

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

Le titre de Docteur de TROISIEME CYCLE

par

Gerard SAVINEAU

VALORISATION DES DECHETS DE POLYPROPYLENE PAR COMBUSTION MENAGEE DE BASSE TEMPERATURE



Soutenue le 14 Mars 1977, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM M LUCQUIN	Président
	C LOUCHEUX	Examineur
	L DELFOSSE	Examineur
	M CHAIGNEAU	Membre invité
	J GUILLON	Membre invité
	C MAQUIN	Membre invité

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algebre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCO Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M. CARREZ Christian
 M. CORDONNIER Vincent
 M. COQUERY Jean-Marie
 M^{lle} DACHARRY Monique
 M. DEBENEST Jean
 M. DEBRABANT Pierre
 M. DE PARIS Jean-Claude
 M. DHAINAUT André
 M. DELAUNAY Jean-Claude
 M. DERIEUX Jean-Claude
 M. DOUKHAN Jean-Claude
 M. DUBOIS Henri
 M. DYMENT Arthur
 M. ESCAIG Bertrand
 M^{lle} EVRARD Micheline
 M. FONTAINE Jacques-Marie
 M. FOURNET Bernard
 M. FORELICH Daniel
 M. GAMBLIN André
 M. GOBLOT Rémi
 M. GOSSELIN Gabriel
 M. GRANELLE Jean-Jacques
 M. GUILLAUME Henri
 M. HECTOR Joseph
 M. HERMAN Maurice
 M. JOURNEL Gérard
 M^{lle} KOSMAN Yvette
 M. KREMBEL Jean
 M. LAURENT François
 M^{lle} LEGRAND Denise
 M^{lle} LEGRAND Solange
 M. LEROY Jean-Marie
 M. LEROY Yves
 M. LHENAFF René
 M. LOCQUENEUX Robert
 M. LOUCHET Pierre
 M. MACKE Bruno
 M. MAHIEU Jean-Marie
 M^{lle} N'GUYEN VAN CHI Régine
 M. MAIZIERES Christian
 M. MALAUSSENA Jean-Louis
 M. MESSELYN Jean
 M. MONTUELLE Bernard
 M. NICOLE Jacques
 M. PAQUET Jacques
 M. PARSY Fernand
 M. PECQUE Marcel
 M. PERROT Pierre
 M. PERTUZON Emile
 M. PONSOLLE Louis
 M. POVY Lucien
 M. RICHARD Alain
 M. ROGALSKI Marc
 M. ROY Jean-Claude
 M. SIMON Michel
 M. SOMME Jean
 M^{lle} SPIK Geneviève
 M. STANKIEWICZ François
 M. STEEN Jean-Pierre

Informatique
 Informatique
 Psycho-Physiologie
 Géographie
 Sciences Economiques
 Géologie Appliquée
 Mathématiques
 Biologie Animale
 Sciences Economiques
 Microbiologie
 Physique du Solide
 Physique
 Mécanique
 Physique du Solide
 Chimie Appliquée
 Electronique
 Biochimie
 Chimie Physique
 Géographie
 Algèbre
 Sociologie
 Sciences Economiques
 Sciences Economiques
 Géométrie
 Physique Spatiale
 Physique Atomique et Moléculaire
 Géométrie
 Biochimie
 Automatique
 Algèbre
 Algèbre
 Chimie Appliquée
 Electronique
 Géographie
 Physique Théorique
 Sciences de l'Education
 Physique
 Physique Atomique et Moléculaire
 Géographie
 Automatique
 Sciences Economiques
 Physique Atomique et Moléculaire
 Biologie Appliquée
 Chimie Appliquée
 Géologie Générale
 Mécanique
 Chimie Physique
 Chimie Appliquée
 Physiologie Animale
 Chimie Physique
 Automatique
 Biologie
 Analyse
 Psycho-Physiologie
 Sociologie
 Géographie
 Biochimie
 Sciences Economiques
 Informatique

M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Géologie Générale
Algèbre

A MES PARENTS,

A MES BEAUX-PARENTS,

A MA FEMME,

A MES ENFANTS CÉDRIC ET ANOUK,

EN TÉMOIGNAGE D'AFFECTION

ET DE RECONNAISSANCE

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur M. LUCQUIN.

Nous tenons très sincèrement à lui exprimer ici toute notre gratitude et notre reconnaissance pour nous avoir accueilli dans son Laboratoire, guidé sur un sujet passionnant et transmis sa foi dans la Recherche.

Nous prions Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX, Directeur du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire d'agréer l'expression de notre profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'avoir mis à notre disposition le matériel d'analyse chimique de son Laboratoire.

Les expériences de couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse ont été réalisées grâce au matériel et avec l'aide bienveillante de Monsieur le Professeur M. CHAIGNEAU, Directeur de Recherches au CNRS de l'Université de Pharmacie de Paris VI. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de nos sincères remerciements.

Notre reconnaissance va aussi à Monsieur MAQUIN, Secrétaire Général de la Commission Feu et Environnement, pour l'honneur qu'il nous fait en participant à notre Jury.

A Monsieur J. GUILLON, Directeur de Recherches du groupe Lustran de la Société Monsanto qui, après nous avoir accueilli dans son équipe de recherche et accordé sa confiance, nous fait l'honneur et l'immense plaisir de se joindre à notre Jury pour juger de notre modeste travail.

Que Monsieur L. DELFOSSE, Maître-Assistant, veuille bien trouver ici l'expression de notre sincère reconnaissance et notre cordiale amitié pour ses judicieux conseils, pour l'attention critique et constructive qu'il consacra au bon déroulement de cette thèse et pour le climat de confiance et de bonne humeur qu'il ~~sait~~ créer dans notre équipe.

Enfin nous ne saurions dissocier de nos remerciements tous nos collègues du Laboratoire pour les discussions que nous avons eues avec eux, ainsi que toutes les personnes des autres Laboratoires où nous avons travaillé et plus particulièrement Monsieur L. GIRY du Laboratoire de Monsieur le Professeur CHAIGNEAU.

Nous tenons à remercier, en les assurant de notre cordiale amitié, Mademoiselle C. BAILLET pour sa collaboration et Madame C. CALONNE, Messieurs P. BARTIER, B. LHOYEZ et G. MAILLE pour les services qu'ils ont généreusement rendus, tant dans l'élaboration du travail que dans la réalisation matérielle de cette thèse.

P L A N

INTRODUCTION GENERALE.

Chapitre I : DECHETS DE MATIERES PLASTIQUES ET RECYCLAGE. DONNEES ACTUELLES.

INTRODUCTION

I - CARACTERISTIQUES DES DECHETS DE MATIERES PLASTIQUES

II - CYCLE DES MATIERES PLASTIQUES (M.P.)

III - TECHNOLOGIE PERMETTANT LA REINSERTION DES PRODUITS RECUPERES DANS UN CYCLE INDUSTRIEL.

- 1) Réemploi
- 2) Régénération des matières plastiques
- 3) Récupération de composés chimiques
- 4) Incinération avec récupération d'énergie

IV - CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre II : COMBUSTION DES MACROMOLECULES - METHODES D'ETUDES.

INTRODUCTION

I - METHODES D'ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE OXYDANTE DES POLYMERES

- 1) Les mesures d'absorption d'oxygène
- 2) Les méthodes de spectroscopie infra-rouge
- 3) L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD)
- 4) La chimiluminescence

II - METHODES D'ETUDE DE L'AUTO-INFLAMMATION

Préliminaire

- 1) Méthode statique
 - a) Four horizontal
 - b) Four vertical
- 2) Méthode dynamique
le brûleur

III - CONCLUSIONS

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre III : RECUPERATION DE PRODUITS CHIMIQUES - APPAREIL UTILISE - METHODE - ETUDE EXPERIMENTALE.

INTRODUCTION

I - PRESENTATION DE L'APPAREIL UTILISE

- 1) Montage
- 2) Performances de l'appareillage et principe de la méthode

II - ETUDES EXPERIMENTALES DU DOMAINE DE FLAMME FROIDE

- 1) Etude d'un enregistrement type
- 2) Etude de la variation de l'auto-thermicité
 - a) effet de la pression partielle d'oxygène
 - b) effet du débit
 - c) effet de la température
 - d) effets supplémentaires

3) Conclusions

III - ETUDE DES FLAMMES FROIDES SECONDAIRES MULTIPLES (FFsm) EN STATIQUE - INFLUENCE DE L'AZOTE

Préliminaire

- 1) Etude du domaine des FFsm
- 2) Influence de l'azote
- 3) Essais d'interprétation théorique des FFsm

IV - INFLUENCE ET COMPORTEMENT DES PRINCIPAUX POLYMERES SUR LA COMBUSTION FROIDE DU POLYPROPYLENE

A) Influence des polyéthylènes

- 1) Résultats avec le polyéthylène haute densité (PEHD)
- 2) Résultats avec le polyéthylène basse densité (PEBD)
- 3) Cas des mélanges de PEHD, PEBD, PP

B) Influence du polystyrène (Pst)

- 1) Polyéthylène (85%) + polystyrène (15%)
- 2) Polyéthylène haute densité (56,5%) + polyéthylène basse densité (14,5%) + polypropylène (6%) + polystyrène (23%)

C) Influence du polychlorure de vinyle (PVC)

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre IV : ANALYSE ET IDENTIFICATION DES PRODUITS DE COMBUSTION FROIDE DU POLYPROPYLENE - ESSAIS D'INTERPRETATION - BILAN.

INTRODUCTION

I - ANALYSE DES PRODUITS DE COMBUSTION FROIDE DU POLYPROPYLENE

- 1) Méthodes physiques de fractionnement
- 2) Méthodes chimiques de fractionnement
- 3) Chromatographie en phase gazeuse

II - IDENTIFICATION PAR COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE-SPECTROMETRIE DE MASSE

A) Conditions expérimentales

- 1) La chromatographie
- 2) Le séparateur moléculaire type Watson-Biemann
- 3) Le spectromètre de masse

B) Résultats de l'identification

- 1) Présentation des enregistrements chromatographiques
 - a) phase organique piégée à température ambiante
 - b) phase organique piégée à -100°C
 - c) phase aqueuse piégée à -100°C
- 2) Présentation de 3 spectres de masse
 - a) interprétation d'un spectre de masse
 - b) pic chromatographique n° 10
 - c) pic chromatographique n° 25
 - d) pic chromatographique n° 34
- 3) Synthèse des résultats
 - a) tableaux récapitulatifs des produits
 - b) composés cétoniques

III - ESSAIS D'INTERPRETATION - DISCUSSION

IV - BILANS

- 1) En eau
- 2) En cétones
 - a) oximation
 - b) extraction des cétones
- 3) Conclusion

BIBLIOGRAPHIE

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les essais d'interprétation de la crise économique actuelle abondent tous les jours autour de nous. La récession actuelle est pour certains, la plus profonde que le monde industriel à économie de marché ait connue depuis la guerre. Elle correspond à un mouvement normal de contraction succédant à une phase d'expansion particulièrement prolongée. Cette récession a été aggravée par les conséquences directes et indirectes d'une inflation galopante - Bien que terminée la crise aura encore probablement des effets durables -.

Parmi les diverses causes qui au cours des dix dernières années ont précédé et accompagné cette crise, l'augmentation du prix des matières premières et en particulier du pétrole (en 1973) nous ont rappelé une vérité trop vite oubliée : les sources d'énergie fossile - dont le pétrole - sont limitées et pour corollaire sont et seront de plus en plus chères. Le "réveil" des pays producteurs - et leurs exigences - n'est ni coupable, ni surprenant, bien que bouleversant un équilibre politico-économique à sens unique hérité de l'époque des grandes colonisations - C'est une des raisons pour lesquelles nous assistons aujourd'hui à une redistribution des données visant à recréer un nouvel équilibre plus conforme à la logique des choses.

Néanmoins ce nouvel équilibre politico-économique ne pourra rien contre l'épuisement progressif des matières premières naturelles. Il n'est donc pas surprenant que bien avant qu'éclate "la crise", des chercheurs, ingénieurs techniciens de tout horizon aient songé à recycler les déchets de tout ordre et, plus spécialement en ce qui nous concerne, les déchets de matières plastiques, matériaux issus pour la plus grande partie du pétrole.

En effet, qui peut prétendre aujourd'hui vivre un seul jour de sa vie sans entrer en contact avec les matières plastiques ! Mises en compétition au lendemain de la seconde guerre mondiale avec les matériaux traditionnels, elles se devaient d'être inventées soit pour restreindre les déficiences des matériaux "naturels", soit pour les remplacer devant leur rareté et permettre ainsi aux

hommes "la fuite en avant" nécessitée par l'augmentation démographique mondiale.

Mais en même temps, l'humanité entière sacrifia à son plaisir de mieux vivre, l'immense problème de l'environnement. Il n'est que d'écouter ou lire les organes de presse pour se rendre compte que les mots pollution, déchets, environnement etc., sont le revers ou "choc en retour" de notre mieux vivre. De plus, comme nous sommes plus sensibles aux déchets que l'on "voit" on eut vite fait de rendre responsable les matières plastiques. Leur récupération et recyclage auront donc une double finalité :

- une mesure de protection de l'environnement,
- une économie de matières premières, bien qu'elles n'absorbent encore qu'une faible proportion du pétrole extrait. Cependant cette proportion doit augmenter rapidement dans l'avenir en raison du phénomène de doublement tous les cinq ans de la consommation des matières plastiques et du remplacement probable d'une partie de la production d'énergie fossile par l'énergie nucléaire et, à plus long terme, par l'énergie solaire.

Pour atteindre cette double finalité on doit donc tenir compte des données économiques, techniques, et bien entendu politiques. Notre propos sera de ne considérer ici que les facteurs technico-économique qui permettront de justifier l'opération de recyclage que nous vous présentons.

Notre étude porte sur la mise au point d'une technique simple de transformation des déchets de matières plastiques en produits chimiques par combustion ménagée oxydante. Le polypropylène a servi de support à nos travaux.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les données techniques actuelles concernant le recyclage et la régénération des matières plastiques. Ceci nous permettra de mieux nous situer par rapport aux nombreuses technologies proposées.

Le second chapitre consistera en une mise au point des différentes méthodes d'étude de la dégradation thermique oxydante des macromolécules et des techniques d'étude de l'auto-inflammation des polymères utilisées au Laboratoire.

Notre technique sera exposée dans le troisième chapitre. Nous y développerons les aspects fondamentaux et appliqués - par extension à diverses

macromolécules - de la combustion ménagée du polypropylène -

Le dernier chapitre sera consacré à l'analyse et à l'identification des produits de combustion.

Nous proposerons alors des mécanismes de réaction susceptibles d'expliquer leur formation. Enfin, nous établirons les principaux bilans de l'opération.

Dans la conclusion générale nous essaierons de convaincre le lecteur de l'intérêt de la méthode préconisée et des possibilités industrielles qui en découlent par l'adaptation complète en continu de notre dispositif.

CHAPITRE I

DECHETS DE MATIERES PLASTIQUES ET RECYCLAGE. DONNEES ACTUELLES.

INTRODUCTION

Nous nous proposons d'apporter une solution parmi tant d'autres au problème de la récupération des déchets de matières plastiques.

Pour la suite de l'exposé, il est nécessaire de définir certains termes : ainsi par déchets (plastiques) nous englobons tous les matériaux (plastiques) dont l'élimination est considérée comme coûteuse et problématique, et qui sont en général inutilisables sous leur forme actuelle pour celui qui les produit.

Par ailleurs, l'ensemble des étapes qui mène de la matière première aux déchets sera dénommé "cycle". Quant à la notion de "valorisation" elle devra être considérée dans son sens le plus général, c'est-à-dire économie d'argent, de temps, d'énergie... etc... Valoriser un déchet reviendra donc à rendre son élimination rentable et à améliorer un bilan économique, écologique, énergétique, l'idéal étant d'atteindre l'ensemble de ces bilans. Le recyclage d'un matériau, à savoir sa réinsertion en un point déterminé de son cycle, ne présentera d'intérêt que s'il permet d'améliorer au moins un des bilans cités précédemment et dont le choix sera la résultante de données économiques, techniques, écologiques et politiques.

Afin de mieux situer le cadre de nos recherches, nous évoquerons les données techniques actuelles qui sont de trois ordres :

- I - Caractéristiques actuelles et futures des déchets que l'on envisage de recycler,
- II - Connaissance du cycle des matériaux,
- III - Technologie permettant la réinsertion des produits récupérés dans un cycle industriel.

I - CARACTERISTIQUES DES DECHETS DE MATIERES PLASTIQUES.

En 1974 pour une production nationale de 2.600.000 tonnes de matières plastiques, on estime à 850.000 tonnes, soit environ un tiers, la quantité de déchets. Ceux-ci sont produits à tous stades de la vie du produit (conception - matière première - fabrication - distribution - consommation).

Le schéma (1) illustre le cycle de création des déchets (1). Suivant qu'ils sont rejetés après production, fabrication ou consommation, les déchets seront de trois sortes :

1) Déchets industriels "primaires" et "secondaires" c'est-à-dire l'ensemble des matériaux et objets que le producteur et le transformateur ne peuvent directement ou indirectement valoriser.

2) Déchets de commercialisation regroupant l'ensemble des résidus issus des différents circuits de distribution, essentiellement les emballages (2) (ex. grandes surfaces). On peut y adjoindre les déchets agricoles (3).

3) Déchets ménagers ou urbains résultant de la consommation des ménages et collectés par les municipalités. Le schéma (2) fournit une estimation des matières plastiques en 1974 dans les ordures ménagères (4) (615.000 tonnes pour 11.500.000 tonnes, soit 5,3 %).

II - CYCLE DES MATIERES PLASTIQUES (M.P.)

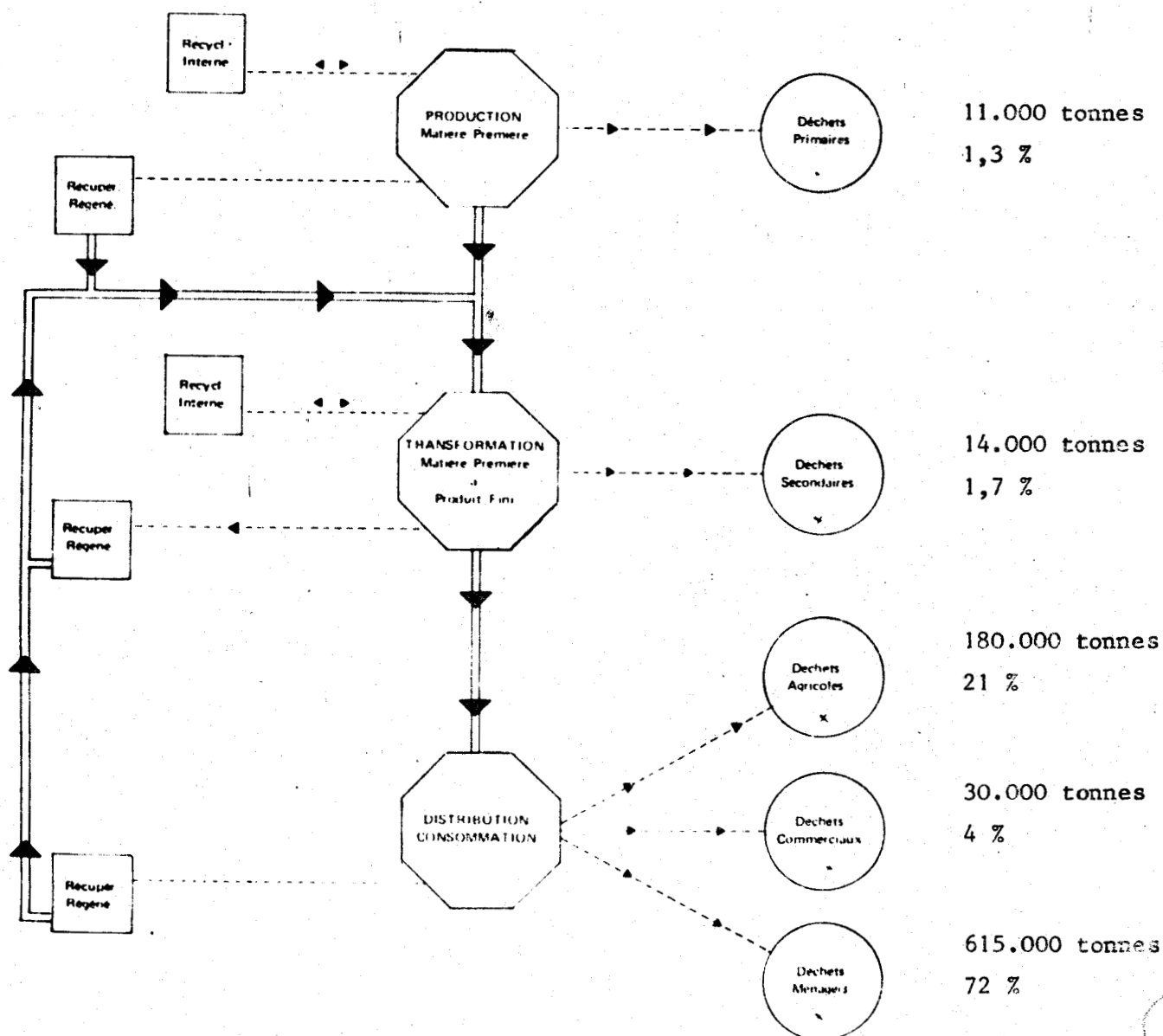
La connaissance des liaisons entre le cycle propre des matériaux plastiques et les autres cycles industriels est indispensable pour déterminer entre plusieurs technologies possibles, celle qui donnera, suivant le choix qui aura été fait (énergie, économie, nuisances etc...) le meilleur bilan. Le schéma (3) résume les principales étapes du cycle des (M.P.) ainsi que les points qui lui sont communs avec d'autres cycles industriels. Il apparaît clairement que ce cycle présente des frontières communes avec les cycles de l'énergie, de la pétrochimie, de la chimie organique, et ceux de la production des objets finis par l'intermédiaire des techniques de transformation.

Nous verrons dans la suite de cet exposé que la technologie que nous aurons retenue permet de boucler un cycle sur la chimie organique et que le bilan tant énergétique qu'économique de l'opération est très satisfaisant.

PRODUCTION EN 1974 = 2.616.000 tonnes

PE _{BD}	= 713.078 tonnes
PE _{HD}	= 186.851 "
PP	= 74.478 "
Pst	= 294.441 "
PVC	= 622.509 "
aminoplastes	= 221.000 "
phenoplastes	= 77.000 "
polyesters	= 72.000 "
polyamides	= 30.800 "

fig 1



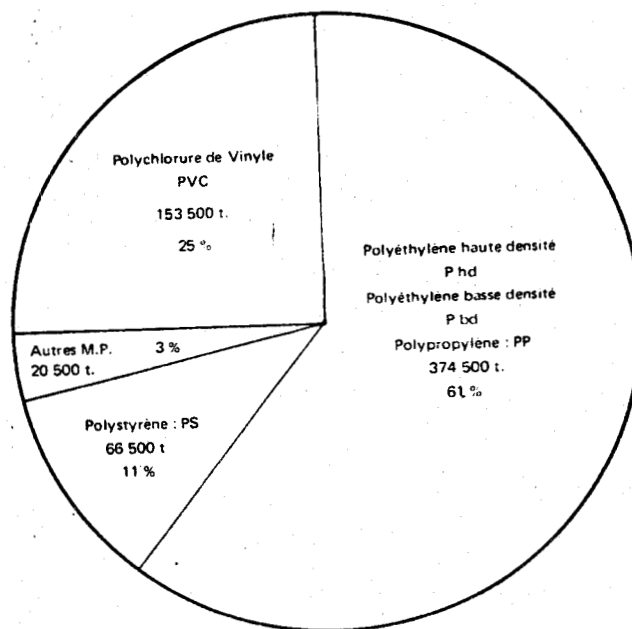


fig 2

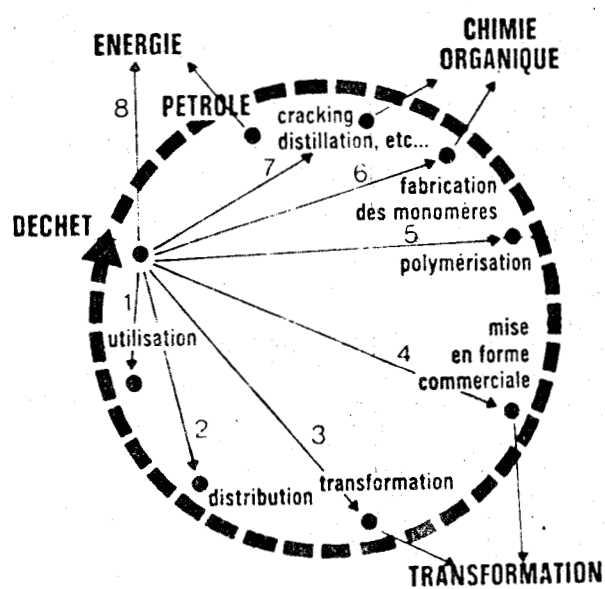


fig 3

III - TECHNOLOGIE PERMETTANT LA REINSERTION DES PRODUITS RECUPERES DANS UN CYCLE INDUSTRIEL

Il nous semble intéressant de présenter brièvement ces technologies afin de mieux nous situer. Elles sont utilisées suivant le mode de récupération possible des matériaux ou des objets, et classées par ordre de dégradation croissante des polymères : réemploi, régénération de M.P., récupération de composés chimiques, récupération d'énergie.

1) Réemploi

L'opération consiste à utiliser à nouveau l'objet tel quel, sans lui faire subir de modification de forme. L'exemple classique est l'emballage consigné (casiers à bouteilles). Grâce à l'habileté et à l'imagination des modelistes-dessinateurs d'emballages, le même objet peut retrouver son application première ou une autre différente. De toute façon l'objet finira tôt ou tard par se détériorer et il retournera au circuit des déchets.

2) Régénération de M.P.

a) *altérer la forme seulement par opération mécanique (compression, broyage).*

Les matériaux broyés peuvent servir de calage, être incorporés dans des bétons, dans les sols.

b) *altérer sa forme par moyen physique : fusion, dissolution, moulage.*

Cette opération permet de trouver de nouvelles applications. Par exemple les déchets de polystyrène et de certains P.V.C. peuvent, par dissolution dans des solvants appropriés, être transformés en liants ou adhésifs. Nous citerons encore la fabrication d'agglomérés (digues, sous-couches d'autoroutes) obtenus par compression à chaud de M.P. avec des matériaux minéraux inertes.

c) *altérer la qualité du matériau, sans altérer la qualité du polymère par "compoundage" adjonction des plastifiants, charges etc... Il n'y a alors que modification des propriétés rhéologiques et physiques.*

Les M.P. sont incompatibles entre elles. Quand le mélange est possible, on obtient un produit plus ou moins hétérogène qui ne présente pas les propriétés des composants séparés. De plus, les impuretés (papier et colle des étiquet-

tes, résidus alimentaires, etc.) altèrent profondément les propriétés des produits recyclés. Il sera donc nécessaire de procéder, outre l'opération de la collecte, à des opérations de triage, séparation, lavage, qui interviennent grandement dans le prix de revient de ce genre de régénération.

Envisageons les trois cas les plus fréquents de cette récupération :

. Les chutes de fabrication.

Les déchets (carottes d'injection, chutes de découpe etc...) sont la plupart du temps recyclés sans difficulté par le fabricant.

. Les déchets triables.

Par simple triage, certains polymères peuvent être regroupés par famille bien définie, mais les matériaux sont généralement moins purs que les chutes de fabrication et de plus la formulation des qualités commerciales est très complexe.

Les machines de transformation (d'injection, d'extrusion, de rotation etc...) traitent difficilement ou même pas du tout ces produits. En effet, elles dépendent d'une part des qualités intrinsèques du polymère et d'autre part des adjuvants. Lors de la transformation, qui se fait toujours à chaud pour les matières thermoplastiques, et la plupart du temps, pour les matières thermodurcissables la formulation évolue, c'est-à-dire que les propriétés rhéologiques ont évolué. Ceci constitue donc un frein et ne permet d'obtenir que des matériaux moins nobles auxquels on confère des propriétés nouvelles et bien déterminées pour des emplois spécifiques grâce à des formulations adéquates.

. Les déchets non triables.

Soit parce qu'il s'agit d'objets de nature différente, soit que ces déchets ne soient pas économiquement triables, soit encore qu'ils ne forment qu'une partie d'un complexe, leur réutilisation se heurte aux frais généraux de mise en oeuvre. Quelques procédés cependant permettent d'obtenir des objets dont les mauvaises propriétés mécaniques sont compensées par de fortes épaisseurs (ex. pots à fleurs, piquets de clôture de vigne, etc...)

3) Récupération de composés chimiques

Plusieurs méthodes sont possibles, mais l'une entre elles a fait l'objet de recherches des plus poussées : la pyrolyse. Cette technique qui

prend un essor scientifique remarquable présente trois lignes directrices : la pyrolyse ménagée sans oxygène, la pyrolyse ménagée oxydante et la pyrolyse complète.

a) pyrolyse ménagée sans oxygène.

Elle mène à la production de produits combustibles voisins des hydrocarbures. C'est sous l'angle des produits liquides combustibles que l'on dispose des résultats les plus nombreux. Le procédé permet d'obtenir après purification un combustible (crude oil) s'apparentant au pétrole et de pouvoir calorifique voisin.

b) pyrolyse ménagée oxydante.

Peu de résultats concernant cette technique. C'est dans cette voie que nous avons entrepris les travaux que nous vous présenterons dans la suite. Nous obtenons principalement des composés oxygénés.

c) la pyrolyse complète.

Elle consiste à considérer la fraction des plastiques comme un pétrole brut et à la chauffer à haute température en absence d'air. Les produits récupérés sont, d'une part des hydrocarbures utilisables pour l'industrie chimique, voir même des monomères (ex. styrène), et d'autre part des hydrocarbures sans intérêt chimique mais utilisables comme combustible, une partie servant à chauffer le four de pyrolyse.

Pour toutes ces méthodes de pyrolyse, les difficultés à surmonter sont :

- . la nécessité d'opérer dans de grandes unités pour obtenir un rendement acceptable,
- . la séparation de mélanges gazeux encore plus complexes que ceux obtenus par craquage du pétrole,
- . les considérations économiques : valorisation des produits, transport, stockage, insertion dans les circuits commerciaux existants.

4) Incinération avec récupération d'énergie

Deux millions de tonnes d'ordures ménagères sont actuellement incinérées avec récupération d'énergie. La fraction de plastiques (inférieure à 6%) remonte le pouvoir calorifique de 1500 à 1800 cal/kg. Cet apport permet

d'une part de favoriser la combustion dans un incinérateur et d'autre part de récupérer, soit sous forme d'eau chaude, soit sous forme d'électricité, de l'énergie 1 kg de plastique étant équivalent à 0,65 kg de "fuel". L'incinération des matières plastiques avec récupération de chaleur revient à utiliser un combustible propre et à fermer le cycle du pétrole sur l'énergie. De nombreux documents spécialisés ont été ou sont en cours de réalisation (5).

IV - CONCLUSION

Plus de 800.000 tonnes de M.P. se retrouvent dans l'ensemble des déchets. La multiplicité des méthodes proposées, afin de les revaloriser, montre bien la complexité du problème. Le réemploi est parfois utilisé. La régénération impose que le traitement ne dégrade pas la matière et que les produits obtenus soient les plus purs possible afin de conserver de bonnes propriétés mécaniques. Par ailleurs, il est nécessaire d'évaluer avec précision le coût de ramassage, triage, et d'autres nuisances impliquées. La pyrolyse avec récupération de composés chimiques n'a pas encore fait l'objet d'études approfondies surtout en ce qui concerne la pyrolyse oxydante ménagée. Enfin, pour le présent l'incinération avec récupération de chaleur est à prendre en considération bien qu'elle ne soit valable que pour de grosses unités. Toute opération de recyclage devra être basée sur une étude poussée des facteurs techniques et économiques ainsi que sur l'existence et la régularité possible des débouchés pour les produits recyclés. Le recyclage est donc une affaire de chimistes, techniciens et économistes.

Nous allons nous efforcer d'apporter notre contribution de chimiste dans le domaine de la récupération de composés chimiques par pyrolyse ménagée oxydante.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) cycle des matières plastiques (commission feu et environnement)
- (2) les emballages plastiques et le conditionnement des liquides alimentaires (enviplast)
- (3) les problèmes d'écologie créés par l'utilisation des matières plastiques en agriculture - J. Duranel extrait du n°135 - mars 1973 de la revue "pépiniéristes - Horticulteurs - Maraîchers"
- (4) les ordures ménagères (commission feu et environnement)
- (5) les ordures ménagères, octobre 1971 par L. BERTHIER, Commission du feu et environnement.

CHAPITRE II

COMBUSTION DES MACROMOLECULES. METHODES D'ETUDES.

INTRODUCTION

L'étude de la combustion des macromolécules a déjà fait l'objet de nombreuses recherches approfondies dans deux directions qui diffèrent dans leur finalité et dans les résultats auxquels elles conduisent.

D'une part l'étude des phénomènes de combustion s'est axée sur les problèmes d'ignifugation - De nombreuses méthodes, les tests d'inflammabilité, ont été proposées. Il s'agit de toute une série de tests bien connus de l'A.S.T.M. et des autres laboratoires officiels qui permet de définir si tel échantillon répond ou non aux normes fixées par la loi. Ayant un but plus pratique que scientifique, ces tests ont laissé la voie ouverte à l'empirisme et bien que les résultats obtenus soient souvent remarquables, ils n'apportent pas de réponse satisfaisante du point de vue des mécanismes de combustion. C'est une des raisons pour lesquelles ils sont soumis actuellement à une sévère critique et nous ne nous attarderons pas plus longtemps sur ce sujet.

D'autre part, nous trouvons un nombre limité de techniques beaucoup plus adéquates à une étude fondamentale que nous séparerons en deux catégories :

- les méthodes de dégradation thermique oxydante, et
- les méthodes d'étude de l'auto-inflammation mises au point au Laboratoire.

Ces deux séries de méthodes sont complémentaires. Elles nous permettront de remonter à notre technique et d'expliquer la formation des produits récupérés.

I - METHODES D'ETUDES DE LA DEGRADATION THERMIQUE OXYDANTE DES POLYMERES.

Ces méthodes nécessitent l'emploi de très petits échantillons (de l'ordre de quelques milligrammes) et un des problèmes les plus délicats réside dans le chauffage de l'échantillon. Il est possible de faire une distinction

entre les méthodes de dégradation thermique (la pyrolyse n'est-elle pas un préliminaire à la combustion ?) et la dégradation thermique oxydante dans laquelle un deuxième constituant fait son apparition, en général l'air ou l'oxygène.

Afin d'illustrer la première catégorie nous reprendrons pour mémoire les cas les plus typiques signalés par DELFOSSE (1) à propos des travaux de JELLINEK (2) et de GUIOCHON (3). Les autres méthodes utilisées étant communes à celles de la dégradation thermique oxydante, nous allons les détailler par la suite.

Parmi ces nombreuses techniques, les mesures d'absorption d'oxygène et de spectroscopie I.R. semblent retenir la plus grande attention. Les autres méthodes employées sont, par ordre d'intérêt décroissant, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD), la viscosimétrie, la chimiluminescence, la polarimétrie, l'osmométrie, la R.P.E. et des méthodes auxiliaires à l'ATG et l'ATD, la chromatographie et la spectrométrie de masse, ces deux dernières méthodes pouvant constituer une entité.

Les renseignements fournis par ces techniques se rapportent essentiellement à des processus globaux - constantes de vitesse (k), énergie d'activation (e), ordre de réaction (n), période d'induction (τ) - et à l'identification d'espèces chimiques en cours de réaction, peroxydes, hydroperoxydes et diverses fonctions chimiques oxygénées.

Nous reprendrons, à travers quelques unes de ces méthodes, les principaux résultats obtenus au cours de la dégradation thermique oxydante du polypropylène et polyéthylène afin de les comparer ultérieurement à nos travaux.

1) Les mesures d'absorption d'oxygène

L'appareil de RUDIN (4) perfectionné par GÖMÖRY et ČECH (5) a pour but la mesure de la période d'induction (τ) de la réaction d'oxydation. Le polymère est d'autant plus sensible à la dégradation que (τ) est courte.

Avec un appareillage du type de HAWKINS (6), les mesures d'absorption d'oxygène ont établi la nature autocatalytique de l'oxydation des polyoléfines

saturées. MILLER et col. (7) ont étudié les effets de la température et de la pression d'oxygène sur l'oxydation du polypropylène. Ils ont trouvé que la période d'induction diminuait lorsque la température et la pression d'oxygène augmentaient, (expérience $=P_{O_2}$ variant de 200 à 500 mm et température 120° à 150°C). De plus NOTLEY (8) observa que les cinétiques d'oxydation et toutes les énergies d'activation du polypropylène et du polyéthylène étaient semblables (sauf en ce qui concerne la vitesse d'oxydation du P.P. qui est 30 fois plus rapide).

Nous voyons donc apparaître le rôle de la température et de la pression d'oxygène sur la période d'induction et la vitesse d'oxydation. Nous retrouverons par la suite les mêmes effets avec notre méthode.

2) Les méthodes de spectroscopie Infra Rouge

Elles permettent l'analyse qualitative et quantitative des groupes contenus par la chaîne du polymère pendant la dégradation ($-CH_3$, $-OH$, $C=O$). BEACHELL et BECK (9) étudient les cinétiques de l'oxydation thermique de nombreux polypropylènes deutérés par rapport à un polypropylène normal. Le polypropylène deutéré sur le carbone tertiaire présente une période d'induction plus longue et une vitesse d'oxydation plus lente. Ceci montre bien que les carbones tertiaires sont les sites de l'attaque oxydante initiale. De plus les premiers produits d'oxydation formés pendant la période d'induction sont les hydroperoxydes. Ils se décomposent ensuite en produits volatils et non volatils (dérivés carbonylés et des acides).

Dans nos conditions nous retrouverons les mêmes produits mais dans des pourcentages relatifs différents.

3) L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD)

a) Nous avons regroupé ces deux méthodes car elles conduisent à la détermination des mêmes paramètres cinétiques (E , n , Z) (13)

Le principe de l'ATG est la mesure en continu de la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température (ou du temps). Deux sortes de

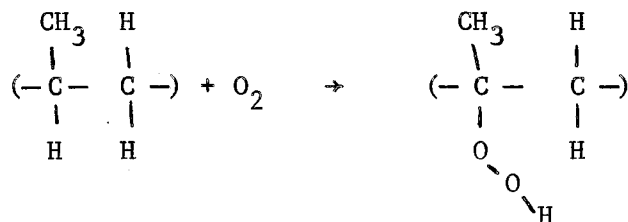
thermobalances sont utilisées ; l'une à bras vertical type Chevenard, l'autre à bras horizontal type Du Pont de Nemours.

L'ATD est une technique thermique différentielle dans laquelle les quantités de chaleur mises en jeu au cours des transformations physiques (ex : changement de phase tel la fusion) ou chimiques (ex : décomposition) d'un matériau sont évaluées en fonction de la température (ou du temps) sur la base d'un enregistrement de la température de l'échantillon au cours d'une programmation de température.

De nombreux ouvrages spécialisés traitent du principe, de l'appareillage et des applications de l'ATG (10) et de l'ATD (11)(12), nous examinerons seulement quelques résultats intéressants le polypropylène.

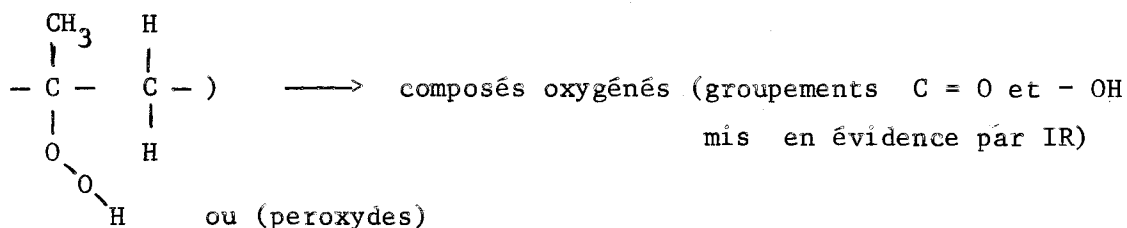
KAESCHE-KRISCHER (14) ont étudié la décomposition thermique sous vide et en présence d'oxygène d'un polypropylène isotactique par ces méthodes. Il ressort de ces études les différentes phases suivantes :

- sous vide fusion du polypropylène à 164°C (en TGA) et 178°C (en ATD)
- décomposition complète entre 400 et 455°C (TGA) -
- en présence d'oxygène
 - o augmentation de poids de l'échantillon entre 150 et 180°C attribuée à la réaction exothermique simplifiée suivante :



Les mesures en ATD montrent que la fusion est contrariée par cette réaction qui devient prépondérante à partir de 200 torr d'oxygène.

- o décomposition exothermique à 250°C pour des pressions d'oxygène élevées (300 à 500 torr)



De plus cette exothermicité est favorisée par la participation directe de l'oxygène à l'étape de décomposition (15) (formation de ponts esters à partir des groupes hydroperoxydes ou réaction de l'oxygène avec les atomes de carbone insaturés). Des études comparatives ont été faites (14) entre le polyéthylène et le polypropylène. Il apparaît que pour le premier nommé aucun pic exothermique n'est décelé avant 220°C. Cette différence de réactivité est attribuée aux carbones tertiaires portés par la chaîne propylénique. En effet, ils constituent des sites d'attaque privilégiés pour l'oxygène à cause de la labilité de l'hydrogène qui y est attaché.

b) Les méthodes auxiliaires de l'ATG et l'ATD

Il ne saurait être question ici de tout traiter, aussi nous nous limiterons à citer les principales techniques avec leur référence :

α) La chromatographie par perméation de gel CPG (16) permet de faire une estimation sur la distribution des masses moléculaires (MWD) et sur la masse moléculaire moyenne en nombre ($\overline{M}_n$) ou en masse ($\overline{M}_w$) et d'étudier leurs effets sur la dégradation des polymères.

β) La chromatographie en phase gazeuse (17) par couplage avec un spectromètre d'absorption en IR ou un spectromètre de masse permet l'identification directe des produits de dégradation. Nous reviendrons ultérieurement sur cette technique lors de nos analyses.

4) La chimiluminescence

Nous signalerons pour terminer cette technique qui permet de déterminer plusieurs paramètres cinétiques comme les constantes de vitesse de l'auto-oxydation du polypropylène (18) (19).

REICH et STIVALA (20) affirment que l'oxyluminescence est fonction de la concentration en hydroperoxyde.

$$\frac{I}{\text{intensité lumineuse}} = \frac{L}{\text{constante}} (\text{RO}_2\text{H})$$

Cette mesure de l'intensité lumineuse sera reprise dans la suite de l'exposé à propos des mesures de l'auto-inflammation des polymères.

II - METHODES D'ETUDE DE L'AUTO-INFLAMMATION

Preliminaire

Les méthodes que nous venons d'exposer dans le paragraphe précédent ne concernent qu'un aspect du phénomène de la combustion. En général ces méthodes ne sont utilisées que pour l'étude de la dégradation oxydante à basse température (moins de 300°C) des polymères.

Il existe une autre sorte de méthodes employées à plus haute température dans la zone de combustion proprement dite. Elles se divisent en deux grandes catégories que l'on retrouve souvent dans tous les problèmes de combustion, qu'il s'agisse de combustibles gazeux, liquides ou solides. Ce sont les méthodes dynamiques et statiques. Aux basses températures et en ce qui concerne les polymères aucune méthode dynamique n'est utilisée à notre connaissance. Par contre, pour la combustion vive c'est le plus souvent l'inverse qui se produit.

Le fait de s'occuper de récupération de produits chimiques par des méthodes d'oxydation à température relativement élevée (entre 300 et 400°C) conduit à envisager les risques d'inflammation. Pour cette raison nous allons examiner les techniques d'étude de l'auto-inflammation des polymères mises au point au Laboratoire.

Une donnée fondamentale en ce qui concerne la combustion des macromolécules est la température à laquelle elles subissent l'auto-inflammation ou inflammation spontanée à une pression d'oxygène donnée. Dans ce but, LUCQUIN, DELFOSSE et BAILLET (21) ont réalisé au Laboratoire plusieurs dispositifs statiques et dynamiques (22) qui permettent une étude détaillée dans un large domaine paramétrique.

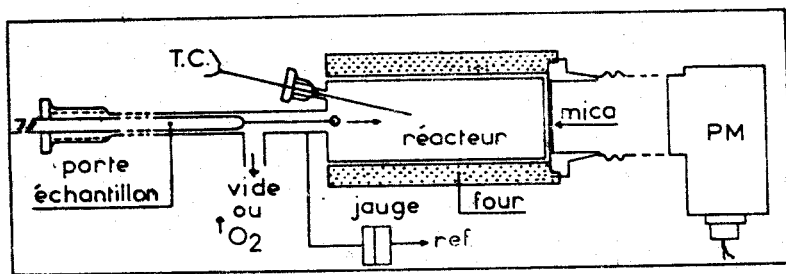


fig 4

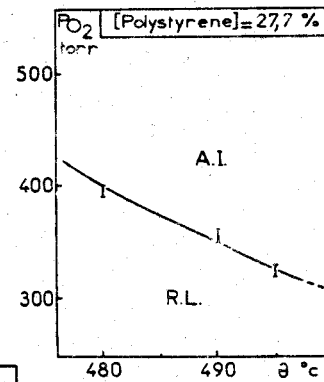


fig 5

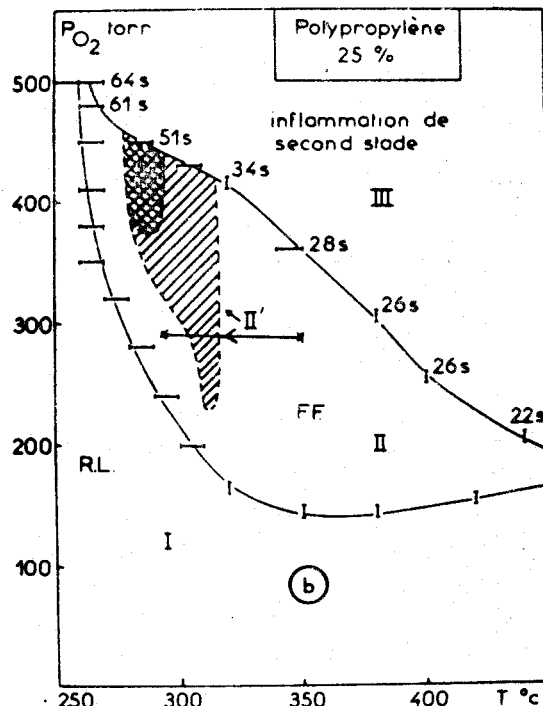
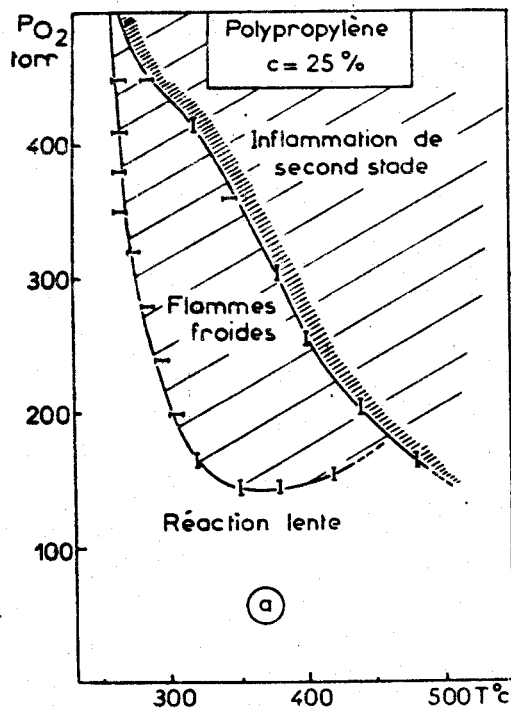


fig 6

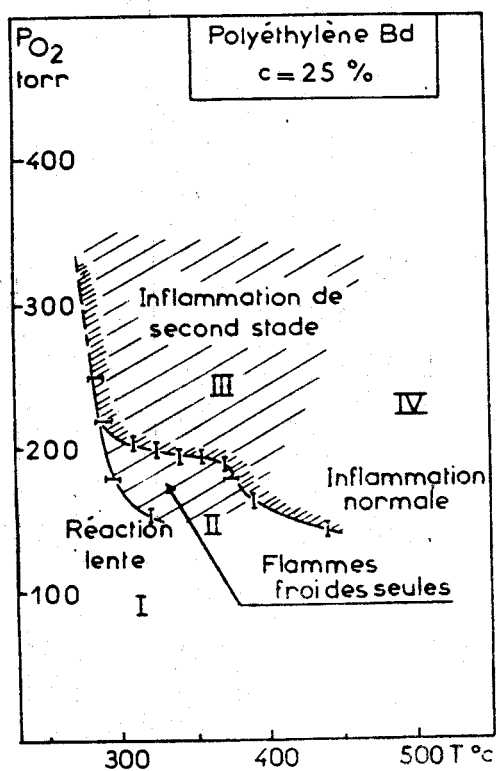


fig 7

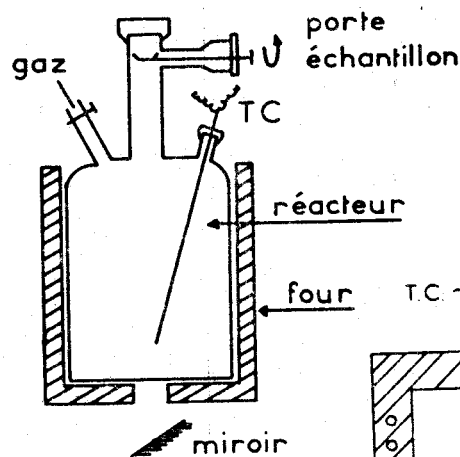


fig 8

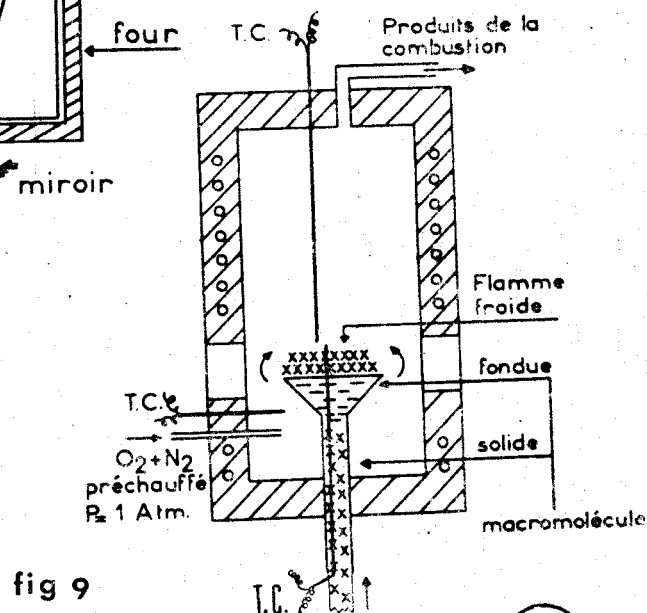


fig 9

1) Méthode statique

a) Four horizontal (fig. 4)

La figure 4 représente schématiquement l'appareil. Il est constitué par un réacteur cylindrique en pyrex de 100 cc placé dans un four en laiton qui assure un bon profil axial et radial de la température. ~~Le~~ réacteur est fixé, d'une part un joint torique étanche au travers duquel on fait coulisser une baguette de verre (porte-échantillon) munie d'une pointe (ou d'un plateau) sur laquelle est déposé l'échantillon, d'autre part un second ajutage permet soit de faire le vide, soit d'introduire de l'oxygène sous une pression connue. Un thermocouple (TC) sert à suivre l'évolution thermique (ΔT) de la réaction, et un photomultiplicateur (PM) mesure l'émission lumineuse (ΔI_p) pendant l'oxydation. Enfin, une jauge de pression permet de suivre les variations de pression en cours de réaction. Des piégeages de produits en fonction du temps permettent de faire l'étude qualitative et quantitative des produits issus de la dégradation oxydante par chromatographie en phase gazeuse.

Les enregistrements (ΔT) et (ΔI_p) qui ont été obtenus sont des courbes qui passent par un maximum, analogues en tous points à celles obtenus dans le cas des hydrocarbures gazeux. Elles sont caractéristiques d'une réaction en chaînes ramifiées.

Afin de pouvoir facilement reporter le domaine d'auto-inflammation, les auteurs ont transposé à leur façon d'opérer la méthode classique de détermination des limites d'explosion des mélanges homogènes d'hydrocarbures et d'oxygène dans un appareil du type MALLART et LE CHATELIER. Dans ce cas la concentration est définie par le rapport $P_{RH}^0 / P_{RH}^0 + P_{O_2}^0$ où P^0 représente la pression partielle initiale de l'hydrocarbure (RH) ou de l'oxygène. Dans le cas des macromolécules ce rapport n'a plus de sens mais il est commode de définir une "concentration par le rapport $M_p^0 / M_p^0 + M_{O_2}^0$ dans lequel M^0 est la masse initiale introduite en polymère ou oxygène. Cette grandeur constitue un point de repère et permet de tracer les diagrammes d'auto-inflammation.

Par ce biais il a été possible d'étudier l'influence des différents paramètres - températures, pression d'oxygène, concentration en polymère, nature du polymère - sur les limites d'auto-inflammation.

Les diagrammes fig. 5 et 6, 7 illustrent différents comportements

des polymères = l'un dit "de haute température" (5 = polystyrène) l'autre dit de "basse température" (polypropylène (6) - polyéthylène (7)). Ce second comportement revêt une importance primordiale car l'inflammation peut se faire par l'intermédiaire de flammes froides (zone II diagramme 6b). Elles peuvent être définies comme étant des flammes de diffusion qui prennent naissance à la surface d'un polymère lorsque celui-ci est soumis à une oxydation ménagée à basse température (vers 300°C). Elles se comportent comme des "soupapes à peroxydes" ce qui leur fait jouer un rôle non négligeable dans le comportement au feu et la mauvaise ignifugation de certains matériaux. De plus, les travaux de C. BAILLET, L. DELFOSSE et M. LUCQUIN (23) ont montré que ce phénomène engendrait la formation de produits oxygénés à partir des fragments de macromolécules. C'est surtout sous cet angle qu'elles prennent pour nous toute leur signification.

b) Four vertical (fig. 8)

Cette méthode est une variante de la précédente. Le réacteur est placé verticalement dans l'axe du four. On introduit un mélange comburant (air, O₂) à des pressions bien contrôlées. Au temps T on provoque la chute d'un échantillon de polymère au fond du réacteur. A l'aide d'un microthermocouple Chromel-Alumel on suit la variation thermique (ΔT) de la réaction. L'avantage de ce dispositif est qu'il n'y a qu'une perturbation thermique modérée lors de l'introduction de l'échantillon. Mais l'inconvénient majeur résulte d'un encrassement rapide du réacteur, ce qui nuit à la reproductibilité des résultats. Cependant, un nettoyage régulier permet de remédier à ce défaut. C'est avec ce dispositif que nous avons étudié l'influence de l'azote sur les limites d'auto-inflammation et que nous relaterons dans le prochain chapitre.

2) Méthode dynamique : le brûleur (fig. 9)

Les résultats obtenus en statique ont conduit les auteurs (22) à mettre au point un troisième dispositif dynamique, le brûleur. Le but recherché, et atteint, fût de stabiliser une flamme froide de polypropylène et de la photographier à l'aide d'un tube intensificateur d'image. Les clichés obtenus confirment la très grande proximité de la flamme froide avec la surface de la macromolécule fondue. Cette observation donne un argument important en faveur de l'existence d'une oxydation hétérogène (pyrolyse oxydante de la macromolécule).

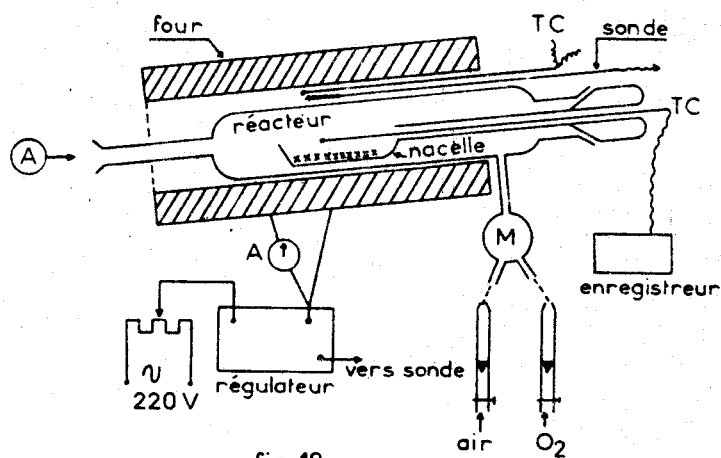


fig 10

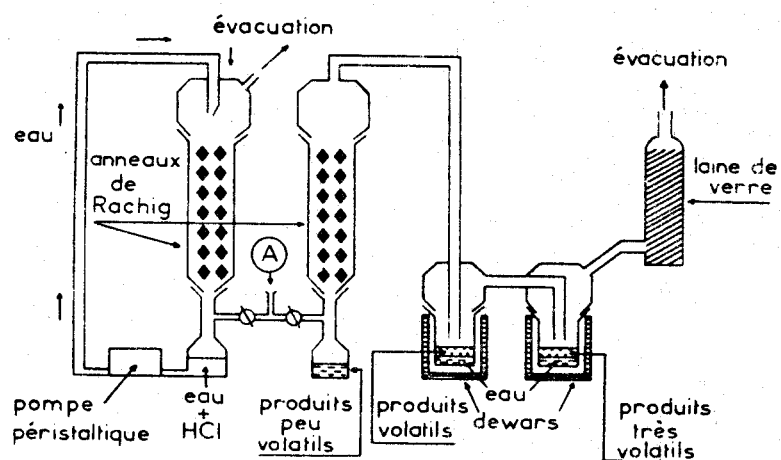


fig 11

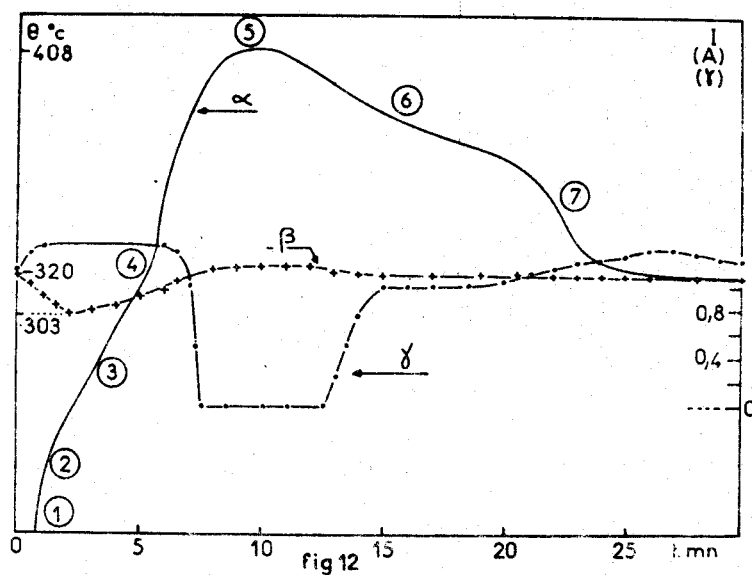


fig 12



cule fondue) suivie par une flamme froide (combustion froide des produits de pyrolyse). De plus la zone des flammes froides présente un domaine particulier où un phénomène pulsatoire périodique (II') apparaît. Cette zone dénommée "flammes froides secondaires multiples" se superpose à la flamme froide et elle peut donner naissance à une inflammation normale dite de Nieme stade. Ce phénomène a fait l'objet d'une approche théorique que nous relaterons dans la suite de cet exposé. En conséquence, une bonne connaissance de cette zone est nécessaire si on veut éviter des dangers d'explosion lors de la récupération de produits chimiques.

III - CONCLUSIONS

Les méthodes d'études fondamentales de la dégradation thermique des macromolécules peuvent être séparées arbitrairement en deux grandes catégories ; l'une concernant la combustion à basse température (moins de 300°C), l'autre concernant la zone de combustion et les limites de haute température.

La première fournit de nombreux renseignements d'ordre cinétique (E, n, Z, v) et d'ordre chimique. En ce qui concerne la dégradation thermique oxydante des polyoléfinés il faut retenir :

- . la nature auto-catalytique de l'oxydation,
- . l'attaque oxydante initiale sur les carbones tertiaires,
- . la formation d'hydropéroxydes (et de peroxydes) qui se décomposent en composés oxygénés,
- . la forte exothermicité de cette décomposition.

La seconde permet d'atteindre une donnée fondamentale = la température d'auto-inflammation. Les diagrammes établissent les limites d'auto-inflammation sont très importants pour nous car ils mettent en évidence les zones dangereuses (risques de détonation) de la combustion - Ces méthodes permettent en outre la détermination de certains facteurs cinétiques (ordre, constante de vitesse, énergie d'activation) et de comparer les comportements de différents polymères.

Enfin, les flammes froides permettent d'accumuler de nombreux composés et en particulier des dérivés carbonylés légers ($m < C_5$) à ce stade des études. Il nous a donc semblé intéressant de pousser plus loin ces recherches tant sur

le plan théorique que pratique en passant de l'échelle des microanalyses à celle faisant intervenir des quantités plus importantes de polymère.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. DELFOSSE - Thèse Docteur ès Sciences Physiques, Université de Lille
12 Janvier 1973 - CNRS A0 8147 - 83.93
- (2) H.H.C. JELLINEK et S.E. CLARK - *Canad. J. of Chem.* 1963, vol. 41, 355
- (3) J. ZULAIKA et G. GUIOCHON - *Bull. Soc. Chim.* 1966, 1343.63
- (4) RUDIN, A.A. BUNYAT-SADE et Coll. - *Vysokomol. Soyed* 1970, A 12, n°11,
2494.99
- (5) I. GOMORY et K. ČECH - *J. of Thermal analysis*, 1971, vol. 3, 57.62
- (6) W.L. HAWKINS, R.H. HANSEN, W. MATREYK and F.H. WINSLOW - *J. Appl. Polymer Sci.* 1959, 1.37
- (7) V.B. MILLER, M.B. NEIMAN, V.S. PUDOV and L.I. LAFER - *Vysokomolekul. Soedin.* 1959, 1, 1696
V.B. MILLER, M.B. NEIMAN, V.S. PUDOV and L.I. LAFER - *Vysokomolekul. Soedin.* 1959, 1, 1703
- (8) N.T. NOTLEY - *Trans. Faraday soc.* 1962, 58, 66
- (9) H.C. BEACHELL et D.L. BECH - *J. Polymer Sci.* 1965, 13, 457
- (10) L. REICH, D.W. LEVI in *Macromolecular Reviews* vol. 1 (A. Peterlin et al. eds) Wiley (Interscience) New York 1967, 173.275
- (11) L. REICH in *Macromolecular Reviews* vol. 3 (A. Peterlin et al. eds) Wiley (Interscience) New York 1968, 49 FF
- (12) B. VIE (ed) in *Newer Methods of Polymer characterization* Wiley (Interscience) New York 1964, 347.420
- (13) E.S. FREEMAN and B. CARROLL - *J. Phys. Chem.* 1958, 62, 394
- (14) B. KAESCHE-KRISCHER - *Chem. Ingr. Tech.* 1965, 37, 944
- (15) F. GRAFMULLER and E. HUSEMANN - *Makromol. Chem.* 1960, 40, 161.172
- (16) J. CAZES - *J. Chem. Educ.* 1966, 43, A 567.625
- (17) A.I.M. KEULEMANS - "Gas chromatography" Rheinhold Publishing Corporation) New York 1959
H. PURNELL - "Gas chromatography" John Wiley & Sons Inc. New York 1962

- (18) G.E. ASHBY - *J. of Polymer Science* 1961, 50, 99
- (19) R.E. BARKER, J.H. DEANE, P.M. REUTZEPIS - *J. Polymer Sci.* 1965, A3, 2033
- (20) L. REICH and S.S. STIVALA - *J. Polymer Sci.* 1965, A3, 4299
- (21) M. LUCQUIN, L. DELFOSSE et C. BAILLET - *On the cool flame self ignition of polyolefine* : Comb. Inst. Europ. Symp. 1973, 148
- (22) M. LUCQUIN, L. DELFOSSE et C. BAILLET - *Stabilisation sur un brûleur d'une flamme froide de macromolécule*. C.R. Acad. 1974, 278, 409
- (23) C. BAILLET, L. DELFOSSE et M. LUCQUIN - *Bull. Soc. Chim.* 1974, 55-58

/ CHAPITRE III /

RECUPERATION DE PRODUITS CHIMIQUES - APPAREIL UTILISE - METHODE - ETUDE EXPERIMENTALE.

INTRODUCTION

Les principaux arguments qui nous ont conduit à entreprendre les travaux de cette thèse ressortent des chapitres précédents. Seule la connaissance intime des mécanismes de la combustion permet d'envisager la récupération de produits chimiques à partir des déchets de matières plastiques. En effet, il faut absolument maîtriser tous les paramètres pour éviter les risques d'inflammation - et à fortiori de détonation en milieu suroxygéné - dans le réacteur. Cela explique en partie, pourquoi ce mode de recyclage n'a pas connu le même essor que les autres techniques, d'autant plus que les mécanismes proposés sont loin de faire l'unanimité.

Parmi toutes les techniques d'études fondamentales proposées il nous a donc fallu envisager celle qui s'adapterait le mieux à notre problème et qui nous permettrait de passer à l'échelle industrielle dans un stade ultérieur. La conclusion s'impose d'elle même : seule une technique de l'étude de l'auto-inflammation mise au point au Laboratoire pouvait nous permettre de franchir ce pas. Il nous restait donc à adapter la méthode statique et à utiliser les nombreux résultats déjà obtenus comme fil directeur. Nous avons conçu à cet effet un dispositif simple "dynamico-statique" que nous présenterons dans le premier paragraphe. Puis à partir des diagrammes d'auto-inflammation établis en statique nous redéfinirons le domaine de flamme froide où se produit préférentiellement la combustion ménagée nécessaire à l'obtention de certains produits chimiques (dérivés cétoniques). Ensuite, nous nous sommes attaché à mettre en évidence les flammes froides secondaires multiples et voir leur influence sur la combustion. Enfin, nous avons étendu cette étude sur le polypropylène à d'autres macromolécules: (PE_{BD}) polyéthylène basse densité,

(PE_{HD}) polyéthylène haute densité, (Pst) polystyrène, (PVC) polychlorure de vinyle, et nous avons examiné leur comportement les uns par rapport aux autres.

Nous avons donc choisi comme matériau de base le polypropylène (PP) qui est bien connu pour sa grande réactivité due à la présence des carbones tertiaires. De plus le PP est le type même de toute une série de macromolécules - polyoléfines surtout - qui présentent le phénomène de combustion froide. Les flammes froides peuvent donner naissance à une inflammation normale, probablement de second stade, et jouent un rôle non négligeable dans le comportement au feu et la mauvaise ignifugation de certains matériaux plastiques. Enfin elles permettent surtout d'accumuler des produits oxygénés à partir des fragments de macromolécules.

I - PRESENTATION DE L'APPAREIL UTILISE

1) Montage (fig. 10)

Ce dispositif dynamico-statique résulte de l'adaptation de celui déjà décrit en statique (1). Nous employons le terme de "dynamico-statique" uniquement pour traduire le fait que nous travaillons avec des charges discontinues de polypropylène.

Il est constitué par un réacteur en pyrex de 150 cm³ qui présente une sortie conique afin de permettre une évacuation rapide et sans turbulence des produits. Le réacteur est placé dans un four légèrement incliné (10°) constitué par une résistance chauffante bobinée sur un réfractaire. L'alimentation se fait par l'intermédiaire d'un alternostat (Variac) et d'un régulateur de température. De plus un ampèremètre est monté en série entre le régulateur et la borne d'entrée du four.

L'entrée du réacteur permet le passage d'un porte-échantillon en quartz dont la nacelle peut contenir environ 2 g de polymère sous forme de granules. Un premier ajutage permet d'introduire les gaz (air, O₂) dont les débits respectifs sont soigneusement contrôlés par des débitmètres. On connaît donc avec précision la composition du mélange gazeux - un second ajutage relie la sortie du réacteur au système de piégeage. Cette partie est chauffée au moyen d'un cordon d'amiante à 150°C afin d'éviter des condensations.

La mesure de la température du four se fait par un micro-thermocouple (TC₁) "Chromel-Alumel" qui est placé entre la paroi externe du réacteur et celle interne du four juste au-dessus de la nacelle. La sonde du régulateur est située au même endroit. La mesure de l'évolution thermique de la réaction se fait par un autre thermocouple (TC₂) "Thermocoax" qui est introduit en même temps que le porte-échantillon. Il est placé à 1 cm de la surface de l'échantillon.

L'emploi d'un régulateur de température revêt ici une très grande importance. L'intensité du courant qui est débité à la sortie du régulateur est proportionnelle à l'écart de température existant entre la température réelle du four et celle programmée. Tant que le déséquilibre est grand (θ° four $\ll \theta^\circ$ programmée) l'intensité est maximale - Puis, au fur et à mesure que la température du four rattrape celle programmée, l'intensité diminue et se stabilise à une valeur déterminée (ici 1,2 ampère à 320°C). Si la θ° four $> \theta^\circ$ programmée, le régulateur coupe alors l'alimentation du four jusqu'à ce que celui-ci retrouve la valeur programmée. Dans nos manipulations nous allons rencontrer ces phénomènes. L'exothermicité de la réaction d'oxydation va compenser pendant un certain temps les pertes de chaleur du four. La période pendant laquelle l'intensité deviendra nulle correspondra à notre mesure de l'autothermicité de la réaction.

La deuxième partie du montage est constituée par le système de piégeage (fig. 11). On adapte à la sortie du réacteur une double voie en Y qui permet d'isoler des tranches de produits (ex. HCl dans le cas du PVC). A la suite de la première voie les gaz passent dans une colonne remplie d'anneaux de Rachig et à contre courant à l'aide d'une pompe "péristaltique" on envoie de l'eau, le but étant de piéger HCl gaz en HCl dilué en milieu aqueux. La seconde voie comprend trois pièges successifs - le premier, exposé à température ambiante, est surmonté d'une colonne remplie d'anneaux de Rachig afin d'essayer de piéger l'aérosol qui se forme à la sortie du réacteur et de condenser les produits lourds non volatils (PLnv) - le second est plongé dans un vase Dewar contenant de l'eau, de la glace et du sel, la température est de l'ordre de - 20°C. On y condense en particulier l'eau et les produits volatils (PV) - le dernier piège est plongé dans un liquide réfrigérant constitué d'éthanol refroidi à - 100°C par de l'azote liquide. Les produits très volatils sont retenus (PTV). Ce dispositif

se termine par un tube muni de laine de verre qui arrête l'aérosol avant son échappement à l'extérieur. Ce système de piégeage a été utilisé pour l'identification des produits de combustion. Pour effectuer les bilans nous avons remplacé le liquide réfrigérant du 2ème piège par l'éthanol refroidi à -100°C par de l'azote liquide afin d'améliorer les rendements. Enfin, il est possible d'insérer entre le dernier piège et le tube en laine de verre des systèmes d'analyses des gaz tel un analyseur d'oxygène (par polarographie type Beckman) ou de CO et CH₄ (analyseur I.R. licence ONERA).

2) Performances de l'appareillage et principe de la méthode

Les paramètres - température du four, débits gazeux, concentration en oxygène, masse de polypropylène - étant fixés, nous introduisons la nacelle dans le réacteur. A partir de ce temps t_0 , nous enregistrons à l'aide de TC₂ l'évolution thermique de la réaction et en particulier de la flamme froide. Avec TC₁ nous obtenons la perturbation thermique du four et au moyen du milli-ampèremètre la variation d'intensité du courant d'alimentation. Les deux principaux inconvénients de la méthode sont, d'une part la perturbation thermique et gazeuse lors de l'introduction du porte-échantillon, et d'autre part la difficulté expérimentale de placer le thermocouple toujours au même endroit. Dans ce cas la reproductibilité des courbes de température est délicate à obtenir. Néanmoins, la multiplication des expériences permet de remédier à cet inconvénient.

Au niveau du piégeage, nous nous sommes heurté à la formation d'un aérosol épais dès la sortie du réacteur. Il est pratiquement impossible de l'arrêter entièrement. Cependant, notre dispositif de piégeage a permis de réduire au maximum les pertes de produits.

II - ETUDES EXPERIMENTALES DU DOMAINE DE FLAMME FROIDE

A partir des diagrammes d'auto-inflammation du polypropylène établis en statique (1) (2), nous avons recherché la zone de flamme froide. Dans notre cas on ne peut plus parler de "concentration en polymère" - qui est définie par $\frac{M_p}{M_p + M_{O_2}}$ (1). Ce qui semble le plus important c'est le rapport surface/volume de l'échantillon soumis à l'oxydation ménagée. Nous avons donc expérimentalement défini des masses de polymère adéquates. Les premiers travaux ont été faits dans un réacteur de 100 cc et la masse de polymère utilisé était de 1,2 g.

Pour les travaux suivants nous avons utilisé un réacteur de 150 cc et des masses de 2 g.

1) Etude d'un enregistrement type (fig. 12)

Les trois courbes (α) (β) (γ) représentent respectivement l'évolution thermique de la réaction, la perturbation thermique du four et la variation d'intensité du courant d'alimentation. L'enregistrement met en évidence trois zones :

a) *période d'induction (phase initiale)*

. courbe (α) = 1 élévation brutale de température consécutive à l'introduction du thermocouple dans le réacteur - 2 fusion du polymère (endothermique) d'où ralentissement - 3 naissance de la flamme froide matérialisée par les premiers dégagements gazeux et par une lueur bleutée si on l'observe dans l'obscurité.

. courbe (β) : refroidissement du four dû aux transferts de chaleur vers le porte-échantillon. La chute de température est de l'ordre de $\pm 15^\circ\text{C}$.

. courbe (γ) : l'intensité passe par un maximum pour compenser cette perte de chaleur.

b) *évolution de la flamme froide (F.F.)*

. courbe (α) : 4 auto-accélération de la réaction (ou auto-oxydation) d'où une forte exothermicité.

5 stabilisation de la F.F.

6 décroissance de la température due à l'épuisement du polypropylène.

. courbe (β) : la température du four croît et dépasse de quelques degrés (4°C) celle programmée du fait de la forte exothermicité de la réaction. Puis elle se stabilise à sa valeur de départ.

. courbe (γ) : dès que la réaction s'auto-accélère 4 l'intensité chute brusquement et reste nulle pendant plusieurs minutes. C'est la raison pour laquelle nous disons que la réaction est auto-thermique. Enfin, elle se remet à croître progressivement jusqu'à sa valeur initiale.

c) phase d'arrêt

Le polymère est complètement oxydé et la réaction s'arrête faute de polymère. L'intensité du four ainsi que sa température sont redevenues identiques au départ.

2) Etude de la variation de l'auto-thermicité

Il est évident que la période d'auto-thermicité revêt une importance capitale, car elle est synonyme de gain d'énergie. Nous avons donc entrepris une étude systématique de tous les paramètres pouvant l'influencer : la pression partielle d'oxygène, le débit gazeux (air + O_2) total, la température, la masse de polymère.

Pour comparer la variation de l'auto-thermicité en fonction des paramètres ci-dessus, nous avons tenu compte de sa durée ponctuée par le début et la fin du phénomène. De plus nous reportons simultanément la variation de la période d'induction (τ_{max}) de la flamme froide qui est définie par le temps mis depuis l'introduction de l'échantillon dans le réacteur jusqu'au maximum de vitesse de la réaction qui correspond aux maximum de température enregistré. Enfin la mesure de la surface comprise entre les courbes (α) et (β) nous permettra de retrouver les limites d'auto-inflammation du polypropylène.

a) effet de la pression partielle d'oxygène (fig. 13) (PO_2)

Nous fixons la température, le débit et la masse de polypropylène (fig. 13 a,b,c,d). Nous constatons que :

- . plus PO_2 augmente, plus la durée de l'auto-thermicité croît. Ceci est mis en évidence par la divergence de plus en plus accentuée des droites représentant le début et la fin du phénomène.

- . plus PO_2 augmente, plus la période d'induction (τ_{max}) est courte.

Nous justifions ces remarques par le fait que la réactivité croît lorsque PO_2 croît - l'auto-oxydation commence plus vite aux fortes PO_2 , et l'exothermicité de la réaction est plus importante. Il n'y a pas contradiction entre le fait que les courbes divergent, ce qui signifierait que la réaction dure plus longtemps alors que la réactivité augmente. En effet il faut noter que la combustion est plus complète aux PO_2 élevées (pas de dépôts goudronneux et très peu de carbone dans la nacelle) et que le four restitue lentement

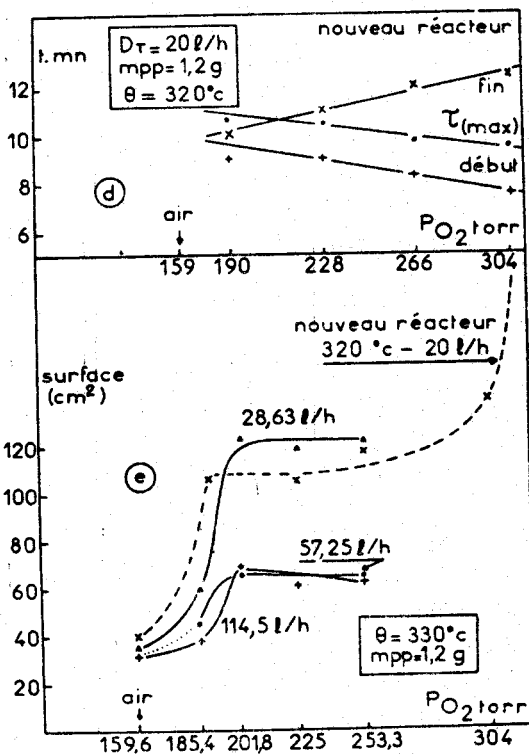
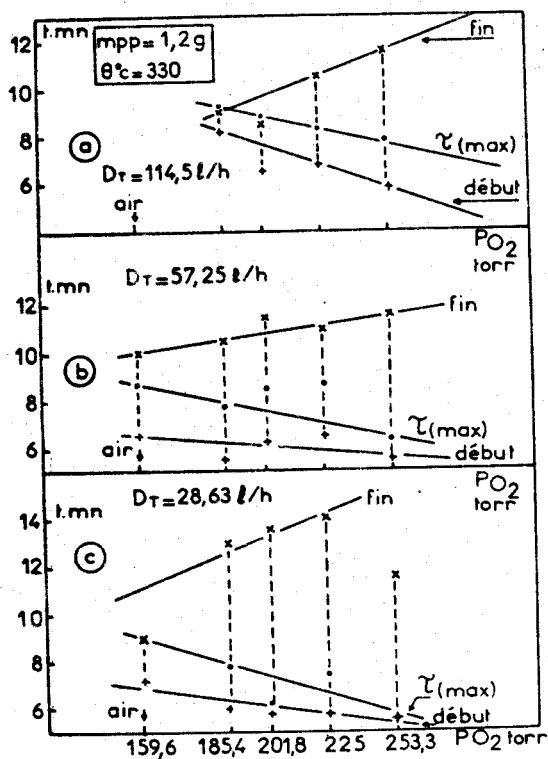


Fig 13

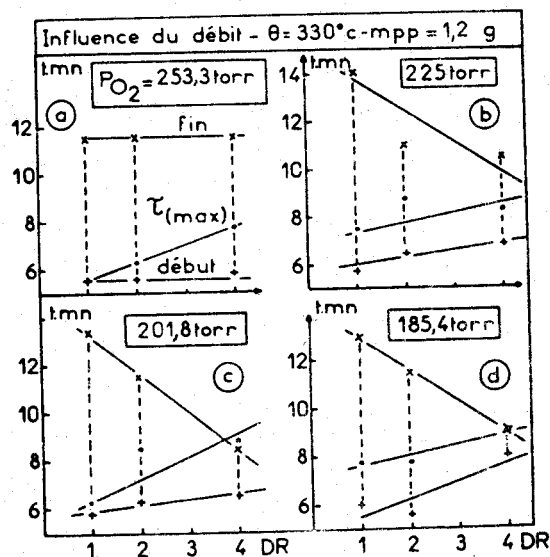


Fig 14

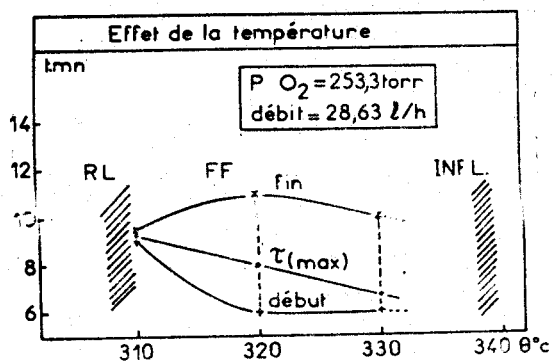


Fig 15

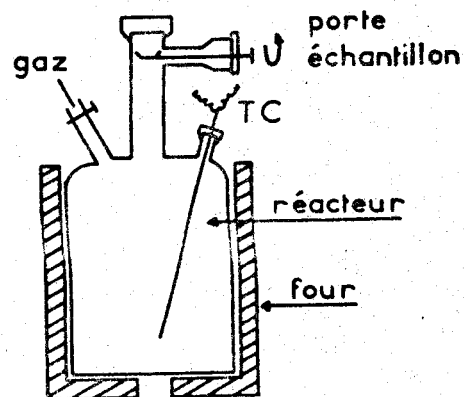


Fig 16

l'excès de chaleur accumulée pendant la réaction du fait de sa forte inertie.

La figure 13e représente la variation de la surface entre les courbes (α) et (β), β étant supposée linéaire et égale à la température de programmation. Cette surface est proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée par la réaction. Cette mesure permet de retrouver les trois zones caractéristiques du diagramme d'auto-inflammation du polypropylène (1) car on peut admettre que l'énergie dégagée par la flamme froide étant bien supérieure à celle dégagée par la réaction lente, on puisse facilement envisager une distinction entre les deux phénomènes fondée sur ce critère. On trouve une zone de réaction lente pour des PO_2 inférieures à 190 torr, une zone de F.F. matérialisée par le palier situé entre 190 et 300 torr, une zone d'auto-inflammation normale au-dessus de 300 torr.

Deux remarques s'imposent : la zone d'auto-inflammation est abaissée (en statique et dans l'oxygène pur, la limite était vers 400 torr). Cette différence semble due à la quantité de polymère utilisée et à l'influence de l'azote. D'autre part, nous voyons qu'il est possible d'économiser de l'oxygène en se plaçant à 253,3 torr (soit 33,3 % en volume soit encore un mélange d'air enrichi avec environ 12% d' O_2).

b) effet du débit (fig. 14)

Nous fixons la température (330°C), la masse de polypropylène (1,2 g), la pression d'oxygène. Les débits choisis varient comme les nombres 1, 2, 4 et la variation de l'auto-thermicité sera établie en fonction de cette échelle relative

$$(28,63 \text{ l/h} = 1 \qquad 57,25 \text{ l/h} = 2 \qquad 114,5 \text{ l/h} = 4)$$

La figure 14a,b,c,d appelle les commentaires suivants :

- . plus le débit augmente, plus la durée de l'auto-thermicité décroît et plus la période d'induction augmente (sauf pour le cas (a) où la durée reste constante.

- . pour favoriser l'auto-thermicité il faut diminuer le débit. Ceci s'explique par le fait que plus le débit est important et plus les pertes de chaleur augmentent (évacuation rapide). D'autre part nous pouvons admettre l'hypothèse que la réactivité diminue lorsque le débit croît, le temps de contact et la probabilité de diffusion des molécules d'oxygène à la surface du

polymère diminuent. Le cas de la figure 5a, semble appuyer cette hypothèse. L'influence du débit devient secondaire devant l'excès d'oxygène présent dans le milieu réactionnel ($PO_2 = 253,3$ torr). Il existe donc un compromis entre la quantité d'oxygène utilisée et le débit total des gaz qui va dans le sens d'une économie du gaz oxydant.

c) effet de la température (fig. 15)

Ayant défini la PO_2 (253 torr) et le débit (28 l/h) les plus favorables à l'auto-thermicité nous avons fait varier la température.

Nous retrouvons les limites d'auto-inflammation définies en statique (2) (3) et avec les hydrocarbures (4). Pour $T < 310^\circ$ on a la zone de réaction lente, pour $310 < T < 340^\circ$ la zone de F.F., à partir de 340° l'auto-inflammation normale. La température la plus favorable se situe vers 320° . Au-dessus démarre le "coefficient négatif de température" ce qui a pour effet principal de diminuer la durée de l'auto-thermicité. D'autre part τ_{max} diminue lorsque la température augmente car la réactivité augmente.

d) effets supplémentaires

Nous avons été amené à changer les dimensions du réacteur en cours de manipulation. Les phénomènes enregistrés montrent une grande similitude bien que l'augmentation du volume du réacteur entraîne une augmentation de la réactivité. C'est ainsi que nous avons atteint plus rapidement le domaine d'auto-inflammation normale. Enfin, nous avons observé l'effet de masse du polymère. L'auto-thermicité décroît lorsque la masse décroît. Il existe donc une masse critique en-deçà de laquelle nous n'obtenons plus l'auto-thermicité. Cette masse dépend du volume réactionnel et du rapport surface/volume lorsque le polymère est fondu.

3) Conclusions

L'emploi du régulateur nous a permis de mettre en évidence la zone d'auto-thermicité de la réaction. Nous avons défini l'influence des différents paramètres sur celle-ci. Ainsi nous avons démontré qu'il existait un compromis entre PO_2 , la température et le débit gazeux oxydant total, très favorable à cette auto-thermicité et défini par les valeurs suivantes :

- $PO_2 = \pm 250$ torr (soit pour un mélange air/oxygène comprenant 33 % d'oxygène)

- . débit total faible ici 28 /h (limite due aux débitmètres utilisés)
- . température = 320°C.

Ce compromis présente l'avantage d'être intéressant d'un point de vue industriel. La méthode de récupération ne nécessite qu'un milieu légèrement sur-oxygéné pour que la combustion froide se fasse (air + ~ 12 % d'O₂) et surtout qu'une faible dépense d'énergie (un chauffage n'étant utile que pour initier la réaction): soit nécessaire.

D'autre part, cette méthode "appliquée" nous a permis de remonter à des données fondamentales telles les limites d'auto-inflammation et le coefficient négatif de température. Il faut retenir de ces diagrammes que les limites supérieures sont abaissées. Nous pensons que cela tient d'une part à l'effet de masse (on passe de 5 mg à 2 grammes de polymère) et d'autre part au rôle de l'azote déjà signalé par LUCQUIN, DELFOSSE et BAILLET (3). L'azote a un effet promoteur qui peut être attribué à la diminution de la vitesse de diffusion des porteurs de chaînes à la paroi (ici le polymère lui même).

Enfin, une seule zone du diagramme d'auto-inflammation établi en statique n'a pu être mise en évidence avec notre dispositif : la zone de flammes froides secondaires multiples. Pourtant cette zone est très importante car elle peut conduire à une auto-inflammation de Nième stade, dangereuse pour l'installation. D'autre part, il semblait intéressant de voir leur comportement et leur influence sur les produits de combustion. Nous allons tenter d'expliquer pourquoi nous ne les avons pas obtenues (sauf en de rares circonstances où on a constaté une augmentation de pression à l'intérieur du réacteur, consécutive à l'obstruction fortuite des circuits de piégeage).

III - ETUDE DES FLAMMES FROIDES SECONDAIRES MULTIPLES (FFsm) EN STATIQUE.

INFLUENCE DE L'AZOTE

Nous nous proposons d'étudier la zone paramétrique des flammes froides secondaires multiples (FFsm) en statique afin de déterminer les raisons pour lesquelles nous ne les avons pas retrouvées en dynamique. Il s'agit d'un phénomène pulsatoire qui se superpose à la flamme froide lorsque celle-ci est stabilisée à la surface du polymère. Cette réaction a été plusieurs fois signalée (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7). Une explication théorique du phénomène

est actuellement élaborée au laboratoire (8).

Dans la suite de cet exposé nous essaierons d'approfondir les travaux entrepris dans ce domaine et nous ferons une étude détaillée sur le rôle de l'azote qui semble être le facteur principal de leur difficulté à apparaître en dynamique. Pour ce faire, nous entreprendrons une vérification de l'existence du phénomène dans l'oxygène, et nous étudierons la variation des limites lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'azote.

1) Etude du domaine des flammes froides secondaires multiples

a) *conditions expérimentales*

La méthode utilisée (3) est celle déjà décrite dans le chapitre II § IIb utilisation du four vertical (fig. 16). Le système forme un vase clos. Nous opérons toujours sur l'isochore 25 %. Cette "concentration" en polymère a pour valeur le rapport $\frac{100 M_p}{M_p + M_{O_2}}$.

b) *mesures et résultats*

Nous rappelons qu'il ne s'agit ici que d'une vérification des limites d'obtention des FFsm déjà définies par une méthode analogue (21).

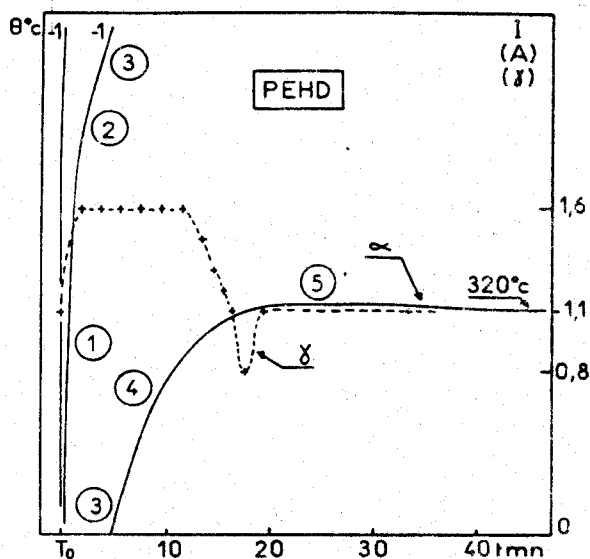
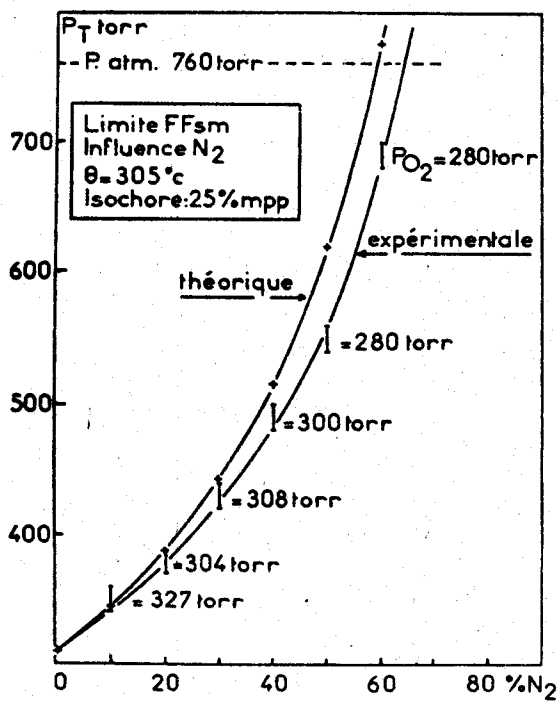
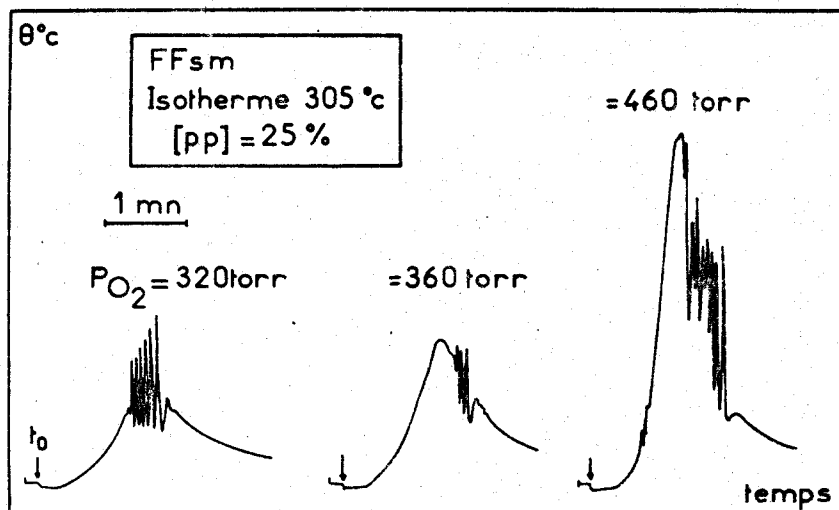
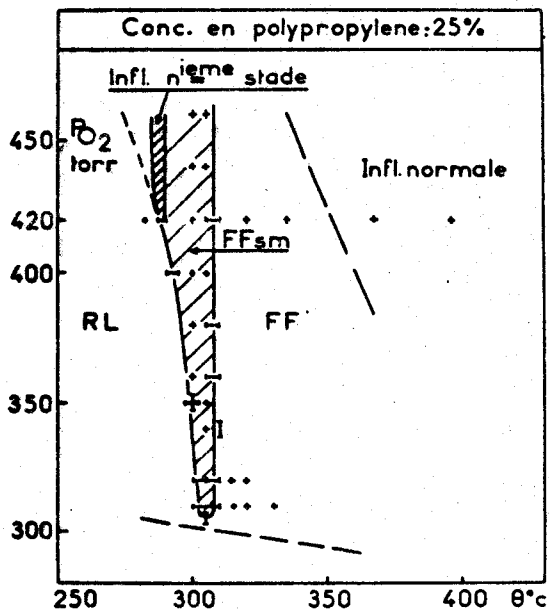
Nous travaillons sur les isothermes comprises entre 280 et 310°C et sur les isobares 420 à 310 torr. Nous en déduisons le diagramme (fig. 17) qui appelle les commentaires suivants :

- il existe une isotherme critique à 305°C. Dès que la température devient supérieure le phénomène périodique disparaît. Pour les températures inférieures la limite semble surtout être fonction de la PO_2 .

Le domaine se termine sur l'isobare 310 torr de façon ponctuelle, alors qu'il s'élargit pour des PO_2 supérieures faisant apparaître la zone d'auto-inflammation de Nième stade.

Les flammes froides secondaires multiples se superposent à la flamme froide de façon bien déterminée suivant la PO_2 et la température. Les enregistrements (fig. 18) montrent trois zones préférentielles en fonction de la PO_2 sur une isotherme donnée (ex 305°C).

- pour $310 < PO_2 < 350$ torr les FFsm apparaissent au maximum de la flamme froide. La période d'induction (τ) est constante et la périodicité très régu-



lière. Enfin leur nombre augmente lorsque la PO_2 croît.

- pour $350 < PO_2 < 400$ torr elles apparaissent après le sommet. Leur nombre est réduit et la période d'induction allongée. Cette zone est donc moins favorable à leur obtention. Il semblerait par contre que la flamme froide soit favorisée.

- pour $400 < PO_2$ elles apparaissent de part et d'autre du sommet mais ce partage se fait au profit de la zone située après le maximum. Nous enregistrons une perte de la périodicité et le phénomène devient anarchique lorsque PO_2 augmente.

Lorsqu'on se déplace sur une isobare (ex 420 torr) les mêmes phénomènes se produisent suivant la température choisie.

c) conclusions

Nous avons redéfini le domaine d'existence des FFsm sans l'oxygène. Il est très étroit et a la forme d'un lobe. La zone de température varie entre 287 et 305°C et celle de PO_2 entre 310 et 420 torr. Quant au domaine le plus favorable, il est localisé entre les isothermes 300 et 305°C et les isobares 310 et 360 torr.

Nous allons étudier maintenant l'influence de l'azote sur les limites. En fait nous choisirons le déplacement du minimum du lobe, car cette zone semble être la plus sensible, en fonction des pourcentages d'azote ajoutés à l'oxygène.

2) Influence de l'azote

En ajoutant des quantités croissantes d'azote nous allons remonter en pression totale jusqu'à la pression atmosphérique. Nous retrouverons ainsi les conditions expérimentales utilisées avec l'appareil dynamique.

a) résultats expérimentaux

A partir des enregistrements établis pour des pourcentages d'azote variant de 0 à 60 % nous établissons le diagramme (fig. 19). Pour ce faire nous comparons la courbe expérimentale à celle obtenue théoriquement par extrapolation à partir de la limite ponctuelle du minimum du lobe établie dans

l'oxygène. L'azote n'étant considéré que comme un simple diluant dont le seul rôle ne serait que d'élever la pression. L'adjonction d'azote a pour effet immédiat d'abaisser le minimum du lobe ; bien que l'allure de la courbe expérimentale soit régulière, il semblerait que les faibles pourcentages d'azote (inférieurs à 10 %) aient peu d'influence. Ensuite l'effet devient de plus en plus net jusqu'à la valeur en azote égale à 50 %. Au-dessus nous obtenons toujours la même valeur de la PO_2 . Celle-ci (=280 torr) semble être la condition critique en PO_2 le phénomène n'existant plus pour des valeurs inférieures.

L'étude comparée des zones d'obtention des FFsm dans les mélanges N_2/O_2 d'une part et O_2 seul d'autre part, présente les mêmes caractéristiques. Nous n'y reviendrons pas puisque ceci a été fait précédemment. Cependant nous noterons que la seule différence consiste en une diminution de l'amplitude des FFsm lorsque nous opérons en présence d'azote. Il est difficile de préciser si cela est dû uniquement à l'azote ou à l'augmentation de la pression totale, les deux choses étant liées.

Enfin, la lecture de la figure 19 fait ressortir clairement la raison pour laquelle nous n'avons pas réussi à retrouver les FFsm avec l'appareil dynamique. En effet à la pression atmosphérique, la pression partielle d'oxygène minimum doit être égale à 280 torr, soit 36,8 % du mélange. Or cette zone se trouve à la limite d'auto-inflammation avec le dispositif dynamique. Il est donc possible en théorie d'obtenir les FFsm en dynamique mais n'ayant pas la maîtrise absolue de tous les paramètres, en particulier le rôle du débit gazeux sur la flamme elle-même, nous préférons éviter cette zone dangereuse.

b) conclusion

Alors que l'azote n'a pratiquement aucun effet sur le mécanisme de basse température (3) et un effet promoteur sur la limite d'auto-inflammation de haute température (9), il joue ici un rôle promoteur assez net. Il est encore difficile dans l'état actuel de nos recherches de préciser à quel phénomène - diffusion des porteurs de chaînes ou conductivité - on peut rattacher cet effet. Cependant, à l'aide d'une approche théorique nous essaierons, dans le paragraphe suivant d'avancer dans notre interprétation.

Enfin nous remarquons qu'il est pratiquement impossible d'obtenir les FFsm dans l'air sauf à des pressions très élevées inaccessibles avec notre

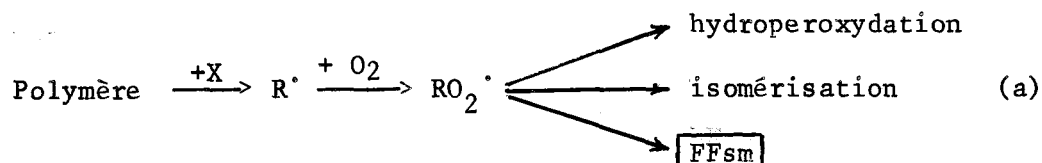
dispositif dynamique. Cependant un milieu légèrement sur-oxygéné favorise le phénomène mais nous risquons l'auto-inflammation normale à chaque expérience. En conséquence, nous nous garderons de travailler dans cette zone.

3) Essais d'interprétation théorique des FFsm

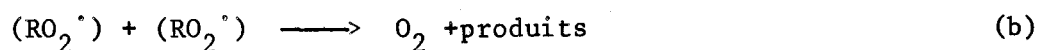
Ce phénomène a fait l'objet d'une récente mise au point (8). Les propriétés les plus caractéristiques ont été rassemblées afin d'essayer d'en déduire leur mécanisme. Ce dernier repose sur le fait qu'il y a concurrence et interaction entre deux phénomènes.

. la flamme froide qui est d'abord une peroxydation prenant naissance dans les produits gazeux de la pyrolyse oxydante du liquide macromoléculaire.

. les flammes froides secondaires multiples qui proviennent d'une peroxydation superficielle de type radicalaire à la surface du liquide :



Il existerait une concentration superficielle stationnaire en $R^{\cdot}$ et $RO_2^{\cdot}$. Lorsque $(RO_2^{\cdot})_{st} = (RO_2^{\cdot})_{crit}$ un nouveau processus explosif épuiserait périodiquement les peroxydes radicalaires et donnerait naissance aux FFsm

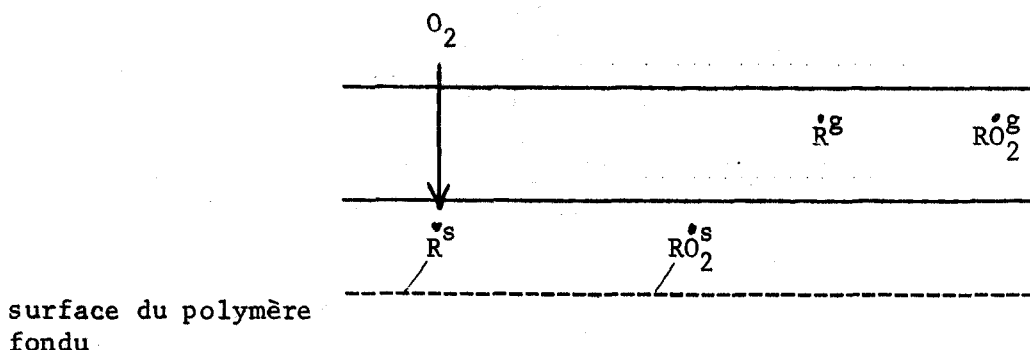


cette réaction a été avancée pour expliquer certains ralentissements périodiques et inattendus dans la consommation de l'oxygène au passage des FFsm.

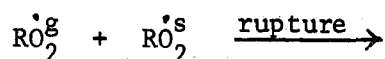
A partir de ce mécanisme et des mesures d'intensité lumineuse les auteurs (8) ont proposé une interprétation mathématique du phénomène qui permet de remonter à la pression d'oxygène critique en surface nécessaire à l'obtention des FFsm et à différentes constantes.

Afin d'essayer d'expliquer l'influence de l'azote sur le mécanisme des flammes froides secondaires multiples il faut rappeler que la réaction de combustion du polypropylène dans la zone de flamme froide est une réaction en chaînes ramifiées. Les porteurs de chaînes dans cette zone de température sont les radicaux peroxydes gazeux $(RO_2^{\cdot})_g$. Ces radicaux diffusent dans le réacteur et les réactions de ruptures se font aux parois et principalement à la surface du polymère liquide. On peut alors proposer le schéma simplifié

suivant :



Puisqu'on est en milieu suroxygéné, les radicaux $\dot{R}^g$ et $\dot{R}^s$ se transforment très rapidement en radicaux peroxy. On peut donc admettre à la surface du liquide macromoléculaire une réaction hétérogène du type



Cette réaction est à ajouter au schéma (a) de la page précédente car il s'agit d'un comportement supplémentaire de $\dot{RO}_2^s$. Elle contribue donc au ralentissement de l'accumulation des radicaux $\dot{RO}_2^s$. Si cette réaction est freinée par la présence d'azote (difficulté de diffusion des radicaux $\dot{RO}_2^g$ vers les radicaux $\dot{RO}_2^s$) on observe au contraire une augmentation de la concentration en $\dot{RO}_2^s$. La condition critique nécessaire pour la naissance des FFsm est donc atteinte plus facilement et le mécanisme de ces FFsm est favorisé.

IV - INFLUENCE ET COMPORTEMENT DES PRINCIPAUX POLYMERES SUR LA COMBUSTION FROIDE DU POLYPROPYLENE

Nous avons signalé précédemment que le phénomène d'auto-inflammation pouvait être scindé en deux mécanismes : l'un dit de "haute température" l'autre dit de "basse température".

A la lecture du schéma - estimation des déchets de matières plastiques dans les ordures ménagères - les macromolécules du premier groupe (Pst, PVC) représentent 36% des déchets et celles du second groupe (PE_{HD} , PE_{BD} , PP) 61%. Dans l'optique d'une récupération de produits chimiques à partir des déchets de matières plastiques il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement des polyéthylènes conjointement au polypropylène, étant donné leur pourcentage global et leur mécanisme de combustion froide identique. Puis, nous définirons les pourcentages de PVC et de Pst qui peuvent être tolérés dans les mélanges soumis à la combustion froide. Pour des raisons de temps, nous nous sommes limité à l'étude morphologique - et en particulier à la variation de l'auto-thermicité - de la combustion froide.

A) Influence des polyéthylènes

Les polyéthylènes sont :

- . polyéthylène haute densité ("Natène 60020 G")
- . polyéthylène basse densité ("Carbona 18020 FA")

Pour faciliter et simplifier notre étude, nous nous sommes replacé dans la meilleure zone de combustion froide du polypropylène :

- . température 320°C
- . mélange oxydant air + O_2 contenant 35 % d' O_2
- . débit gazeux total 30 l/h
- . masse utilisée 2 g

1) Résultats avec le polyéthylène haute densité (PE_{HD})

L'enregistrement de la variation thermique (fig. 21) est en tout point identique à celui du polypropylène pendant la première phase :

- . 1 élévation brutale de température consécutive à l'introduction du thermocouple dans le réacteur.
- . 2 fusion du polyéthylène (endothermique) d'où ralentissement.
- . 3 oxydation naissant à la surface du polymère fondu et apparition des premiers dégagements gazeux.

La seconde phase par contre est complètement différente. Nous assistons à un ralentissement thermique 4 et à une stabilisation de la température 5 ayant pour valeur l'isotherme choisie (320°). De plus le phénomène n'est plus auto-

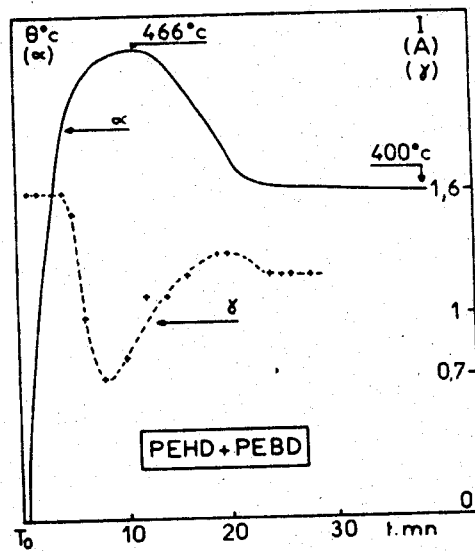


fig 21

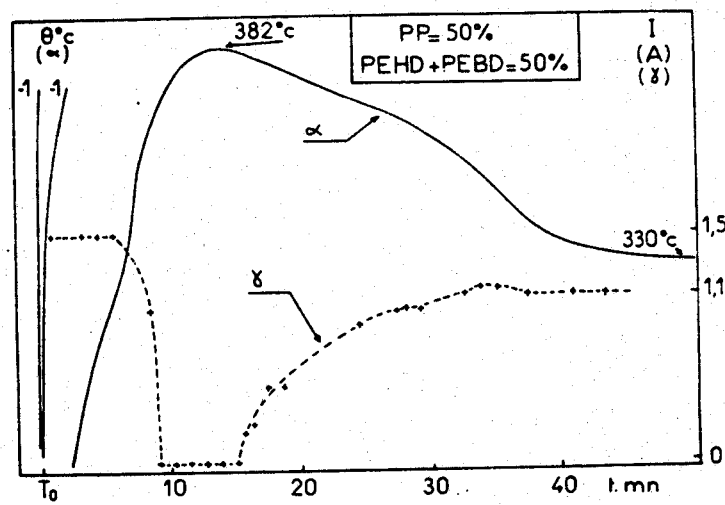


fig 22

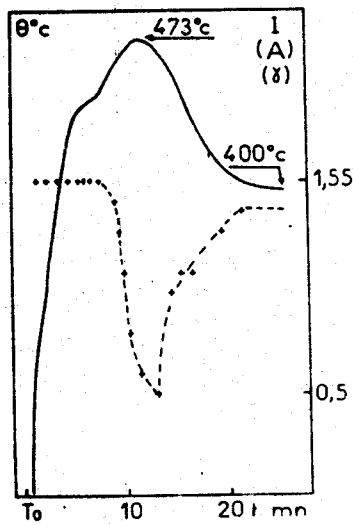


fig 23

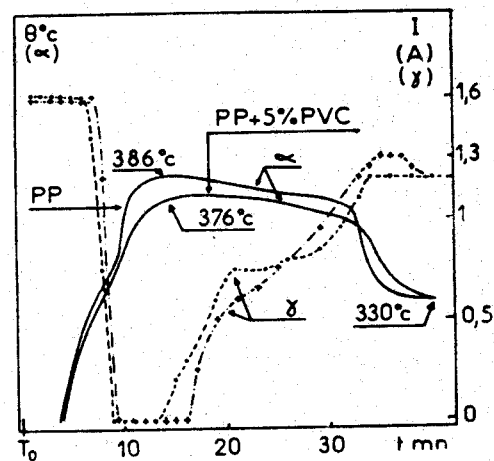


fig 24

cela nous avons augmenté la température initiale jusqu'à 400°C et nous avons baissé la pression d'oxygène de façon à travailler dans l'air. Ceci est donc en faveur d'une pyrolyse oxydante ménagée mais dans une gamme de température supérieure à celle utilisée pour le PP.

2) Résultats avec le polyéthylène basse densité (PEBD)

Le comportement du PEBD est en tout point identique à celui du PEHD. La seule différence c'est que nous obtenons la disparition de la croûte à 380°C (dans l'air à 400° inflammation). Cette légère différence de température peut être attribuée au fait que le PEBD présente des groupes pendants ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) plus nombreux ($n=70/1000 \text{ C}$) que le PEHD ($n=5/1000 \text{ C}$).

Les effets des branchements sur l'oxydation des polyoléfines peuvent être attribués aux facteurs stériques, qui tendent à rompre les forces intra- et intermoléculaires, et à la présence des carbones tertiaires résultant des branchements. Plus le nombre des groupes pendants augmente, plus la quantité d'oxygène absorbé par unité de masse augmente (14) et plus la vitesse d'oxydation croît (15). D'autre part WINSLOW (12) a montré que la régularité et la fréquence des branchements jouent un rôle important sur les dernières étapes de la dégradation oxydante des polyéthylènes branchés en augmentant la fraction de volume du substrat ultérieurement accessible à l'oxygène.

3) Cas des mélanges PEHD, PEBD, PP

Nous utiliserons les pourcentages relatifs à leur tonnage de fabrication

a) mélange PEHD (22%) + PEBD (78%)

Le comportement du mélange est identique à celui de chaque PE pris individuellement. Pour que l'oxydation soit complète (pas de formation de croûte) il faut travailler dans l'air et vers 400°. A 420°C il y a auto-inflammation (contre 400° pour le PEBD seul). La courbe thermique enregistrée fig. 21 est alors semblable à celle du polypropylène bien que plus rapide (20mn). Mais l'auto-thermicité n'existe plus. Il faut noter néanmoins une chute d'intensité.

b) mélange PEHD (19%) + PEBD (73%) + PP (8%)

A 400°C et dans l'air il y a auto-inflammation. En descendant vers 380°C la combustion a lieu proprement alors que pour des températures inférieures la couche protectrice se forme.

La zone paramétrique définie ci-dessus étant trop différente de celle du polypropylène seul, nous avons recherché le pourcentage maximum de PE par rapport au PP qui nous permettrait d'opérer dans les conditions favorables à l'auto-thermicité :

- . température 330°C
- . débit d'air + O₂ (35% d'O₂) = 20 l/h

Nous avons trouvé que le pourcentage 50/50 donnait les mêmes résultats (fig. 22). La courbe de variation thermique du mélange est identique à celle du polypropylène seul et l'auto-thermicité réapparaît. Les premières analyses des produits d'oxydation des polyéthylènes sont en première approximation identiques à ceux du polypropylène avec probablement une concentration supérieure en aldéhydes.

B) Influence du polystyrène (Pst)

Le polystyrène ne présente pas le phénomène de combustion froide. Son auto-inflammation n'a lieu qu'aux hautes températures (500°C). DELFOSSE (2) a montré qu'une explication possible de ce comportement était l'existence dans le milieu de noyaux benzéniques et surtout de phénol. Ce dernier est connu pour être un bon inhibiteur de flamme froide.

En reprenant les proportions relatives aux différents polymères nous avons examiné le rôle du polystyrène.

1) Polyéthylène (85%) + polystyrène (15%)

Dans 30 l/h d'air à 330°C le Pst améliore la combustion en jouant sur l'oxydation (diminution de la vitesse d'oxydation) mais la couche noire protectrice se forme toujours.

En augmentant le pourcentage de Pst/PE (50/50) la couche disparaît mais la combustion est pratiquement bloquée.

2) Polyéthylène basse densité (56,5%) + polyéthylène haute densité (14,5%) + polypropylène (6%) + polystyrène (23%)

a) à 330°C et dans l'air (débit 30 l/h)

La réaction est identique à celle du PE dans les mêmes conditions. Une seule amélioration est enregistrée au niveau de la chute d'intensité du courant à l'entrée du four. Mais il y a toujours formation de la couche noire et le dégagement gazeux initial est plus important.

b) à 400°C et dans l'air (débit 30 l/h)

Alors que le mélange PEHD + PEBD + PP s'auto-enflammait, l'apport du Pst évite cette auto-inflammation. La combustion est complète et propre (fig. 23).

c) Pour retrouver la zone de flamme froide du polypropylène il faut prendre un mélange riche en polypropylène supérieur à 50% le seuil de tolérance en Pst étant de 10%. DELFOSSE (2) montre que les principaux produits d'oxydation du polystyrène étaient :

- produits légers : C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , CH_3OH , CH_3CHO , C_2H_5OH ,
 $CH_3 - \underset{\underset{O}{||}}{C} - CH_3$

- produits lourds : acétophénone, oxyde de styrène, benzaldéhyde, phénol, styrène, éthylbenzène, toluène, benzène.

C) Influence du polychlorure de vinyle (PVC)

Nous avons fait varier le pourcentage de PVC par rapport au polypropylène. Le PVC utilisé se présente sous forme de poudre (PVC rigide - non stabilisé).

En se replaçant dans la zone de FF déjà décrite précédemment, on constate qu'un apport de 5% en PVC (fig. 24) ne modifie pas beaucoup la réaction alors qu'un pourcentage supérieur (20%) influence énormément (l'auto-thermicité disparaît). Ceci s'explique par le fait que la déhydrochloration du PVC est instantanée dans nos conditions (elle commence dès 90°C). Il reste un résidu noir qui est du polyacéthylène. Ce résidu empêche la combustion pour les forts pourcentages initiaux en PVC. De plus l'HCl dégagé influe sur les produits de récupération. Un changement de coloration apparaît dans les produits récupérés (rouge-orange au brun-noir).

En conséquence, un pourcentage en PVC inférieur à 5 % en masse peut être toléré, mais il est préférable d'éviter l'apport de cette macromolécule. Néanmoins une déhydrochloration préalable à 100°C par exemple éviterait ce dernier inconvénient.

CONCLUSION

Cette étude ne saurait être exhaustive et il faudrait faire une étude systématique sur chaque polymère cité afin de mieux comprendre les mécanismes.

Notre but étant d'étendre la technique mise au point avec le polypropylène aux autres polymères tout en conservant les avantages qu'elle présente, nous nous sommes volontairement limité aux variations engendrées par l'apport des polymères majoritaires dans les déchets.

Bien que le polyéthylène (HD ou BD) présente une combustion de basse température, les diagrammes établis en statique ne s'appliquent plus dans notre cas. Le domaine de flamme froide est relevé vers des températures supérieures (400°C) et on les obtient dans l'air. L'effet de masse joue donc un rôle très important et l'extrapolation du statique au dynamique par notre méthode n'est plus valable. Néanmoins, nous avons vu que dans le cas des mélanges de polymères (PE + PP) il était possible de retrouver les mêmes phénomènes lorsque le pourcentage en polypropylène restait égal ou supérieur à 50 % (en masse). Le polystyrène joue un rôle d'inhibiteur de flamme froide et il peut être mélangé aux PE et PP dans des proportions inférieures à 10 % son rôle devient alors celui d'un modérateur de flamme froide (évite l'auto-inflammation). Le polychlorure de vinyle est par contre très gênant et même si 5 % ne perturbe pas la combustion du mélange la libération d'HCl gaz influe sur les produits récupérés. Il faut mieux éviter de l'introduire dans les mélanges des trois autres polymères sauf s'il subit un traitement préalable permettant de le déhydrochlorer.

La récupération de produits chimiques à partir des déchets de matières plastiques est donc délicate et spécifique des polymères utilisés. Cependant, la technique mise au point avec le polypropylène peut être adaptée au polyéthylène et au polystyrène.

Les zones de réactivité étant différentes, le cas des mélanges de macromolécules pose de nombreux problèmes qu'il ne serait pas possible de traiter ici.

De toute façon, nous pouvons affirmer que dans l'hypothèse d'une transformation du PP en composés chimiques un tri préalable très sérieux ne s'impose pas car des petites quantités de PE ou Pst ne perturberont pas la réaction. Ceci représente un argument économique appréciable.

Le tableau comparatif suivant, montre, à partir de la production française de certaines matières plastiques, le tonnage de déchets qui est susceptible d'être traité par notre méthode de transformation.

	Production française en 1974 en tonnes	Estimation probable des déchets	Pourcentage de ces déchets tolérable dans notre opération	Transformation envisageable en tonnes
PP	74.478	24.826	100 %	24.826
PEBD	713.078	237.692	4,14 %	12.413
PEHD	186.851	62.284		
Pst	274.441	98.147	2,53 %	2.482
PVC	622.509	207.503	0,06 % après déhydrochloration	124
TOTAL	1.891.357	630.452		40.962

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. BAILLET, L. DELFOSSE, S. ANTONIK et M. LUCQUIN
C.R. Acad. Sci. 274, 1972, 146.149
- (2) L. DELFOSSE *Thèse d'Etat Lille 1973, CNRS AO 8147*
- (3) C. BAILLET, L. DELFOSSE et M. LUCQUIN *Comb. Inst. Symp. Europ. 1973, 148*
- (4) C. BAILLET, L. DELFOSSE et M. LUCQUIN a) *Bull. Soc. Chim. 1974, 50/54*
b) *Bull. Soc. Chim. 1974, 55/58*
- (5) M. LUCQUIN, L. DELFOSSE et C. BAILLET *C.R. Acad. Sci. 278, 1974, 409.411*
- (6) M. LUCQUIN *Réunion annuelle de la Société de Chimie Physique*
"Réactions hétérogènes" p. 80 Dijon Juillet 1974
- (7) M. LUCQUIN, L. DELFOSSE et C. BAILLET *Deuxième Symposium Européen sur*
la Combustion p. 221 Orléans 1975
- (8) M. LUCQUIN, L. DELFOSSE et C. BAILLET *"Phénomène pulsatoire observé au*
cours de la réaction polypropylène fondu-oxygène (sous presse) Juillet 1976
- (9) F. LANGRAND BARBERY *Thèse troisième cycle Lille 1967 n°77 CNRS T 24684*
pp 32/35
- (10) HAWKINS W.L., W. MATREYCK and F.N. WINSLOW *J. Polymer Sci. 1959, 41,1*
- (11) F.H. WINSLOW, C.J. ALOISIO, W.L. HAWKINS, W. MATREYCK and S. MATSUCKA
Chem. Ind. London 1963, 533
- (12) F.H. WINSLOW and W. MATREYCK *Paper presented at Chicago Meeting ACS.*
Division of Polymer Chemistry sept 1954, vol. 5, p. 552
- (13) J.P. LUONGO *J. Polymer Sci. 1963, B1, 141*
- (14) A.H. WILLBOURN *J. Polymer Sci. 1959, 34, 569*
- (15) V.M. YUREV, A.N. PRAVEDNIKOV and S.S. MEDVEDEV *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*
124, 1959, 335

CHAPITRE IV

ANALYSE ET IDENTIFICATION DES PRODUITS DE COMBUSTION FROIDE DU POLYPROPYLENE - ESSAIS D'INTERPRETATION - BILAN.

INTRODUCTION

La technique simple, peu consommatrice d'énergie et d'oxygène, mise au point et exposée précédemment nous permet de récupérer des produits chimiques à partir des déchets de polypropylène. Ces produits sont liquides à température ambiante et présentent une coloration jaune orange qui peut virer progressivement au rouge brun par exposition prolongée à l'air. Le liquide fraîchement récupéré n'est donc pas stable et il est le siège d'une oxydation à l'air. Des précautions seront donc nécessaires lors des analyses et nous conserverons nos produits par moins trente degrés.

Il apparaît clairement que notre méthode ne sera rentable industriellement que si les composés récupérés présentent un intérêt pour la chimie organique - a priori nous pouvons affirmer que ces corps ne sont formés que des trois éléments C, H, O - cependant l'association de ces éléments conduit à la formation de fonctions chimiques très variées et l'idéal serait, pour nous, d'obtenir des classes majoritaires afin de faciliter la séparation ultérieure des produits.

Nous avons soumis ces produits de récupération aux méthodes classiques d'analyses physicochimiques de la chimie organique : extraction par solvants, distillation, précipitations sélectives, tests caractéristiques de certaines fonctions chimiques, puis nous avons perfectionné l'identification par l'emploi de la chromatographie en phase gazeuse. Enfin les résultats obtenus n'étant pas satisfaisants, nous avons utilisé la méthode de couplage chromatographie - spectrométrie de masse. Cette méthode nous a permis d'identifier la presque totalité des produits majoritaires et nous pouvons proposer des essais d'interprétation sur la formation de ces composés. Enfin nous avons pu reconsidérer le problème de la séparation du mélange chimique récupéré et établir quelques bilans.

I - ANALYSE DES PRODUITS DE COMBUSTION FROIDE DU POLYPROPYLENE.

Les produits d'oxydation piégés à la sortie du réacteur se séparent en deux phases liquides, une organique, l'autre aqueuse. Ces phases sont étudiées séparément.

1) Méthodes physiques de fractionnement

En suivant les principes fondamentaux de l'analyse organique préconisés par H. STAUDINGER (1) nous fractionnons le mélange en substances très volatiles (température d'ébullition inférieure à 160°C) et peu volatiles (température d'ébullition supérieure à 160°C). La distillation a lieu sous vide. Cette séparation n'a pas donné les résultats escomptés car le mélange a tendance à se prendre en masse très rapidement et les extractions ultérieures à l'eau et l'éther éthylique n'ont pas permis d'identifier les divers constituants. Le seul renseignement que nous pouvons tirer de cette distillation suivie des essais de solubilité est une tendance à la présence de composés relativement lourds et assez peu volatils dans le mélange.

2) Méthodes chimiques de fractionnement

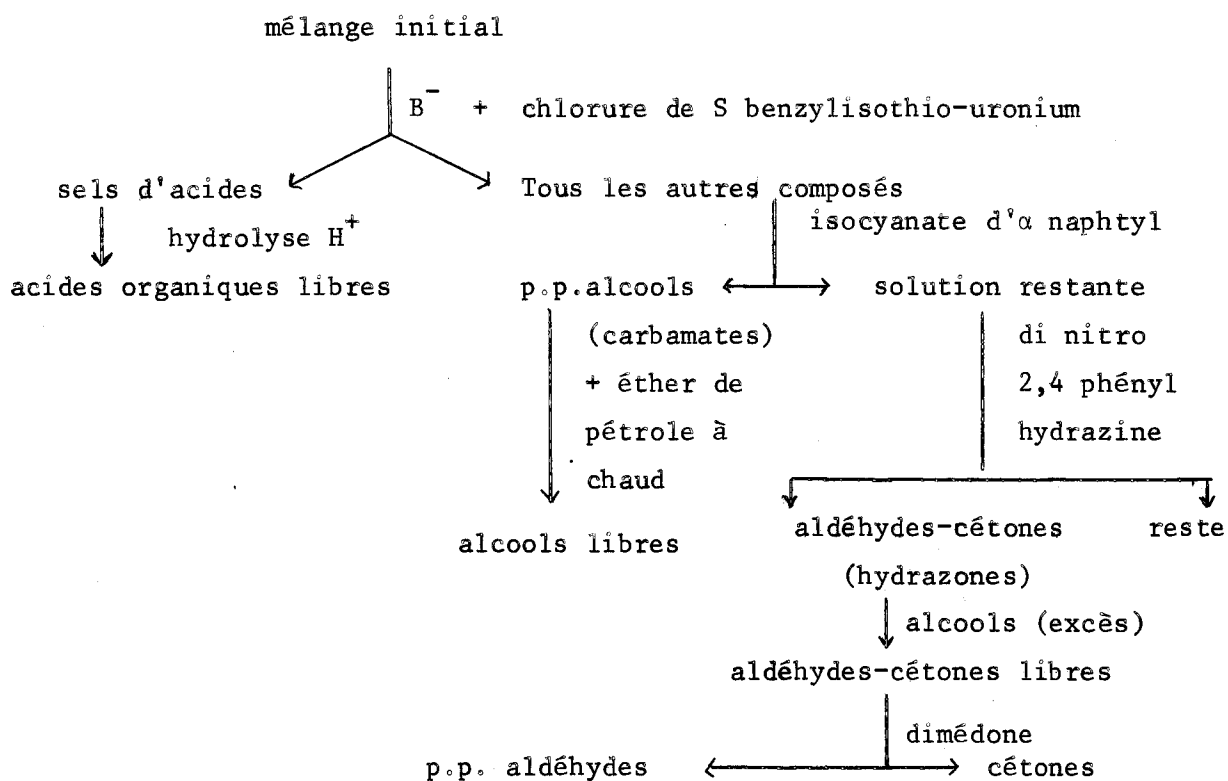
Nous avons eu recours à ce genre de méthodes pour identifier non pas les constituants eux-mêmes mais chaque grande catégorie de fonctions. Pour ce faire nous avons utilisé les méthodes de précipitations sélectives recommandées par K.G. STONE (2) et N.D. CHRONIS (3).

Dans un premier temps nous partons du mélange initial et nous séparons successivement les différentes fonctions possibles dans l'ordre suivant, afin d'éviter des interférences = acides - alcools, aldéhydes - cétones - reste.

Après chaque précipitation nous séparons le précipité du reste du liquide et nous passons ce liquide en chromatographie. En comparant les différents enregistrements nous voyons disparaître au fur et à mesure des séries de pics. De plus, les précipités peuvent être redissous et faire l'objet d'une étude chromatographique. Cependant, bien que la méthode soit théoriquement satisfaisante, nous nous sommes heurté à des problèmes de redissolution et de dilution. D'un point de vue qualitatif les résultats sont acceptables et nous présentons ci-après le plan résumé des manipulations et les équations chimiques correspondantes.

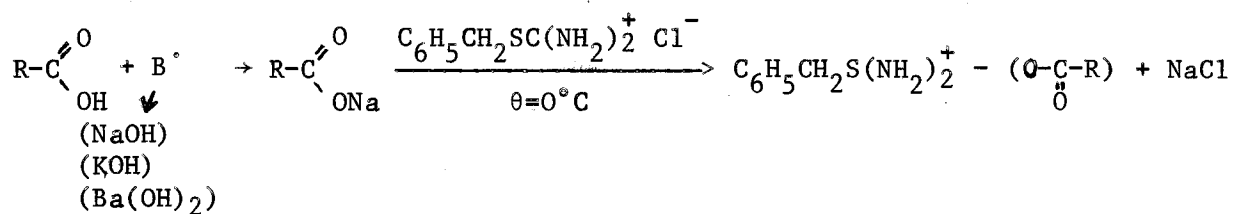
Néanmoins les résultats quantitatifs sont décevants et il est nécessaire d'envisager d'autres méthodes plus efficaces.

a) plan résumé des manipulations

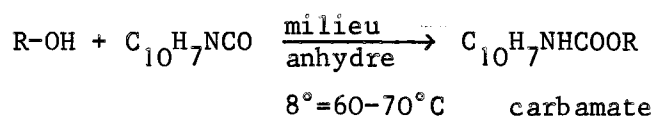


b) équations correspondantes

- acides

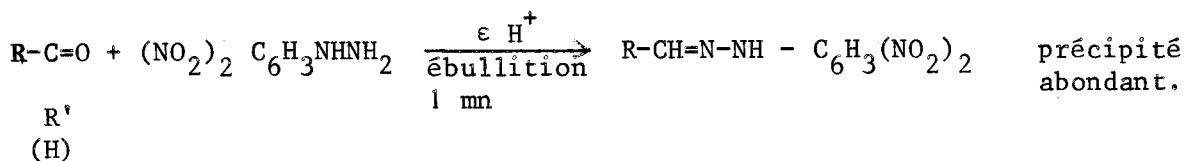


- alcools

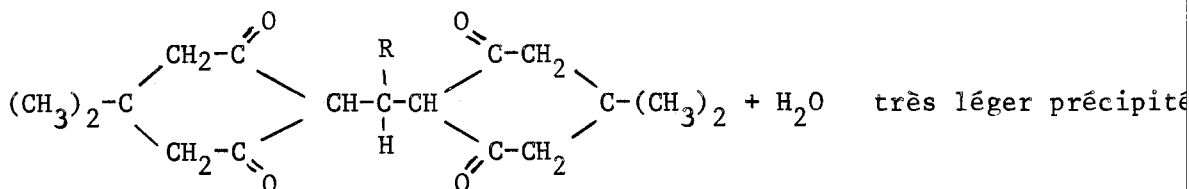
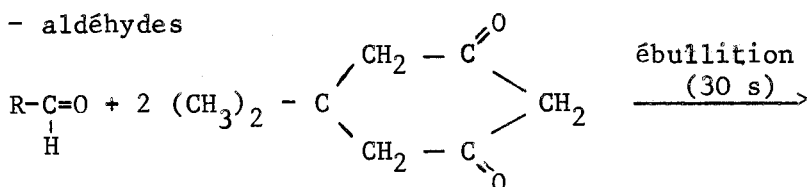


Test négatif

- aldéhydes - cétones



- aldéhydes



dérivé de la diméthone.

3) Chromatographie en phase gazeuse

Nous avons utilisé un chromatographe muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Il s'agit du modèle Aérograph 204 B. Il est relié à un enregistreur Servotrace. Le gaz porteur est l'azote R₁. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont respectivement 185° et 225°. Le débit d'azote R est fixé à 30 ml/mn. Dans un deuxième temps nous utilisons l'hélium.

Nous avons utilisé plusieurs colonnes : une carbowax 20M, de longueur 1,5m et de diamètre 3,2mm. Cette colonne ne permet pas une bonne identification et les pics obtenus sont très aplatis. Pour analyser les dérivés carbonylés il est nécessaire d'utiliser une autre colonne. L'emploi d'une colonne à 10% de SE 30 sur chromosorb W60/80 permet une meilleure séparation. Elle mesure 10m de longueur et 3,175 mm de diamètre. Afin d'obtenir le meilleur chromatogramme possible nous avons effectué toute une série d'expériences en modifiant les conditions paramétriques. Nous avons ainsi défini le domaine suivant : injection de 0,5 à 1 µl de liquide au moyen d'une micro-seringue ; isotherme à 45°C pendant 5mn permettant aux produits légers de sortir séparément ; puis programmation de 4° par mn jusqu'à 220°C ; enfin isotherme à 220° jusqu'à ce que plus aucun pic n'apparaisse (durée environ 1h20mn).

Enfin nous avons effectué des essais sur une colonne Porapak Q de 2,13m de long et 3,175mm de diamètre, afin d'analyser les produits légers oxygénés dans les mêmes conditions que sur le S.E. 30. Les résultats n'étant pas améliorés nous avons donc finalement opté pour la colonne S.E. 30 qui permet une séparation maximum des produits.

Résultats

Chaque phase a été passée dans les conditions standardisées suivantes :

- gaz porteur Azote R - débit 30 ml/min
- température injecteur 185°C
- température détecteur 225°C (à 240°C)
- colonne S.E. 30
- isotherme pendant 5mn à 45°C
- programmation de température 4°C/mn jusqu'à 220°C.

Chaque enregistrement fait apparaître environ 80 pics dont une trentaine majoritaires. Il n'était pas possible d'identifier la totalité des pics. Nous nous sommes intéressé aux pics majoritaires qui représentent environ les 3/4 des composés présents dans le mélange.

Afin d'identifier ces produits nous avons préparé des mélanges synthétiques par fonction des corps susceptibles de se trouver dans notre mélange de récupération. Puis nous les avons passés dans les mêmes conditions. Ceci nous a donné des points de repère.

Ainsi nous avons relevé :

a) mélange des 6 cétones suivantes.	Temps de rétention.	Température
acétone	5mn 10s	50°C
butanone 2	7mn 43s	62°C
hexanone 2	16mn 46s	104°C
heptanone 2	21mn 46s	126°C
octanone 2	26mn 22s	148°C
nonanone 2	30mn 35s	166°C
		} 22°C
		} 22°C
		} 18°C
b) mélange des 7 aldéhydes suivants.		
acétaldéhyde	5mn 20s	51°C
éthanal		
propanal	6mn 32s	58°C

pentanal	12mn 35s	85°C
hexanal	17mn 36s	109°C
heptanal	22mn 19s	130°C
octanal	26mn 42s	150°C
nonanal	30mn 51s	167°C

On constate que les aldéhydes et cétones ci-dessus sortent deux à deux dans l'ordre cétone puis aldéhyde.

c) mélange d'alcool

méthanol	4mn 25s	50°C
éthanol	4mn 30s	50°C
propanol 1	6mn 37s	56°C
butanol 1	10mn 20s	75°C
butanol 2	9mn 15s	72°C
pentanol 1	15mn 30s	98°C
hexanol 1	20mn 35s	122°C
heptanol 1	25mn 07s	142°C
heptanol 2	26mn 36s	146°C
octanol 2	35mn 09s	181°C
decanol 2	42mn 33s	213°C

Le dodecanol 2 n'apparaît pas.

En comparant les résultats obtenus à partir de ces trois mélanges synthétiques avec ceux de nos produits, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- le mélange ne contient pas d'alcools lourds (supérieurs à 10 carbones)
- il peut contenir des aldéhydes et des cétones jusqu'en C 9. Par déduction on peut s'attendre à trouver les composés carbonyles supérieurs jusqu'en C 12 en se fiant au temps de retention. (environ 5mn et 20°C entre 2 cétones et 4mn 30s 20°C entre 2 aldéhydes).

C ₁₀	- decanone	vers 35mn et 186°C
	- decanal	
C ₁₁	- undecanone	vers 40mn et 206°C
	- undecanal	
C ₁₂	- dodecanone	vers 45mn et 226°C
	- dodecanal	

Les résultats obtenus par les techniques précédentes, bien que présentant de nombreuses informations intéressantes, ne nous permettent pas d'avancer plus loin dans notre identification. De plus, la méthode du renforcement des pics ne semblait pas nous apporter des renseignements plus précis. En effet, nous n'avons aucune idée exacte sur les produits, et la méthode s'avérerait fastidieuse. Nous avons préféré envisager une technique plus "sophistiquée" et surtout plus adéquate : le couplage chromatographie - spectrométrie de masse.

II - IDENTIFICATION PAR COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE - SPECTROMETRIE DE MASSE.

Nous savons que la chromatographie en phase gazeuse est une méthode puissante d'analyse. Sa faculté de séparer des mélanges complexes, qui est sa caractéristique essentielle, ne peut être complètement mise en valeur que si tous les produits séparés sont identifiés avec certitude. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que nous obtenons une assez bonne séparation des divers composés de notre mélange, mais que l'identification était quasiment impossible.

La spectrométrie de masse est une méthode analytique basée sur l'ionisation d'une molécule gazeuse afin de la scinder en fragments plus légers. Ceux-ci seraient séparés suivant leur masse respective. Les enregistrements donnent d'une part les pics des ions moléculaires et d'autre part toute une série de pics caractéristiques d'une structure. L'interprétation d'un spectre de masse permet d'obtenir le poids moléculaire et une information valable sur la nature chimique et la structure d'un composé puisque son mode de fractionnement est spécifique. Le couplage chromatographie-spectrométrie de masse constitue donc l'outil analytique le plus adéquat à résoudre notre problème.

A) Conditions expérimentales

1) La chromatographie

Les travaux ayant été effectués au Service d'Analyse des Gaz du CNRS (Paris VI) sous la direction de Monsieur CHAIGNEAU, nous avons utilisé un chromatographe type Varian Aérograph série 1200 à la place de l'Aérograph 204 B. De plus, le détecteur à ionisation de flamme est remplacé par une source d'ions que nous détaillerons par la suite. La colonne utilisée reste la

même à savoir la S.E. 30 - phase liquide Méthyl silicone, phase support chromosorb W 60/80 - longueur 10m - diamètre 3,175mm. De plus, nous procédons toujours de la même manière : température de l'injecteur 170°C, isotherme à 45°C pendant 5mn puis programmation de 4°C/mn jusqu'à 200°C.

Cette température nous a été imposée par le fait que la colonne S.E. 30 se décharge à partir de 200°C faisant apparaître les pics intenses de silicium. Ceci n'était pas visible par chromatographie, seule et la spectrométrie nous montre une des limites de cette colonne. Enfin le gaz vecteur qui était l'azote R, a dû, pour les besoins du spectromètre de masse, être remplacé par de l'hélium N55 avec un débit de 20 ml/mn. Il faut noter que la séparation chromatographique est meilleure avec l'hélium.

2) Le séparateur moléculaire type Watson-Biemann

Les produits séparés par le chromatographe ne sont pas dirigés vers la source du spectromètre de masse à l'aide d'un système d'introduction classique. Il est indispensable d'introduire ces produits au fur et à mesure qu'ils sortent de la colonne en respectant certaines conditions de pression et de température. La pression maximum admissible dans la source d'un spectromètre est de l'ordre de 10^{-6} torr en régime continu et de 10^{-5} à 10^{-4} torr pendant un court intervalle de temps. Les colonnes classiques telle la S.E. 30 que nous utilisons, ne peuvent pas être reliées directement à la source d'ion, car le débit du gaz vecteur est trop important (ici 20 ml/mn). Il est nécessaire d'utiliser un élément d'adaptation assurant les conditions de fonctionnement satisfaisante du chromatographe et du spectromètre de masse. De plus, cet élément de raccordement doit pouvoir être chauffé afin d'éviter les condensations et limiter les absorptions éventuelles.

Le séparateur utilisé est du type Watson-Biemann. D'autres types de séparateur existent et nous renvoyons le lecteur aux publications de L. GIRY et M. CHAIGNEAU (4) (5). La figure 25 nous montre en détail la constitution du séparateur qui comprend : un tube capillaire, deux tubes en verre fritté poreux de longueur différente et un deuxième tube capillaire. Les deux tubes en verre fritté sont situés au centre de deux enceintes pompées (on dit aussi qu'il s'agit d'un séparateur à double étage). Ainsi, comme le volume de gaz qui traverse les parois poreuses est inversement proportionnel à la racine

carrée de la masse moléculaire du gaz, il en résulte un enrichissement en composants les plus lourds. Cet enrichissement est loin d'être négligeable dans notre cas. L'hélium se trouve pompé préférentiellement et la pression à l'intérieur des tubes frittés atteint ainsi 10^{-5} torr.

3) Le spectromètre de masse

Les gaz ainsi enrichis sont envoyés sur un spectromètre de masse M.A.T. type CH 4. La figure 26 schématise le spectromètre à secteur magnétique utilisé. Il est alimenté par une haute tension de 3 KV. Il est équipé d'une source double d'ions. Les molécules de gaz introduites sont bombardées et ionisées par un faisceau d'électrons. La première source a un potentiel d'ionisation de 70 ev (supérieur au potentiel d'ionisation des atomes) et le courant d'ionisation est de 6 μ A. Elle est reliée à l'enregistrement des spectres de masse. Les ions produits, après focalisation sur la fente objet ou source, et accélération, entrent dans un tube analyseur. Ce tube dans lequel est entretenu un vide de l'ordre de 10^{-7} torr passe dans l'entre fer d'un électro-aimant. Pour une certaine valeur du champ magnétique seuls les ions ayant un rapport m/e déterminé sont déviés et traversent la fente image ou collecteur. Les ions plus légers ou plus lourds restent sur les parois du tube. Ceux qui traversent les fentes arrivent sur le collecteur qui est la première dynode d'un multiplicateur d'électrons. Le signal électrique proportionnel au nombre d'ions reçus est amplifié et enregistré.

Le spectre de masse étant obtenu par variation du champ magnétique (ici $15 < m/e < 400$) la distance entre les pics enregistrés varie exponentiellement, mais le pouvoir de résolution $M/\Delta M$ reste constant.

La deuxième source du spectromètre ayant un potentiel d'ionisation de 20 ev et un courant d'ionisation de 20 μ A permet l'enregistrement des chromatogrammes. La valeur de 20 ev est choisie afin que l'hélium ne soit pas ionisé (s'ionise à 24 ev). De plus les valeurs des courants d'ionisation ont été adaptés à l'enregistrement des spectres de masses. Nous avons ainsi réduit au maximum le bruit de fond, mais en contre partie ceci a entraîné une perte de sensibilité.

Lorsqu'un pic chromatographique est détecté on enregistre à grande vitesse le spectre de masse correspondant en faisant varier le champ magnétique.

Nous employons un enregistreur galvanométrique. Les enregistrements photographiques obtenus présentent simultanément 5 sensibilités et la vitesse de déroulement est de 10m par minute. Enfin nous pouvons contrôler l'enregistrement des spectres au moyen d'un oscilloscope.

B) Résultats de l'identification

Nous rappelons que les produits ont été récupérés dans trois pièges successifs afin de permettre une première séparation physique ; le premier piège est exposé à température ambiante, le deuxième est plongé dans un vase Dewar contenant de la glace et du sel ($\theta = -20^{\circ}\text{C}$) et le troisième est immergé dans un vase Dewar rempli d'un liquide réfrigérant formé d'éthanol refroidi à -100°C par de l'azote liquide. D'autre part certains produits se condensant dans l'ajutage à la sortie du réacteur, nous les avons aussi soumis à l'analyse. Chaque phase a fait l'objet d'une étude chromatographique double, l'une au laboratoire sur l'aérogaph 204B, l'autre à Paris au cours du couplage. Les correspondances s'établissent comme suit :

<u>Spectres de masse</u>		<u>Chromatogrammes</u>	
		Lille	Paris
n°6 à 27	phase organique (-100°C)	E X	E n°2
n°29 à 39	phase organique	E IX	E n°3
n°40 à 80	(air)		E n°4
n°81 à 106	phase aqueuse (-20°C) traitée par Na_2SO_4 anhydre	E XVIII	E n°5
n°107 à 140	phase aqueuse (-100°C) traitée par Na_2SO_4 anhydre	E XX	E n°6
n°141 à 174	phase organique	E XI	E n°7
n°175 à 224	ajutage		E n°8

Afin de faciliter la présentation, nous avons regroupé les enregistrements chromatographiques en trois parties étant donné la similitude des enregistrements. Nous nous sommes dès lors intéressés aux pics les plus intenses, d'une part, parce qu'ils correspondent aux produits majoritaires de notre mélange, et d'autre part, parce qu'ils sont les plus exploitables lors du couplage.

1) Présentation des enregistrements chromatographiques

a) phase organique piégée à température ambiante fig. 27

Il s'agit de la phase organique condensée à température ambiante.

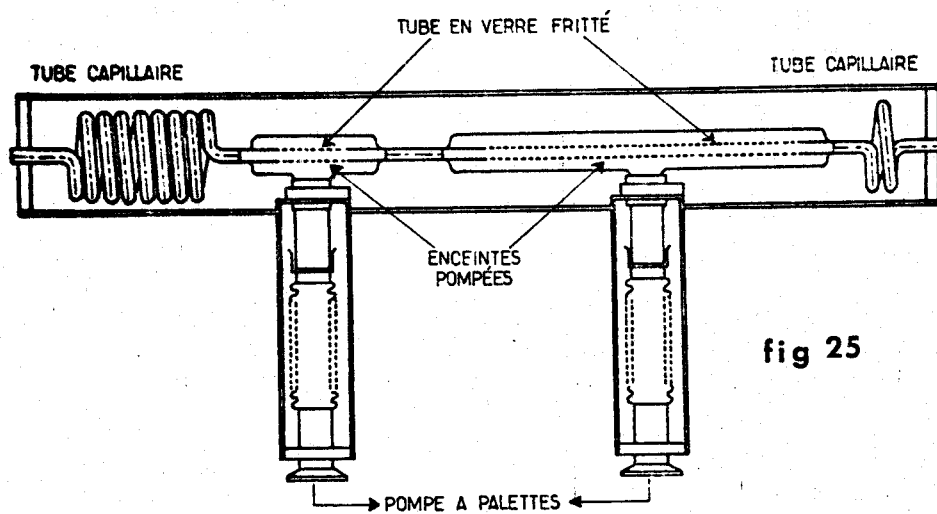


fig 25

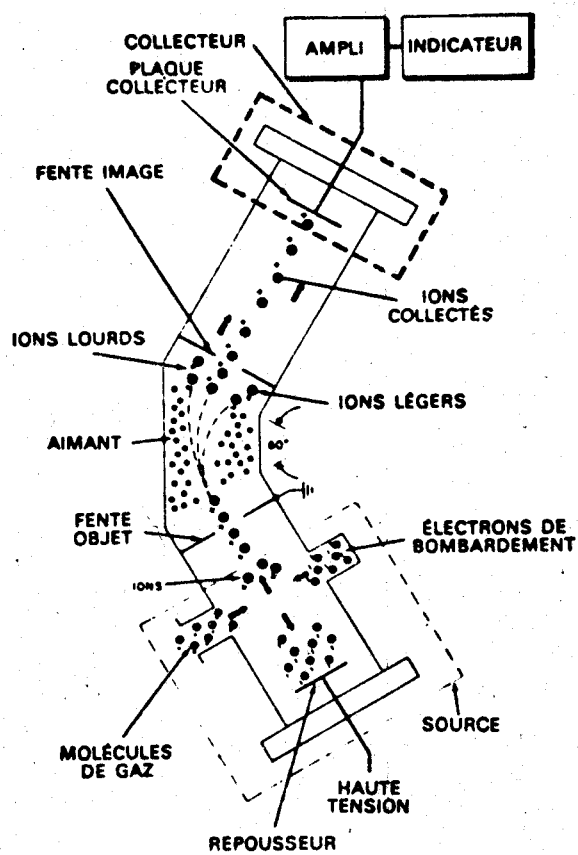


Fig. 26

Elle est similaire de celle de l'ajutage. Nous séparons arbitrairement l'enregistrement en deux zones :

. la première correspond aux pics qui sortent sur l'atténuation 100. Du pic n°1 au n°10 la reproductibilité est mauvaise. Le temps de rétention du pic 10 est de 11mn 45s et la température correspondante est de l'ordre de 86°C. Ces produits sont très volatils ce qui explique en partie le manque de reproductibilité. Du pic n°10 au 16 nous assistons à une dérive de la ligne de base mais les temps de rétention et les températures de sortie des pics deviennent reproductibles.

. la seconde moitié de l'enregistrement est effectuée sur l'atténuation 300. Du pic n°17 (temps de rétention 21mn 50s et température de sortie 135°C) au pic 35 (temps 1h 02mn, température 200°C) nous voyons apparaître une série de produits majoritaires n° 20, 22, 25, 27, 28, 29, 32 qui se superposent nettement à la dérive de la ligne de base, le composé n°29 se situant au maximum de dérive. Après celui-ci la ligne de base décroît et le nombre de produits sortant diminue.

Cet enregistrement est significatif de la complexité du mélange et de l'abondance des produits récupérés.

b) phase organique piégée à -100°C fig. 28

Elle correspond à l'enregistrement de la phase organique piégée à -100°C (celle piégée à -20°C est identique). Ce chromatogramme fait ressortir les pics 3, 5, 6 qui étaient difficilement exploitables précédemment dans la figure 3. De plus, du pic 10 au 30 l'atténuation est de 1000 ce qui permet de faire ressortir les pics les plus importants qui correspondent aux produits majoritaires du mélange (12, 13, 15, 20, 22, 27, 28, 29). La fin du chromatogramme est effectuée sur l'atténuation 100 ce qui prouve que la presque totalité des produits est déjà sortie ou a été piégée précédemment.

c) phase aqueuse piégée à -100°C fig. 29

Il s'agit de l'enregistrement de la phase aqueuse piégée à -100°C (identique à celle piégée à -20°C) après dessiccation sur Na₂ SO₄. Ce pré-traitement ne modifie pas les chromatogrammes et il est nécessaire afin d'effectuer le spectre de masse des produits présents. Ceux-ci étant miscibles

à l'eau, il n'est pas étonnant de constater qu'ils sortent essentiellement en début de chromatogramme.

Nous avons ainsi réussi à l'identification des pics 1, 2, 8 qui était impossible précédemment. De plus, le pic 3 apparaît fortement majoritaire (atténuation 1000) alors que les pics suivants sortent sur l'atténuation 100. En fait la phase aqueuse contient essentiellement les produits correspondant aux pics 1, 2, 3.

Nous reviendrons après la présentation de quelques spectres de masse sur l'attribution chimique de ces pics chromatographiques.

2) Présentation de 3 spectres de masse

Il ne saurait être question de passer en revue les 118 spectres de masse dépouillés. Afin de présenter notre méthode de travail et les difficultés d'interprétation rencontrées, nous avons sélectionné trois spectres de masse caractéristiques. Ils correspondent respectivement aux pics chromatographiques n° 10, 15 et 34.

a) *interprétation d'un spectre de masse*

La méthode à suivre est celle préconisée par H.C. HILL (6) :

. Compter le spectre de masse. Les points de repère sont d'une part les 8 bandes isotopiques du mercure autour de $m/e = 200$, la plus intense étant la bande 202, et les trois isotopes du silicium, la plus abondante étant la bande 207. D'autre part la bande de l'eau sort à $m/e = 18$ et $m/e = 17$, ce dernier étant généralement le quart de 18. Parmi les autres pics de référence on trouve ceux de l'azote à $m/e = 28$, de l'oxygène à $m/e = 32$, de l'argon $m/e = 40$ et du CO_2 à $m/e = 44$.

. Relever les masses et les intensités des 10 pics les plus abondants afin de les comparer ultérieurement avec les spectres de référence (8) (9).

. Localiser la position (m/e) des ions métastables. Un ion métastable est un ion dont la décomposition a lieu après qu'il ait été totalement accéléré à la sortie de la source d'ions, mais avant que l'analyse complète des masses soit effectuée (durée de vie de l'ordre de 10^{-6} s). La décomposition se produit généralement pendant le temps de passage des ions entre les zones

col. SE 30
 gaz port.: He 20 ml/mn
 détect. source d'ions: E=20ev
 I=20 μ A
 inject. 170°C
 phase organique (air)

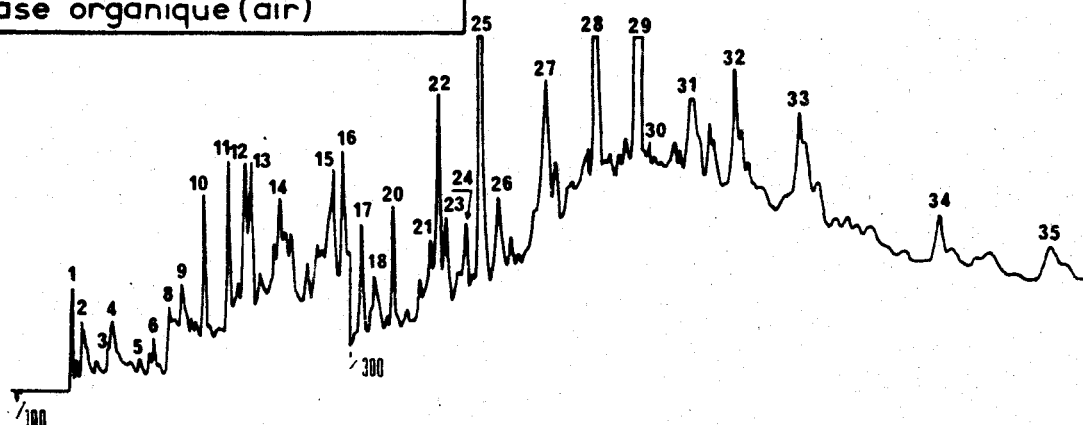


fig 27

col. SE 30
 gaz port.: He 20 ml/mn
 détect. source d'ions E=20ev
 I=20 μ A
 inject. 170°C
 phase organique (-100°C)

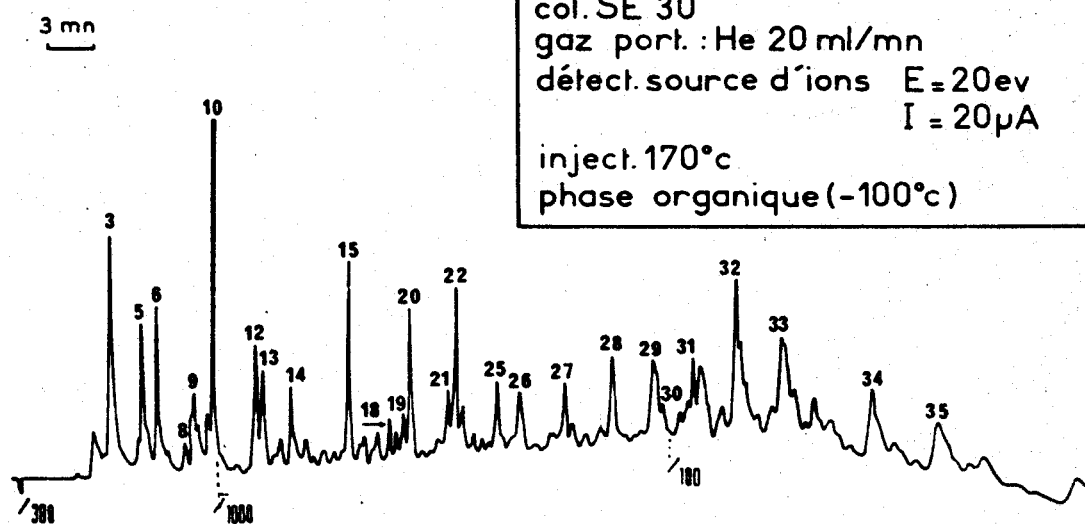
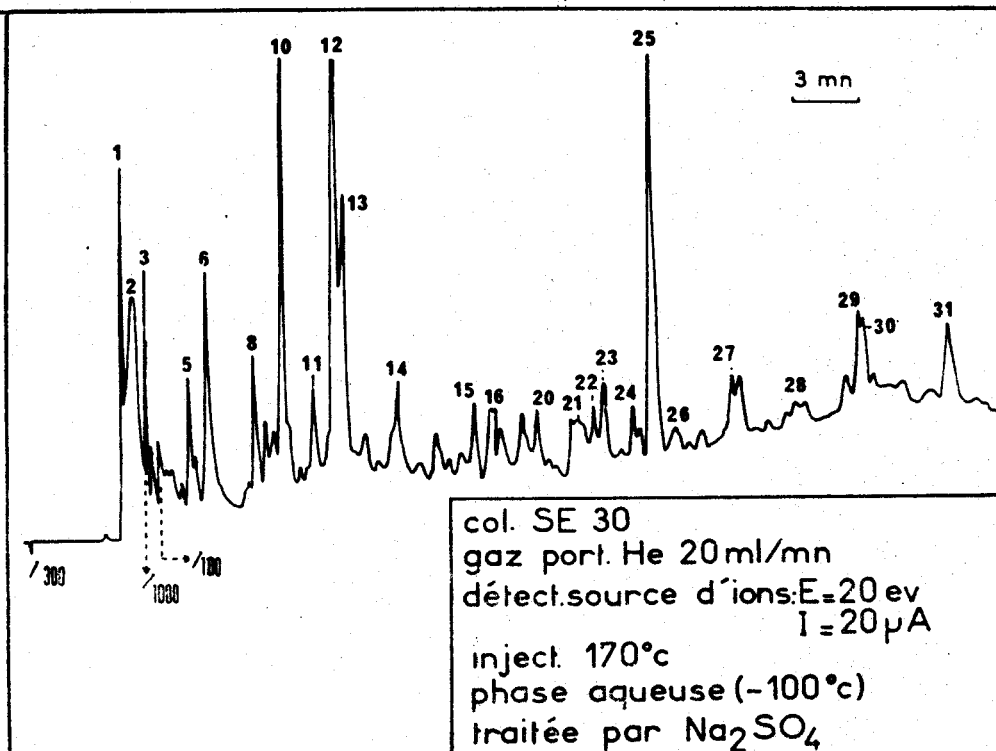


fig 28



col. SE 30
 gaz port. He 20 ml/mn
 détect. source d'ions: E=20 ev
 I=20 μ A
 inject. 170°C
 phase aqueuse (-100°C)
 traitée par Na₂SO₄

fig 29

d'accélération et d'analyse selon le processus suivant :

- un ion M_1^+ apparaît à m_1/e

- s'il se fragmente au début avant l'accélération, il donne un nouvel ion M_2^+ de masse m_2 : $M_1^+ \rightarrow M_2^+ + \text{fragment neutre}$. L'ion M_2^+ est normal et il apparaît à m_2/e . Cependant si la fragmentation a lieu en chemin, l'énergie cinétique de l'ion M^* formé est alors plus faible que celle de l'ion M_2^+ formé dans la source d'ion. Il apparaît à un m/e inférieur à M_2^+ . Une relation mathématique relie M à M_1^+ et M_2^+ correspondant à leur masse

$m^* = \frac{(m_2)^2}{m_1}$. M sera défini grossièrement par le m/e du centre de la distribution gaussienne des ions du pic métastable.

Exemple fig. 30 $m^* = 39,2$ correspond à la transition du pic $M_1^+ = 41$ (différence = 2 . H_2 fragment neutre) ce qui donne $m^* = \frac{(m_2)^2}{m_1} = \frac{(41)^2}{43} \neq 39,2$ soit chimiquement $C_3H_7^+ \rightarrow C_3H_5^+ + H_2$

Ces ions métastables permettent de confirmer pour une structure proposée le mécanisme de fragmentation. Dans le cas de mélange de plusieurs produits, ils permettent d'attribuer l'appartenance de certaines bandes à un composé déterminé.

. Repérer le pic de l'ion moléculaire M^+

Dans notre cas, nos molécules ne présentent pas dans leur formule d'atome d'azote (formées uniquement C, H, O) M^+ correspondra généralement au pic le plus intense sortant en fin de spectre à une masse m/e paire (6). Cependant M^+ peut dans certains cas être invisible. A la place apparaît :

- cas des aldéhydes $M - 1$ (par perte d'un atome d'hydrogène)

- cas des esters et des éthers $M + 1$ (par réaction intermoléculaire molécule⁺ + molécule $\rightarrow (M - H^+)$)

. Vérifier les abondances relatives du groupe d'ions moléculaires par rapport à M^+ (cas des isotopes)

. Comparer M^+ au pic de base (B). Le pic de base et le pic présentant la plus forte abondance du spectre. Pour mesurer l'intensité des autres pics on donne généralement la valeur 100% à B et on ramène toutes les intensités par rapport à B. La comparaison de M^+ à B donne une idée de la stabilité de l'ion moléculaire (ex. pour un ion très stable - aromatiques, diènes conjugués le pic de base peut être confondu avec M^+ . Au contraire les composés branches ont un M^+ petit et parfois même il n'apparaît pas).

. Chercher s'il existe des ions doublement chargés. Ils apparaissent à des masses fractionnaires $\frac{m}{2e}$ (se terminant par 0,5). Ils indiquent la présence d'ions de haute stabilité due aux électrons π d'un système.

. Relever les différences de masse entre le M^+ et les pics fragments, ainsi que les différences de masse entre les pics fragments eux-mêmes. Ces différences sont significatives des procédés de fragmentation et d'élimination de fragments neutres.

. Confirmer les transitions ion-ion qui donnent l'apparition des pics métastables. Ceci confirme qu'ils appartiennent à la dégradation d'une même séquence.

. Déterminer la formule moléculaire brute et par comparaison aux spectres de référence (7) (8) définir la formule développée. Ce processus à suivre peut paraître fastidieux mais avec "l'expérience" les différentes étapes sont franchies rapidement et la lecture d'un spectre peut se faire assez rapidement. Ensuite le bon emploi des index de spectre de masse de CORNU & MASSOT (7) permet rapidement de sélectionner grâce à une classification claire par M^+ , B et pics fragments principaux, un groupe réduit de formules possibles. Nous proposons ci-après trois exemples dont la difficulté d'interprétation va croissant.

b) pic chromatographique 10 (fig.30)

Nous avons effectué 5 spectres de masse ($n^\circ 8, 35, 88, 116, 143$) à partir des différentes phases de récupération. Nous avons repris le spectre 116 qui est le plus significatif pour l'exposé.

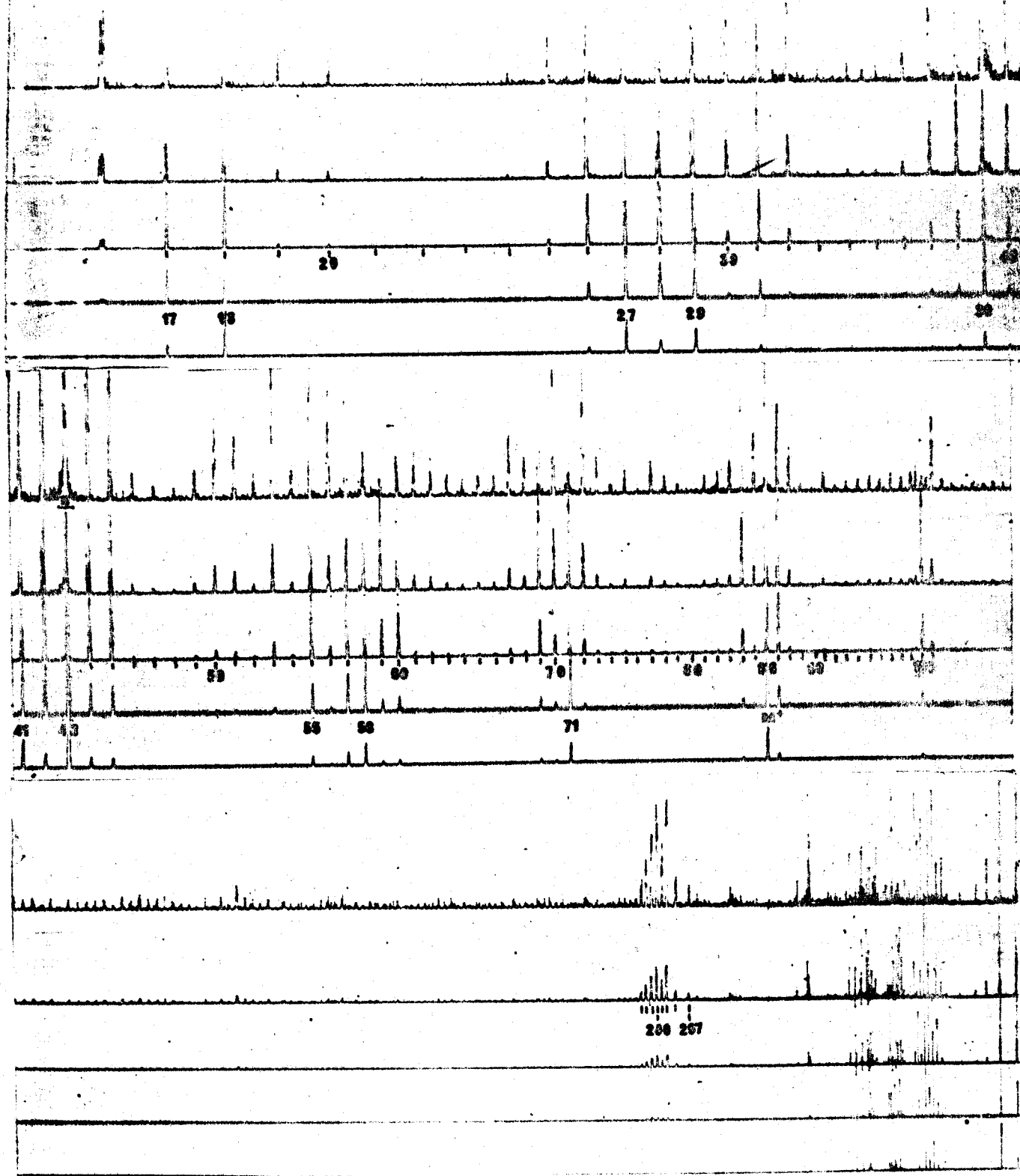


fig 30



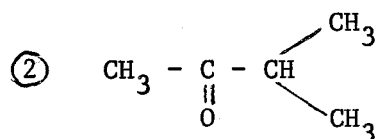
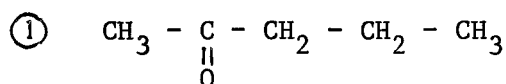
Nous relevons :

m/e	27	28	29	39	41	43	57	57	71	86
abondance relative	120	50	80	60	110	1000	50	90	70	130

- Le pic moléculaire M^+ à $m/e = 86$

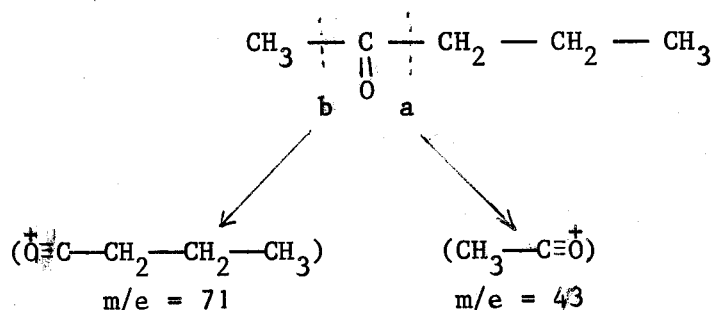
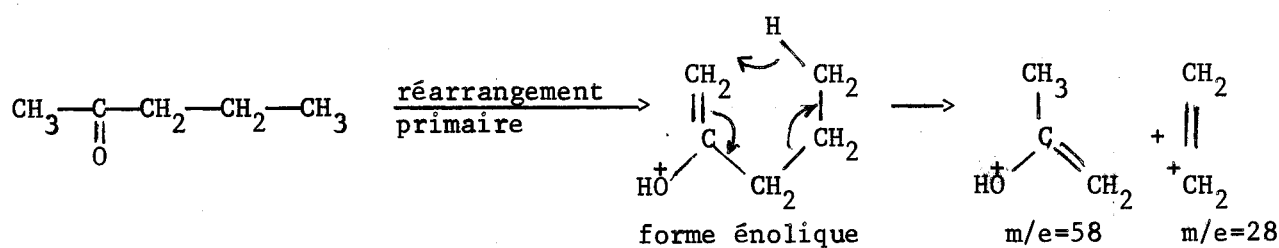
- Le pic de base B à $m/e = 43$

Par référence aux index de spectres de masse de CORNU & MASSOT (7) et en tenant compte du fait que seuls les composés en C, H, O sont possibles, on relève 20 composés répondant à ces 3 premières conditions (M^+ , B et C, H, O). En comparant l'abondance relative des 10 pics les plus intenses avec ceux proposés dans l'index on s'aperçoit que seulement les molécules en $C_5H_{10}O$ présentent une ressemblance frappante avec notre composé. Nous relevons donc ces corps qui peuvent être : 2 pentanone (méthyl-propyl cétone) (1), méthyl isopropyl cétone (2) soit en formule développée

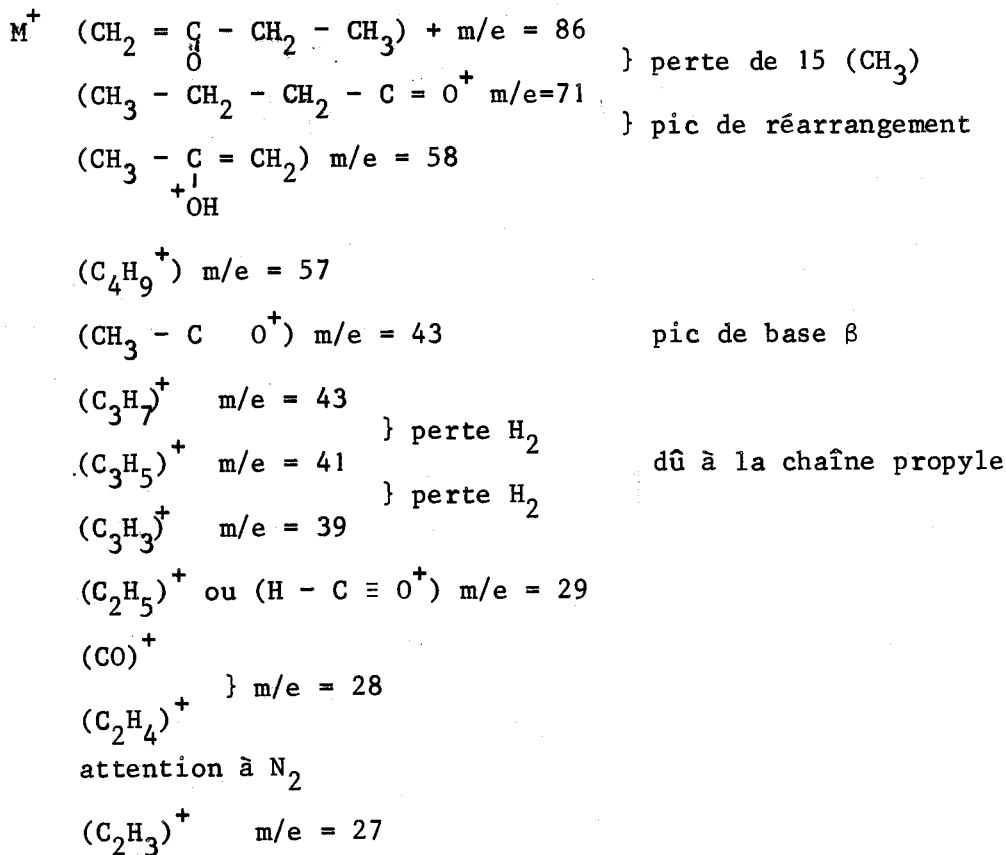


Nous devons vérifier les coupures spécifiques afin d'attribuer la formule définitive. Pour cela nous avons eu recours aux règles de sélection régissant les différentes coupures exposées dans le livre de H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI, D.H. WILLIAMS (9).

La différence entre les 2 structures provient uniquement du CH_3 en α de la liaison $\text{C} = \text{C}$. Or, si les deux cétones ci-dessus donnent par coupure α le même pic de base à $m/e = 43$, seule la méthyl cétone linéaire donnera par coupure β un pic de réarrangement $m/e = 58$.

Coupure α Coupure β 

En résumé, les différents pics seront attribués aux ions suivants :



Le composé correspondant au pic chromatographique 10

est donc le méthyl propyl cétone $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

c) pic chromatographique 25 (fig. 31)

Il correspond au spectre de masse n°25 effectué sur le pic chromatographique 18. Sur ce même pic nous avons effectué 7 spectres de masse (n° 18, 57, 58, 101, 133, 166, 167) soit dans la montée du pic au sommet ou dans la descente car il s'agit du pic le plus abondant. Ce composé est le produit majoritaire de notre solution.

Pour ce pic intermédiaire de l'enregistrement chromatographique (temps de rétention = 28mn, température programmation = 160°C) nous voyons que le spectre de masse se complique singulièrement. Ceci est dû à l'augmentation de la masse de la molécule à l'augmentation du bruit de fond (dérive en chromatographie) et probablement au fait que d'une part certains pics proviennent des pics précédents et que notre composé est accompagné par d'autres corps.

Nous relevons :

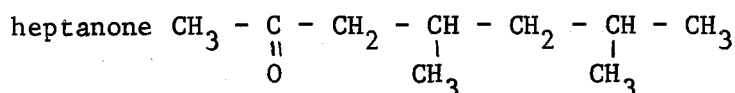
m/e	:	43:	85:	58:	69:	41:	39:	27:	55:	99:	28:	29:	57:	109:	127:	142
	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
abondance	:	1000:	950:	720:	450:	250:	190:	160:	145:	110:	110:	105:	95	:	95	:
relative %.	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

Nous devons tout de suite signaler que pour les autres spectres de masse l'ordre des abondances reste le même pour les 7 premiers m/e, mais qu'ensuite on observe des inversions et surtout que les abondances relatives varient suivant les spectres.

Nous déduisons le M^+ le plus probable à m/e = 142 et le pic de base à m/e = 43. En procédant comme précédemment par comparaison aux index de référence (8) nous sélectionnons les formules brutes possibles suivantes $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ et $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$. Cependant aucun des spectres de référence ne reproduit exactement notre séquence. Trois possibilités s'offrent finalement à nous :

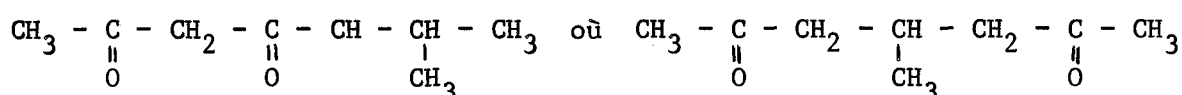
- une cétone en $C_9H_{18}O$
- une dicétone en $C_8H_{14}O_2$
- une lactone en $C_8H_{14}O_2$

Les pics chromatographiques précédents sont en faveur de l'obtention de la cétone qui, puisqu'obtenue à partir du polypropylène, serait la 4,6 diméthyl 2



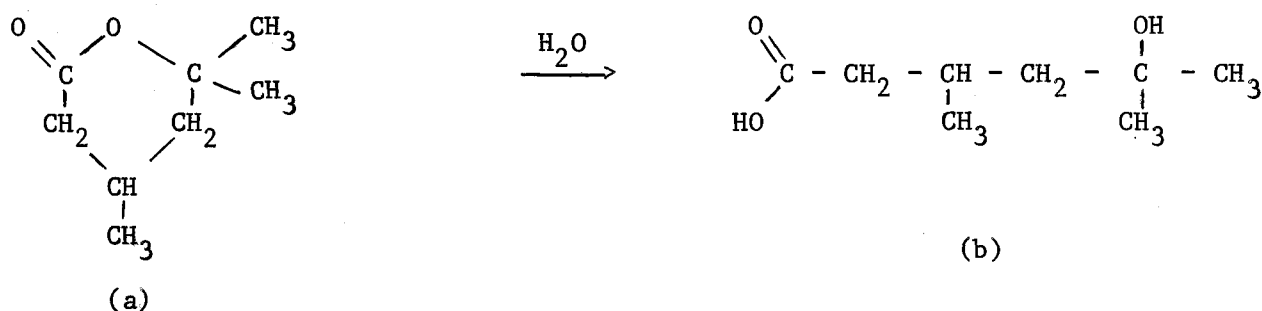
celle-ci expliquerait bien les m/e à 43, 58, 41, 27, 57 par comparaison avec la 2 nonanone..

Pour expliquer le pic à m/e = 85, seule une dicétone telle la 2,4 heptadione, 6 méthyl fournit une bonne explication.



Enfin le pic à m/e = 69 pose un problème qui pourrait s'expliquer en proposant un troisième composé : une lactone.

Nous avançons la possibilité de la 4, 6, 6 triméthyl delta valerolactone



La forme (a) serait présente dans les phases organiques et justifierait les bandes à m/e = 69, 41, 28 (forme cyclique).

La forme (b) étant très instable peut se cycliser et donner (a). On la trouverait préférentiellement dans les phases aqueuses et elle permettrait d'expliquer les bandes à m/e = 45 et 44 dues à la fonction acide.

Cependant ces deux composés, étant donné la faible intensité des bandes, seraient seulement à l'état de traces. Nous pouvons pratiquement af-

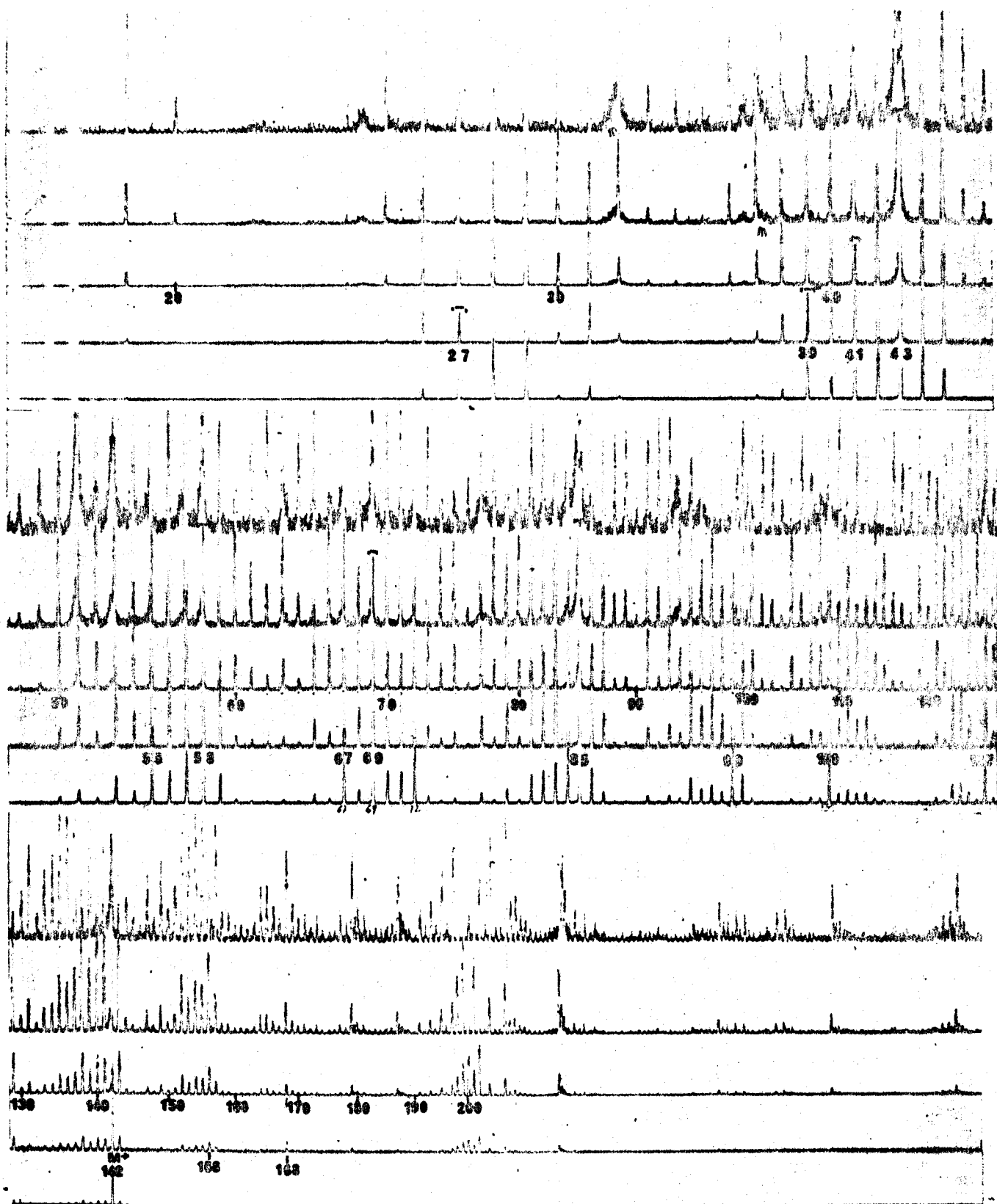


fig 31



firmier que le pic 15 correspond essentiellement à la 4,6 diméthyl 2 heptanone accompagné de la 4 méthyl 2,6 heptadione en plus faible proportion.

d) pic chromatographique n° 34 (fig.32)

L'enregistrement correspond au spectre de masse n°27 effectué à partir du pic chromatographique 34. Nous avons choisi ce pic en fin de chromatographie afin de montrer que tous les pics suivants sont pratiquement inexploitable.

En effet, le rapport hauteur du pic sur bruit de fond ne permet plus une bonne identification. Le pic chromatographique sort avec un temps de retention de 55mm et sur l'isotherme 200°C. L'aspect de ce pic et des suivants montre que la colonne n'est plus assez efficace. Néanmoins, nous pouvons tirer certaines indications des spectres de masse effectués à partir de ce pic et en particulier la présence de plusieurs composés dont les pics moléculaires respectifs pourraient être $M^+ = 152, 218, 248$. La difficulté à déterminer le M^+ provient du fait que le spectre résiduel effectué dans les mêmes conditions (200°C en fin de chromatographie) est pratiquement identique. En conséquence, l'attribution des bandes à M^+ ou au bruit de fond est délicate. Nous pouvons cependant envisager au moins les deux composés suivants :

- $M^+ = 152$ et $B = 109$. Il s'agirait d'un composé en $C_{10}H_{16}O$ voisin de la 1, 2, 4 triméthyl cyclohexène 4 carboxaldéhyde. Il expliquerait la série des $m/e = 39, 53, 67, 81, 95 - 109, 123$ et 137 . De plus, le spectre 79 est en faveur de ce type de composé (on trouve un $M^+ - 1$ à $m/e = 151$ abondant).

- $M^+ = 248$ et $B = 43$ pourrait correspondre à 3 sortes de composés en $C_{16}H_{24}O_2 - C_{18}H_{16}$ ou $C_{18}H_{32}$. Ce dernier peut être écarté en regard des spectres de référence. Entre les deux premières formules brutes proposées, le choix est délicat et seules des expériences complémentaires pourront nous permettre de trancher en faveur d'une cétone. Par comparaison avec les autres spectres on retrouve toujours les mêmes bandes caractéristiques de la fragmentation d'une chaîne carbonée saturée qui doit provenir de la séquence propylène (CH_2-CH-) et qui correspond soit à $C_n H_{2n-1}$ ($m/e = 27, 41, 55, 69...$) soit à $C_n H_{2n+1}$ ($m/e = 29, 43, 57, 71...$). Les nombreux pics métas-

tables, à $m/e = 24,2$ ou $36,2$ ou $54,8...$ pour ne citer que les plus fréquents, ne nous apportent pas de plus amples précisions du fait des nombreux composés envisageables. En conséquence dans cette partie en fin de chromatogramme nous ne pouvons pas être affirmatifs sur le ou les composés présents. Seules des expériences complémentaires nous permettront d'avancer.

3) Synthèse des résultats

a) *tableaux récapitulatifs des produits*

Nous présentons l'identification de 35 composés exploitables numérotés dans l'ordre d'apparition sur les enregistrements chromatographiques. La première colonne comporte également les temps de retention et les températures de sortie à titre indicatif. De légers décalages peuvent être obtenus à cause des conditions opératoires. Dans la seconde colonne nous avons reporté les spectres de masse que nous avons dépouillés (soit 137 sur 220 effectués). Les colonnes trois et quatre correspondent aux pics de l'ion moléculaire (M^+) et de base (B). Enfin les deux dernières donnent la formule brute du composé et les formules développées probables. De plus, nous avons souligné le produit qui nous semblait majoritaire lorsque plusieurs formules étaient envisageables. Les tableaux récapitulatifs font ressortir les classes de produits suivantes :

- peu ou pas d'hydrocarbures : les seuls identifiés correspondent à des hydrocarbures légers, propane (1), butane (3), méthyl 2 pentène (6). L'absence d'hydrocarbures lourds est certaine.

- peu d'alcools puisque seuls l'éthanol (2), le méthyl 2 propanol 1 (8) la diméthyl 3,4 pentanol 1 (15) ont été mis en évidence. Là encore nous l'avons pas relevé d'alcools lourds.

- quelques aldéhydes : le formaldéhyde (1), l'éthanal (1), la crotonaldéhyde et la méthyl 2 propenal (5). La diméthyl 2,4 hexène 1 al (16) et la diméthyl 3,4 heptène 1 al (18).

- des esters dont la provenance pourrait être postérieure à la réaction d'oxydation : la méthyl méthanoate (2), l'éthyl isobutyrate (15), l'allyl crotonate (16), la méthyl 3 hexényl acétate (19), la cyclohexylacrylate (19) ; une allyl caproate (23). Mis à part les deux premiers cités (2) et (15) les

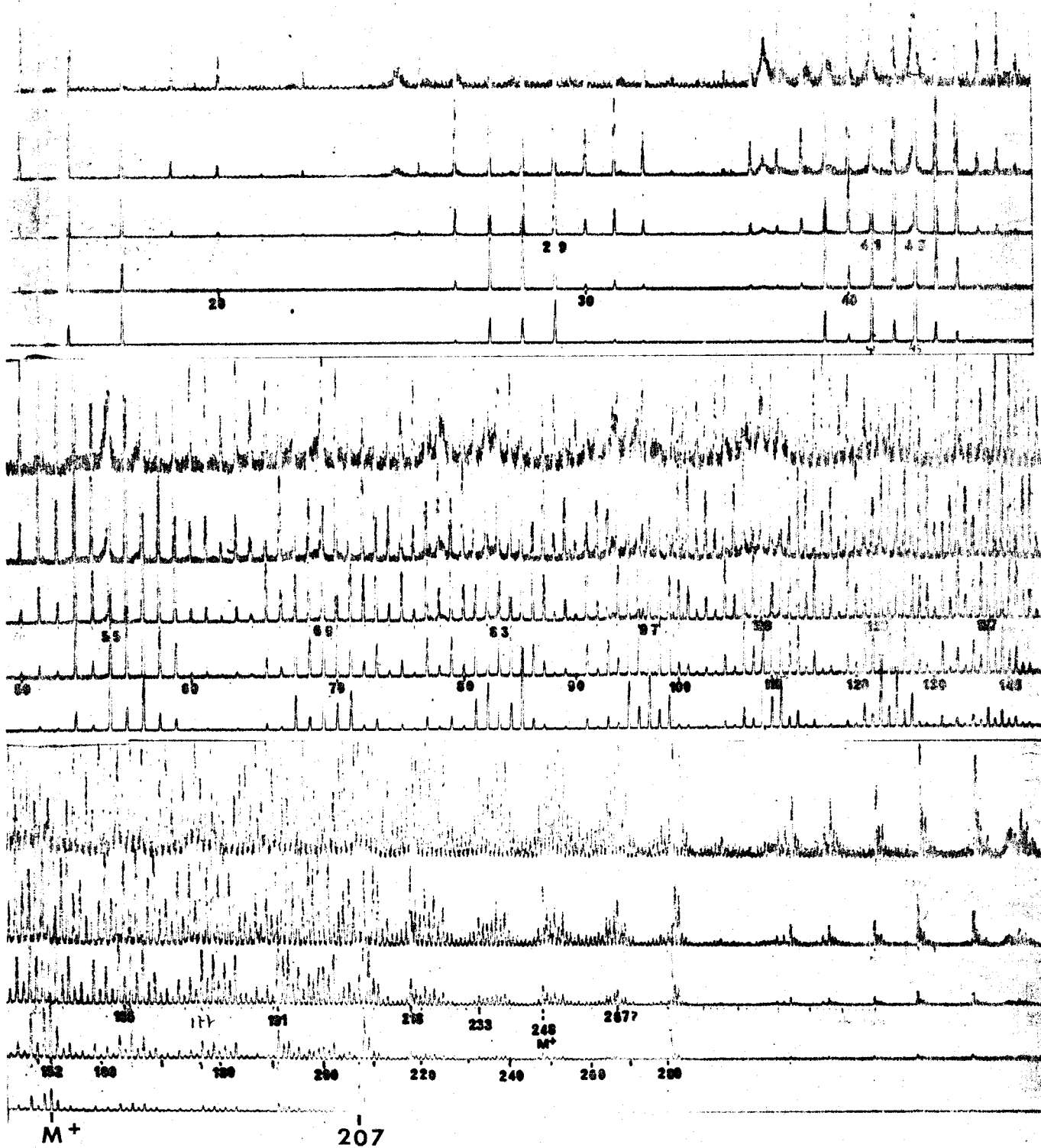


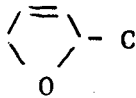
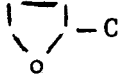
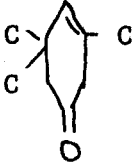
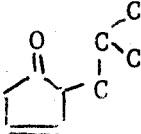
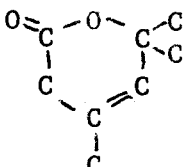
fig 32



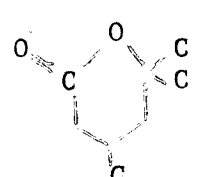
en italique le composé majoritaire

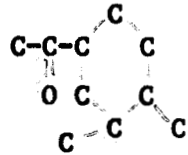
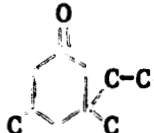
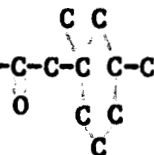
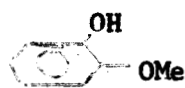
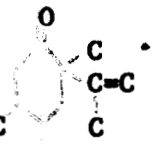
N° pic chroma- tographique τ $\theta^\circ\text{C}$	N° spectres de masse	M ⁺	B	formule brute	formules développées probables
1 3mn30 50	29.81.107 141	30 44	29 29	CH ₂ O C ₂ H ₄ O	Formaldéhyde $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ Ethanal $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ Propane C - C - C
2 4mn 50	30, 82, 108 176	30 32 69	29 31 31	CH ₂ O reste pic: 1: CH ₄ O C ₂ H ₄ O ₂	Ethanol CH ₃ OH Méthylméthanoate $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{O} - \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$
3 5mn30 52	83, 109, 110	58	43	C ₃ H ₆ O C ₄ H ₁₀	Acétone $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ butane C - C - C - C 1-2 epoxypropane $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
4 5mn45 54	32, 84, 177	58 72	43 43	reste pic 3 C ₄ H ₈ O	cis ou trans 2,3 epoxy- butane $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
5 7mn36 62	6, 111, 178	70	41	C ₄ H ₆ O	Me 2 propenal $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ crotonaldéhyde $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$
6 8mn10 70	7, 113, 179	84 90	56 59	C ₆ H ₁₂ C ₄ H ₁₀ O ₂	Me 2 pentene 1 $\begin{array}{c} \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \text{C} \end{array}$ 1-1 diméthoxyethane $\begin{array}{c} \text{C} - \text{O} \\ \text{C} - \text{O} \end{array} \text{C} - \text{C}$
7 8mn45 73	33, 41, 180	82	82	C ₅ H ₆ O	Me 2 Furane $\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \text{C} \quad \text{C} - \text{C} \\ \text{O} \end{array}$

8	34, 86, 113b	60	43	$C_2H_4O_2$	Acide acétique $C - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - OH$
9mm45	77 : 181	72	57	C_4H_8O	Me ² propène $C = C - CH_2OH$ - ol 1 $\overset{\overset{C}{\parallel}}{C}$
9	42, 85, 142				
10mm30	80 : 182	84	43	C_5H_8O	Me allylcétone $C - C - C - C = C$ $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}$
10	8, 35, 88	86	43	$C_5H_{10}O$	
11mm45	86 : 116, 143				Pentanone 2 $C - C - C - C - C$ $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}$
11	90, 117, 144	96	43	C_6H_8O	2,5 diméthylfurane $C - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - C$
13mm20	94				Methyl 4 pentadiène 2,4 al $C = C - C = C - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$ $\overset{\overset{C}{\parallel}}{C}$
12	9, 36, 91, 118				
14mm10	100 : 119, 146, 147	84	43	C_5H_8O	Me cyclopropylcétone $C - C - C - \overset{\overset{C}{\parallel}}{C}$ $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}$
13	10, 43, 120	98	43	$C_6H_{10}O$	Me 4 pentène 4 one 2 (surto $C - C - C - C = C$ $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}$ $\overset{\overset{C}{\parallel}}{C}$
14mm45	103 : 148, 185	98	41	$C_6H_{10}O$	cyclopropyl 1 propanone $C - C - C - C - C$ $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}$ $\overset{\overset{C}{\parallel}}{C}$
		(98)	(83)	$C_6H_{10}O$	(Me 4 dihydro 5,6 alpha pyra $C - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - C$
14	11, 151	100	43	$C_6H_{12}O$	Me 4 pentanone 2 $C - C - C - C - C$ $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}$ $\overset{\overset{C}{\parallel}}{C}$
16mm10	110 : (93, 122)	100	43	$C_5H_8O_2$	2,4 pentanedione $C - C - C - C - C$ $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}$ $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}$

15	12, 37, 154	116	43	$C_7H_{16}O$	dimethyl 3,4 pentanol 1 $\begin{array}{ccccccc} C & - & C & - & C & - & C - CH_2OH \\ & & & & & & \\ & & C & & C & & \end{array}$
19mn32	125	116	43	$C_6H_{12}O_2$	isobutyrate d'ethyl $\begin{array}{ccccccc} C & - & C & - & O & - & C - C - C \\ & & & & & & \\ & & & & O & & C \end{array}$
16	155	126	41	$C_8H_{14}O$	dimethyl 2,4 hexene 5 al $\begin{array}{ccccccc} C & = & C & - & C & - & C - C(=O)H \\ & & & & & & \\ & & C & & C & & \end{array}$
20mn30	129	126	69	$C_7H_{10}O_2$	crotonate d'allyl $\begin{array}{ccccccc} C & = & C - C - O - C - C = C - C \\ & & & & & & \\ & & & & O & & \end{array}$
		84	55	C_5H_8O	Me 2 dihydrofurane 3,4 
17	39, 157, 158	126	43	$C_6H_{14}O$	Me 4 heptène 6-2 one $\begin{array}{ccccccc} C & - & C & - & C & - & C - C - C = C \\ & & & & & & \\ & & O & & C & & \end{array}$
21mn50	135	86	71	$C_5H_{10}O$	Methyl 2 tetrahydrofurane 
18	13, 46, 159	140	43	$C_9H_{16}O$ (doute)	dimethyl 3,5 heptène 6 al $\begin{array}{ccccccc} C & = & C & - & C & - & C - C - C(=O)H \\ & & & & & & \\ & & C & & C & & \end{array}$
19	14, 48	138	82	$C_9H_{14}O$	soit triméthyl 3,5,5 cyclohexène 3 one 
22mn56	139	140	82	$C_8H_{12}O_2$	soit 2 isobutyl cyclopentène 3 one  trimethyl 4,6,6 dihydro 4,5 pyrone 

		142	43	$C_8H_{14}O_2$	acetate de Me 3 pentene 1 <chem>CC(=O)OC(C)CC=C</chem>
20	15, 39, 128	128	43	C_8H_6O	Me heptanone 2 <chem>CC(=O)C(C)CC(C)C</chem>
23mm05	140 : 161	128	43	$C_8H_{16}O$	tetramethyl 2,2,5,5 tetrahydrofurane <chem>CC1(C)C(C)OC1(C)C</chem>
21	16, 51, 163	126	43	$C_8H_{14}O$	Me cyclopentyl, Me cétone <chem>CC(=O)C1CCCC1C</chem>
25mm05	150 : (98)	140	69	$C_9H_{16}O$	homologue du pic 14 <chem>CC(=O)C1CCCC1C</chem> <chem>CC(=O)C1CCCC1C</chem>
22	17, 52, 164	140	43	$C_9H_{16}O$	dimethyl 4,6 heptène 6 one <chem>CC(=O)C(C)C(C)C(C)=C</chem>
25mm37	152 : 130	154	55	$C_9H_{14}O_2$	<chem>(CC(=O)OC(C)CC=C)</chem>
					<chem>C=C(C)C(=O)O[C@H]1CCCCC1</chem> acrylate d cyclohexyl
23	53, (99), (131)	144	43	$C_8H_{16}O_2$	tetrahydro diméthyle 2,5 methanol 2 pyrane <chem>CC1CCCC1CO</chem>
26mm	154	156	67	$C_9H_{16}O_2$	<chem>C=C(C)C(=O)OC(C)C(C)C</chem>
					genre caproate d'allyle

24	55, 100, 165	142	57	$C_8H_{14}O_2$	ester du genre allyl isovalerate $C=C-C-O-C-C-C-C$ m/e 57 O C
27mm30	159	154		$C_9H_{14}O_2$	non identifié
25	18, 57, 58,	132	43	$C_8H_{18}O$	dimethyl 4,6 heptanone 2 $C-C-C-C-C-C-C$ O C C (4 Me 2,5 heptadione) $C-C-C-C-C-C-C$ O C O (trimethyl 4,6,6 delta valerolactone)
28mm	162	101, 166, 167 133			
26	19, 59, 168	138	123	$C_9H_{14}O$	di Me 2,4 heptadiene ^{4,6} one 2 $C-C-C-C=C-C=C$ O C C
29mm20	169	156	43	$C_{10}H_{20}O$	genre propyl hexylcétone { ou cyclohexanone substi- tuée
		168	43	$C_{10}H_{16}O_2$	di(methyl isopropenyl)cétone $C-C-C-C-C-C$ C O O C

27	20, 64, 102, (134), 170	154	43	$C_{10}H_{18}O$	(soit) dimethylcyclohexyl Methyl ketone (soit) cyclohexanone substituée  
32mn	182				
28	21, 67, 172 non visible	168	43	$C_{11}H_{20}O$	diMe 4,6 nonène 8 one 2 $C-C-C-C-C-C-C-C=C$ $O \quad C \quad C$ ou DiMe 1,3 cyclohexylpropa- none  124: 124: $C_7H_8O_2$ M.Methoxyphenol  attention m/e 124 peut cor- respondre au pic fragment de $M^+ = 166$ $C-C-C-C-C-C-C$ $O \quad C \quad C$ 166: 43: $C_{11}H_{18}O$ 182: 43: $C_{11}H_{18}O$ dioxolane substituée
29	22, 70, 104 138, 173	170	43	$C_{11}H_{22}O$	dimethyl 4-6 nonanone 2 $C-C-C-C-C-C-C-C-C$ $O \quad C \quad C$ diMe 2,5 isopropenylcyclo- hexanone  166: 41: $C_{11}H_{18}O$ 184: 55: $C_{11}H_{20}O_2$ acrylate
37mn29	202				

BUS
LIFE

30	23, 71, 105	198	43	$C_{12}H_{22}O_2$	acétate (genre citronellyl-acétate)
37mn45	204 : 139, 174	184 : 55		$C_{11}H_{20}O_2$	reste pic 22 acrylate
		170 : 43		$C_{11}H_{22}O$	" " Me cetone
31	24, 74, 109,	204		$C_{13}H_{16}O_2$	non identifié
40mn15	215 : 140, 199,	208 : 43		$C_{14}H_{20}O$	
	(73, 198)	218		$C_{12}H_{16}O_3$	
32	25, 77, 203	182	43	$C_{12}H_{22}O$	triméthyl 4,6,8 nonène 8 one 2
42mn54	226 : (cf 204, 205				$C-C-C-C-C-C-C-C=C$
(43mn à 200)	et 76)				$\begin{array}{ccccccc} & & & & & & \\ & & & & & & \\ O & C & C & C & & & \end{array}$
					ou
					$\begin{array}{c} C \\ \diagup \quad \diagdown \\ C-C-C-C-C-C \\ \parallel \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ O \quad C \quad C \quad C \quad C \end{array}$
		226	41	$C_{12}H_{18}O_4$	genre diallyladipate
					$C=C-C-O-C-C-C-C-C-O-C$
					$\begin{array}{ccccccc} & & & & & & \\ & & & & & & \\ O & & & & & & C \\ & & & & & & \parallel \\ & & & & & & C \end{array}$
		198		non identifié	
33	26, 78, 207	184	43	$C_{12}H_{24}O$	triméthylnonane 4,6,8 -one 2
45mn30	238 : (cf 208, 209)				$C-C-C-C-C-C-C-C-C$
(47mn à 200)					$\begin{array}{ccccccc} & & & & & & \\ & & & & & & \\ O & C & C & C & & & \end{array}$
		212			bruit de fond
		222		} non identifié	impuretés
		240			composés polyoxygénés et cycles
34	27, 79, 213	152	109	$C_{10}H_{16}O$	triméthyl 1,2,4 cyclohexene 4
50mn	240				carboxaldehyde
ou		248	43	$C_{16}H_{24}O_2$	non identifié
(55mn à 200)		236	43		
35	identique au spectre résiduel obtenu en fin de chromatographie				non exploitable
	80,217				

autres sont en très faible concentration et ils apparaissent avec les pics des cétones.

- des hétérocycles et des éthers : 1,2 epoxy propane (3), 2,3 epoxybutane (4), 1,1 diméthoxyethane (6), 2,5 diméthylfurane (11), méthyl 4 dihydro 5,6 alpha pyrane (13) 2 méthyl 3,4 dihydrofurane (16), méthyl 2 tétrahydrofurane (17), tétraméthyl 2,2,5,5 hydrofurane (20).

- 1^{re} acide acétique (8) uniquement.

- les cétones : nous avons gardé ce groupe pour la fin, car les cétones représentent les produits majoritaires du mélange. Nous les classons essentiellement en 2 parties :

α) les méthyl cétones saturées = pics 3, 10, 14, 20, 25, 29, 33

β) les méthyl cétones éthyléniques = pics 9, 13, 18, 22, 28, 32.

- de plus nous relevons quelques cétones cycliques dérivées de la cyclopentanone et de la cyclo-hexanone (pics 19, 21, 27, 29), des méthylacétones du genre $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{R}$ où R est cyclique (pics 21, 27, 28, 32) et quelques dicétones (pics 14, 25). Ces cétones accompagnent généralement celles citées dans (α) et (β).

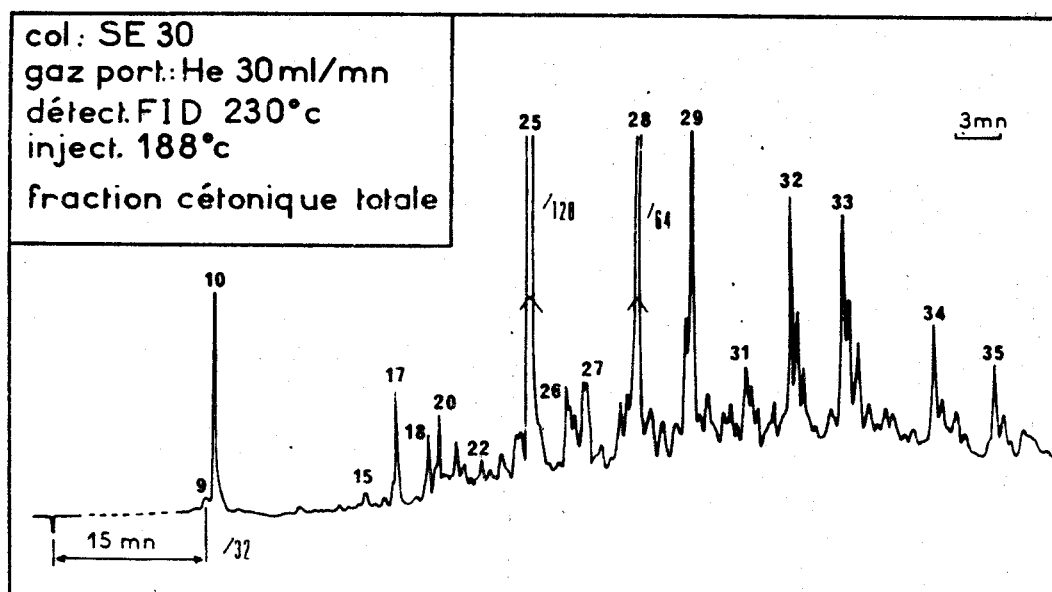
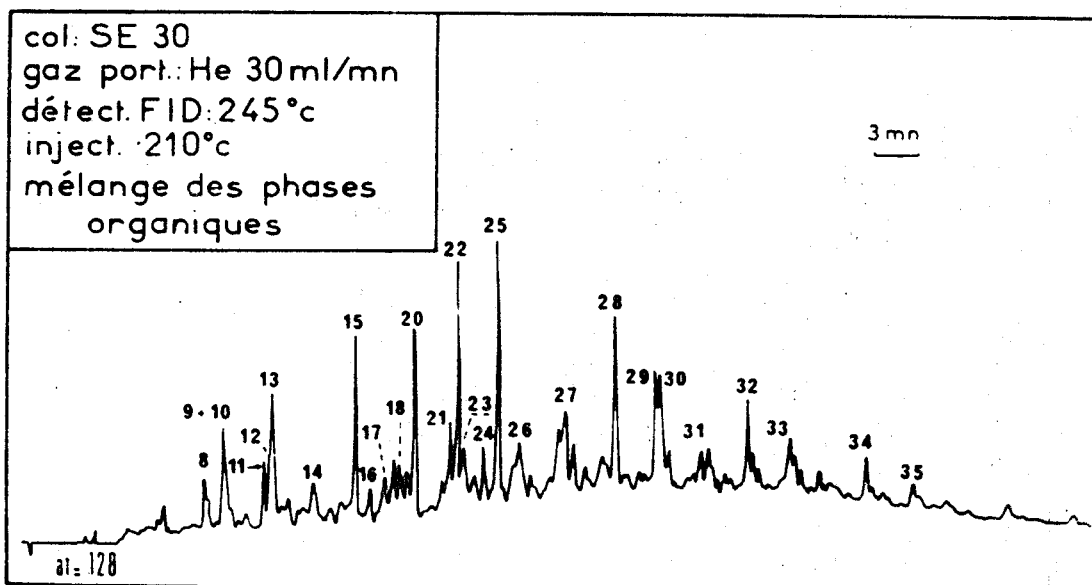
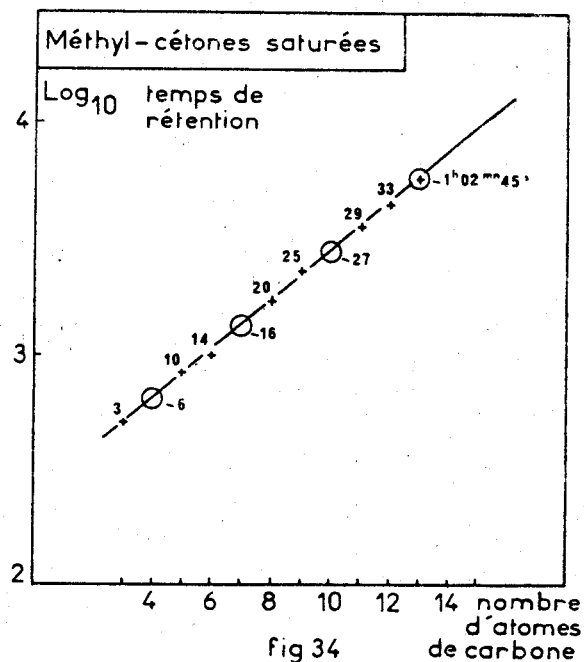
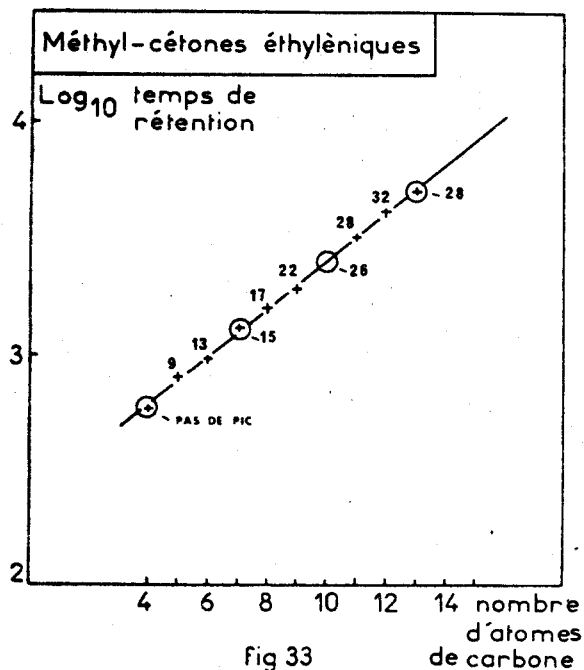
Nous allons consacrer un paragraphe particulier à l'identification de ces produits cétoniques.

b) composés cétoniques

Nous avons reporté sur les diagrammes (fig.33) et (fig. 34) le logarithme décimal du temps de retention en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la série correspondante aux méthylcétones à chaîne latérale saturée et celles à chaînes latérales éthyléniques (probablement en bout de chaîne). Nous obtenons ainsi une bonne linéarité qui met en évidence l'homogénéité de nos résultats. Les faits absolument remarquables sont d'une part l'absence des méthylcétones en C4, C7, C10, et l'abondance des méthylcétones en C9 et C11. Nous reviendrons dans la suite sur l'interprétation de ces résultats expérimentaux. L'homogénéité de nos résultats se trouve donc confirmé par les groupes distincts suivants :

- méthylcétones saturées $\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{O} = \text{M}^+58, \text{M}^+100, \text{M}^+128, \text{M}^+142, \text{M}^+170, \text{M}^+184$

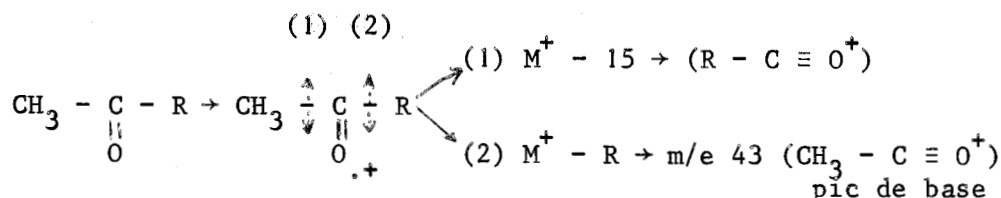
- méthylcétones éthyléniques $\text{C}_n \text{H}_{(2n-2)} \text{O} = \text{M}^+70, \text{M}^+98, \text{M}^+126, \text{M}^+140, \text{M}^+168$
 M^+182



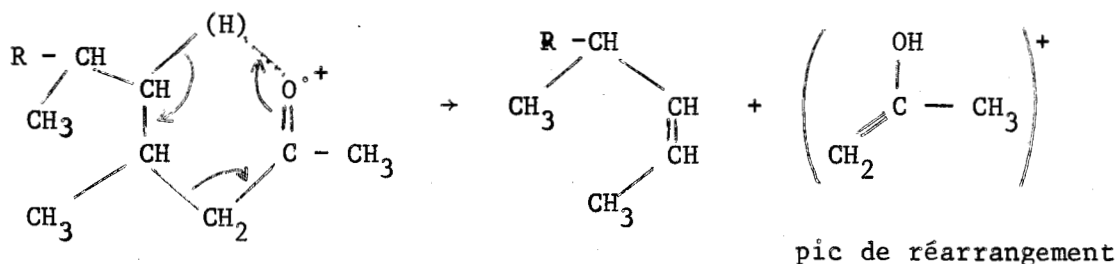
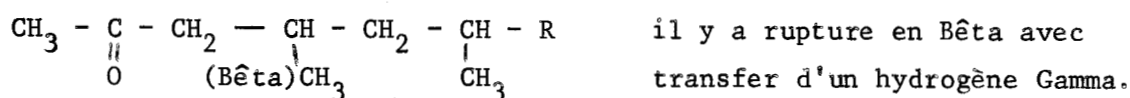
En outre, cette identification est en accord avec les travaux de A.G. SHARKEY et coll. (10). Ces auteurs ont effectué le spectre de 42 cétones dont la masse était comprise entre 58 (2-propanone) et 198 (2-tridecanone). Ils ont montré que le m/e 43 est le pic de base pour dix méthylcétones linéaires du genre $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{R}$ avec $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_9\text{H}_{19}$ et 4 cas de méthylcétones où R est branché (3 Me 2 butanone, 3 Me 2 pentanone, 4 Me 2 pentanone, 5 Me 2 hexanone).

En règle générale, nous retrouvons sur tous les spectres de masse des cétones les pics de fragmentation caractéristiques correspondant au rupture Alpha et Bêta (10).

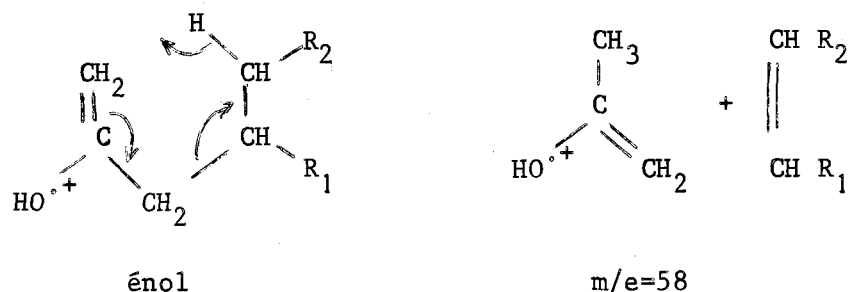
- rupture en Alpha de la liaison $\text{C} = \text{O}$



- rupture en Bêta de la liaison $\text{C} = \text{O}$ (réarrangement de Mac Lafferty)



- un deuxième cas peut apparaître : il s'agit d'un double réarrangement, à partir de la forme énolique :



Ces pics de réarrangement sont d'un grand secours pour l'identification d'une cétone inconnue comme l'a montré SHARKEY (10).

Enfin, nous retrouvons les fragments neutres fréquents formés à partir de l'ion moléculaire : $m/e = 43 + (n \times 14)$: 43, 57, 71, 85..... ou à partir de la chaîne carbonée R ($\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{R}$)

série $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ $m/e = 15, 29, 43, 57, 71$ et $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ $m/e = 13, 27, 41, 55, 69$

L'emploi du couplage chromatographie-spectrométrie de masse nous a permis d'identifier avec certitude un grand nombre de composés. Il nous reste à fournir une tentative d'explication sur leur mécanisme de formation.

III - ESSAIS D'INTERPRETATION - DISCUSSION

Les analyses précédentes apportent des résultats d'un intérêt considérable concernant la combustion froide du polypropylène.

Nous nous trouvons en effet en présence d'un cas, absolument unique, où cette combustion froide oriente vers des rendements importants relatifs à un groupement fonctionnel particulier : les méthylcétones saturées et éthyléniques en bout de chaîne, le radical hydrocarboné autre que méthyl étant un morceau plus ou moins long de polypropylène.

Il faut noter aussi l'absence quasi totale d'hydrocarbures, ce qui veut dire que tous les produits formés sont pratiquement des produits oxygénés.

Ce comportement extrêmement intéressant est dû à la structure polypropylénique.

Les rendements obtenus peuvent avoir un intérêt pratique pour la valorisation chimique des débris de polypropylène, mais nous allons voir qu'ils ont aussi un intérêt théorique considérable.

Notons que jusqu'à présent les nombreux essais de formation de produits oxygénés à partir de combustion froide d'hydrocarbures se sont tous soldés par des échecs, par suite précisément des très faibles rendements obtenus.

Notre interprétation va se limiter éventuellement au mécanisme de formation des méthylcétones polypropyléniques.

Il est tout d'abord nécessaire d'envisager deux étapes dans cette formation.

1ère étape : réaction thermooxydante superficielle du polypropylène fondu. Il s'agit évidemment d'une réaction hétérogène liquide-gaz.

2ème étape : combustion froide, en phase gazeuse, des produits de cette réaction thermooxydante. Nous verrons qu'on peut admettre facilement des mécanismes très variés pour la formation des cétones dans ces deux étapes.

La base de notre raisonnement est l'analogie des comportements entre les hydrocarbures macromoléculaires et les hydrocarbures gazeux dans leurs réactions avec l'oxygène.

On distingue, en effet, dans les deux cas la formation de radicaux peroxy $RO_2^\cdot$ puis d'hydroperoxydes. Mais il faut, comme pour les hydrocarbures, distinguer deux possibilités pour cette hydroperoxydation.

1) Peroxydation par transfert d'hydrogène intramoléculaire

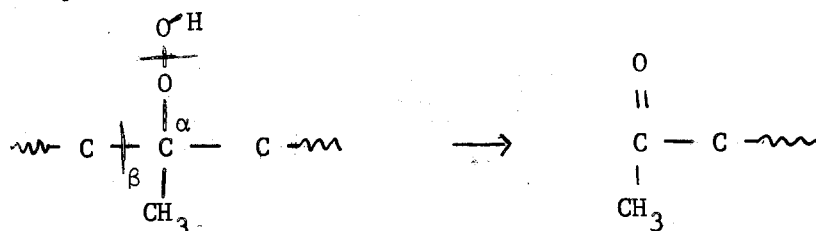
L'hydrogène provient donc de la même molécule, c'est-à-dire des groupements CH tertiaires et secondaires voisins du peroxy. Cette hydroperoxydation est une "isomérisation de Semenov".

2) Peroxydation par transfert d'hydrogène intermoléculaire

L'hydrogène provient d'une autre molécule et il s'agit évidemment de groupements CH tertiaires et secondaires du polypropylène ou de produits de dégradation.

Dans les deux cas on observe un début d'évolution identique de l'hydroperoxyde (qu'il soit radicalaire ou moléculaire)

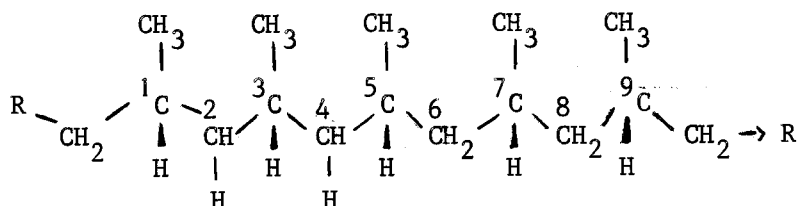
- coupure de la liaison O - O
- coupure de la liaison en du radical RO[•] formé



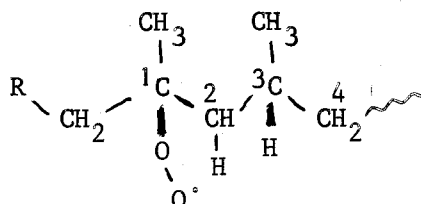
On obtient ainsi une méthylcétone située à l'extrémité d'un groupement polypropylénique plus ou moins long.

Il nous faut maintenant expliquer qu'à l'extrémité de ce groupement polypropylénique on obtient soit une saturation, soit une double liaison.

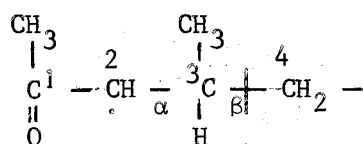
Considérons un fragment de polypropylène dont nous numérotions les carbones de la chaîne



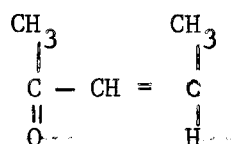
La peroxydation intramoléculaire en 1 conduit à différentes captures d'atomes d'hydrogène, par exemple l'hydrogène en 2.



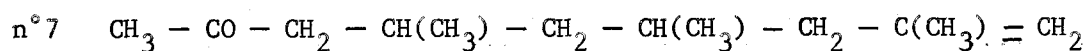
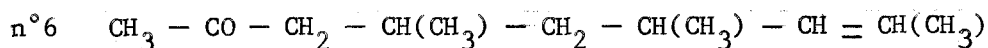
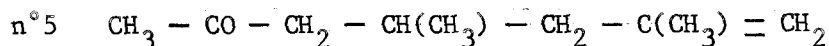
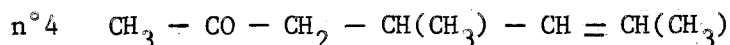
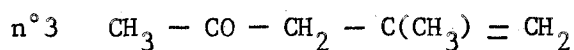
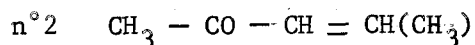
Le radical en 2 se réarrange avec rupture de la liaison C-C en 3-4. Il y a en même temps formation d'une cétone suivant le processus décrit ci-dessus.



et finalement on obtient une cétone éthylénique



La capture des hydrogènes en n° 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, etc... conduit de la même manière à d'autres cétones éthyléniques.

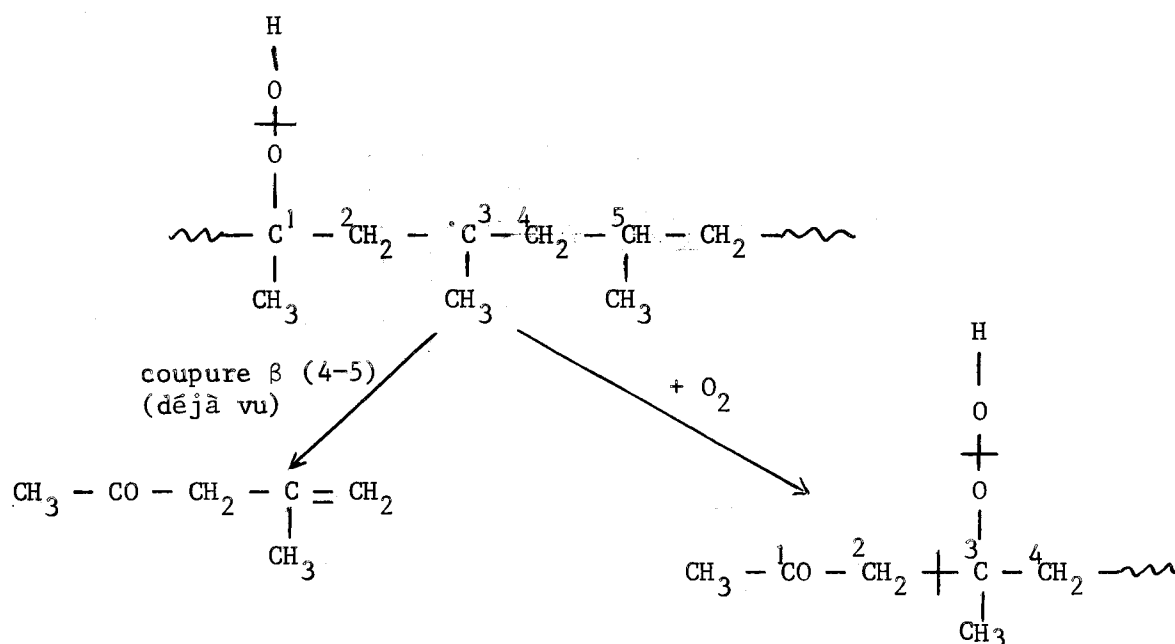


Si maintenant on s'intéresse au nombre d'atomes de carbone, on constate les correspondances suivantes :

n°2	→	5	atomes de C
n°3	→	6	"
n°4	→	8	"
n°5	→	9	"
n°6	→	11	"
n°7	→	12	"

Le mécanisme explique donc les lacunes effectivement observées en $C_4 - C_7$ et C_{10} pour les cétones éthyléniques. Cette observation est donc extrêmement importante.

La formation de cétones saturées s'explique à partir d'une peroxydation du radical alcoyl formé au moment du départ de l'hydrogène. On a donc pour ce radical deux réactions concurrentes. Par exemple, pour un départ d'hydrogène en 3

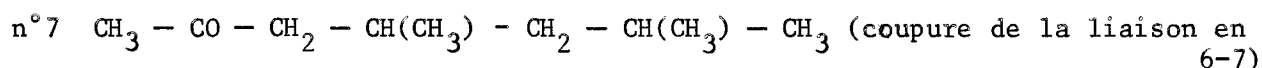
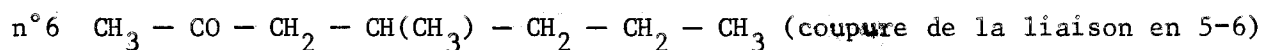
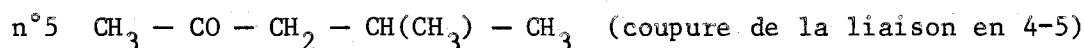
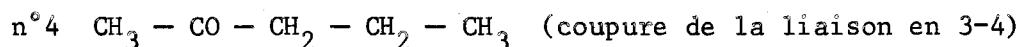
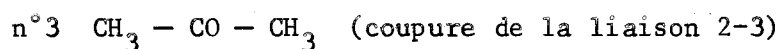


avec peroxydation en 3 et coupure de la liaison 2-3 puis capture d'un hydrogène pour obtenir une cétone saturée - ici l'acétone.



de même pour les autres hydrogènes des carbones 4, 5, 6, 7 etc...

On obtient finalement :



n°8 $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{CH}_3)$ (coupure de la liaison en 7-8)

n°9 $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$ (coupure de la liaison en 8-9)

Si maintenant on s'intéresse de nouveau au nombre d'atomes de carbone, on constate les correspondances suivantes :

n°3	→	3 atomes de C
n°4	→	5 "
n°5	→	6 "
n°6	→	8 "
n°7	→	9 "
n°8	→	11 "
n°9	→	12 "

Ce mécanisme explique donc les lacunes effectivement observées en $\text{C}_4 - \text{C}_7 - \text{C}_{10}$ pour les cétones saturées.

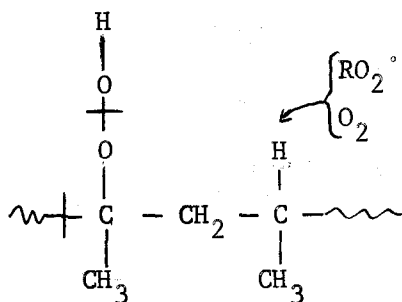
La concordance entre les deux séries de lacunes observées expérimentalement et théoriquement renforce donc considérablement la vraisemblance du mécanisme que nous proposons.

Il reste à expliquer la répartition de l'importance des cétones (saturées et non saturées) en fonction du nombre d'atomes de carbones. Cette importance se justifie par des questions de proximité. Mais il y a lieu d'aller plus loin. Nous savons en effet que la structure du polypropylène aussi bien solide que fondu est une structure en hélice de type 3_1 (3 unités monomères par tour d'hélice) dont le pas est égal à $6,50 \text{ \AA}$. Il est intéressant de remarquer que la cétone en C_9 est la plus abondante alors que précisément 9 atomes de carbone correspondent à un tour de l'hélice.

Considérons maintenant le cas de l'hydroperoxydation par transfert d'hydrogène intermoléculaire.

L'hydroperoxyde se transforme comme précédemment en cétone avec coupure de la chaîne et la formation du radical alcoyle résulte d'une attaque

par l'oxygène de la molécule de cétone à moins qu'il ne s'agisse de la molécule d'hydroperoxyde (ce qui revient au même)



On obtient finalement le même type de réactions conduisant à des cétones éthyléniques et des cétones saturées.

Il n'est donc pas possible de décider à la vue des produits obtenus s'il s'agit d'une hydroperoxydation avec transfert d'hydrogène inter ou intramoléculaire, les deux processus sont probablement concurrents.

Nous devons toutefois noter que le processus intramoléculaire est un processus unitaire qui ne fait pas appel à une espèce moléculaire intermédiaire stable (cétone ou hydroperoxyde) comme c'est le cas pour le processus intermoléculaire. Le processus intramoléculaire est donc certainement beaucoup plus rapide.

On peut dire d'une autre manière que dans un cas on a une étape initiale avec une énergie d'activation importante puis des réarrangements structuraux, et dans l'autre cas on a deux étapes avec énergie d'activation importante suivies toutes les deux de réarrangements.

On peut ajouter que le nombre de carbones (N) des cétones homologues est donné par les formules :

a) $N = 3 + 3n$ avec n entier positif

dans le cas où le transfert d'hydrogène se fait aux dépens d'un carbone tertiaire ($C_3 - C_6 - C_9 - C_{12}$)

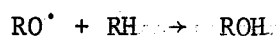
b) $N = 5 + 3n$ avec n entier positif

si ce transfert se fait aux dépens d'un carbone secondaire ($C_5 - C_8 - C_{11} \dots$)

Ces deux formules confirment les lacunes observées qui correspondraient aux cétones (si elles existaient) ayant un nombre d'atomes de carbone répondant à la formule

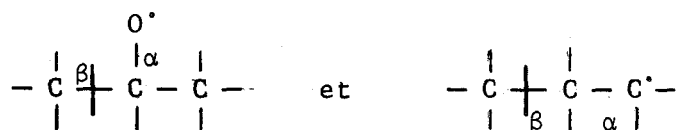
$$N = 4 + 3n \quad (\text{lacunes en } C_4, C_7, C_{10})$$

Notons que dans un précédent travail DELFOSSE (11) était arrivé à la conclusion que pour les grosses molécules d'hydrocarbures saturés, l'hydroperoxydation se faisait par un mécanisme intramoléculaire de Semenov et conduisait à des aldéhydes (ce qui correspond ici à des cétones). C'est sous cet angle qu'il conviendrait donc d'examiner les produits de la combustion froide du polyéthylène. L'absence d'alcools remarquée par DELFOSSE pour des radicaux alcoyles suffisamment gros est expliquée par l'inexistence de la réaction (12)



doit donc être expliquée de la même manière pour le polypropylène. En d'autres termes, les réactions de réarrangements structuraux du radical $RO^{\bullet}$ sont beaucoup plus rapides que la réaction ci-dessus.

A propos de la coupure des chaînes moléculaires nous croyons nécessaire d'insister sur le fait qu'elle se produit toujours à l'occasion du réarrangement d'un radical libre avec coupure de la liaison en β .

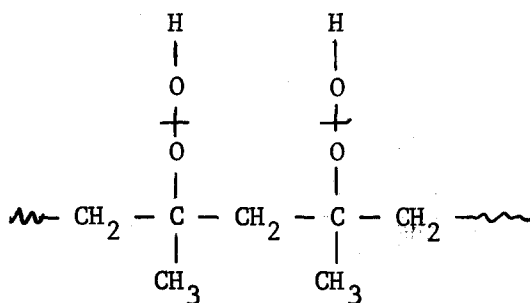


Ceci semble être un des comportements les plus fondamentaux des radicaux libres.

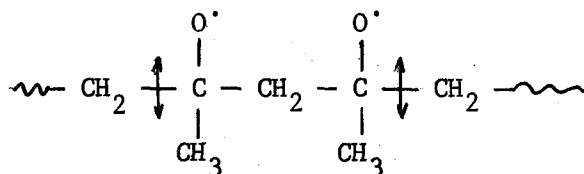
Nous allons maintenant examiner quelques points complémentaires concernant les mécanismes de combustion froide du polypropylène de manière à donner un caractère de plus grande généralité à notre étude.

- formation des dicétones

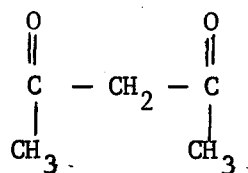
Elle présente une analogie avec le mécanisme de formation des méthylcétones saturées. Pour cela, il suffit d'envisager la formation de deux hydroperoxydes sur la chaîne propylénique.



puis ;



enfin par rupture en β des deux $\text{RO}^\bullet$



- formation des composés cycliques

Elle fait intervenir la recombinaison de deux radicaux $\begin{Bmatrix} \text{RO}^\bullet + \text{R}^\bullet \\ \text{R}^\bullet + \text{R}^\bullet \end{Bmatrix}$ portés par la même chaîne et distants d'au moins 3 atomes de carbone.

On associe généralement à la réaction de formation de ces composés une énergie d'activation importante. Ceci suggère que ces produits se formeraient préférentiellement au sein de la flamme froide, là où la température est beaucoup plus élevée.

Passage de la phase liquide à la phase gazeuse (1ère étape)

Le passage de la phase liquide à la phase gazeuse est une question encore mal connue. On peut néanmoins admettre qu'à la suite de coupures suc-

cesives de la chaîne macromoléculaire les produits oxygénés résultants (en particulier les méthylcétones, mais aussi les autres composés que nous avons identifiés) quittent la phase liquide quand leur tension de vapeur devient suffisamment importante à la température de la réaction.

Les mécanismes que nous avons examinés précédemment s'appliquent à cette première étape communément appelée pyrolyse oxydante ou réaction thermooxydante.

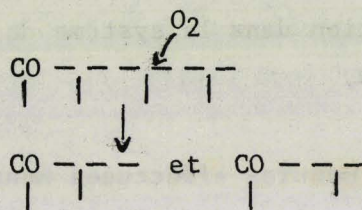
Le passage direct de radicaux libres de la phase liquide à la phase gazeuse n'est pas encore clairement élucidé. Il a été prouvé récemment (13) dans le cas de la pyrolyse pure par R.P.E.

Comportement des cétones dans la flamme froide (2ème étape)

Les cétones gazeuses subissent d'autant plus facilement la combustion froide que leurs radicaux alcoyles sont plus importants.

Il est donc tout à fait normal que les méthylcétones résultant de la 1ère étape hétérogène soient modifiées dans la 2ème étape gazeuse. Cette modification consiste essentiellement en la formation de méthylcétones plus petites. Finalement les méthylcétones que l'on obtient à la suite de la flamme froide sont, d'une part celles qui ont été produites dans la 1ère étape (sans réarrangement dans la seconde) et d'autre part celles produites dans la flamme froide.

Le mécanisme de formation de petites cétones à partir de méthylcétones plus importantes peut être schématisé comme suit



CONCLUSIONS

Pour terminer nous devons insister de nouveau sur le caractère particulièrement intéressant de la structure polypropylénique dans son comportement avec l'oxygène. L'existence de lacunes dans l'analyse des cétones

formées vient, nous l'avons vu, renforcer considérablement la vraisemblance des mécanismes proposés. Pour avoir une vue plus générale sur la réaction polypropylène-oxygène il est nécessaire aussi de se reporter au mécanisme des flammes froides secondaires où les radicaux peroxydes semblent avoir un rôle différent. Des vérifications vont être entreprises par R.P.E. au Laboratoire pour confirmer (ou non) le comportement des radicaux peroxydes sur la surface du polypropylène fondu.

De nombreux travaux ont déjà été consacrés à la réaction polypropylène-oxygène. Il est probable que nous ne sommes encore qu'au début des interprétations théoriques du domaine particulier étudié et que nos premiers travaux connaîtront une suite fructueuse.

IV - BILANS

Il nous a semblé intéressant d'exploiter nos résultats d'un point de vue plus "industriel".

La quantité de produits récupérés étant du même ordre de grandeur que la quantité de polypropylène utilisée, nous avons pu établir deux bilans relatifs à la formation de l'eau et de cétones. Nous pouvons ainsi extrapoler à plus grande échelle nos résultats.

1) Bilan en eau

La formation d'eau pendant la réaction cause deux problèmes particuliers :

- elle favorise la formation d'un aérosol, qui, outre les problèmes de toxicité, entraîne une diminution du rendement du fait de sa difficulté à être piégé,
- enfin son accumulation dans le système de piégeage cause des problèmes de séparation ultérieurs.

Toutes les mesures effectuées montrent que le pourcentage d'eau dans le mélange est de l'ordre de 20 % en volume ce qui permet d'établir un rendement massique en eau de 17 % (par rapport à la masse de polypropylène utilisée).

Une approche théorique fournit des résultats similaires. Si nous posons à priori que seul l'hydrogène attaché aux carbones tertiaires participe à la formation d'eau, nous pouvons prévoir la masse d'eau qui sera

recueillie : soit $(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} -)$ l'unité de répétition du polypropylène.

Sa masse est égale à 42. Pour x grammes de polymère nous aurons $\frac{x \times 1}{42}$ grammes d'hydrogène participant à la formation de l'eau. La masse d'une molécule d'eau étant égale à 18, la masse recueillie sera :

$$\frac{x \times 1}{42} \times \frac{18}{2} \text{ soit } \frac{x \times 9}{42}$$

d'où un rendement massique théorique de 21,4 %. En fait la quantité d'eau recueillie représente toujours les quatre cinquièmes de celle attendue par la formule ci-dessus. Nous pouvons donc admettre en première approximation qu'il existe une relation de proportionnalité entre le nombre d'hydrogènes portés par les carbones tertiaires et la masse d'eau recueillie.

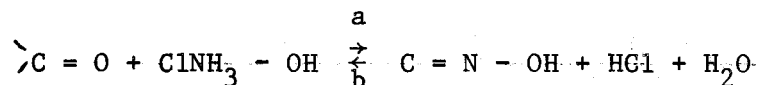
Exemple : pour une tonne de produit initial, nous obtiendrons $\frac{1000 \times 9}{42} = 214 \text{ Kg}$ d'eau.

2) Bilan en cétones

Le bilan en cétones a pu être établi par deux voies différentes. La première a consisté en un dosage du groupe $\text{C}=\text{O}$ par oximation. La valeur obtenue sera forcément, en excès, car outre les cétones, les aldéhydes réagissent. Cependant nous pouvons, à la lecture des résultats établis en spectrométrie de masse, négliger l'influence des aldéhydes sur le dosage. La seconde voie est plus précise car nous avons préalablement extrait les cétones du mélange. Cependant cette extraction a entraîné une perte des fractions cétoniques légères et le résultat obtenu sera en défaut.

a) *oximation*

Il est bien connu que les dérivés carbonylés réagissent avec le chlorhydrate d'hydroxylamine avec formation d' HCl et d'une oxime



Le chlorhydrate et l'oxime sont neutres. Chaque groupe $\text{>C}=\text{O}$ libère une molécule d' HCl que nous pouvons doser par une solution alcaline titrée (déplacement de l'équilibre sans le sens "a").

Le dosage se fait en présence de bleu de bromophénol (jaune en milieu acide et bleu en milieu basique). Bien que nos produits soient colorés

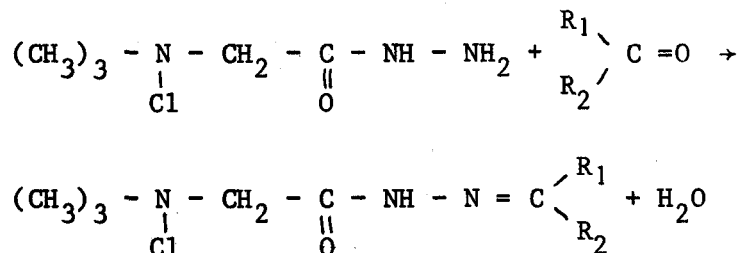
en jaune-orangé le virage peut être apprécié avec précision.

Nous avons obtenu une normalité moyenne égale à 2,7 N en équivalent $C = O$. Cette valeur signifie une forte concentration en groupe $C = O$. En posant l'hypothèse que les groupes $C = O$ proviennent uniquement des composés cétoniques, nous pouvons établir un rendement massique en cétones. Pour cela nous avons supposé que la masse moléculaire moyenne de ces cétones est celle de la cétone en C_9 qui représente le maximum de notre distribution gaussienne en ce qui concerne le nombre de carbones. Nous obtenons un rendement massique (par rapport à la masse de polypropylène utilisée) de 28 %

Rendement massique = 28 % (en excès)

b) extraction des cétones.

Nous avons utilisé la méthode de GIRARD et SANDULESCO (21) qui permet l'extraction sélective de cétones d'un mélange quelconque par le réactif T (chlorure de triméthyl - acéthydrazide ammonium).



l'hydrolyse acide de l'acéthydrazone obtenue redonne la cétone que l'on isole par extraction à l'éther.

Nous obtenons ainsi directement le volume de cétones présentes dans notre mélange. Cependant comme le montrent les enregistrements chromatographiques effectués sur le mélange initial (fig. 35) et sur la fraction cétonique totale (fig. 36) obtenue après extraction, nous avons perdu en cours d'opération les cétones légères (en C_3 et C_6 surtout). Néanmoins les cétones lourdes (supérieurs à C_9) ressortent nettement.

Ainsi nous avons pu évaluer le pourcentage en volume de la fraction cétonique par rapport au volume de la phase organique. Nous trouvons une valeur comprise entre 35 et 40 % selon les manipulations. Afin d'établir le rendement massique en cétones nous avons pris une densité moyenne de 0,85 pour la fraction cétonique. Nous obtenons ainsi un rendement massique compris entre 26 et 28 %.

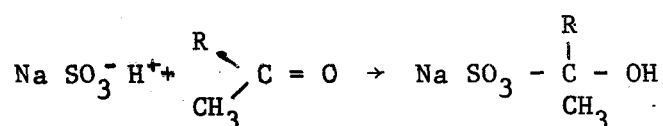
Ces résultats confirment donc ceux de l'oximation et la valeur 28 % peut être retenue. En reprenant l'exemple du traitement de 1 tonne de polypropylène nous obtiendrons

$$\frac{1000 \times 28}{100} = 280 \text{ kg de cétones.}$$

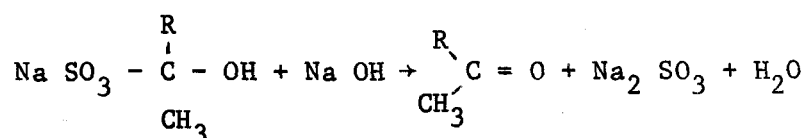
3) Conclusion

Ces bilans n'ont pas la prétention d'affirmer que notre méthode de valorisation des déchets de polypropylène est la meilleure, mais nous pensons qu'elle permet d'ouvrir une nouvelle voie qui peut intéresser les industriels.

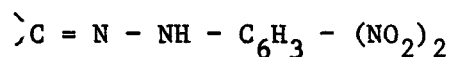
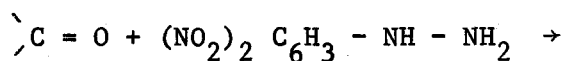
De plus, les méthodes d'extraction peuvent être améliorées et en particulier nous pouvons envisager la séparation sélective des méthylcétones par des réactions spécifiques comme celle au bisulfite de sodium :



combinaison bisulfitique



D'autres tests ont été essayés, comme celui de la dinitro 2,4 phenyl hydrazone :



dinitro 2,4 phenyl hydrazone.

Cependant l'hydrolyse acide à chaud est nécessaire pour relibérer les cétones. Cette opération est délicate car il y a possibilité de dégradation des cétones.

A la place de cette hydrolyse nous avons constaté que les précipités de dinitro 2,4 phenyl hydrazone se redissolvaient facilement, soit en présence

d'alcool en forte quantité ou surtout en présence de quelques gouttes d'acétone.

Ajoutons, qu'étant donné la concentration importante en cétones du mélange obtenu, la distillation serait peut être exploitable à l'échelon industriel.

Cette brève énumération montre que la méthode choisie n'est pas limitative et que, d'un point de vue industriel, les arguments de rentabilité primeront.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. STAUDINGER et Dr. W. KERN - *Introduction à l'analyse organique qualitative*. 2ème édition, Dunod 1958
- (2) K.G. STONE - *Determination of organic compounds*. (Mc Graw Hill Book Co INC.
- (3) N.D. CHERONIS et J.B. ENTREKIN - *Semimicro qualitative organic analysis - The systematic identification of organic compounds - second edition* (Interscience Publishers)
- (4) L. GIRY - *Applications récentes de la spectrométrie de masse associée à d'autres techniques - Chimie analytique 1970*, vol. 52, n°10
- (5) L.GIRY et M. CHAIGNEAU avec la collaboration de L.P. RICARD - *Association de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse pour la recherche de traces de gaz permanents*. Anal. 1972, vol. 1, n°7
- (6) H.C. HILL - *Introduction to mass spectrometry* (Published by Heyden and Son limited 1966)
- (7) A. CORNU and R. MASSOT - *Compilation of mass spectral data - Index de spectres de mass*. Published by Heyden & Sons (presse universitaire de France (Second edition (2 volumes)
- (8) E. STENHAGEN, S. ABRAKAMSOO, F.W. LAFFERTY - *Atlas of Mass spectral Data - volumes 1-2-3*
- (9) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI, D.H. WILLIAMS - *Interpretation of Mass Spectra of organic compounds* (Holden day)
- (10) A.G. SHARKEY, J.L. SCHULTZ and R.A. FRIEDEL - Anal. Chem. 1956, 28, 934
- (11) L. DELFOSSE - *Thèse doctorat ès sciences physiques Lille 1973 CNRS A08147*
- (12) F.F. RUST, F.H.SELJBOLD, W.E. VAUGHAN - J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 338
- (13) A. TKAČ - *Symposium sur l'ignifugation des matières plastiques BRATISLAVA 1976 preprints p. 6 à 17 (DŮm Techniky SVTS)*

CONCLUSION GENERALE

Les travaux exposés dans le cadre de cette thèse constituent une étude de ce que pourrait être, à l'échelle industrielle, le recyclage et la valorisation chimique des déchets de certaines matières plastiques. Tout en cherchant à approfondir nos connaissances sur les mécanismes de la combustion des macromolécules, nous avons essayé d'apporter notre contribution à une double préoccupation d'ordre écologique - le devenir des déchets de matières plastiques - et d'ordre économique - un gain de matières premières.

Le polypropylène a servi de support à toutes nos expériences. Ce choix s'explique par le fait que de nombreuses études fondamentales ont été approfondies au Laboratoire dans le domaine de la combustion des hydrocarbures et des macromolécules, dont le polypropylène. De ces abondantes et fécondes recherches il est ressorti que ce polymère était le type le plus représentatif d'une famille de macromolécules qui présentait un mécanisme d'auto-inflammation de basse température (vers 300°C) caractérisé par l'existence de flammes froides. Les premières analyses des produits légers issus de cette combustion froide ont révélé, entre autre, la présence de dérivés carbonylés. Il nous a donc semblé intéressant de poursuivre cette recherche à plus grande échelle afin d'optimiser et d'orienter la formation de ces produits vers l'obtention de composés carbonylés cétoniques.

Pour réaliser cette étude, nous avons d'abord recueilli l'avis de personnes autorisées et une bibliographie à base de statistiques que nous avons relatés dans le premier chapitre. Nous avons ainsi brossé un tableau de la situation actuelle des matières plastiques, et nous nous sommes situés par rapport aux autres technologies de recyclage proposées. Puis nous avons refait le point, dans le deuxième chapitre, sur les méthodes d'étude de la combustion des macromolécules afin de mieux cerner les mécanismes de dégradation thermique oxydante des polymères et les phénomènes d'auto-inflammation.

De cette mise au point nous avons ressorti les faits importants suivants :

- la nature autocatalytique de l'oxydation,
- la formation de peroxydes et d'hydroperoxydes dont la décomposition est fortement exothermique et qui conduit à l'obtention de composés oxygénés,
- l'attaque oxydante initiale sur les carbones tertiaires,
- la présence de zones dangereuses en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène lors de la combustion "froide".

A partir de ces données nous avons élaboré une technique nouvelle de recyclage s'apparentant à une mini-unité pilote. Le troisième chapitre a été consacré à la présentation de l'appareillage utilisé et aux études expérimentales du domaine de flammes froides et de flammes froides secondaires multiples.

Enfin, nous avons évalué l'influence et le comportement des principaux polymères (PVC - polyéthylène - polystyrène) sur la combustion froide du polypropylène.

La méthode utilisée et le contrôle des divers paramètres (débit gazeux, température, pression) sont simples. Par souci de rentabilité, nous nous sommes attaché à définir dans la zone des flammes froides les conditions paramétriques les plus favorables à l'autothermicité, celle-ci étant synonyme de gain d'énergie. Nous avons ainsi délimité le domaine paramétrique suivant :

- pression d'oxygène voisine de 250 torr, ce qui correspond à un air légèrement suroxygéné (air + 12 % d'O₂),
- débit gazeux total de 20 l/h pour un volume réactionnel de 150 cm³,
- température de l'ordre de 320°C.

La méthode présente donc l'avantage d'être peu consommatrice d'énergie - température relativement basse, autothermicité de la réaction - et ne nécessite qu'un léger excès d'oxygène - mélange air plus 12 % d'oxygène.

Cependant, dans le domaine paramétrique où nous travaillons, il existe une zone dangereuse - celle des flammes froides secondaires multiples - qui peut conduire à des risques d'inflammation. Nous avons donc entrepris l'étude systématique de cette zone d'un point de vue pratique et théorique.

Dans le premier cas nous avons montré que l'azote avait un rôle légèrement promoteur sur l'inflammation, ainsi que des augmentations de pression à l'intérieur du réacteur (dues au dégagement des produits gazeux ou à l'obstruction fortuite des circuits de piégeage).

Dans le second cas, une approche théorique du mécanisme a montré qu'il existait une concentration critique en peroxydes superficiels, qui donnerait naissance au phénomène. Cette concentration critique étant fonction de la pression d'oxygène nous voyons qu'il est possible de contrôler ce paramètre afin d'éviter cette zone dangereuse. La pression d'oxygène doit rester inférieure à 280 torr.

Enfin, les pourcentages tolérables des autres matières plastiques par rapport au polypropylène ont été établis comme suit :

- les polyéthylènes peuvent être ajoutés jusqu'à concurrence de 50 %,
- le polystyrène doit être limité à 10 % maximum car sa décomposition libère en particulier des phénols qui sont bien connus pour être des inhibiteurs de la combustion,
- le PVC n'est pratiquement pas acceptable dans nos mélanges du fait du dégagement d'HCl et de la formation d'un résidu polyacétylénique. Néanmoins, une dehydrochloration préalable permettrait d'utiliser des charges inférieures à 5 %.

Ainsi notre méthode de recyclage du polypropylène peut être étendue à d'autres polymères comme les polyéthylènes et une purification stricte préalable des déchets n'est pas nécessaire.

A ce stade de notre étude, nous avons rempli une partie de notre objectif, à savoir la mise en oeuvre d'une technique de dégradation thermique oxydante économiquement viable.

Il nous restait à identifier les produits d'oxydation ainsi obtenus, afin de fermer le cycle des matières plastiques sur celui de la chimie organique. Nous avons donc entrepris l'identification de ces produits et établi des bilans matière de notre opération dans le dernier chapitre.

Pour analyser ces composés, nous avons eu recours aux techniques classiques de la chimie organique comme les méthodes physicochimiques : extractions par solvants, distillation, précipitations sélectives, tests caractéristiques des groupements fonctionnels. Ces méthodes se sont révélées rapidement inefficaces du fait de la complexité du mélange étudié. Nous avons donc amélioré l'identification en utilisant la chromatographie en phase gazeuse. Nous avons ainsi obtenu une première image sur la composition du mélange sans arriver toutefois à définir chaque composé. L'emploi du couplage chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse nous a permis de débloquent notre problème et d'attribuer aux pics chromatographiques les corps correspondants.

Les produits légers relevés (masse inférieure à 100) englobant la majorité des fonctions chimiques formées des éléments C, H, O = hydrocarbures, acides, alcools, esters, éthers, hétérocycles, aldéhydes et cétones. Ces produits sont en faible proportion par rapport à la fraction lourde (masse supérieure à 100) qui montre une orientation vers les dérivés carbonylés cétoniques. Les produits majoritaires obtenus sont tous des composés cétoniques et plus particulièrement des méthylcétones saturées et éthyléniques du genre $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{R}$ avec R identique à l'unité monomère du polypropylène $(-\underset{\text{C}}{\text{C}} - \underset{\text{C}}{\text{C}}-)_{\text{n}}$. ⁰

Le second fait marquant est l'absence des méthylcétones comportant 4, 7 et 10 atomes de carbones. De plus la diméthyl 4,6 heptanone 2 est la cétone majoritaire de notre mélange.

L'oxydation commencerait par l'attaque de l'oxygène sur les carbones tertiaires de la chaîne du polypropylène, et donnerait un peroxyde RO_2° . Celui-ci évoluerait principalement par la formation d'un hydroperoxyde RO_2H . La décomposition de cette molécule suivie de divers réarrangements du radical RO° obtenu conduit principalement à des méthylcétones saturées ou éthyléniques. Nous avons proposé un mécanisme qui rend compte en particulier des lacunes observées dans la suite des séries homologues obtenues, ainsi que de la prépondérance des cétones en C_9 .

Enfin nous avons établi deux bilans relatifs à la formation de l'eau et des cétones. Dans le premier cas, la quantité d'eau recueillie est proportionnelle au nombre d'hydrogènes portés par les carbones tertiaires

de la chaîne du propylène. Le rendement massique en eau est de l'ordre de 20 % maximum. Quant aux cétones, nous obtenons un rendement massique compris entre 26 et 28 %. De plus une évaluation du volume des cétones présentes dans le mélange a fourni une valeur comprise entre 35 et 40 %.

En résumé, toute cette étude montre que le recyclage des déchets de matières plastiques présentant le mécanisme d'auto-inflammation de basse température, et dont le polypropylène est le type le plus représentatif, conduit à la récupération de produits cétoniques lorsque nous opérons dans le domaine de flammes froides.

La mise en oeuvre simple de notre technique, la faible consommation d'énergie nécessaire et l'orientation spécifique vers la formation des méthyl-cétones saturées et éthyléniques, avec des rendements très intéressants, prouve que notre technique de dégradation thermique oxydante ménagée des polyoléfines est économiquement viable à l'échelle industrielle.

Notre technique n'a pas la prétention de régler tous les problèmes soulevés par les déchets de matières plastiques. Cependant notre contribution de chimiste a permis d'ouvrir une nouvelle voie qui ne trouvera son aboutissement que lorsque tous les partis concernés seront convaincus de la rentabilité de notre procédé.

