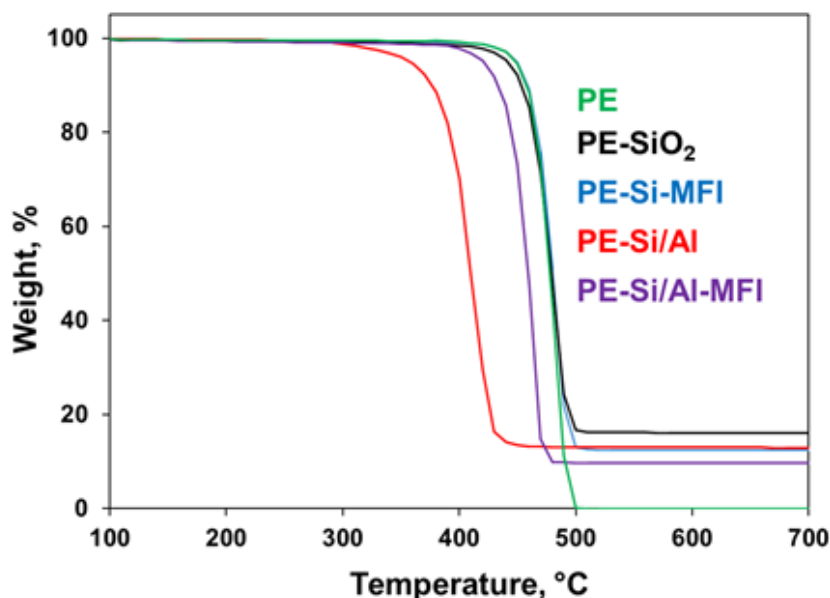


Figure 69: Thermogravimetric analysis for SiO_2 , Si/Al, Si-MFI and Si/Al-MFI materials and pure PE.

Finally, with Si/Al catalyst, the temperature shift is far more marked than using Si/Al-MFI. The starting decomposition of PE is measured at $300 \text{ }^\circ\text{C}$, with the decomposition ending at $460 \text{ }^\circ\text{C}$. The residual

weight, even if less important than using pure silica sample, remains higher than over Si/Al-MFI. Then Si/Al is more prone to form waxy compounds which are not decomposed at high temperatures than Si/Al-MFI. Based on the temperature at which 50% of PE is degraded, the following rank can be established: Si/Al > Si/Al-MFI > Si-MFI ~ SiO₂ ~ thermal. The comparison of Si/Al and Si/Al-MFI results suggests also that strong acid sites are not needed for activating the PE decomposition, and that a high external surface area with sufficient concentration of weak acid sites is adapted to activate the PE decomposition at low temperature [104].

V.2.2.ii). Catalytic flash pyrolysis

Catalyst effect on the phases distribution: Figure 70 presents the distribution in gas, liquid, wax and residue at the end of the flash pyrolysis reaction (40 min at 450 °C). The low activity of pure silica materials (Si-MFI and SiO₂) is characterized by an incomplete decomposition of PE (4 wt.% of residue with SiO₂; 23 wt.% of residue with Si-MFI), and with a consequent formation of wax (31 wt.% for SiO₂ and 29 wt.% for Si-MFI). The slightly better performances obtained with SiO₂ can be explained by its higher total acidity (45 μmol.g⁻¹) in comparison with that of the Si-MFI (17 μmol.g⁻¹), in addition to its four times higher external surface area. Even when using a catalyst without acidity, a radical-activated mechanism is expected to occur, the pore structure promotion (i.e. a larger surface available for polymer-solid contact) allows to explain the slightly better results obtained with SiO₂ [80]. In line with the thermogravimetric study, Si/Al and Si/Al-MFI are the most active catalysts for the PE pyrolysis since in both cases, the PE decomposition is complete and no residue remains at the end of the experiment. Moreover, waxy compounds are not observed when using Si/Al-MFI, while less than 10% are measured with Si/Al. those results are consistent with previously discussed TG results. The gas and liquid yields increases then significantly, with liquid yields reaching 35-36 wt.% with Si/Al and Si/Al-MFI. The significant improvement in liquid+gas yield obtained using the Si-Al containing catalyst is a clear evidence of the need of acidic sites to activate the decomposition of PE, according to a carbenium ion-activated mechanism instead of radical-type mechanism [163]. Similarly to our results, Lin *et al.* reported that the decomposition of PE using ZSM-5 led to higher gas yield than when silica-alumina catalyst is used [77]. The increase in gas phase proportion observed for Si/Al-MFI can then be related to the presence of strong acid sites, sites that can initiate cracking reactions over heavy compounds.

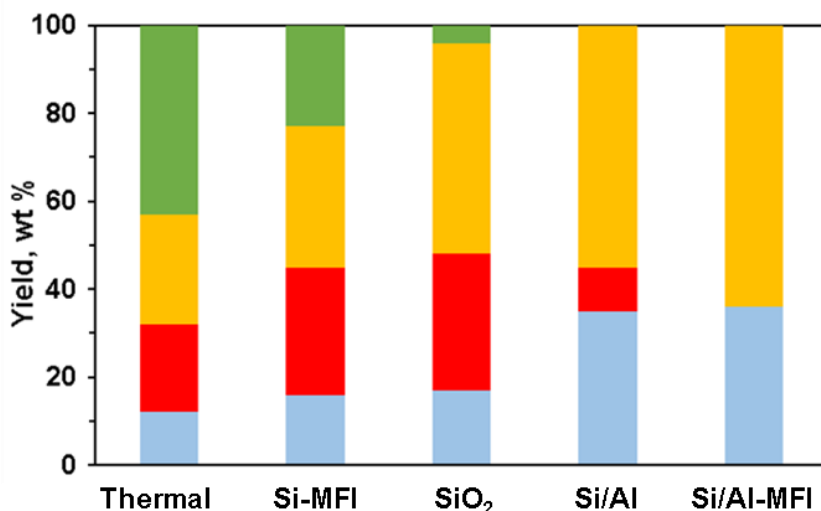


Figure 70 : Phase distribution obtained during flash pyrolysis of PE reaction at 450 °C. Blue = liquid, red = wax, yellow= gas, and green = residue.

Catalyst effect on the liquid phase product distribution: The carbon number distribution of the liquid products obtained after flash pyrolysis reaction are shown in Figure 71. Flash thermal pyrolysis results in a distribution of products extending from C3 to C30, with heavy products from C10+ representing 40 wt.% of the total liquid fraction (C14+ being of 18 wt.%). The C6-C9 fraction is representing 42 wt.% and the light fraction (C3-C5) represents only 18 wt.%. The flash catalytic pyrolysis reaction performed in the presence of pure silica samples (Si-MFI and SiO₂) leads to a significantly different distribution of products. A significant decrease of the heavy fraction (C10+) is observed, with only 16-20 wt.% measured. The highest light product proportion is obtained with the SiO₂ catalyst (39 wt.%) while the Si-MFI leads preferably to the production of intermediate fraction (C6-C9 representing 54 wt.% of the products). Finally, the proportion of light products (C3-C5) is increasing again when acidic Si/Al catalysts are used, while the residual fraction of heavy products (C10+) is falling below 3 wt.% (Si/Al-MFI) or less (Si/Al). Then, with Si/Al-MFI, a C3-C5 proportion representing 55 wt.% of the liquid fraction is obtained while only 45 wt.% are obtained with Si/Al. Consequently, as the acidity of the catalyst increases, the total amount of C3-C5 increases, as already observed by Ohkita *et al.* in the case of PE catalytic cracking [174]. This evolution is also in line with the higher formation of gas fraction since the highest gas fraction is obtained with Si/Al-MFI.

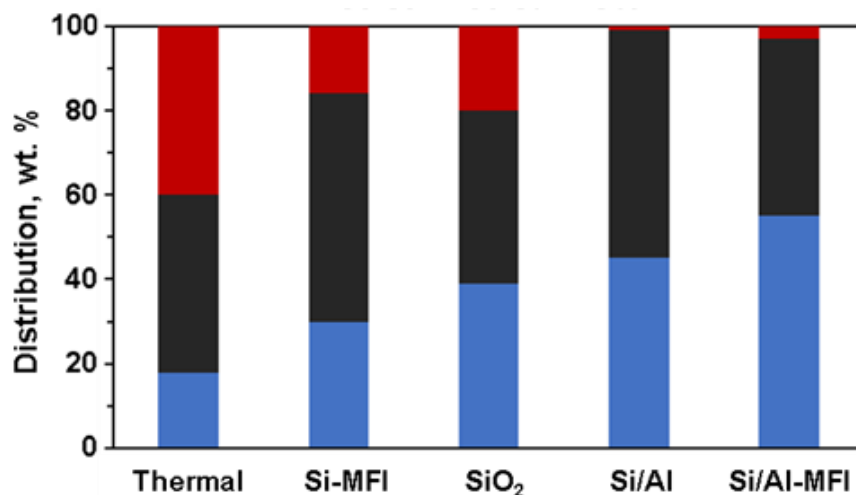


Figure 71 : Products distribution of the liquid from the decomposition of PE at 450 °C. Blue = C3 to C5, black = C6 to C9, burgundy = C10+.

Nature of liquid phase products: Figure 72 further details the proportion of paraffins, olefins, cyclic hydrocarbons and aromatics obtained after flash pyrolysis reaction. Flash thermal pyrolysis leads to high yields in paraffins (33 wt.%) and olefins (48 wt.%). These results are in accordance with other authors [94]. Interestingly, in the conditions of flash catalytic pyrolysis, the presence of both SiO₂ and Si-MFI allows to promote the cyclization of decomposition products, the crystalline Si-MFI framework leads to a higher proportion of cyclic hydrocarbons (34 wt.%) than with SiO₂ (25 wt.%) while only 6 wt.% of cyclic molecules are obtained under thermal conditions. Both aluminosilicate catalysts lower the fraction of paraffinic + olefinic compounds when compared to the pure silica counterparts. A significant fraction of aromatics (25 wt.%) in addition to cyclic hydrocarbons (51 wt.%) is obtained in the presence of Si/Al-MFI.

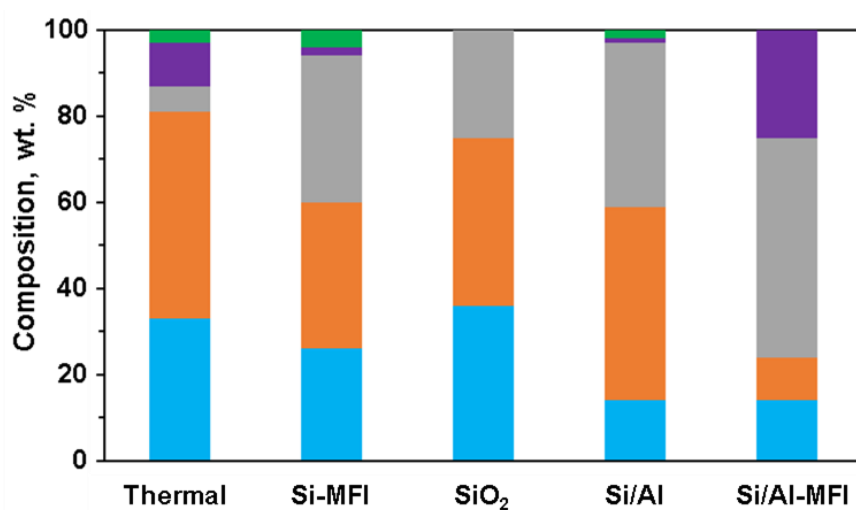


Figure 72: Composition of liquid product from the decomposition of PE at 450 °C. Blue = paraffins, orange = olefins, grey = cyclic hydrocarbons, purple = aromatics, and green = others.

On the contrary, Si/Al promotes formation of cyclized hydrocarbons (38 wt.%) and olefins fraction remains consequent (45 wt.%). Lin *et al* also observed the formation of a higher proportion of olefinic C3-C7 compounds with Si/Al than with ZSM-5 [73], which is perfectly in line with the presented results. Si/Al-MFI presents the same crystalline framework than Si-MFI along with the presence of strong acid sites which, combined, promote cyclization and aromatization (as BTX [99]), affording to obtain 25 wt.% of aromatics. Therefore, while the use of a catalyst of mild acidity is preferred to obtain linear molecule, catalysts with strong acidic sites afford the production of valuable aromatics.

V.3. Conclusions

Different (alumino)silicate catalysts with controlled properties (size, morphology, acidity) were prepared, characterized, and used for the flash catalytic pyrolysis of polyethylene (PE). Based on thermogravimetric analysis, catalytic decomposition of PE is activated in the presence of silica-alumina (amorphous or MFI-type) catalyst. Using pure silica containing material (amorphous or MFI-type) did not allow to convert PE at lower temperature than using thermal conditions. These results were confirmed during the flash catalytic pyrolysis of PE experiments, performed at 450 °C. Amorphous Si/Al and MFI-type Si/Al containing zeolite are the most efficient catalysts, and they allow the complete decomposition of PE with a limited formation of wax. On the contrary, poorly acidic silicic catalysts present a low decomposition activity, resulting in the formation of a large amount of residue and wax.

The liquid to gas phase distribution is significantly affected by the catalyst acidity, a higher gas phase proportion being obtained when the catalyst acidity increases. In addition, the acidity increase leads to an increase of the light molecule fraction in the liquid phase (C3 to C5). From a nature molecule point of view, the strong acidity exhibited by the Si/Al MFI-type zeolite favors the formation of aromatics and cyclized hydrocarbons, while the lowest acidity displayed by the amorphous aluminosilicate favors olefins formation.

Conclusion générale

Les travaux de cette thèse ont été menés avec pour objectif le développement d'un procédé de valorisation des déchets plastiques d'emballage par pyrolyse catalytique. Dans ce cadre, deux types de matériaux ont fait l'objet d'une attention particulière : le polyéthylène, plastique le plus utilisé dans l'emballage ainsi qu'un mélange modèle représentatif des déchets plastiques constitué de PP, PE, PS et PET. En ce qui concerne les catalyseurs, les zéolithes et spécialement la ZSM-5 a été choisi étant donné qu'elle permet une conversion importante ainsi que l'obtention de produits de pyrolyse présentant une distribution plus étroite. La réutilisation et la régénération potentielle du catalyseur ont été étudié en vue de valider l'intérêt économique du procédé. Enfin, afin de pouvoir mieux comprendre l'effet des propriétés de la ZSM-5 sur les produits de pyrolyse, des catalyseurs ont été synthétisés au laboratoire et leur efficacité en pyrolyse catalytique évaluée.

Dans un premier temps, afin d'étudier la pyrolyse thermique du mélange modèle, l'analyse thermogravimétrique avec une vitesse de chauffe de 100°C/min équivalente à une pyrolyse flash a été utilisées. Des analyses ont été réalisées en premier lieu sur les polymères vierges, puis sur un mélange PP/PE 50/50 et enfin sur le mélange modèle. Il a été mis en évidence une accélération de la décomposition thermique des polymères lorsque ceux-ci sont en mélange. Ce phénomène a été attribué à la dégradation rapide du PS qui va initier la dégradation des autres polymères. Les interactions entre polymères conduisent ainsi lors de la pyrolyse thermique du mélange modèle à 550 et 600°C à la formation d'une plus grande quantité de liquide que celle attendue. D'autre part, l'analyse de cette fraction liquide a également permis de conclure à une plus grande quantité d'aromatiques (jusqu'à atteindre 61.5 wt-% de toluène à 600°C dans le cas du mélange modèle). Ainsi, cette première étape de l'étude a mis en évidence que la pyrolyse thermique est un procédé se produisant à haute température (respectivement 550 et 600°C ont été nécessaires pour obtenir un taux de conversion de 100% pour le PE ou pour le mélange modèle) ce qui peut présenter un frein à son développement. De plus, nous avons clairement mis en évidence que lorsque les polymères sont présents en mélange, alors les mécanismes de pyrolyse sont différents ce qui conduit à des rendements en fractions liquides différents, ces dernières présentant de plus une composition différente. Il s'avère donc important d'étudier un procédé permettant d'une part de travailler à plus basse température et d'autre part étant moins dépendant de la composition de la charge.

Ainsi, l'utilisation d'un catalyseur lors de la pyrolyse du PE a été envisagée. Cette approche a permis la réduction de la température de 550 jusqu'à 450°C. Plusieurs catalyseurs commerciaux tel que silice amorphe, l'alumine amorphe et une zéolithe (de type ZSM-5) ont été utilisés afin de choisir le plus performant. La zéolithe ZSM-5 a permis d'obtenir un plus grand rendement en liquide (40 wt-%) par rapport aux autres catalyseurs ainsi qu'une distribution très restreinte allant de C₃ jusqu'à C₁₂. De ce

fait, une étude sur le rapport polymère/ catalyseur en utilisant la zéolithe ZSM-5 a été réalisée. Elle a montré que 10% est une quantité suffisante pour décomposer le PE avec une faible distribution des produits de pyrolyse. L'étude de l'effet de l'acidité a été aussi réalisée en utilisant différents rapports Si/Al (23, 50 et 150). Lorsque l'acidité augmente, la quantité des produits entre C₃-C₅ diminue et celle entre C₆ et C₁₂ augmente. Cette augmentation correspond principalement à la formation de composés aromatiques (principalement benzène, toluène et xylène). Nous avons également montré que la réutilisation de ces catalyseurs après deux tests respectifs réalisés à 400°C conduit à une augmentation de la quantité de résidu (passant de 1 à 9 wt-%) au détriment de la phase liquide qui passe de 39 à 29 wt-%. Dans ce cas, la quantité d'aromatiques a été réduite de 26 à 13 wt-%. Cette diminution d'efficacité du catalyseur a été attribuée à un blocage des pores du catalyseur par le carbone. La régénération de la ZSM-5 par traitement thermique a conduit à la disparition de ce carbone résiduel. Le catalyseur régénéré permet d'obtenir un rendement en huile de pyrolyse de l'ordre de 40 wt-% avec une quantité d'aromatiques proche de celle atteinte avec le catalyseur vierge (24 wt-%). Ce résultat est encourageant dans le cas d'une utilisation industrielle puisque la régénération du catalyseur permettrait de le réutiliser.

Afin de mieux maîtriser les propriétés des catalyseurs, différents types de catalyseurs ont été synthétisés au Laboratoire : silice amorphe ; silicalite ; silice/alumine amorphe et ZSM-5 en vue d'étudier leur influence sur la sélectivité de la réaction de pyrolyse du polyéthylène. Lorsque l'acidité totale du catalyseur augmente, la quantité de liquide et gaz augmente. Cet effet est d'autant plus marqué que l'on passe de ZSM-5 à Si-Al puis à SiO₂ et enfin à la silicalite. En ce qui concerne la sélectivité de la réaction, une distribution restreinte comparable à celle obtenue avec les catalyseurs commerciaux (i.e. allant de C₃ jusqu'à C₁₄) a été obtenue avec les catalyseurs synthétisés. En augmentant l'acidité, la quantité de la phase liquide augmente et la quantité de C₃-C₅ augmente également. En ce qui concerne la composition de l'huile de pyrolyse de PE, alors que la pyrolyse thermique aboutit principalement à la formation d'alcane et d'oléfines, la silicalite et la silice/alumine conduisent majoritaires à la formation des oléfines. Enfin, en présence de sites acides forts dans la ZSM-5, une quantité importante d'aromatiques est obtenue (25 wt-%).

Pour conclure, la pyrolyse est un procédé innovant pour remplacer les modes de valorisations de déchets plastiques actuellement utilisés. Dans ce cadre, la pyrolyse catalytique est à favoriser en choisissant un catalyseur approprié en fonction des produits ciblés.

Afin d'améliorer la pyrolyse flash des déchets plastiques d'emballages, plusieurs perspectives peuvent être proposées :

- Travailler sur une plus grande échelle en créant un réacteur approprié pouvant dégrader une plus grande quantité de polymères afin d'arriver à industrialiser ce procédé,
- Purifier le liquide obtenu dans le but d'obtenir seulement des aromatiques,
- Jouer sur la sélectivité de la réaction afin de synthétiser un seul produit,
- Analyser l'impact environnemental du procédé de pyrolyse,
- Utiliser des déchets réels afin d'étudier l'effet des contaminants sur la quantité et la qualité de l'huile de pyrolyse obtenue.

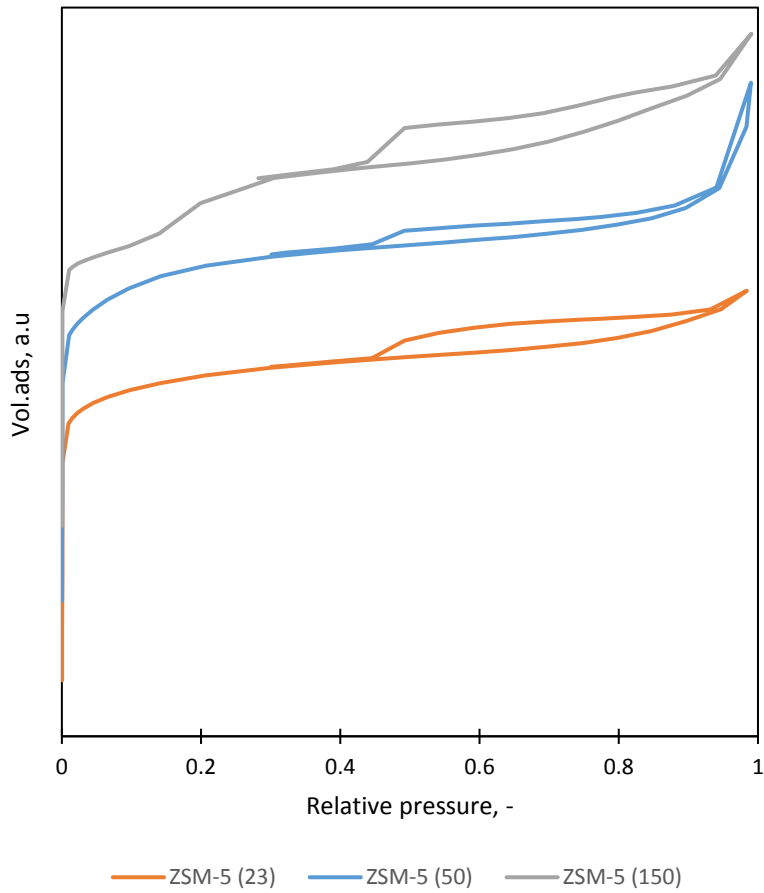


Figure A.1. 1: N_2 -physorption isotherms for SiO_2 , Si/Al, Si-MFI and Si/Al-MFI materials.

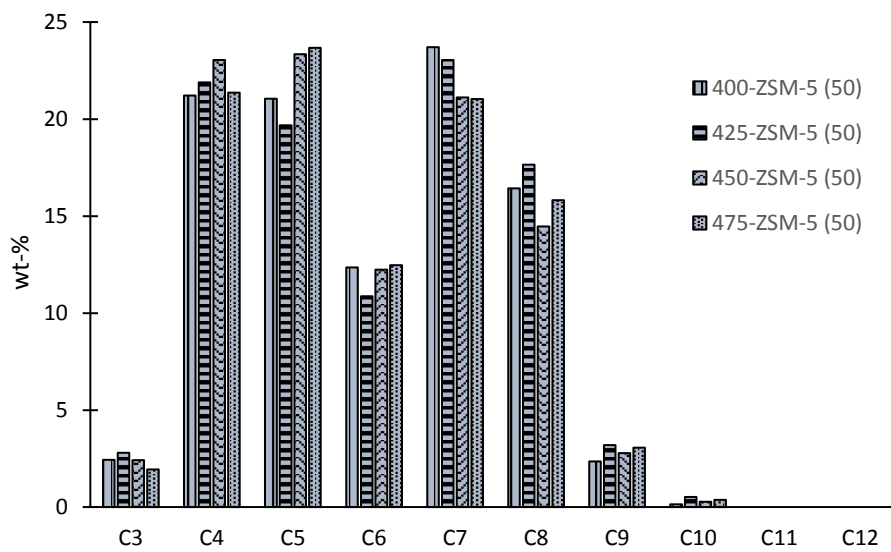


Figure A.1. 2 : Effect of the temperature on catalytic degradation of PE using ZSM-5 (50)

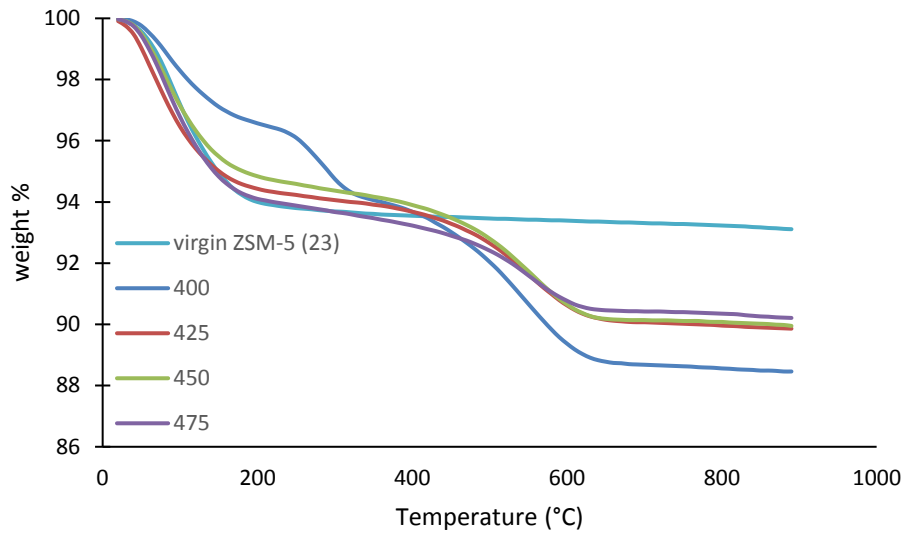


Figure A.1. 3 : TGA curves for ZSM-5 (23) before and after pyrolysis

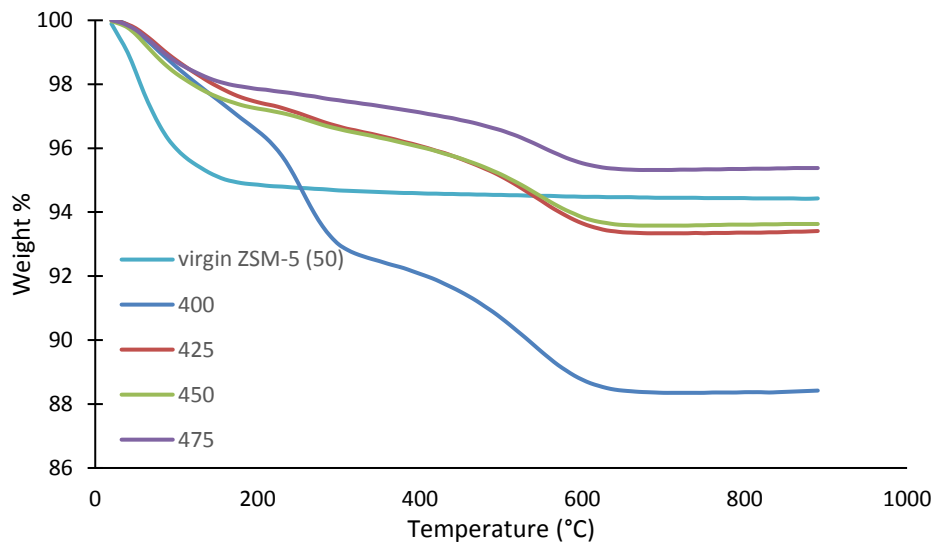


Figure A.1. 4 : TGA curves for ZSM-5 (50) before and after pyrolysis

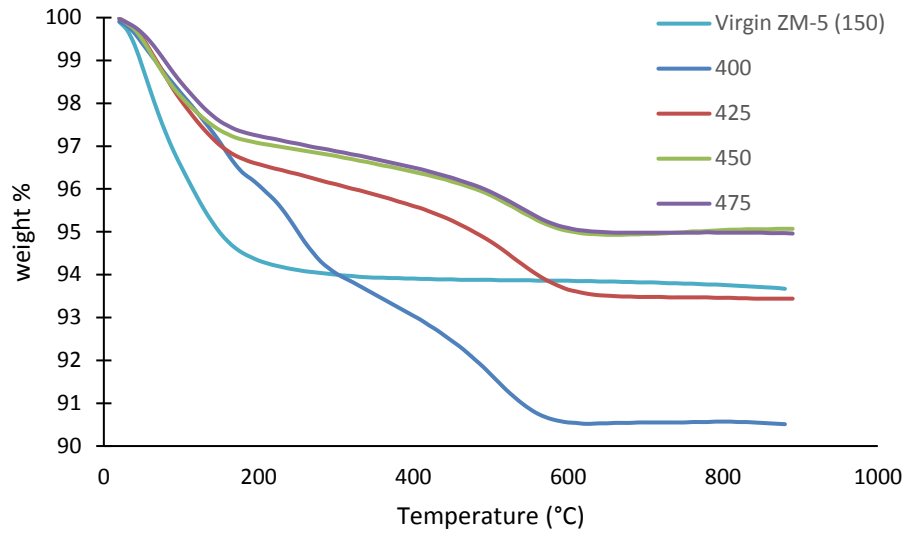


Figure A.1. 5 : TGA curves for ZSM-5 (150) before and after test

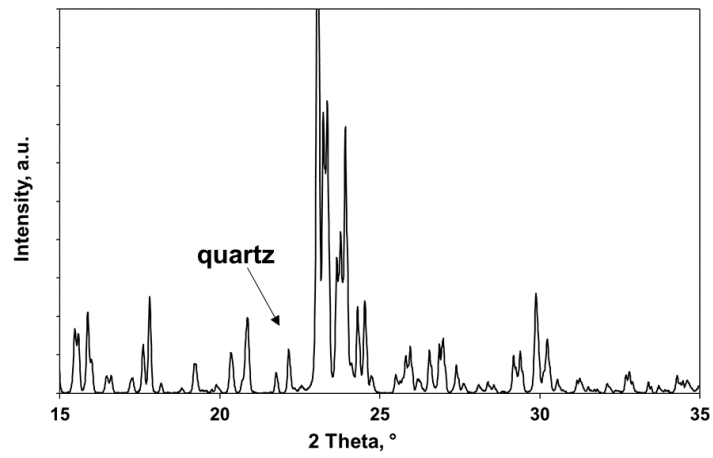


Figure A.2. 1 : High angle diffractograms for Si-MFI, zoom on $2\theta = 15- 35^\circ$.

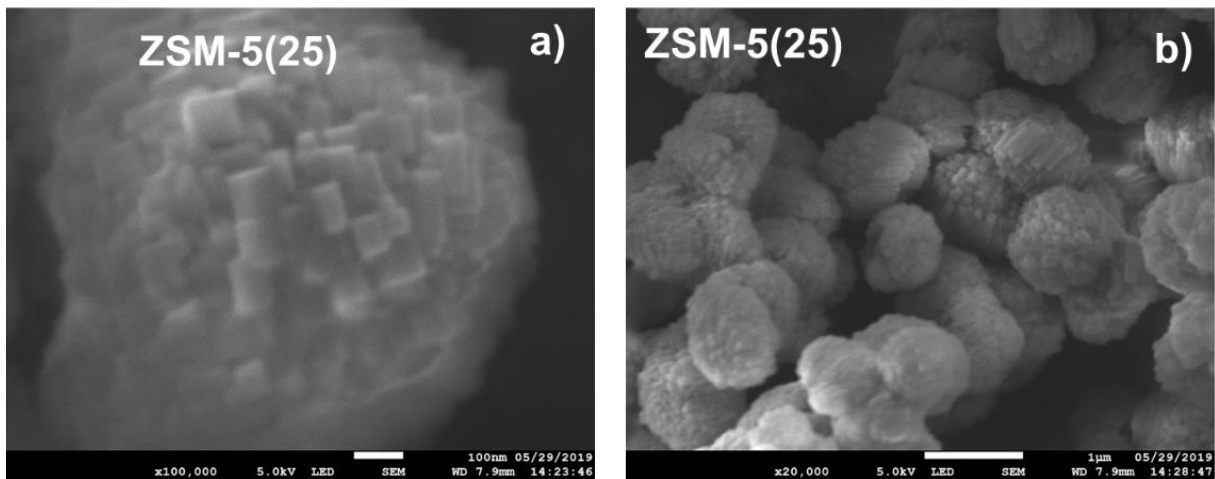


Figure A.2. 2 : SEM images for Si/Al-MFI. a) and b)

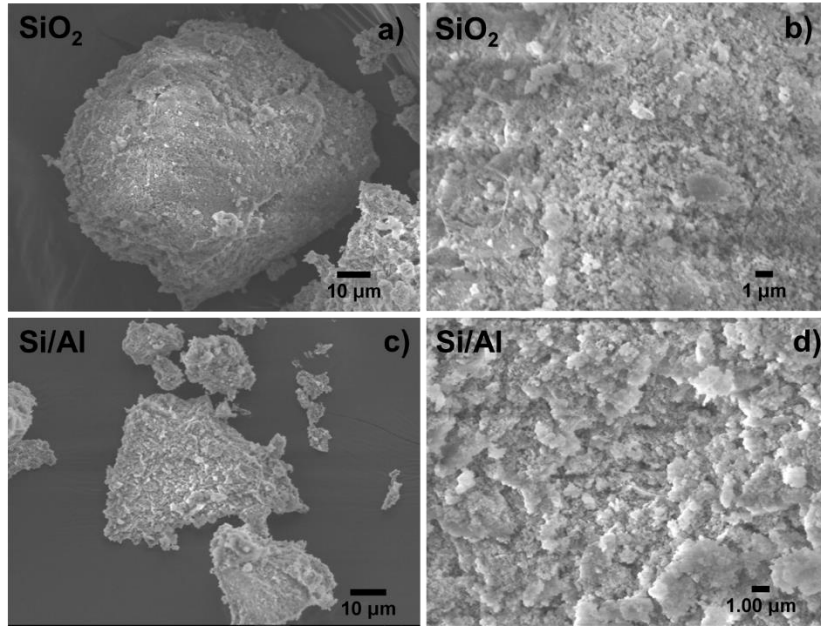


Figure A.2. 3 : SEM images for SiO₂ a) and b) and Si/Al c) and d).

Références bibliographiques

- [1] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.* 3 (2017) 25–29. doi:10.1126/sciadv.1700782.
- [2] PlasticsEurope, *Plastics – the Facts An analysis of European plastics production, demand and waste data*, 2018.
- [3] F. Sadaka, *Etude de la dégradation contrôlée de polydiènes : application au recyclage des déchets pneumatiques*, Université Du Maine, 2010.
<http://www.theses.fr/2010LEMA1029>.
- [4] L.B. Pierella, S. Renzini, O.A. Anunziata, Catalytic degradation of high density polyethylene over microporous and mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 81 (2005) 155–159. doi:10.1016/j.micromeso.2004.11.015.
- [5] S.D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Convers. Manag.* 115 (2016) 308–326.
doi:10.1016/j.enconman.2016.02.037.
- [6] A. López, I. de Marco, B.M. Caballero, A. Adrados, M.F. Laresgoiti, Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wastes, *Waste Manag.* 31 (2011) 1852–1858. doi:10.1016/j.wasman.2011.04.004.
- [7] D. Almeida, M. de F. Marque, Thermal and Catalytic Pyrolysis of Polyethylene Plastic Waste in Semi, *Polimeros.* 26 (2015) 1–8. doi:http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2100.
- [8] PlasticsEurope, *Plastics - the facts 2014/2015: An analysis of European plastics production, demand and waste data*, PlasticsEurope. (2015) 1–34.
doi:10.1016/j.marpolbul.2013.01.015.
- [9] G. Review, S.W. Management, *A Global Review of Solid Waste Management*, (n.d.).
- [10] A. Merrington, *Recycling of Plastics*, *Appl. Plast. Eng. Handb.* (2017) 167–189.
doi:10.1016/B978-0-323-39040-8.00009-2.

- [11] I.J.N. Zorriqueta, Pyrolysis of Polypropylene By Ziegler-Natta Catalysts, (2006) 144.
- [12] L. Gélinas, Plastiques Biosourcés : Étude De Leur Performance Environnementale Comparativement Aux Plastiques Pétrochimiques, (2013) 111.
- [13] T. BURSALI, CATALYTIC PYROLYSIS OF PLASTIC WASTES OVER SAPO-34 CATALYST, Middle east technical university, 2014.
- [14] M. Apfelbaum, M. Romon, Les emballages plastiques: de la fabrication à la valorisation, 1999. doi:10.1016/b978-2-294-70566-3.00026-8.
- [15] B. Emna, R. Alkatib, Noelia CRESPO, Mohand TAZEROUT1, Étude du comportement de dégradation de déchets thermoplastiques, (2014).
- [16] K. Hamad, M. Kaseem, F. Deri, Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works, Polym. Degrad. Stab. 98 (2013) 2801–2812. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.025.
- [17] POLYETHYLENE SEPTIEME CONTINENT, (n.d.).
<http://www.septiemecontinent.com/pedagogie/wp-content/uploads/2014/11/Familles-de-plastiques-et-usages.pdf>.
- [18] <http://www.canalisation.org/sommaire/particularites/polyethylene?start=2>, (n.d.).
<http://www.canalisation.org/sommaire/particularites/polyethylene?start=2>.
- [19] A. Colbeaux, Compatibilisation de mélanges Polypropylène/Polyéthylène par extrusion réactive, Pem.Utbm.Fr. (2001).
http://pem.utbm.fr/materiaux_2002/file/pdf/CM19004.PDF.
- [20] D. Jiraroj, A. Chaipurimat, N. Kerdsa, S. Hannongbua, D.N. Tungasmita, Catalytic cracking of polypropylene using aluminosilicate catalysts, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 120 (2016) 529–539. doi:10.1016/j.jaap.2016.07.008.
- [21] S.S. Kim, S. Kim, Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor, Chem. Eng. J. 98 (2004) 53–60. doi:10.1016/S1385-8947(03)00184-0.
- [22] A. Marcilla, A. Gómez, J.A. Reyes-Labarta, A. Giner, Catalytic pyrolysis of polypropylene using MCM-41: Kinetic model, Polym. Degrad. Stab. 80 (2003) 233–240. doi:10.1016/S0141-3910(02)00403-2.

- [23] Z. Li, THE DEGRADATION EFFECTS OF PYROLYSIS LIQUIDS ON METALS, PLASTICS AND ELASTOMERS, University of Toronto, 2001.
- [24] C. Duval, Polypropylènes (PP), Tech. l'ingénieur. 33 (2004).
- [25] Adnan, J. Shah, M.R. Jan, Thermo-catalytic pyrolysis of polystyrene in the presence of zinc bulk catalysts, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 45 (2014) 2494–2500.
doi:10.1016/j.jtice.2014.05.011.
- [26] V. Chaffraix, Etude de l'extrusion du polyéthylène téréphtalate et de ses mélanges non-compatibilisés avec le polyéthylène haute densité, Ecole des Mines de Paris, 2010.
- [27] P.-Y. Pennarun, Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles, (2001) 291.
- [28] K.L. Nait-Ali, Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation, (2008) 221. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00292038>.
- [29] F. Awaja, D. Pavel, Recycling of PET, Eur. Polym. J. 41 (2005) 1453–1477.
doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005.
- [30] rapport annuel eco emballage, (n.d.). <http://www.ecoemballages.fr/eco-emballages/qui-sommes-nous/rapport-annuel>.
- [31] ADEME, La valorisation des emballages en France, Flux. (2007).
- [32] PLAN RÉGIONAL DE PRÉVENTION ET DE GESTION DES DÉCHETS (PRPGD) structures et actions majeures, (2019) 1–10.
- [33] Ministère de l'Économie et des Finances, 50 mesures pour une économie 100% circulaire, 2018. <https://www.consultation-economie-circulaire.gouv.fr/file/1395/download?token=Y2J-3IOP>.
- [34] elipso, Les emballages plastiques, n.d.
- [35] S. Kumar, A.K. Panda, R.K. Singh, A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel, Resour. Conserv. Recycl. 55 (2011) 893–910.
doi:10.1016/j.resconrec.2011.05.005.
- [36] L'essentiel de l'incinération, (n.d.). <http://www.ademe.fr/expertises/dechets/passer->

- a-laction/valorisation-energetique/dossier/lincineration/lessentiel-lincineration (accessed March 15, 2017).
- [37] Ministère de la transition écologique et solidaire Observation et statistiques, (n.d.). <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/indicateurs-indices/f/1929/1339/taux-recyclage-dechets-france.html>.
- [38] Efthymios Kantarelis, Catalytic Steam Pyrolysis of Biomass for Production of Liquid Feedstock, 2014.
- [39] F. Gao, Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels, University of Canterbury, 2010.
- [40] A.K. Panda, R.K. Singh, D.K. Mishra, Thermolysis of waste plastics to liquid fuel A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products — A world prospective, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 233–248. doi:10.1016/j.rser.2009.07.005.
- [41] C. Kassargy, S. Awad, G. Burnens, K. Kahine, M. Tazerout, Experimental study of catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over USY zeolite and separation to gasoline and diesel-like fuels, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 127 (2017) 31–37. doi:10.1016/j.jaap.2017.09.005.
- [42] C.C.-J. J.-M. Lopez-Cuesta, Thermal degradation, flammability, and potential toxicity of polymer nanocomposites, in: *Heal. Environ. Saf. Nanomater.*, 2014.
- [43] Z. Jin, D. Chen, L. Yin, Y. Hu, H. Zhu, L. Hong, Molten waste plastic pyrolysis in a vertical falling film reactor and the influence of temperature on the pyrolysis products ☆ *Chinese J. Chem. Eng.* (2017) 1–7. doi:10.1016/j.cjche.2017.08.001.
- [44] C. Couhert, Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse, 2007.
- [45] M. KPLE, ETUDE DES VOIES DE VALORISATION DES DECHETS MENAGERS AU BENIN, Université d'Abomey-Calavi et de l'Université de Lorraine, 2015.
- [46] M. Del Remedio Hernández, Á.N. García, A. Marcilla, Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 73 (2005) 314–322. doi:10.1016/j.jaap.2005.03.001.

- [47] W.K. John Scheirs, ed., *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*, n.d.
- [48] J.A. Onwudili, N. Insura, P.T. Williams, Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 86 (2009) 293–303.
doi:10.1016/j.jaap.2009.07.008.
- [49] Y. Liu, J. Qian, J. Wang, Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction, *Fuel Process. Technol.* 63 (2000) 45–55. doi:10.1016/S0378-3820(99)00066-1.
- [50] A. López, I. de Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, A. Adrados, Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 62–71. doi:10.1016/j.cej.2011.07.037.
- [51] M.J. F.J. Mastral, E. Esperanza, P. García, Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 63 (2002) 1–15. doi:10.1016/S0165-2370(01)00137-1.
- [52] K. Murata, K. Sato, Y. Sakata, Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 71 (2004) 569–589.
doi:10.1016/j.jaap.2003.08.010.
- [53] R. Miandad, M.A. Barakat, A.S. Aburiazaiza, M. Rehan, A.S. Nizami, Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review, *Process Saf. Environ. Prot.* 102 (2016) 822–838.
doi:10.1016/j.psep.2016.06.022.
- [54] F. Xu, B. Wang, D. Yang, J. Hao, Y. Qiao, Y. Tian, Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR : Pyrolysis behaviors and kinetic analysis, *Energy Convers. Manag.* 171 (2018) 1106–1115.
doi:10.1016/j.enconman.2018.06.047.
- [55] R.K. Singh, B. Ruj, A.K. Sadhukhan, P. Gupta, Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere : Part 1 : Effect of temperature , product optimization , and degradation mechanism, *J. Environ. Manage.* 239 (2019) 395–406.
doi:10.1016/j.jenvman.2019.03.067.

- [56] S.V.C. R. Tuffi, S. D'Abramo, L. M. Cafiero, E. Trinca, Thermal behavior and pyrolytic degradation kinetics of polymeric mixtures from waste packaging plastics, *Express Polym. Lett.* 12 (2018) 82–99. doi:10.3144/expresspolymlett.2018.7.
- [57] P. Costa, F. Pinto, A.M. Ramos, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, M.S. Bernardo, Study of the Pyrolysis Kinetics of a Mixture of Polyethylene , Polypropylene , and Polystyrene, *Energy and Fuels.* (2010) 6239–6247. doi:10.1021/ef101010n.
- [58] A. Demirbas, Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 72 (2004) 97–102. doi:10.1016/j.jaap.2004.03.001.
- [59] W. Kaminsky, B. Schlesselmann, C.M. Simon, Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas, *Polym. Degrad. Stab.* 53 (1996) 189–197.
- [60] A. Marcilla, M.I. Beltrán, R. Navarro, Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 86 (2009) 14–21. doi:10.1016/j.jaap.2009.03.004.
- [61] N. Miskolczi, F. Ateş, N. Borsodi, Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part II: Contaminants, char and pyrolysis oil properties, *Bioresour. Technol.* 144 (2013) 370–379. doi:10.1016/j.biortech.2013.06.109.
- [62] R.K. Singh, B. Ruj, Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste, *Fuel.* 174 (2016) 164–171. doi:10.1016/j.fuel.2016.01.049.
- [63] N. Miskolczi, N. Borsodi, F. Buyong, A. Angyal, P.T. Williams, Production of pyrolytic oils by catalytic pyrolysis of Malaysian refuse-derived fuels in continuously stirred batch reactor, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 925–932. doi:10.1016/j.fuproc.2010.12.012.
- [64] F. Ateş, N. Miskolczi, N. Borsodi, Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: Product yields, gas and pyrolysis oil properties, *Bioresour. Technol.* 133 (n.d.) 443–454.

- [65] N.S. Akpanudoh, K. Gobin, G. Manos, Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts: Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content, *J. Mol. Catal. A Chem.* 235 (2005) 67–73. doi:10.1016/j.molcata.2005.03.009.
- [66] I. Ofoma, *Catalytic Pyrolysis of Polyolefins*, Georgia Institute of Technology, 2006.
- [67] D. Chen, L. Yin, H. Wang, P. He, Reprint of: Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review, *Waste Manag.* 37 (2015) 116–136. doi:10.1016/j.wasman.2015.01.022.
- [68] A. López, I. de Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, A. Adrados, A. Aranzabal, Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud, *Appl. Catal. B Environ.* 104 (2011) 211–219. doi:10.1016/j.apcatb.2011.03.030.
- [69] A. Marcilla, J.C. García-Quesada, S. Sánchez, R. Ruiz, Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene-polypropylene mixtures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 74 (2005) 387–392. doi:10.1016/j.jaap.2004.10.005.
- [70] G. Elordi, M. Olazar, G. Lopez, M. Amutio, M. Artetxe, R. Aguado, J. Bilbao, Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 85 (2009) 345–351. doi:10.1016/j.jaap.2008.10.015.
- [71] A.G. Buekens, H. Huang, Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes, *Resour. Conserv. Recycl.* 23 (1998) 163–181.
- [72] A. Guichard, *Etude Experimentale Et Modelisation D’Echangeur Compact Multifonctionnel*, (2007) 266.
- [73] Y.H. Lin, M.H. Yang, Tertiary recycling of polyethylene waste by fluidised-bed reactions in the presence of various cracking catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 83 (2008) 101–109. doi:10.1016/j.jaap.2008.06.004.
- [74] R. Miandad, A.S. Nizami, M. Rehan, M.A. Barakat, M.I. Khan, A. Mustafa, I.M.I. Ismail, J.D. Murphy, Influence of temperature and reaction time on the conversion of polystyrene waste to pyrolysis liquid oil, *Waste Manag.* 58 (2016) 250–259.

- doi:10.1016/j.wasman.2016.09.023.
- [75] S.H. Jung, M.H. Cho, B.S. Kang, J.S. Kim, Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 277–284. doi:10.1016/j.fuproc.2009.10.009.
- [76] M. del Remedio Hernández, Á.N. García, A. Marcilla, Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 78 (2007) 272–281. doi:10.1016/j.jaap.2006.03.009.
- [77] Y.H. Lin, M.H. Yang, T.F. Yeh, M.D. Ger, Catalytic degradation of high density polyethylene over mesoporous and microporous catalysts in a fluidised-bed reactor, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 121–128.
doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.015.
- [78] S. Frasson, DEGRADATION OF POLYETHYLENE IN A TUBULAR REACTOR FOR THE PRODUCTION OF VALUABLE OILS, UNIVERSITY OF PADUA DEPARTMENT, 2014.
- [79] G. Luo, T. Suto, S. Yasu, K. Kato, Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed, *Polym. Degrad. Stab.* 70 (2000).
- [80] Y. Sakata, A. Uddin, A. Muto, Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 51 (1999) 135–155.
- [81] M. Jeffroy, Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales, L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11, 2010.
- [82] V. Santos, Caractérisation et modification de l'acidité résiduelle en zéolithes cationiques, Université de Poitiers, 2008.
- [83] L. Majoli, Elaboration, caractérisation et étude des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes : application aux atmosphères odorantes et/ou chargées en composés organiques volatils, Thèse Mines St Etienne. (2005).
- [84] G. WINÉ, Synthèse de zéolithe BETA sur du β -SiC et dans des nanotubes de carbone.

- Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2004.
- [85] F. Luchez, SEPARATION DE CHARGES DE MOLECULES AROMATIQUES INSEREES DANS DES ZEOLITHES A CANAUX – APPLICATION A LA FORMATION DE CLUSTERS D'ARGENT INTRAZEOLITHIQUE, Université des sciences et technologies de Lille, 2010.
- [86] S.A. Al-bogami, Catalytic Conversion of Benzothiophene Over a H-ZSM5 Catalyst , Reactivity and a Kinetic Model, (2013).
- [87] R. Miandad, M.A. Barakat, A.S. Aburiazaiza, M. Rehan, I.M.I. Ismail, A.S. Nizami, Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* (2016). doi:10.1016/j.ibiod.2016.09.017.
- [88] T. Nadia, Synthèse de matériaux composites micro-mésoporeux à partie de la zéolithe ZSM-5, 2006.
- [89] S.M.T. Almutairi, B. Mezari, G.A. Filonenko, P.C.M.M. Magusin, M.S. Rigutto, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, Influence of Extraframework Aluminum on the Bronsted Acidity and Catalytic Reactivity of Faujasite Zeolite, *ChemCatChem*. 5 (2013) 452–466. doi:10.1002/cctc.201200612.
- [90] A.S. De Araujo, V.J. Fernandes Jr., G.J.T. Fernandes, Determination of Ca/NaY zeolite acidity by TG and DSC, *J. Therm. Anal.* 49 (1997) 567–572.
- [91] M.L. Mignoni, C. Detoni, S.B.C. Pergher, Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais, *Quim. Nova*. 30 (2007) 45–48. doi:10.1590/S0100-40422007000100010.
- [92] A. Marcilla, A. Gómez, J.A. Reyes-Labarta, A. Giner, F. Hernández, Kinetic study of polypropylene pyrolysis using ZSM-5 and an equilibrium fluid catalytic cracking catalyst, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 68–69 (2003) 467–480. doi:10.1016/S0165-2370(03)00036-6.
- [93] Y. Bouizi, Micro-composites formed a continuous layer of zeolite covering a core zeolite-study training process, Université de Haute Alsace Discipline, 2005. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011719/>.

- [94] A. Marcilla, M.I. Beltrán, R. Navarro, Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions, *Appl. Catal. B Environ.* 86 (2009) 78–86. doi:10.1016/j.apcatb.2008.07.026.
- [95] J.R. Kim, J.H. Yoon, D.W. Park, Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene, *Polym. Degrad. Stab.* 76 (2002) 61–67. doi:10.1016/S0141-3910(01)00266-X.
- [96] O. Guvenir, Synthesis and characterization of clinoptilolite, MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY, 2005.
- [97] Y.S. González, C. Costa, M.C. Márquez, P. Ramos, Thermal and catalytic degradation of polyethylene wastes in the presence of silica gel, 5A molecular sieve and activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 101–112. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.121.
- [98] J. Yanik, M.A. Uddin, K. Ikeuchi, Y. Sakata, The catalytic effect of Red Mud on the degradation of poly (vinyl chloride) containing polymer mixture into fuel oil, *Polym. Degrad. Stab.* 73 (2001) 335–346. doi:10.1016/S0141-3910(01)00095-7.
- [99] D.W. Park, E.Y. Hwang, J.R. Kim, J.K. Choi, Y.A. Kim, H.C. Woo, Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts, *Polym. Degrad. Stab.* 65 (1999) 3–8.
- [100] J.F. Mastral, C. Berruero, M. Gea, J. Ceamanos, Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 3330–3338. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.06.009.
- [101] Q. Zhou, L. Zheng, Y. Wang, G. Zhao, B. Wang, Catalytic degradation of low-density polyethylene and polypropylene using modified ZSM-5 zeolites, *Polym. Degrad. Stab.* 84 (2004) 493–497. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.007.
- [102] A. Marcilla, R. Herna, Study of the polymer – catalyst contact effectivity and the heating rate influence on the HDPE pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 79 (2007) 424–432. doi:10.1016/j.jaap.2006.10.017.
- [103] A. Angyal, N. Miskolczi, L. Bartha, I. Valkai, Catalytic cracking of polyethylene waste in horizontal tube reactor, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1678–1683. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.06.024.

- [104] J. Aguado, D.P. Serrano, G.S. Miguel, J.M. Escola, J.M. Rodríguez, Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 78 (2007) 153–161. doi:10.1016/j.jaap.2006.06.004.
- [105] S.R. Chandrasekaran, B. Kunwar, B.R. Moser, N. Rajagopalan, B.K. Sharma, Catalytic Thermal Cracking of Postconsumer Waste Plastics to Fuels. 1. Kinetics and Optimization, *Energy and Fuels*. 29 (2015) 6068–6077. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b01083.
- [106] A.F. Anene, S.B. Fredriksen, K.A. Sætre, L.A. Tokheim, Experimental study of thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste components, *Sustain*. 10 (2018) 1–11. doi:10.3390/su10113979.
- [107] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, J.M. Rodríguez, G. San Miguel, An investigation into the catalytic cracking of LDPE using Py-GC/MS, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 74 (2005) 370–378. doi:10.1016/j.jaap.2004.11.026.
- [108] G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer, Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures, *Ind. Eng. Chem. Res*. 39 (2000) 1198–1202. doi:10.1021/ie990512q.
- [109] A. Durmuş, S.N. Koç, G.S. Pozan, A. Kaşgöz, Thermal-catalytic degradation kinetics of polypropylene over BEA, ZSM-5 and MOR zeolites, *Appl. Catal. B Environ*. 61 (2005) 316–322. doi:10.1016/j.apcatb.2005.06.009.
- [110] L.C. Lerici, M.S. Renzini, L.B. Pierella, Chemical Catalyzed Recycling of Polymers: Catalytic Conversion of PE, PP and PS into Fuels and Chemicals over H-Y, *Procedia Mater. Sci*. 8 (2015) 297–303. doi:10.1016/j.mspro.2015.04.076.
- [111] H. Ukei, T. Hirose, S. Horikawa, Y. Takai, M. Taka, N. Azuma, A. Ueno, Catalytic degradation of polystyrene into styrene and a design of recyclable polystyrene with dispersed catalysts, *Catal. Today*. 62 (2000) 67–75. doi:10.1016/S0920-5861(00)00409-0.
- [112] N. Miskolczi, L. Bartha, G. Deák, Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks, *Polym. Degrad. Stab*. 91 (2006) 517–526. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.056.

- [113] Y.H. Lin, M.H. Yang, Tertiary recycling of commingled polymer waste over commercial FCC equilibrium catalysts for producing hydrocarbons, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 25–33. doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2008.10.018.
- [114] L'extension des consignes de tri en France : on fait le point, (n.d.). <https://www.citeo.com/actualites/lexension-des-consignes-de-tri-en-france-fait-le-point>.
- [115] No Title, (n.d.). <http://www.valorplast.com/tous-recycleurs/valorplast/vocation/> (accessed June 29, 2018).
- [116] No Title, (n.d.). <http://www.ademe.fr/connaitre> (accessed June 29, 2018).
- [117] ADEME, Analyse de la chaîne de valeur du recyclage des plastiques en France- Synthèse, France, 2015. <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/analyse-chaîne-de-valeur-recyclage-plastiques-en-france-201412-synthese.pdf>.
- [118] www.ademe.fr/expertises/dechets/passer-a-laction/valorisation-energetique/dossier/combustibles-solides-recuperation/preparation-combustible-solides-recuperation, (n.d.).
- [119] ADEME, COMBUSTIBLES SOLIDES DE RECUPERATION (CSR) Caractérisation et évaluation de leurs performances en combustion, 2015.
- [120] A. Ishihara, H. Negura, T. Hashimoto, H. Nasu, Catalytic properties of amorphous silica-alumina prepared using malic acid as a matrix in catalytic cracking of n-dodecane, *Appl. Catal. A Gen.* 388 (2010) 68–76. doi:10.1016/j.apcata.2010.08.027.
- [121] J. Qi, T. Zhao, X. Xu, F. Li, G. Sun, Hydrothermal synthesis of size-controlled silicalite-1 crystals, *J. Porous Mater.* 18 (2011) 509–515. doi:10.1007/s10934-010-9404-2.
- [122] H. Lechert; R. Kleinwort, Verified syntheses of zeolitic materials, S Mintova, 2016.
- [123] T. Benamor, Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée, Université de Haute Alsace, 2011. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00705930>http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/70/59/30/PDF/2011MULH4151_these_BENAMOR.pdf

- tel.archives-ouvertes.fr/tel-00705930/.
- [124] SERIR Souâd épouse BRAHIMI, Préparation et caractérisation des VOx et NiOx supportés sur la Bentonite intercalée au fer. Application à l'époxydation du cyclohexène, Université de Tlemcen, 2015.
- [125] Moulay-Rachid BABAA, Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono et multiparois, Université de Lorraine, 2004.
- [126] G. FAGERLUND, Determination of specific surface by the BET method, *Matériaux Constr.* 6 (1973).
- [127] P. Pascaud, Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate JURY, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.
- [128] P.H. Emmett, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, 407 (1936).
- [129] B.C. Lippens, *Studies on Pore Systems in Catalysts*, 323 (1965) 319–323.
- [130] Van Son NGUYEN, Elaboration de films nanocomposites hybrides P (VDF- TrFE)/ nanocristaux , et intégration dans des dispositifs microstructurés, Université de Lorraine, 2012.
- [131] G. Tricot, J. Trébosc, F. Pourpoint, R. Gauvin, L. Delevoye, *The D-HMQC MAS-NMR Technique: An Efficient Tool for the Editing of Through-Space Correlation Spectra Between Quadrupolar and Spin-1/2 (31P, 29Si, 1H, 13C) Nuclei*, 1st ed., Elsevier Ltd., 2014. doi:10.1016/B978-0-12-800185-1.00004-8.
- [132] LABEX L'expertise Toxicologique, *En savoir plus : Couplage CG/SM*, n.d.
- [133] Stéphane Bouchonnet, *la spectrométrie de masse en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse*, Tec&doc, Lavoisier, 2009.
- [134] Adnan, J. Shah, M.R. Jan, Effect of polyethylene terephthalate on the catalytic pyrolysis of polystyrene: Investigation of the liquid products, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 51 (2014) 96–102. doi:10.1016/j.jtice.2015.01.015.
- [135] S.M. Fakhrhoseini, M. Dastanian, *Predicting Pyrolysis Products of PE , PP , and PET*

- Using NRTL Activity Coefficient Model, *J. Chem.* 2013 (2013) 7–9.
- [136] S.M. Al-salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta, A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste, *J. Environ. Manage.* 197 (2017) 177–198. doi:10.1016/j.jenvman.2017.03.084.
- [137] R. Font, J.A. Conesa, J. Molto, Kinetic model of the decomposition of a PET fibre cloth in an inert and air environment, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 79 (2007) 289–296. doi:10.1016/j.jaap.2006.12.006.
- [138] T. Yoshioka, G. Grause, C. Eger, Pyrolysis of poly (ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 499–504. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.06.001.
- [139] J. Aguado and D.P Serrano, feedstock recycling of plastic waste, Royal Society of Chemistry, cambridge, 1999.
- [140] P.T. Williams, E.A. Williams, Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 51 (1999) 107–126.
- [141] J.A. Conesa, R. Font, A. Martilla, A.N. Garcia, Pyrolysis of Polyethylene in Fluidized Bed Reactor, *Energy and Fuels.* (1994) 1238–1246. doi:10.1021/ef00048a012.
- [142] A. Karaduman, Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 60 (2001) 179–186.
- [143] M. Rezvanipour, F.A. Hesari, M. Pazouki, Catalytic Pyrolysis of General Purpose PolyStyrene Using Red Mud as a Catalyst, *Iran. J. Chem. Eng.* 11 (2014) 10–20.
- [144] C. Raimbault, G. Lefebvre, I. Enspm, G. Lefebvre, Vapocraquage des Vapocraquage des hydrocarbures, 33 (2019).
- [145] J.A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, Comparison between the Pyrolysis of Two Types of Polyethylenes in a Fluidized Bed Reactor, *Energy and Fuels.* 0624 (1997) 126–136. doi:10.1021/ef960098w.
- [146] N.K. Ciliz, E. Ekinci, C.E. Snape, Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene, *Waste Manag.* 24 (2004) 173–181. doi:10.1016/j.wasman.2003.06.002.

- [147] A.L. Figueiredo, A.S. Araujo, M. Linares, A. Peral, R.A. Garcia, D.P. Serrano, V.J. Fernandes, Catalytic cracking of LDPE over nanocrystalline HZSM-5 zeolite prepared by seed-assisted synthesis from an organic-template-free system, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 117 (2016) 132–140. doi:10.1016/j.jaap.2015.12.005.
- [148] C. Engtrakul, C. Mukarakate, A.K. Starace, K.A. Magrini, A.K. Rogers, M.M. Yung, Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors, *Catal. Today*. 269 (2016) 175–181. doi:10.1016/j.cattod.2015.10.032.
- [149] C.S. Triantafillidis, N.P. Evmiridis, L. Nalbandian, I.A. Vasalos, Performance of ZSM-5 as a Fluid Catalytic Cracking Catalyst Additive : Effect of the Total Number of Acid Sites and Particle Size, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1999) 916–927. doi:10.1021/ie980395j.
- [150] G. Wu, W. Wu, X. Wang, W. Zan, W. Wang, C. Li, Nanosized ZSM-5 zeolites: Seed-induced synthesis and the relation between the physicochemical properties and the catalytic performance in the alkylation of naphthalene, *Microporous Mesoporous Mater.* 180 (2013) 187–195. doi:10.1016/j.micromeso.2012.11.011.
- [151] F.D. and M.P.-T. F.Jing, B. Katryniok, M. Araque, R. Wojcieszak, M. Capron, S. Paul, M. Daturi, J.-M. Clacens, F. De Campo, A. Liebens, Direct dehydration of 1,3-butanediol into butadiene over aluminosilicate catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 17–19. doi:10.1039/C5CY02211H.
- [152] G. Audisio, A. Silvani, P.L. Beltrame, P. Carniti, CATALYTIC THERMAL DEGRADATION OF POLYMERS DEGRADATION OF POLYPROPYLENE, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 7 (1984) 83–90.
- [153] M.S. Abbas-abadi, M.N. Haghghi, H. Yeganeh, The effect of temperature , catalyst , different carrier gases and stirrer on the produced transportation hydrocarbons of LLDPE degradation in a stirred reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 95 (2012) 198–204. doi:10.1016/j.jaap.2012.02.007.
- [154] M.A. Den Hollander, M. Wissink, M. Makkee, J.A. Moulijn, Gasoline conversion : reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 223 (2002) 85–102.
- [155] P.N. Sharratt, Y. Lin, Investigation of the Catalytic Pyrolysis of High-Density

- Polyethylene over a HZSM-5 Catalyst in a Laboratory Fluidized-Bed Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1997) 5118–5124. doi:10.1021/ie970348b.
- [156] Y. Zheng, L. Tao, X. Yang, Y. Huang, C. Liu, J. Gu, Z. Zheng, Effect of Acidity and Manner of Addition of HZSM-5 Catalyst on the Aromatic Products during Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis, *Bioresour. Technol.* 12 (2017) 8286–8305.
- [157] D.J. Mihalcik, C.A. Mullen, A.A. Boateng, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components &, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 92 (2011) 224–232. doi:10.1016/j.jaap.2011.06.001.
- [158] P. Dejaifve, J. Vadrine, V. Bolis, E.G. Derouane, Reaction Pathways for the Conversion of Methanol and Olefins on H-ZSM-5 Zeolite, *J. Catal.* 345 (1980) 331–345.
- [159] J.Y. Kai Sun, Qunxing Huang, Mujahid Ali, Yong Chi, Producing aromatic enriched oil from mixed plastics using activated biochar as catalyst, *Energy and Fuels.* (2018). doi:10.1021/acs.energyfuels.7b03710.
- [160] S. Du, J.A. Valla, G.M. Bollas, Characteristics and origin of char and coke from fast and slow, catalytic and thermal pyrolysis of biomass and relevant model compounds, *Green Chem.* 15 (2013) 3214–3229. doi:10.1039/c3gc41581c.
- [161] G. Elordi, M. Olazar, G. Lopez, P. Castaño, J. Bilbao, Role of pore structure in the deactivation of zeolites (HZSM-5, H β and HY) by coke in the pyrolysis of polyethylene in a conical spouted bed reactor, *Appl. Catal. B Environ.* 102 (2011) 224–231. doi:10.1016/j.apcatb.2010.12.002.
- [162] G.W. Huber, A. Corma, Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 7184–7201. doi:10.1002/anie.200604504.
- [163] R.N. A. Marcilla, M.I. Beltran, F. Hernandez, HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene, *Appl. Catal. A Gen.* 278 (2004) 37–43. doi:10.1016/j.apcata.2004.09.023.
- [164] A. Peral, D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Rodri, Catalytic cracking of polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 : Catalyst deactivation and regeneration study, *J. Anal. Appl.*

- Pyrolysis. 79 (2007) 456–464. doi:10.1016/j.jaap.2006.11.013.
- [165] D.K. Ratnasari, M.A. Nahil, P.T. Williams, Title: Catalytic Pyrolysis of Waste Plastics using Staged Catalysis for Production of Gasoline Range Hydrocarbon Oils, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. (2016). doi:10.1016/j.jaap.2016.12.027.
- [166] A. V. Silva, L.S.M. Miranda, M. Nele, B. Louis, M.M. Pereira, Insights to achieve a better control of silicon-aluminum ratio and ZSM-5 zeolite crystal morphology through the assistance of biomass, *Catalysts*. 6 (2016). doi:10.3390/catal6020030.
- [167] M. Rutkowska, D. Macina, Z. Piwowarska, M. Gajewska, U. Díaz, L. Chmielarz, Hierarchically structured ZSM-5 obtained by optimized mesotemplate-free method as active catalyst for methanol to DME conversion, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4849–4862. doi:10.1039/c6cy00040a.
- [168] N. Kubicek, F. Vaudry, B.H. Chiche, P. Hudec, F. Di Renzo, P. Schulz, F. Fajula, Stabilization of zeolite beta for fcc application by embedding in amorphous matrix, *Appl. Catal. A Gen.* 175 (1998) 159–171. doi:10.1016/S0926-860X(98)00207-5.
- [169] M. Zhou, A.A. Rownaghi, J. Hedlund, Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite crystals by conventional hydrothermal treatment, *RSC Adv.* 3 (2013) 15596–15599. doi:10.1039/c3ra42199f.
- [170] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts, *Nature*. 461 (2009) 246–249. doi:10.1038/nature08288.
- [171] E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi, High-Resolution 27Al NMR of Aluminosilicates, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1730–1735. doi:10.1021/ja00268a002.
- [172] M. Taoufik, K.C. Szeto, N. Merle, I. Del Rosal, L. Maron, J. Trébosc, G. Tricot, R.M. Gauvin, L. Delevoye, Heteronuclear NMR spectroscopy as a surface-selective technique: A unique look at the hydroxyl groups of γ -alumina., *Chem. - A Eur. J.* 20 (2014) 4038–4046. doi:10.1002/chem.201304883.
- [173] P. Arudra, T.I. Bhuiyan, M.N. Akhtar, A.M. Aitani, S.S. Al-Khattaf, H. Hattori, Silicalite-1 as efficient catalyst for production of propene from 1-butene, *ACS Catal.* 4 (2014)

4205–4214. doi:10.1021/cs5009255.

- [174] H. Ohkita, R. Nishiyama, Y. Tochihara, T. Mizushima, N. Kakuta, Y. Morioka, A. Ueno, Y. Namiki, S. Tanifuji, H. Katoh, H. Sunazuka, R. Nakayama, T. Kuroyanagi, Acid Properties of Silica-Alumina Catalysts and Catalytic Degradation of Polyethylene, (1993) 3112–3116. doi:10.1021/ie00024a021.

Résumé

Au cours des dix dernières années, la production et la consommation des plastiques ont largement augmenté dans le monde en raison de la diversité des applications qui concernent l'emballage, l'agriculture, l'automobile ou encore la construction. Près de 350 millions de tonnes de plastiques ont été produits dans le monde en 2017 dont environ 65 millions de tonnes en Europe générant une quantité de déchets de plus de 27 millions de tonnes. La valorisation de ces déchets par recyclage mécanique ou par incinération constitue aujourd'hui les solutions privilégiées mais présentent un certain nombre de limitations. Le recyclage chimique par pyrolyse thermique et catalytique apparaît donc comme une alternative intéressante.

Les travaux de recherche menés dans le cadre de cette thèse ont été focalisés sur l'étude de la pyrolyse des plastiques les plus utilisés dans les emballages et en particulier du polyéthylène (PE), du polypropylène (PP), du polystyrène (PS) et du polyéthylène téréphtalate (PET). La décomposition thermique des polymères vierges et d'un mélange modèle représentatif des déchets plastiques a été étudiée à deux échelles (mg par analyse thermogravimétrique et g à l'aide d'un réacteur de Laboratoire de pyrolyse flash). Le rendement en fraction liquide ainsi que sa composition ont été analysés dans le but d'étudier les interactions potentielles entre polymères dans le mélange modèle. Il a été montré que l'interaction entre les polymères conduit à une accélération du procédé et favorise la formation d'aromatiques. L'utilisation d'un catalyseur de type zéolithe (ZSM-5) lors de la pyrolyse catalytique du PE, polymère le plus utilisé dans l'emballage, a ensuite été envisagée. Nous avons montré que cela conduit à une distribution de produits plus restreintes. La quantité de catalyseur a été optimisée et l'effet de l'acidité de la ZSM-5 étudié. Ces travaux ont permis de conclure que la ZSM-5 la plus acide favorise la formation de composés aromatiques et spécifiquement de produits possédant de 6 à 12 carbones (coupes C₆ à C₁₂). La désactivation et la régénération de la ZSM-5 au cours et après pyrolyse ont également été étudiées. L'efficacité de la régénération du catalyseur après plusieurs cycles d'utilisation a été démontrée. Enfin, la synthèse de différents catalyseurs présentant des structures et des acidités spécifiques a été envisagée. Il a été prouvé que ces paramètres jouent un rôle primordial dans le rendement en phase liquide ainsi que dans la sélectivité des réactions de décomposition du PE.

Mots clés : recyclage, pyrolyse, catalyse, zéolithe, déchets plastiques, polyéthylène, régénération

Abstract

Over the past ten years, the production and consumption of plastics have grown significantly around the world due to their uses in a wide range of applications including packaging, agriculture, automotive or construction. In 2017, 342 million tons of plastics were produced worldwide among them around 65 million tons in Europe. The valorization of plastic waste by mechanical recycling or incineration are widely used but do not constitute a long-term solution. Thermal as well as catalytic pyrolysis appears as an attractive alternative.

The research carried out in this PhD work focused on pyrolysis of plastics used in packaging such as polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS) and polyethylene terephthalate (PET). The thermal decomposition of virgin polymers and of a defined model mixture representative of plastic waste were studied by thermogravimetric analysis and flash pyrolysis. The quantity of each phases (gas, liquid, solid) were determined and the composition of the liquid phase analyzed. It was demonstrated that, within the model mixture, interaction between the polymers occurs leading to accelerate the decomposition process and to favor the formation of aromatic compounds. The use of zeolite (ZSM-5) as a catalyst for the pyrolysis of polyethylene, the most commonly used plastic in packaging, lead to a narrower distribution of pyrolysis products. The amount of catalyst was optimized and the effect of its acidity was studied. The most acidic ZSM-5 promotes the formation of aromatics and specifically products between C₆ and C₁₂ are obtained. The deactivation and regeneration of ZSM-5 respectively before and after pyrolysis was also investigated. The effectiveness of catalyst regeneration after several cycles of use was demonstrated. Finally, several catalysts with defined structure and acidities were synthesized. It was thus possible to conclude that both parameters play an important role in the composition and selectivity of the pyrolysis process.

Keywords: recycling, pyrolysis, catalyst, plastic waste, zeolite, polyethylene, regeneration