UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THÈSE

Présentée à l'Université de Lorraine
Ecole Doctorale SIMPPÉ :
Science et Ingénierie des Molécules, des Produits, des Procédés et de l'Énergie
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS)
pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine
Spécialité : « Génie des Procédés, des Produits et des Molécules »

par

Nabil HASSIBI

Étude de la pyrolyse de déchets plastiques: essais et modélisation

Thèse soutenue publiquement le 05 / 12 / 2023 à Nancy devant le jury composé de :

Rapporteurs : Prof. Frédéric MARIAS - Université de Pau et des pays de l'Adour

Prof. Sophie DUQUESNE – Université de Lille

Examinateurs : Prof. Isabelle ROYAUD – Université de Lorraine (Présidente du jury)

Dr. Sary AWAD (HDR) – IMT Atlantique

Prof. Valérie BURKLÉ-VITZTHUM – Université de Lorraine (Directrice de thèse)

Prof. Guillain MAUVIEL – Université de Lorraine (Co-directeur de thèse)

À mes deux parents bien-aimés Mohamed et Zakia

Pour avoir été toujours à mes côtés quand il le fallait

Pour m'avoir supporté pendant les moments difficiles

Et d'avoir tout sacrifié pour moi et mon petit frère Zakaria à qui je tiens beaucoup également.

À ma femme bien-aimée Morgane

D'avoir cru en moi et être à mes côtés dans les hauts et les bas

À mon grand-père mes deux grands-mères mes numéros 1

" استطاعتي قدر به قمت أنا و .الواجب اسمه شيء بل ،هزيمة أو انتصار ،فشل أو نجاح هناك ليس "

الخطابي الكريم عبد بن محمد

"Il n'y a pas de succès ou d'échec, de victoire ou de défaite, mais une chose qui s'appelle le devoir. Et j'ai fait de mon mieux."

Mohammed ben Abdelkrim Al-Khattabi

Avant-propos

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP -UMR 7274) -CNRS-Nancy sous la direction de Madame Valérie Burklé-Vitzthum, professeure à l'EEIGM et Monsieur Guillain Mauviel, professeur à l'ENSIC. Elle a été financée par l'Université de Lorraine et l'Institut Carnot (ICÉEL), c'est le fruit d'une collaboration de deux équipes GCR et GREENER.

Je tiens à remercier Madame Valérie Burklé-Vitzthum et Monsieur Guillain Mauviel pour leur confiance qu'ils m'ont accordée pour réaliser ce travail, l'intérêt continue, la disponibilité dont ils firent preuve à mon égard, les précieux conseils constructifs et le soutien qu'ils m'ont apporté tant sur le plan scientifique qu'humain. Quelques mots ne peuvent traduire qu'imparfaitement la reconnaissance que je leur dois.

Je remercie sincèrement les membres de jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux de recherche. Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Monsieur Frédéric Marias, et Madame Sophie Duquesne pour l'acceptation d'en être les rapporteurs. Je remercie également Madame Isabelle Royaud et Monsieur Sary Awad pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie particulièrement Monsieur Yann Quiring et Mademoiselle Yireth Andréa Vega Bustos, stagiaires à l'EEIGM et à l'ENSIC. C'est avec un grand plaisir que j'ai eu l'opportunité de les encadrer et un grand merci pour le travail qu'ils ont fourni.

J'adresse également ma gratitude à Monsieur Dimitrios Meimaroglou pour son aide et sa collaboration au niveau du volet de modélisation ainsi que le développement de la simulation numérique et le code MATLAB.

Je tiens à exprimer ma gratitude tout particulièrement à Monsieur Michel Mercy pour son aide à la mise en œuvre de mon montage expérimental et à Monsieur Anthony Dufour pour son soutien, ainsi que ses précieux conseils et réflexions.

Je tiens à remercier également Yann Lebrech, pour ses précieux conseils et de m'avoir également appris à utiliser les diverses techniques de caractérisation à LRGP. Un merci aux membres de l'atelier de mécanique, spécialement Charly Koenig.

J'exprime ma gratitude au reste des membres de l'équipe GREENER ainsi aux personnes avec lesquels j'ai collaboré: Richard Lainé, Philippe Arnoux, Olivier Herbinet, Philippe Marchal, Sandripe Hoppe, Vincent Carré, Laurent Mori, David Brunello, Franck Giovanella, Ryma Benrabah, Baptiste Sirjean, Pierre Alexandre Glaude, Mohamed Heshmi Aissaoui, Akram Dahdouh, Erika Bartolomei, Rémi Demol, Pierre-Alann Cablé, Mattéo Pietraccini, Manon Bechikhi, Eya Ghomri, Julien Colin, Jana Alkoussa, Camille Rubio, Nathan Pichot, Nicolas Mitre et Saad Nader. Chacun ayant dans son domaine su m'aider à résoudre mes problèmes quotidiens, créer une ambiance chaleureuse et participer ainsi à l'aboutissement de ce travail.

Enfin ces dernières lignes seront spécialement à ma famille. Si je suis ici aujourd'hui, c'est uniquement grâce à vous et pour vous. À vous, qui avez toujours été et serez toujours à mes côtés, je dédie le fruit de mon travail. Un merci tout spécial et particulier également à toi, Morgane.

Résumé

Le projet de thèse s'inscrit dans une problématique économique et environnementale de gestion des déchets plastiques par pyrolyse, dans le but d'en récupérer et d'en valoriser les produits.

Dans ce contexte, les travaux de recherche menés dans le cadre de cette thèse ont été focalisés sur l'étude de la pyrolyse de plastique les plus utilisés dans notre vie quotidienne et en particulier du polypropylène (PP) et du polystyrène (PS) en utilisant différents appareils analytiques. Pour ce faire, un pilote de pyrolyse à reflux a été conçu en s'appuyant sur le principe du reflux afin d'augmenter la production en hydrocarbures légers. Les expériences de pyrolyse ont été réalisées à une température de pyrolyse de 480°C et des températures de reflux allant de 150°C à 400°C. Contrairement à d'autres études issues de la littérature, les produits gazeux et liquides ont été identifiés et quantifiés en détail. Les gaz non condensables ont été analysés en ligne et hors ligne à l'aide d'un micro-chromatographe en phase gazeuse (μ-GC), ce qui a permis d'établir les profils temporels des gaz. Les condensats liquides ont été caractérisés par chromatographie gazeuse/ spectrométrie de masse et détection par ionisation de flamme (GC/MS-FID) et par spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (FT-ICR MS). Par la suite, on s'est intéressé à l'étude de la stabilité de l'huile liquide produite à partir de la pyrolyse du polypropylène (PP). Les tests de stabilité ont été réalisés avec et sans antioxydant (stabilisant) dans un dispositif de test automatique commandé par microprocesseur appelé PetroOxy dans un environnement oxygéné, en mettant en évidence la période d'induction dans des conditions d'oxydation accélérée. Les différents liquides oxydés obtenus ont ensuite été analysés par une chromatographie gazeuse/ spectrométrie de masse (GC-MS) pour identifier les composants des huiles liquides oxydées et par une méthode de titrage iodométrique à la triphenylphosphine pour quantifier les concentrations des hydroperoxydes (ROOH). Dans une seconde partie, le volet de modélisation a été développé via un code MATLAB et a comporté plusieurs étapes. Cette partie consiste sur le développement d'un modèle cinétique permettant de simuler l'évolution de la distribution des masses molaires de la macromolécule (distribution des longueurs de chaînes polymériques), ainsi que ses propriétés moléculaires (la masse molaire en poids, en nombre…) par la méthode statistique de Monte Carlo.

L'importance et l'impact significatif du reflux a été confirmés et approuvés afin de maximiser les molécules d'intérêt, en particulier celles correspondant aux coupes pétrolières naphtas et au styrène, benzène, toluène et à l'éthylbenzène (BTE), par rapport à la pyrolyse habituelle du PP et PS respectivement et sans reflux. L'ajout d'un antioxydant hautement efficace tel que le BHT (Hydroxytoluène Butylé), est également fortement recommandé pour garantir la stabilité des huiles issues du recyclage de plastiques à long terme. Quant à la cinétique de Monte Carlo, elle a été mise en œuvre avec succès pour la prédiction de l'évolution de la pyrolyse dans différentes conditions de réaction, pour lesquelles des données expérimentales étaient disponibles et comparées à ces derniers.

Mots clés: recyclage, pyrolyse, reflux, déchets plastiques, polypropylène, polystyrène, stabilité, oxydation, antioxydant, cinétique de Monte Carlo, distribution de la masse molaire.

Abstract

The PhD thesis project is part of an economic and environmental issue concerning the management of plastic waste by pyrolysis, with the aim of recuperating and recovering the products.

In this context, the research work performed in the framework of this thesis was focused on the study of the pyrolysis of the plastics most commonly used in our daily lives, in particular polypropylene (PP) and polystyrene (PS), by means of various analytical instruments. To this end, a reflux pyrolysis pilot plant was designed based on the reflux principle in order to increase the production of light hydrocarbons. The pyrolysis experiments were carried out at a pyrolysis temperature of 480°C and reflux temperatures ranging from 150°C to 400°C. Unlike other studies in the literature, gaseous and liquid products were identified and quantified in detail. Non-condensable gases were analyzed on-line and off-line using a micro gas chromatograph (μ-GC), which allowed the temporal profiles of the gases to be established. Liquid condensates were characterized by gas chromatography/mass spectrometry and flame ionization detection (GC/MS-FID) and ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS). Subsequently, we were interested in studying the stability of the liquid oil produced from the pyrolysis of polypropylene (PP). Stability tests were carried out with and without an antioxidant (stabilizer) in a microprocessor-controlled automatic testing device called PetroOxy in an oxygenated environment, highlighting the induction period under accelerated oxidation conditions. The various liquids obtained were then analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) to identify the components of the oxidized liquid oils and by a triphenylphosphine iodometric titration method to quantify the concentrations of hydroperoxides (ROOH). In the second part, the modular approach was developed using a MATLAB code and involved several stages. This part consisted of developing a kinetic model to simulate the evolution of the macromolecule's molar mass distribution (distribution of polymer chain lengths), as well as its molecular properties (molar mass by weight, by number, etc.) using the Monte Carlo method.

The importance and significant impact of reflux was confirmed and approved in order to maximize the molecules of interest, in particular those corresponding to the naphtha petroleum cuts and styrene, benzene, toluene and ethylbenzene (BTE), compared with the usual pyrolysis of PP and PS respectively and without reflux. The addition of a highly effective antioxidant such as BHT (Butylated hydroxytoluene) is also strongly recommended to guarantee the long-term stability of oils derived from plastic recycling. As for Monte Carlo kinetics, it has been successfully used to predict the evolution of pyrolysis under different reaction conditions, for which experimental data was available and compared with it.

Keywords: recycling, pyrolysis, reflux, plastic waste, polypropylene, polystyrene, stability, oxidation, antioxidant, Monte Carlo kinetics, molar weight distribution.

Table des matières

Remerciements……..…III
Résumé……..……V
Abstract……..……..VII
Table des matières……..…VIII
Liste des tableaux…….…..…XIII
Liste des figures……...XV
Liste des abréviations…….XIX
Liste des symboles……...XX
Liste des annexes……XXI

Introduction……..……...…1
1. Contexte Générale…….…….1
2. Objectif et démarche……..……7
3. Mise en forme de la thèse……..……8
4. Liste des publications…….....…9
5. Conférences et auditions libres……10
6. Références……..……..11

Chapitre 1 : État de l'art sur la pyrolyse de plastiques…….....…13
1. Généralités sur les plastiques……..14
2. Études expérimentales de la pyrolyse de plastiques……...17
2.1. Procédés de pyrolyse de plastiques…….17
2.2. Paramètres clés du procédé de pyrolyse de plastiques……19
2.3. Sous- produits de la pyrolyse de plastiques……...….44
3. Mécanismes réactionnels de la pyrolyse de plastiques……...46
3.1. Théorie des réactions de pyrolyse……...……46
3.2. Mécanisme de craquage pyrolytique……...……..47
3.2.1. Types de craquage pyrolytique……..47
3.2.1.1. Craquage aléatoire……..…..48
3.2.1.2. Craquage des groupes latéraux……..48
3.2.1.3. Craquage en fin de chaine…….48
3.2.2. Mécanisme de réaction radicalaire……50

4. Approche de modélisation cinétique de la dégradation de plastiques……53
4.1. Principales approches de modélisation cinétique……...53
4.1.1. Modèle cinétique globale……...54
4.1.2. Modèle cinétique détaillé……...56
4.1.2.1. Approche de modélisation déterministe……56
4.1.2.2. Méthodes des moments (MoM)…….57
4.1.2.3. Approche de modélisation cinétique de Monte Carlo (kMC)……...59
4.2. Modèles simplifiés de dégradations pyrolytiques……..62
4.2.1. Modèle généralisé de dégradation de polyoléfines ……...62
4.2.2. Modèle du mécanisme radicalaire de la pyrolyse des polyvinyliques……...63
4.2.2.1. Mécanisme cinétique…….63
4.2.2.2. Paramètres cinétiques……65
5. Conclusions……68
6. Références……...70

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et analytiques……...83
1. Réacteur tubulaire de pyrolyse……...84
2. Caractérisation hors ligne……...89
2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)……89
2.2. Analyse élémentaire (CHNS/O)…….90
2.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse et un détecteur à ionisation de flame (GC/MS-FID)……..91
2.4. Spectrométrie de masse à résonnance cyclotronique ionique (FT ICR-MS)…….94
2.4.1.Principe de l'ionisation APCI…….94
2.4.2.Principe de la FT ICR-MS……..95
2.5. Analyse de la stabilité des hydrocarbures issus de la pyrolyse de plastiques……96
2.5.1.Test d'oxydation par PetroOxy……..96
2.5.2.Analyse des hydroperoxydes par titrage iodométrique……..98
3. Caractérisations en ligne : réacteur couplé à un micro-chromatographe en phase gazeuse (μ-GC)…….99
4. Conclusion……101
5. Références…….102

Chapitre 3 : Analysis and control of products obtained from pyrolysis of Polypropylene using a reflux semi-batch reactor and GC-MS/FID and FT-ICR MS……106

Abstract……...109

1. Introduction……109
2. Experimental……...110
2.1. Materials……..110
2.2. Thermogravimetric analysis (TGA)……111
2.3. Proximate and ultimate analysis……..111
2.4. Pyrolysis setup……111
2.5. Characterization of pyrolysis products……112
2.5.1.Analysis of gas by micro-GC……..112
2.5.2.Analysis of liquid products by GC-MS/FID……112
2.5.3.Analysis of liquid products by FT-ICR MS……112
3. Results and discussion……113
3.1. Proximate and ultimate analysis results……...113
3.2. Thermogravimetric analysis results……113
3.3. Pyrolysis setup results……113
3.3.1.Parameters of the experiments……113
3.3.2.Temperature profiles……113
3.4. Characterization of pyrolysis products……114
3.4.1.Analysis of volatile species by μ-GC……..115
3.4.2.Analysis of liquid products by GC-MS/FID……115
3.4.3.Analysis of liquid products by FT-ICR MS……117
4. Conclusion……...118
5. Acknowledgement……...118
6. References……...…119
7. Supplementary Materials……120

Chapitre 4: Thermochemical recycling of polystyrene by pyrolysis: Importance of the reflux to maximise the production of styrene and BTEX……..128

Abstract……...131
1. Introduction……..……..131
2. Materials and methods……..132
2.1. Origin and characteristics of the materials……132
2.2. Analytical characterization of PS……..132
2.3. Experimental apparatus and procedure……...……..132
2.3.1. Pyrolysis pilot system……...……....132
2.3.2. Experimental conditions……...133
2.4. Analytical methods of pyrolysis products……134

3. Results and discussion……..……...134
3.1. TGA, proximate and ultimate analysis results…….…….…..134
3.2. Characterization of pyrolysis products…….……..134
3.2.1. Product distribution analysis…….……134
3.2.2. Analysis of the non-condensable gas products…….……135
3.2.3. Analysis of liquid products…….……..135
3.2.4. Analysis of the char product…….137
4. Conclusion…….137
5. Acknowledgement…….137
6. References…….137
7. Supporting information for publication…….…....139

Chapitre 5: Oxidative stability of hydrocarbons produced by pyrolysis of polypropylene……142

Abstract……...146
1. Introduction…….....146
2. Materials and methods…….…….....147
2.1. Materials……147
2.2. Experimental apparatus and procedure…….148
2.2.1. PetroOxy…….....148
2.2.2. Experimental parameters and conditions…….148
2.3. Analytical methods after PetroOxy tests……...148
2.3.1. Analysis of the liquid oil by GC-MS……..148
2.3.2. Analysis of the liquid oil by titration method…….149
3. Results and discussion……..149
3.1. Oxidation stability tests results…….149
3.2. Characterization of the oxidized liquid oils……..150
3.2.1. Analysis by GC-MS……150
3.2.2. Analysis by titration method……151
3.3. Antioxidant effect of BHT in liquid oils……...151
4. Conclusion……152
5. Acknowledgement……...….153
6. References…….....153

Chapitre 6: A Novel Kinetic Modeling Framework for the Pyrolysis of Polypropylene Using Monte Carlo simulation…….156

Abstract……..159
1. Introduction……...160
2. Reaction configuration and materials……...162
2.1. Experimental apparatus and procedure…….162
2.2. Simulation parameters and conditions……..163
3. Kinetic mechanism……...163
3.1. Reduced kinetic scheme……163
3.2. Pyrolysis rate functions…….167
4. Model developments…….168
4.1. Model of the method of moments…….168
4.2. Model of Monte Carlo…….……..169
4.2.1. Stochastic modeling…….169
4.2.2. Calculation of Monte Carlo properties…….……172
5. Results and discussion…….…….174
6. Conclusion……178
7. Acknowledgement……...…….178
8. References……179

Chapitre 7: Conclusions et perspectives…….181

7.1. Conclusions des travaux menés……181
7.2. Perspectives……..184

Annexes……..186

Liste des tableaux

Tableau 1-1. Caractéristiques des différents types de polymères…….……14

Tableau 1-1. Principaux thermoplastiques de la vie quotidienne, leurs monomères correspondants et leurs applications (adapté)……...16

Tableau 1-3. Paramètres utilisés dans le calcul du nombre de Fourier dans les expériences d'ATG……23

Tableau 1-4. Calcul du nombre de Fourier dans les expériences d'ATG……24

Tableau 1-5. Distribution de produits liquides et gazeux non condensables provenant du procédé de pyrolyse du PE à différents taux de reflux lors du craquage secondaire……...32

Tableau 1-6. L'effet du gaz vecteur sur le rendement du produit et la composition du produit condensé……..40

Tableau 1-7. L'effet du gaz vecteur sur la distribution du nombre de carbones de la composition du produit condensé…….41

Tableau 1-8. Tableau récapitulatif des différents travaux expérimentaux réalisés sur la pyrolyse de PEHD, PEBD, PP, PET et PS…….43

Tableau 1-9. Les différents modes de décomposition thermique des thermoplastiques et leurs produits à basses et hautes températures……..49

Tableau 1-10. Constantes de vitesse de référence pour les principales classes de réactions dans la décomposition thermique du polystyrène, du polypropylène et du polyéthylène pour une température entre 350 et 550 °C…….67

Tableau 2-1. Paramètres des expériences du PP et PS……89

Tableau 2-2. Tableau récapitulatif des appareils analytiques utilisées pour la caractérisation de produits dans cette thèse……..……102

Table 3-1. Characteristics of PP from proximate and elemental analysis……113

Table 3-2. Parameters of the experiments……113

Table 3-3. Stabilized temperatures during the pyrolysis of PP when the setpoint temperature of reflux was 200°C…….113

Table 3-4. List of the major compounds identified in the liquid oils with and without reflux……116

Table 4-1. Parameters of the experiments…….134

Table 4-2. Proximate and elemental analysis of PS compared to other research studies…….134

Table 4-3. List of the main compounds of PS pyrolysis identified in the liquid oils with and without reflux…….136

Table S1. List of the all the liquid compounds identified and quantified in the liquid oils with and without reflux by the GC-MS/FID……139

Table 5-1. Description of the oxidation experimental tests…….149

Table 5-2. Results of oxidative analysis by PetroOxy tests and triphenylphosphine iodometric titration…….150

Table 6-1. Reference rate constants for the main classes of reactions in thermal decomposition of polypropylene……..166

Table 6-2. MC algorithm and rate functions for the chain fission, scission, transfer and termination reactions……170

Liste des figures

Figure 0-1. Formule développée et nomenclature du polypropylène…….2

Figure 0-2. Les différentes structures moléculaires des sept types de plastiques les plus produits au monde……2

Figure 0-3. Codes SPI pour divers produits en plastique……...3

Figure 0-4. Evolution de la production des plastiques dans le monde, adaptée……3

Figure 0-5. Evolution de la production des plastiques en Europe, adaptée……..4

Figure 0-6. Hiérarchie des modes de traitement des déchets……5

Figure 0-7. Production mondiale et européenne des plastiques par type, adaptée……5

Figure 0-8. Différentes voies pour la gestion des déchets plastiques, adaptée…….7

Figure 0-9. Aperçu des approches expérimentales et de modélisation utilisées durant la thèse…….8

Figure 1-1. Vitesse de réaction en fonction de la température et de la vitesse de chauffage dans la pyrolyse de la bouteille PET de boisson gazeuse…….22

Figure 1-2. Illustration d'un réacteur discontinu avec équipement d'agitation……26

Figure 1-3. Illustration d'un réacteur à lit fixe…….28

Figure 1-4. Illustration d'un réacteur à lit fluidisé……28

Figure 1-5. Illustration d'un réacteur à lit fluidisé conique à jets (CSBR) dans la pyrolyse du PEHD avec un catalyseur zéolitique……..29

Figure 1-6. Illustration du réacteur de pyrolyse à reflux du PE……...31

Figure 1-7**.** Schéma de l'installation expérimentale pour la pyrolyse du PEHD avec reflux……...32

Figure 1-8. Distribution du rendement des produits issus de la pyrolyse du PEHD à différentes températures du condenseur à reflux……..33

Figure 1-9. Schéma de l'installation expérimentale pour la pyrolyse du mélange de PP, PEBD, PEHD et PS avec reflux…….34

Figure 1-10. Effet de la pression sur la distribution des produits issus de pyrolyse du PE dans un réacteur continu à cuve agitée sous des pressions allant de 0,1 à 0,8 MPa……35

Figure 1-11. Effet de la pression sur le rendement du gaz issus de pyrolyse du PE à différentes températures……35

Figure 1-12. Schéma d'écoulement du réacteur agité au laboratoire……39

Figure 1-13. Les différentes transitions de phase du PET par analyse thermique différentielle (ATD)…….……47

Figure 1-14. Nomenclature des différents types de carbones (primaire, secondaire et tertiaire) et du méthane…….……..47

Figure 1-15. Mécanisme macroscopique proposé pour le craquage des chaînes terminales des polymères à l'état gazeux dans une interface liquide……49

Figure 1-16. Boucle de propagation pour les réactions en chaîne directe (SRC).…….……..51

Figure 1-17. Exemple de réaction d'initiation (scission aléatoire) de la chaîne du PE……51

Figure 1-18. Exemple de réaction de β-scission (scission aléatoire en bout de chaîne)……..51

Figure 1-19. Exemple de réaction de transfert d'hydrogène intramoléculaire……52

Figure 1-20. Exemple de réaction de transfert d'hydrogène intermoléculaire…….52

Figure 1-21. Exemple de réaction de terminaison ou recombinaison…….53

Figure 1-22. Différentes approches de modélisation cinétique employées pour simuler le processus de dégradation des polymères……..54

Figure 2-1. Principe du reflux…….85

Figure 2-2. Représentation du système de pyrolyse du PP (sans piège 3) et PS avec une zone de reflux.……..88

Figure 2-3. Analyseur thermogravimétrique utilisé au LRGP (STARe Mettler Toledo) avec sa configuration en porte-à-faux à gauche……..90

Figure 2-4. Analyseur élémentaire utilisé au LRGP (*Elementar vario micro cube CHNS*)……91

Figure 2-5. à gauche, chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID) et à droite, la configuration du dispositif GC/MS-FID utilisé pour l'identification et la quantification des produits liquides issus de la pyrolyse de plastiques..93

Figure 2-6. Principe de FT ICR-MS……95

Figure 2-7. Vue de face et de dessus du PetroOxy……97

Figure 2-8. La période d'induction, qui est définie comme le temps écoulé entre le début de la procédure de chauffage du récipient à pression de l'échantillon et une chute de pression de 10 % par rapport à la pression maximale (P_{max})de l'échantillon……..98

Figure 2-9. Schéma de la méthode iodométrique utilisant la triphenylphosphine……99

Figure 2-10. Configuration du dispositif µ-GC utilisé pour l'identification et la quantification des produits gazeux issus de la pyrolyse de plastiques……100

Figure. 3-1. Principle of the reflux used during the pyrolysis of PP……110

Figure. 3-2. Representation of the pyrolysis system with a reflux zone……111

Figure. 3-3. Longitudinal gradient as a function of thermocouples position at different reflux zone setpoint temperatures (150°C – 200°C – 250°C)……..113

Figure. 3-4. Effect of the reflux temperature on product yields issued from PP pyrolysis at various temperatures of reflux (125°C - 170°C - 200°C) and without reflux……113

Figure. 3-5. Temporal evolution of the molar fractions (left Y-axis) of main gases (propylene, butadiene, butene and methane) during PP pyrolysis at various temperatures of reflux (125–170–200 ◦C) combined with the temporal evolution of the measured temperature (T◦ sample – right Y-axis) of the melting PP in the pyrolysis zone……114

Figure. 3-6. Mass yield of gas compounds issued from PP pyrolysis at various temperatures of reflux (125°C - 170°C - 200°C) and without reflux……115

Figure. 3-7. Mass fraction of liquid compounds issued from PP pyrolysis at various temperatures of reflux (125°C - 170°C - 200°C) and without reflux……..117

Figure. 3-8: Plots of double bond equivalents versus carbon number for pyrolysis liquid oil samples, shown as a function of a reflux temperature (125°C) and without reflux……118

Figure. 4-1. Scheme of the reflux pyrolysis system of PS……133

Figure. 4-2. Reflux temperature effect on product yields issued from PS pyrolysis at different temperatures of reflux (200−300−400 °C) and without reflux……134

Figure. 4-3. Texture of the collected liquid oil at different setpoint temperatures of reflux……135

Figure. 4-4. Mass fraction of gas compounds issued from PS pyrolysis at various temperatures of reflux (200−300−400 °C) and without reflux……135

Figure. 4-5. Liquid compound mass fraction issued from PS pyrolysis and related to the initial mass of PS at various temperatures of reflux (200−300−400 °C) and without reflux…….136

Figure 5-1. Overall conceptual processes of fuel stability……147

Figure 5-2. Front and top view of the PetroOxy……148

Figure 5-3. Scheme of the iodometric method using triphenylphosphine solution and potentiometry..149

Figure 5-4. Influence of the mass of NR liquid oil added to kerosene on the PetroOxy induction period and the concentration of ROOH (error of [ROOH] represented as orange cloud)……150

Figure 5-5. Simplified the reaction pathway of an alkane RH in the liquid phase. (R• is an alkyl radical, ROO• a peroxy radical, RO• an alkoxy radical, ROOH a hydroperoxide, ROH an alcohol, and R(C=O) an aldehyde or a ketone)……151

Figure 5-6. Influence of the BHT on the PetroOxy induction period and the concentration of ROOH on NR, AR and kerosene liquid oils……..152

Figure 6-1. Algorithm of the kinetic of Monte Carlo……..161

Figure 6-2. Comparison between mass yield of kMC model predictions and experimental data, for the pyrolysis carried out at 480 °C and for 210 min. ……175

Figure 6-3. Comparison of the liquid oil compounds between experimental measurements and the MC method predictions for the pyrolysis carried out at 480 °C and for 210 min. …….176

Figure 6-4. Cumulative mass of the hydrocarbons molecules with a chain length 1 and 2 (CL=1 and CL=2) for the pyrolysis carried out at 480 °C and for 210 min……177

Figure 6-5. Weight and number average molecular weight of the pyrolysis reaction at 480 °C and for 210 min……177

Liste des abréviations

ATG/TGA: Analyse thermogravimétrique; *Thermogravimetric analysis*

DTG : Dérivé thermogravimétrique

FID : Détecteur à ionisation de flamme/ Flame ionization detector

FT ICR-MS : Spectromètre de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier / Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry

GC : Chromatographie en phase gazeuse

GC/MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse/ Gas chromatography-mass spectrometry

MWD: Distribution de masse moléculaire/ Molecular weight distribution

PE : Polyéthylène

PET : Poly(téréphtalate d'éthylène)/ Polyethylene terephthalate

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PUR : Polyuréthane

PVC : Polychlorure de vinyle

TCD : Détecteur de conductivité thermique / Thermal conductivity detector

Liste des symboles

Ai : Aire du pic du composé i sur le chromatogramme.

d: Diamètre (mm)

e : épaisseur de la paroi (mm)

h: Pas entre les sous-intervalles de la règle de Simpson

k : Constante de vitesse

k_0 : Facteur pré-exponentiel

K_i : Coefficient de réponse

m : Masse (g)

MFi: Débit molaire des espèces i (mol/min/gPolymère)

MFN_2 : Débit molaire de N2 (mol/min)

n : Ordre de réaction dans l'expression de la constante de vitesse selon la loi d'Arrhénius

N : nombre de sous-intervalles dans la règle de Simpson

ni: Quantité de matière du composé i

P : Pression (Pa)

QN_2 : Débit d'azote en (m3/min)

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J.K-1.mol-1)

T : Température (K ou ° C)

t : Temps /time.

wt% : Fraction massique

x, x% : Fraction molaire

Δ: gradient de température

M: micro en référence à la micro GC (chromatographe en phase gazeuse)

Liste des annexes

Annexe 1 : Protocole d'utilisation du réacteur semi-fermé de pyrolyse à reflux……187

Annexe 2 : Principaux composants de l'huile liquide issue de la pyrolyse des plastiques……189

Annexe 3 : Dimensionnement de la colonne à reflux au sein du pilote de pyrolyse……190

Annexe 4 : Quantification des condensats par GC-MS/FID en utilisant la méthode de Saint Laumer……..197

Annexe 5 : Quantification des gaz non condensables par μ-GC……..198

Annexe 6 : Application de l'APCI couplés au spectromètre FT ICR-MS à l'étude des produits du PP…….200

Introduction

1. Contexte général

Les plastiques font partie du quotidien de milliards d'êtres humains. Les plastiques sont très utilisés dans l'industrie. En 2020, plus de 400 millions de tonnes par an ont été produit dans le monde [1]. Les matières plastiques sont donc des matières incontournables, indispensables et omniprésentes dans notre société.

L'humanité a bénéficié de l'utilisation des polymères naturels depuis environ 1600 avant J.-C. En 1862, Alexander Parkes a dévoilé le premier plastique artificiel lors de la grande exposition internationale de Londres. Il a baptisé le matériau "Parkesine", aujourd'hui appelé celluloïd. En 1907, le chimiste Leo Hendrik Baekland, qui s'efforçait de produire un vernis synthétique, a découvert par hasard la formule d'un nouveau polymère synthétique provenant du goudron de houille. Il a ensuite nommé cette nouvelle substance "Bakélite". En 1909, Baekland a inventé le terme "plastique" pour décrire cette toute nouvelle catégorie de matériaux. Le premier brevet pour le chlorure de polyvinyle (PVC), une substance aujourd'hui largement utilisée dans les produits en vinyle, a été déposé en 1909 [2].

Au début du 20ème siècle, les chimistes ont commencé à comprendre les mécanismes réactionnels liés à la production de plastiques, ce qui a accéléré la recherche de nouvelles matières. Dans les années 1930, la fabrication de plastiques à base de produits chimiques dérivés du pétrole a débuté et a attiré de plus en plus l'attention des chercheurs et industriels. Cela a alors été l'apparition du polystyrène, des polymères acryliques et du polychlorure de vinyle.

Quant au "Nylon", il a été découvert en 1928 et il est entré en production à la fin des années 1930. Il a été produit sous forme de longs filaments que l'on pouvait filer, tisser ou tricoter. La production et la fabrication d'autres matières plastiques (polyéthylène, polyuréthanne, polyesters, silicones, résines époxy) a augmenté dans les années 1940. Par la suite et plus précisément dans les années 1950, le polypropylène et les polycarbonates ont été découverts. De nos jours, il existe maintenant plus de 30 sortes de matières plastiques servant à fabriquer des objets quotidiens.

Les plastiques sont donc "l'une des plus grandes innovations du XX^{ème} siècle" et ont certainement confirmé leur réputation. Le fait que les plastiques soient légers, qu'ils ne rouillent pas, qu'ils ne soient pas putrescibles, qu'ils soient peu coûteux et réutilisables, sont les raisons pour lesquelles ils ont gagné tant de popularité.

Les plastiques sont des polymères avec additifs. Le terme polymère désigne une macromolécule constituée par la répétition d'unités simples appelées motifs.

Par exemple, la structure du polypropylène (PP) peut être écrite sous la formule développée et nomenclature de la figure 0-1.

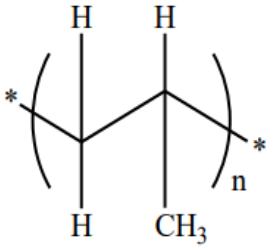


Figure 0-1. Formule développée et nomenclature du polypropylène.

Les plastiques peuvent être classés de nombreuses façons, notamment en fonction de leur structure chimique, de leur procédé de synthèse, de leur densité et d'autres propriétés (figure 0-2). Afin de faciliter le recyclage des déchets plastiques, la société de l'industrie plastique "Society of Plastic Industry" (SPI) a défini un système de code d'identification qui divise les plastiques en sept groupes en fonction de leur structure chimique et de leurs applications [3].

Les sept types de plastiques ci-dessus et comme présenté dans la figure 0-3 sont marqués sur divers produits en plastique comme suit [3]:

- Polyéthylène téréphtalate (PET)
- Polyéthylène haute densité (PEHD)
- Chlorure de polyvinyle (PVC)
- Polyéthylène basse densité (PEBD)
- Polypropylène (PP)
- Polystyrène (PS)
- Autres plastiques, incluant le polyuréthane, polycarbonate, l'acrylique et le nylon etc…

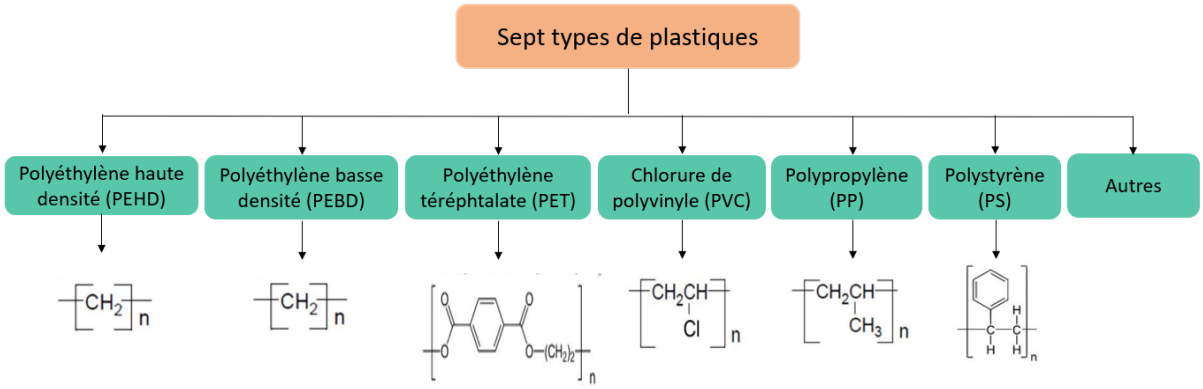


Figure 0-2. Les différentes structures moléculaires des sept types de plastiques les plus produits au monde.



Figure 0-3. Codes SPI pour divers produits en plastique [3].

Comme le montre la figure 0-4, la production mondiale de plastiques n'a cessé d'augmenter depuis le début de leur fabrication commerciale, passant de 1,5 million de tonnes en 1950 à environ 390,7 million de tonnes en 2021 et d'ici 2050, la production va quadrupler [1]. Quant à la production européenne de plastiques, elle a subi une baisse en 2020 due à la pandémie de Covid-19 puis elle a augmenté pour atteindre 57,2 millions de tonnes en 2021 comme le montre la figure 0-5 [4].

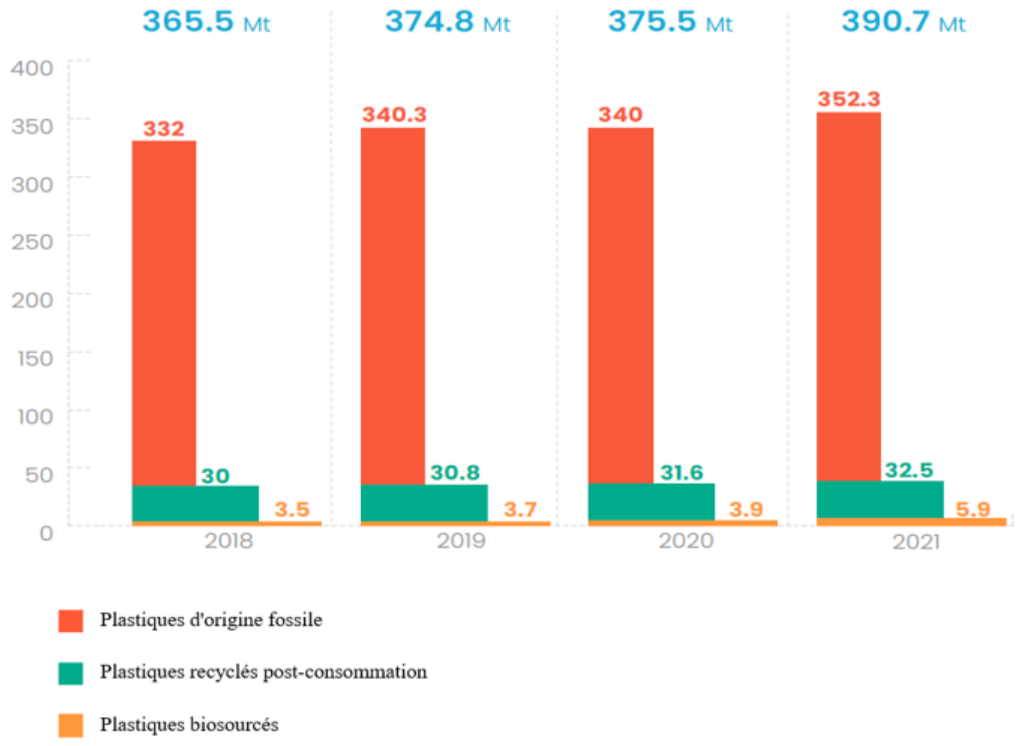


Figure 0-4. Evolution de la production des plastiques dans le monde, adaptée [4].

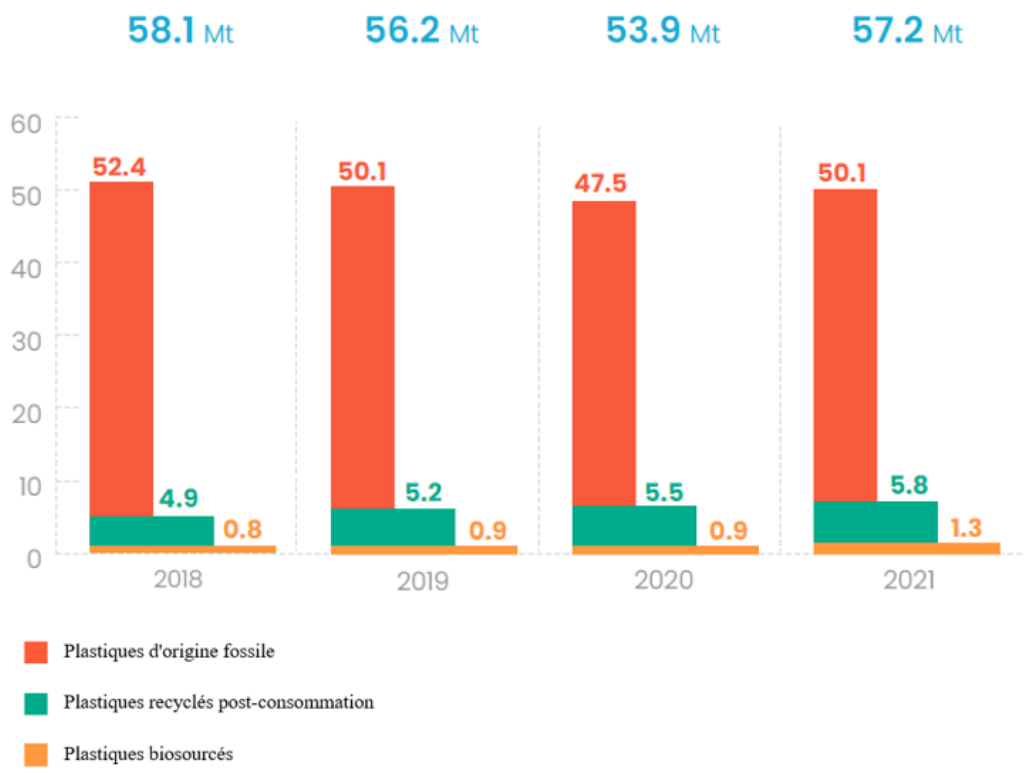


Figure 0-5. Evolution de la production des plastiques en Europe, adaptée [4].

Les déchets générés par la production des plastiques, leur transport et leur élimination créent divers problèmes environnementaux. Ces problèmes sont souvent liés à l'enfouissement et aux dépôts sauvages. Ils peuvent avoir des effets dommageables sur l'environnement, comme la pollution des sols et des eaux. En effet, le liquide issu de la décomposition des déchets ou des produits chimiques s'écoulent dans le milieu, produisant une source de pollution pour le sol, les eaux superficielles et la nappe phréatique.

La gestion des déchets plastiques entre dans un cadre législatif et doit répondre à la hiérarchie des priorités en matière de traitement (figure 0-6) qui tend à privilégier la réduction des déchets, leur réemploi puis leur recyclage [5], [6]. Il s'agit d'une exigence européenne et française, qui doit théoriquement être suivie par tous les acteurs de la gestion des déchets, et dans tous les secteurs.

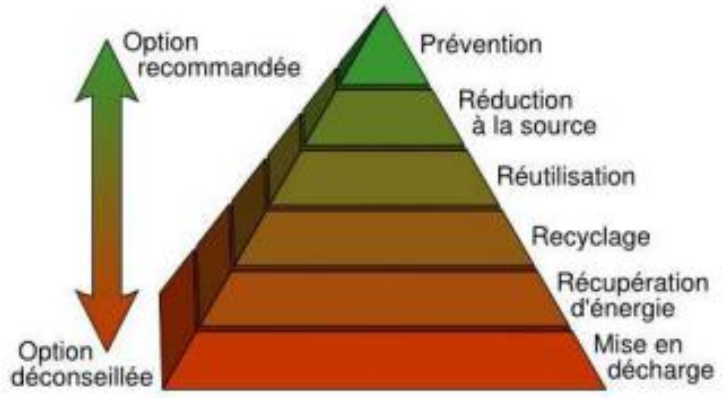


Figure 0-6. Hiérarchie des modes de traitement des déchets [5].

De ce fait, l'une des principales préoccupations liées à l'utilisation intensive des plastiques est l'élimination des déchets plastiques. En outre, les plastiques sont généralement d'origine non-durable c'est à dire qu'ils sont produits à partir de pétrole ou de charbon, ce qui en fait un produit fossile (figure 0-7).

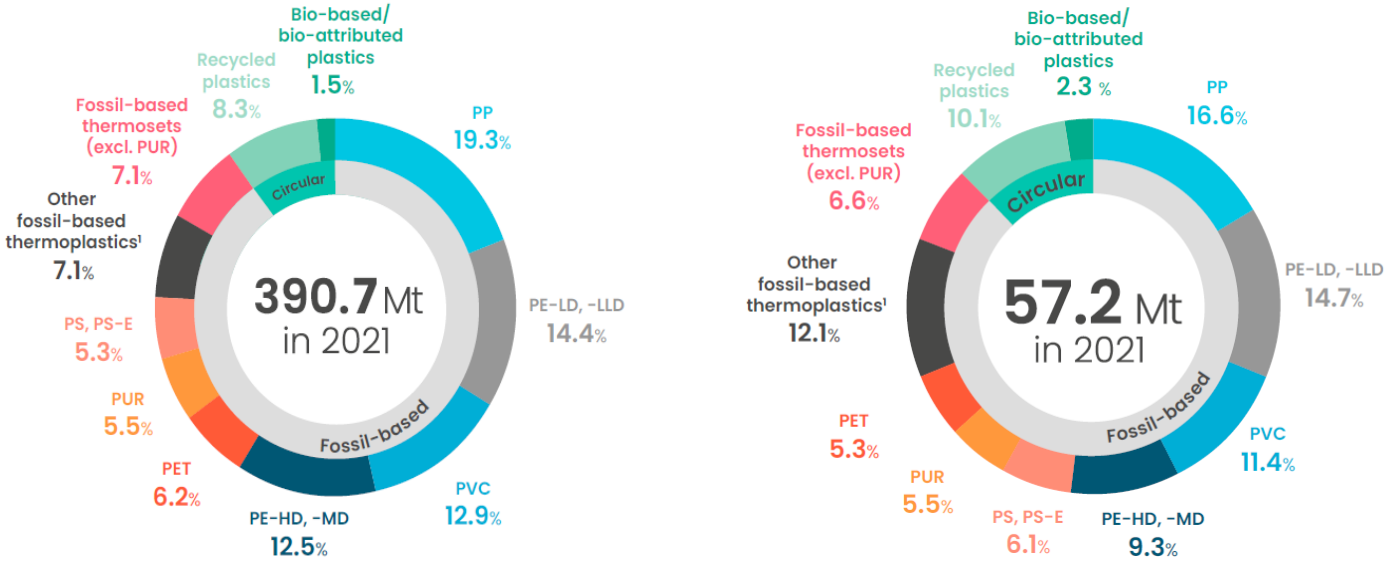


Figure 0-7. Production mondiale et européenne des plastiques par type, adaptée [4].

Les plastiques sont souvent réutilisables, peu coûteux, faciles à fabriquer, polyvalents, flexibles et résistants à la corrosion, aux produits chimiques et à l'eau [7]. Il est important de comprendre leur cycle de vie car tous les produits plastiques ne sont pas identiques. Certains produits sont à usage unique tandis

que d'autres ont une longue durée de vie et sont utilisés dans des produits tels que les pièces d'appareils électriques et les pièces automobiles. De nombreux plastiques ont une durée de vie inférieure à un an, tandis que d'autres restent utilisables pendant plus de 50 ans. Par conséquent, la quantité de déchets plastiques collectés ne correspond pas à la demande en plastiques au cours de la même année.

Parmi tous les plastiques produits et consommés dans le monde (Figure 0-7), les polyoléfines sont l'un des plastiques avec additifs les plus utilisés, tandis que les plastiques contenant des atomes d'halogène comme le PVC et quelques retardateurs de flamme sont moins utilisés. En outre, les déchets plastiques tels que les déchets solides municipaux, les déchets automobiles, les déchets ménagers, les déchets d'équipements électriques et électroniques et les déchets hospitaliers contiennent un grand nombre d'additifs qui sont nuisibles à l'environnement s'ils ne sont pas traités [8]. Le traitement des déchets plastiques est donc une nécessité pour pouvoir atteindre un recyclage maximal de plastiques.

Le recyclage mécanique peut s'avérer une bonne méthode car il permet de broyer les plastiques usagés afin de créer de nouveaux produits. Il est important de mettre en place le recyclage mécanique partout où cela est possible, mais il ne s'agit pas d'une solution complète car il est limité à quelques polymères non contaminés et se trouve aussi confronté à une perte de propriétés mécaniques au bout d'un certain temps.

Au lieu de recycler mécaniquement les plastiques, qui sont déjà confrontés à des défis tels que la dégradation du polymère, la présence d'impuretés non polymères et d'additifs, des méthodes beaucoup plus fiables pour la conversion des déchets plastiques en réserves d'énergie pourraient être mises en pratique pour répondre à la demande énergétique future [9].

Parmi les différents modes de gestion des déchets plastiques, comme le montre la figure 0-8, le recyclage thermochimique et plus précisément la pyrolyse est l'un des plus importants car elle permet de convertir un maximum de déchets en produits valorisables, et elle est peu coûteuse par rapport aux autres types de recyclage. L'incinération génère des sous-produits hautement toxiques qui se déposent dans les cendres et les boues et engendrent un nouveau problème de traitement des déchets [1] ; Elle est considérée comme un processus très coûteux, d'une part du fait de l'entretien et des investissements qu'elle nécessite, mais aussi à cause des déchets qui sont considérés comme un combustible très peu efficace et donc le système nécessite un approvisionnement constant pour rester opérationnel, et ces déchets sont susceptibles de se retrouver dans les décharges, les grottes, les champs et les zones humides [1]. La combustion des déchets solides est ainsi l'activité industrielle la plus nocive pour l'environnement étant donné que ce procédé émet beaucoup de gaz à effet de serre, son déploiement à grande échelle pourrait entraîner une forte hausse des émissions au regard des avantages qu'elle présente [1].

La pyrolyse est la dégradation thermique d'une longue chaîne polymère en composés plus petits et de plus faible poids molaire. Ce processus se produit généralement en l'absence d'oxygène et sous l'effet de la chaleur et aboutit à la formation de trois principaux produits : gaz, huiles liquides et résidu solide.

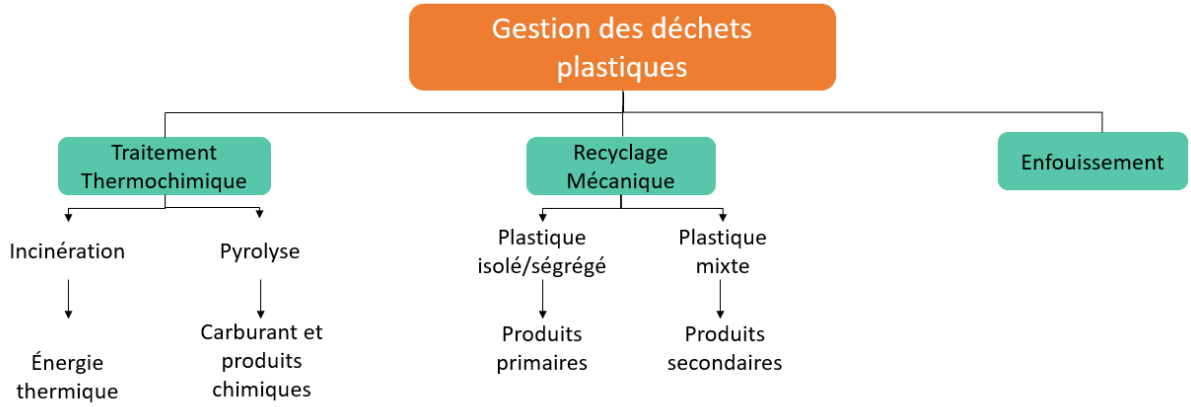


Figure 0-8. Différentes voies pour la gestion des déchets plastiques, adaptée [7].

Avec la forte consommation d'énergie et de carburants fossiles, le monde sera confronté à une pénurie d'énergie et à des problèmes environnementaux dans un avenir proche. D'un autre côté, les flux de déchets peuvent être traités pour produire de l'énergie et des carburants. La pyrolyse des déchets plastiques pourrait devenir une méthode économique pour résoudre le problème des déchets plastiques et produire des molécules organiques valorisables qui remplaceraient des molécules produites par pétrochimie conventionnelle.

2. Objectif et démarche

Le projet de thèse s'inscrit dans une problématique technique, économique et environnementale de gestion des déchets plastiques par pyrolyse à reflux, dans le but d'en récupérer et d'en valoriser les produits.

Ces objectifs principaux consistent à déterminer les avantages potentiels de la pyrolyse et représentent le but ultime des travaux entamés par le LRGP dans ce domaine. Plus spécifiquement, la pyrolyse de plastiques conduisant à une distribution de molécules d'une large gamme de poids molaire, on cherchera à resserrer la distribution des produits liquides pour maximiser les molécules d'intérêt, c'est-à-dire des molécules liquides à température ambiante, peu visqueuses et stables. Pour cela, on cherchera à augmenter le degré de craquage des produits lourds en augmentant, leur temps de séjour dans le réacteur. Pour ce faire, on étudiera l'intérêt d'un dispositif à reflux en mettant au point et en construisant un pilote de pyrolyse avec reflux et en utilisant le PP et le PS comme matières premières. Or, sachant que les

molécules produites lors de la pyrolyse du PP sont fortement insaturées, on cherchera à vérifier leur stabilité vis-à-vis de l'oxydation en utilisant un dispositif d'oxydation accélérée et en caractérisant les produits oxydés.

A moyen terme, il est envisagé un changement d'échelle permettant d'industrialiser ce type de procédé. Il faut alors pouvoir le modéliser pour rendre son dimensionnement fiable. Pour ce faire, il faut notamment un modèle cinétique de réaction ; au vu de la complexité du système réactionnel, diverses approches simplifiées ont déjà été proposées dans la littérature, mais elles conduisent toutes à des pertes d'information plus ou moins importantes. Nous allons essayer de contourner ces problèmes en proposant une autre approche, la méthode statistique de Monte Carlo.

Une vue d'ensemble des approches expérimentales et de modélisation utilisées dans ce travail est présentée sur la figure 0-9. Les différentes techniques utilisées mènent à des niveaux de détails variables dans les résultats produits.

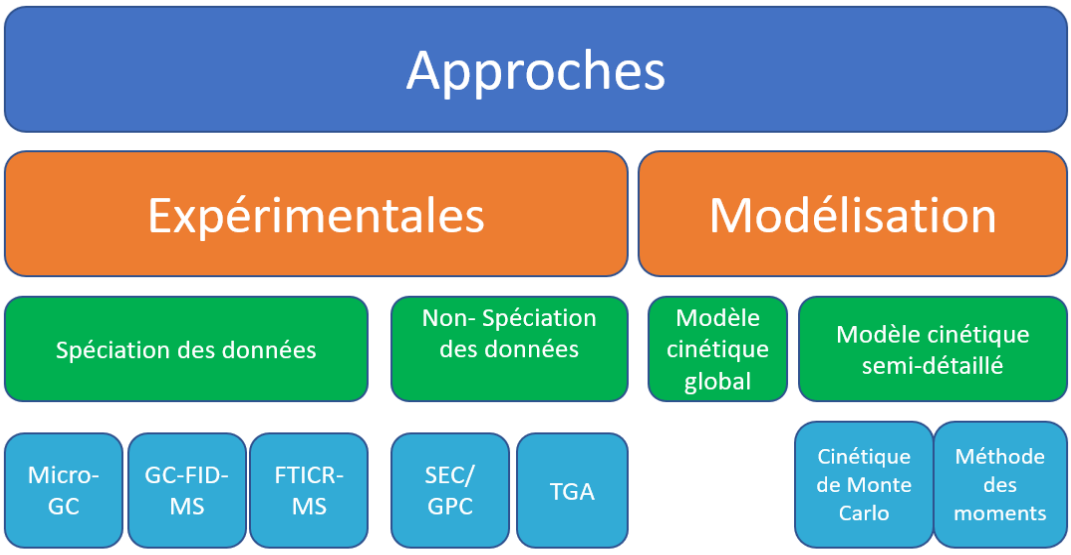


Figure 0-9. Aperçu des approches expérimentales et de modélisation utilisées durant la thèse.

3. Mise en forme de la thèse

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art en matière de pyrolyse de plastiques qui englobe les études expérimentales détaillées de la pyrolyse des plastiques, les mécanismes réactionnels associés ainsi qu'une description des approches de modélisation cinétique de la dégradation des plastiques.

Le deuxième chapitre décrit les dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail pour la pyrolyse de PP et PS et les méthodes de caractérisation des produits formés. L'étude expérimentale de la pyrolyse de

PP et l'analyse détaillée et quantitative des produits obtenus par différentes techniques fait l'objet du troisième chapitre.

Le troisième chapitre s'intéresse plus précisément à l'analyse et au contrôle des produits obtenus à partir de la pyrolyse du polypropylène en utilisant un réacteur semi-batch à reflux afin de réduire la gamme de distribution des masses moléculaires du liquide et de maximiser les molécules d'intérêt correspondant aux coupes pétrolières naphtas légères et lourdes.

Le quatrième chapitre s'intéresse au recyclage thermochimique du polystyrène dans le même réacteur que celui du chapitre précédent afin de déterminer l'importance du reflux pour maximiser le rendement du styrène et les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes).

Le cinquième chapitre propose d'étudier la stabilité des hydrocarbures obtenus par pyrolyse de PP via des essais d'oxydation accélérée, couplés à diverses méthodes analytiques dont la chromatographie en phase gazeuse et la spectroscopie de masse (GC-MS/FID) et la méthode de titrage iodométrique à la triphenylphosphine, afin de caractériser au mieux les produits d'oxydation.

Le sixième chapitre s'attache à présenter un nouveau cadre de modélisation cinétique pour la pyrolyse du polypropylène en utilisant la méthode statistique de Monte Carlo sous température et pression contrôlées. Un modèle cinétique détaillé a été construit et validé en se basant sur un schéma cinétique réduit de la littérature et qui est formulé en termes de système de dépolymérisation classique, en tenant compte de la longueur de chaîne des différentes espèces qui participent aux réactions.

Finalement, le septième chapitre propose un récapitulatif de l'ensemble de ces axes de recherches ainsi que des perspectives et recommandations.

4. Liste des publications

1) Nabil Hassibi, Yann Quiring, Vincent Carré, Frédéric Aubriet, Lionel Vernex-Loset, Guillain Mauviel, Valérie Burklé-Vitzthum, *Analysis and control of products obtained from pyrolysis of Polypropylene using a reflux semi-batch reactor, GC-MS/FID and FT-ICR MS*, 2022, published.

2) Nabil Hassibi, Yireth Andrea Vega Bustos, Mohamed Hechmi Aissaoui, Guillain Mauviel, Valérie Burklé-Vitzthum, *Thermochemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis: Importance of the Reflux to maximize the production of Styrene and BTEX*, 2023, published.

3) Nabil Hassibi, Ryma Benrebah, Yireth Andrea Vega Bustos, Baptiste Sirjean, Pierre Alexandre Glaude, Guillain Mauviel, Valérie Burklé-Vitzthum, *Oxidative study of the stability of hydrocarbons produced by pyrolysis of polypropylene*, 2023, published.

4) Nabil Hassibi, Dimitrios Meimaroglou, Guillain Mauviel, Valérie Burklé-Vitzthum, *A Novel Kinetic Modeling Framework for the Pyrolysis of Polypropylene Using Monte Carlo simulation*, 2023, To be submitted.

5. Conférences et auditions libres

1) *Étude de la pyrolyse de déchets plastiques: essais et modélisation*, Hassibi N., Mauviel G., Burklé-Vitzthum V., 17ème Journées Scientifiques GFP-Section Est / FRMNGE, Strasbourg, Juillet 2021.

2) *Le doctorat à la loupe: motivations et métiers après thèse*, Hassibi N., Journée Carrière EEIGM, Nancy, Novembre 2021.

3) *L'ingénierie à la loupe: un métier, une passion et un rôle dans la société de demain*, Hassibi N., Forum des métiers, Lycée Marquette, Pont-à-Mousson, Novembre 2022.

4) *The importance of the reflux on the products composition during the pyrolysis of polypropylene in a semi batch reactor*, Hassibi N., Quiring Y., Mauviel G., Burklé-Vitzthum V., 23rd edition of the International Conference on Analytical and Applied Pyrolysis (Pyro Ghent 2022). Ghent, May 2022.

5) *Pyrolysis of polypropylene in a semi batch reactor: the importance of the reflux to control the product composition,* Hassibi N., Quiring Y., Mauviel G., Burklé-Vitzthum V., 11 AMR conference, Barcelona, June 2022.

6) *Pyrolyse du polypropylène dans un réacteur semi-batch en utilisant la GC-MS/FID et la FT-ICR MS: l'importance du reflux pour contrôler la composition des produits,* Hassibi N., Quiring Y., Carré V., Aubriet F., Vernex-Loset L., Mauviel G., Burklé-Vitzthum V, GDR ThermoBio, Grenoble, Décembre 2022.

7) *Analysis and control of products obtained from pyrolysis of Polypropylene using a reflux semi-batch reactor, GC-MS/FID and FT-ICR MS,* Hassibi N., Quiring Y., Carré V., Aubriet F., Vernex-Loset L., Mauviel G., Burklé-Vitzthum V, KNT-Symposium: "Chemical Engineering for a Sustainable World", University of Twente, Enschede, Netherlands, March 2023.

8) *Pyrolysis recycling of polystyrene: Importance of the reflux to maximise the styrene and BTEX components,* Hassibi N., Vega Bustos Y.A., Aissaoui M.H., Mauviel G., Burklé-Vitzthum V, GDR ThermoBio, Nancy, Juillet 2023.

6. Références

[1] Stiftung H.B, «Plastics Atlas: Facts and figures on the world of synthetic polymers 2020». https://ps.boell.org/en/plastic-atlas [Consulté le 20/07/2023].

[2] J. A. Brydson, « The Historical Development of Plastics Materials », Plastics Materials (Seventh Edition), p. 1-18, 1999.

[3] The Society of the Plastic Industry, SPI material container coding system, 1999.

[4] Plastics Europe (Association of Plastics Maufacturers). « Plastics – the Facts 2022: An analysis of European plastics production, demand and waste data ». https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/ [Consulté le 15/07/2023].

[5] « Les amis de la Terre, « Plans régionaux de prévention et de gestion des déchets », 2017. https://www.amisdelaterre.org/wp-content/uploads/2017/10/20171013-positionat-plans-reg-dechets-vf.pdf [Consulté le 08/08/2023].

[6] Emilie G, « La prévention : une priorité pour nous, et pour vous ? », La Maison du Compost, 2022. https://lamaisonducompost.fr/la-prevention-une-priorite-pour-nous-et-pour-vous/ [Consulté le 08/08/2023].

[7] A. K. Panda, R. K. Singh, et D. K. Mishra, « Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, n° 1, p. 233-248, 2010.

[8] Y. Shen, R. Zhao, J. Wang, X. Chen, X. Ge, et M. Chen, « Waste-to-energy: Dehalogenation of plastic-containing wastes », *Waste Management*, vol. 49, p. 287-303, 2016.

[9] F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, A. Arami-Niya, B. S. Ali, et J. N. Sahu, « Recovery of Liquid Fuel from the Aqueous Phase of Pyrolysis Oil Using Catalytic Conversion », *Energy Fuels*, vol. 28, n° 5, p. 3074-3085, 2014.

CHAPITRE 1:

État de l'art sur la pyrolyse des plastiques

1. Généralités sur les plastiques
2. Études expérimentales de la pyrolyse de plastiques
   - 2.1. Procédé de pyrolyse de plastiques
   - 2.2. Paramètres clés du procédé de pyrolyse de plastiques
   - 2.3. Sous- produits de la pyrolyse de plastiques
3. Mécanismes réactionnels de la pyrolyse de plastiques
   - 3.1. Théorie des réactions de pyrolyse
   - 3.2. Mécanisme de craquage pyrolytique
     - 3.2.1. Types de craquage pyrolytique
       - 3.2.1.1. Craquage aléatoire
       - 3.2.1.2. Craquage des groupes latéraux
       - 3.2.1.3. Craquage en fin de chaine
     - 3.2.2.Mécanisme de réaction radicalaire
4. Approche de modélisation cinétique de la dégradation de plastiques
   - 4.1. Principales approches de modélisation cinétique
     - 4.1.1.Modèle cinétique global
     - 4.1.2.Modèle cinétique détaillé
       - 4.1.2.1. Approche de modélisation déterministe
       - 4.1.2.2. Méthodes des moments (MoM)
       - 4.1.2.3. Approche de modélisation cinétique de Monte Carlo (kMC)
   - 4.2. Modèles simplifiés de dégradations pyrolytiques
     - 4.2.1.Modèle généralisé de dégradation de polyoléfines
     - 4.2.2.Modèle mécanistique radicalaire de la pyrolyse des polyvinyliques
       - 4.2.2.1. Mécanisme cinétique
       - 4.2.2.2. Paramètres cinétiques
5. Conclusion
6. Références

1. Généralités sur les plastiques

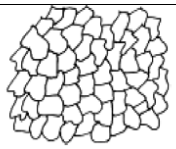
Les plastiques sont parmi les produits chimiques ayant le plus d'applications industrielles. L'utilisation des plastiques est intégrée dans tous les secteurs de l'économie. Les applications répandues des plastiques ne sont pas seulement dues à leurs propriétés mécaniques, éléctriques, optiques et thermiques favorables, mais aussi à leur stabilité et à leur durabilité. Ce sont des substances organiques de masses molaires élevées (macromolécules), obtenues par l'association d'unités structurales répétitives. Chaque unité peut être considérée comme dérivant d'un composé spécifique appelé monomère, la petite molécule à partir de laquelle est formée la macromolécule (l'unité récurrente n'est pas le monomère car il y a une réaction chimique et est appelée « motif »).

Les polymères synthétiques sont généralement préparés par polymérisation de monomères dérivés du pétrole ou du gaz, et les plastiques sont généralement fabriqués à partir de ceux-ci par l'ajout de divers additifs chimiques (anti-oxydants, lubrifiants, plastifiants, retardateurs de flamme, charges minérales).

Il existe actuellement une vingtaine de groupes différents de polymères, chacun comportant de nombreuses qualités et variétés. Sur la base de leurs caractéristiques physiques, les polymères sont généralement divisés en thermoplastiques, élastomères et thermodurcissables (tableau 1-1). Ces groupes se distinguent principalement par leur structure moléculaire.

Tableau 1-1. Caractéristiques des différents types de polymères.

Type de plastiques	**Structure moléculaire**	**Caractéristiques et applications**
Thermoplastiques (Recyclables)		Les thermoplastiques ont une structure moléculaire linéaire ou ramifiée qui détermine leur résistance et leur comportement thermique. La plage de température de service des thermoplastiques est nettement inférieure à celle des thermodurcissables. Ils représentent 85% des polymères et ils se ramollissent avec l'augmentation de la température, ils peuvent également être fondus et mis en forme par de nombreux procédés d'injection ou d'extrusion à chaud sans perdre leurs propriétés chimiques. Dans cette classe, on trouve des polymères de grande diffusion (le polypropylène étant leader dans les composites pour l'automobile), des polymères techniques (les polyuréthanes et les polyamides aliphatiques) et des polymères à hautes performances

		thermostables (polyétherimides, les polysulfones, et la polyétheréthercétone). Les thermoplastiques sont utilisés, par exemple, dans des applications d'emballage.
Elastomères (Non recyclables)		Les elastomères peuvent conduire à des composites aux propriétés de caoutchouc renforcé. Une fois façonnés et dans le cas des thermoplastiques élastomères, ils ne peuvent pas être remis en forme par chauffage. Les principaux polymères élastomères utilisés sont les caoutchoucs naturels et synthétiques, certains polyuréthanes ainsi que les silicones. Ils sont utilisés, par exemple, pour produire des pneus d'automobile.
Thermodurcissables (Non recyclables)		Les thermodurcissables possèdent une structure tridimensionnelle (réseau). Ils ne peuvent ni être fondus ni être mis en solution. Ils doivent donc être polymérisés après la mise en forme, pour conduire directement à l'objet fini. Leurs performances thermomécaniques sont plus élevées que celles des thermoplastiques. Généralement, cette classe est composée de polymères techniques, principalement polyesters insaturés, polyépoxydes et, dans une moindre mesure, phénoplastes.

Le tableau 1-2 donne une liste des principaux thermoplastiques utilisés dans la vie quotidienne, leurs monomères correspondants et leurs applications [1] [2].

Tableau 1-2. Principaux thermoplastiques de la vie quotidienne, leurs monomères correspondants et leurs applications (adapté) [1][2].

Nom, abréviation	Monomère	Caractéristiques	Applications
Polyéthylène (PE)	Ethylène	Le PE est translucide, inerte, facile à manier et résistant au froid. Deux familles sont distinguées : -Le polyéthylène basse densité (PEBD) : il est caractérisé par une bonne résistance chimique et il est facilement transformé et soudé. -Le polyéthylène haute densité (PEHD) : il est caractérisé par une bonne flexibilité, une très bonne résistance aux alcools aliphatiques, aldéhydes, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et par une faible résistance aux agents oxydants.	Le PEBD est utilisé pour réaliser les produits souples comme les sacs, sachets, bidons, récipients et bouteilles souples. Tandis que le PEHD est utilié pour réaliser les objets rigides (flacons, poubelles, tuyaux, jouets, boîtes de conservation, sacs plastiques).
Polypropylène (PP)	Propylène	Le PP n'absorbe pas l'eau, possède un aspect brillant et résistant à la température (160°C) et il est facile à colorer.	Le PP est présent dans des pièces moulées d'équipements automobiles (pare-chocs, tableaux de bord), mobilier de jardin, film d'emballage, bouteilles rigides, boîtes alimentaires résistantes à la température du lave-vaisselle, fibres de tapis, moquettes.
Polystyrène (PS)	Styrène	Le PS est dur et cassant en même temps. Il est également de trois types : -PS transparent « Cristal » -PS « Choc » (HIPS) caractérisé par l'ajout de plastifiants ou de caoutchouc (butadiène). -PS expansé (PSE) qui est inflammable et combustible.	Le PS est utilisé dans des usages variés tels que le mobilier, les emballages, les jouets, les verres et les pots de yaourt. Quant au PS « Cristal », il est utilisé dans des nombreux types de boîtes et de boîtiers de CD.

			Le PS « Choc » est utilisé pour fabriquer des couverts et verres en plastique. Le PSE est plutôt utilisé dans les emballages « anti-chocs » et les isolants thermiques.
Polycarbonate (PC)	Carbonate	Le PC possède d'excellentes propriétés mécaniques, une bonne résistance thermique jusqu'à 120°C. Il est également transparent et neutre. Par contre, il possède une mauvaise résistance aux contacts prolongés avec l'eau, aux agents chimiques et aux rayons ultraviolets.	Le PC est généralement utilisé pour fabriquer les casques de moto, les boucliers de police, les CD et DVD, les vitres pare-balle, les phares, les feux arrière, les clignotants d'automobile, le matériel médical et prothèses, les biberons incassables, les profilés de toiture et les vitres de cabine téléphonique.

2. Etudes expérimentales de la pyrolyse de plastiques

2.1. Procédés de pyrolyse de plastiques

Le craquage thermique, ou pyrolyse, est une décomposition thermochimique de polymères (naturelles ou synthétiques) par chauffage en l'absence d'oxygène. Pour les polymères synthétiques composés principalement de carbone et d'hydrogène, le processus est généralement effectué à des températures entre 350 °C et 900 °C et entraîne la formation d'un charbon (résidus solides) et d'une fraction volatile qui peut être séparée en huile hydrocarbonée condensable - composée de paraffines, iso-paraffines, oléfines, naphtènes et aromatiques - et en un gaz non-condensable à haut pouvoir calorifique.

En laboratoire, l'azote pur est utilisé comme gaz vecteur dans la pyrolyse pour fournir l'environnement neutre nécessaire et pour transférer les produits hors des réacteurs. La pyrolyse peut être purement thermique ou thermo-catalytique. Les produits condensables de la pyrolyse thermique sont principalement des cires (liquides dont la viscosité est très élevée à température ambiante). Les produits gazeux et les cires peuvent couvrir jusqu'à 93% du total des produits récupérés avec une grande variété

de plastiques. La proportion de chaque fraction et leur composition précise dépendent principalement de la nature des déchets plastiques, mais aussi des conditions opératoires [3]–[5].

La nature de ces réactions dépendent de la température de la zone contenant la phase condensée (solide + liquide) et aussi du temps de séjour des solides/liquides dans cette zone [3]–[5]. Elles peuvent également dépendre de la température de la phase gazeuse et de son temps de séjour dans le réacteur [6]. La dégradation thermique des polymères en molécules de faible poids molaire nécessite généralement des températures élevées et conduit à une très large gamme de produits. A l'inverse, la pyrolyse catalytique permet en général la production sélective de certains composés. La pyrolyse catalytique utilise différents catalyseurs solides, tels que ceux à base de zéolite (ZSM-5 en général), d'oxyde de C_oM_o/Al_2O_3 et de Z_nO. Cependant l'usage de catalyseurs présente des problèmes tels que la désactivation rapide et réversible par cokage, la désactivation lente et irréversible par frittage ou par adsorption de certaines espèces contenues dans les plastiques. Ces phénomènes impliquent un coût pour renouveler le catalyseur et des réacteurs catalytiques complexes (lit fluidisé double à titre d'exemple) [7] .

Les déchets plastiques peuvent être transformés chimiquement en leurs monomères ou hydrocarbures d'intérêt par des procédés de conversion en une ou deux étapes. Le procédé de conversion pyrolytique en une étape utilise une température élevée pour craquer les polymères en leurs monomères constitutifs ainsi que d'autres hydrocarbures légers, puis les monomères sont séparés des autres sous-produits par distillation fractionnée. Dans le cas de l'utilisation de polyoléfines (PP, PEBD et PEHD), on obtient une gamme d'oléfines (oligomères de PP, PEBD et PEHD) ainsi que des paraffines. Le craquage en une étape du PS et du PMMA produit, avec de bons rendements, leurs monomères constitutifs (styrène et MMA), qui sont liquides à température ambiante. Le rendement optimal en monomères issus de la pyrolyse du PMMA et du PS est obtenu à des températures de 400-500°C, et le rendement des monomères diminue à mesure que l'on augmente la température de pyrolyse [8].

Le rendement en éthylène et propylène dans le cas de la pyrolyse thermique des polyoléfines (PP, PEBD, PEHD) est le plus élevé à des températures comprises entre 700 et 750°C. Leurs rendements massiques représentent 24.4% et 11.6% pour une température de pyrolyse de 728°C respectivement [8]. La raison pour laquelle un rendement élevé est obtenu à des températures plus élevées est que le liquide et les cires formés à basse température, subissent un craquage secondaire en gaz (oléfines). Cependant, dans le cas de la pyrolyse catalytique, le rendement massique de l'éthylène et propylène maximum correspond à la température de pyrolyse d'environ 650°C [8]. Leurs rendements dans ce cas est de 22.3% et 21.1% respectivement [8].

Presque tous les procédés de conversion en une seule étape utilisent des réacteurs à lit fluidisé pour réaliser la récupération des monomères à partir de déchets plastiques (en particulier les polyoléfines)

[9]–[11]. L'azote a été utilisé comme agent fluidisant et de transport des produits gazeux de la réaction dans tous ces procédés. Etant donné son coût, il est rarement utilisé à l'échelle industrielle.

Des procédés en deux étapes peuvent également être utilisés pour transformer les déchets plastiques en monomères. Dans la première étape, différentes techniques pyrolytiques sont utilisées pour produire un liquide pyrolytique (naphta) [12]. L'étape suivante consiste à craquer le liquide pyrolytique en utilisant un craquage catalytique ou un vapocraquage pour obtenir des oléfines comme produits principaux. Le craquage à la vapeur est à la fois rentable et très efficace [12]. Cette stratégie semble la plus pertinente car elle permet de mettre en œuvre à l'échelle locale de petites unités de pyrolyse thermique pour produire des huiles pyrolytiques, qui peuvent être aisément transportées vers des grandes unités FCC (“Fluid Catalytic Cracking”) existantes dans certaines raffineries ou vers des unités de vapocraquage (unités de base de la pétrochimie). Le transport et la manutention des huiles pyrolytiques (liquides et denses) peuvent être beaucoup plus simples et efficaces que ceux des déchets plastiques (très peu denses). Dans cette hypothèse, la production d'huiles pyrolytiques est à maximiser, tout en regardant de près sa viscosité à température ambiante, ainsi que sa composition atomique et molaire (paramètres importants pour savoir si elles peuvent être aisément traitées en FCC ou vapocraqueur). Il faut néanmoins remarquer qu'il peut être nécessaire de produire un peu de gaz pour le brûler et produire ainsi la chaleur nécessaire au réacteur de pyrolyse. Dans ce cas, la co-production de charbon est envisageable si celui-ci peut être valorisé (pour une possibilité de stockage de carbone à long terme, la production de charbon actif ou comme simple combustible, bien que cela conduise à une émission de CO_2...) [9]–[11].

Enfin, la stabilité à l'oxydation des carburants conventionnels a été étudiée [13]–[20] à l'aide de différentes expériences qui ont permis de comprendre les variations des propriétés macroscopiques, induites par l'oxydation en phase liquide. Ainsi, si de nouveaux travaux ont été réalisés sur la stabilité à l'oxydation des huiles issues du recyclage de la biomasse [17], [21]–[23], il serait légitime de se poser la question de la stabilité à l’oxydation des huiles issues du recyclage de plastiques.

2.2. Paramètres clés du procédé de pyrolyse de plastiques

La littérature montre que certains paramètres influencent les rendements et la nature des produits finaux - tels que l'huile, les gaz et le charbon – ainsi que la capacité de traitement du réacteur. Ces paramètres importants sont les suivants : l’évolution de la température du plastique (solide puis liquide), le type de réacteurs, la pression, le temps de séjour du solide et des gaz, les catalyseurs, le type de gaz vecteur, le débit du gaz vecteur et l’utilisation ou non d’un reflux [3], [24], [25], [25], [26]. Les sous-sections suivantes traitent en détail des paramètres de fonctionnement.

- **Température et vitesse de chauffage**

La température est l'un des paramètres de fonctionnement les plus importants dans la pyrolyse puisqu'elle contrôle la cinétique et les réactions de craquage de la chaîne polymère [27].

La dégradation thermique de plastiques peut être caractérisée à l'aide d'un analyseur de thermogravimétrie. L'analyseur produit deux types de graphiques qui sont la courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) et la courbe d'analyse thermogravimétrique dérivée (DTG). La courbe ATG correspond à la perte de masse de l'échantillon solide/liquide en fonction de la température et du temps [28]. D'autre part, la courbe DTG donne des informations sur les étapes de dégradation qui se produisent au cours du processus et qui sont indiquées par le nombre de pics [28]. Dans l'étude sur la pyrolyse du PET menée par Cepeliogullar et Putun [29], les auteurs ont observé que la dégradation principale du PET commençait à 400 °C pour une rampe de température de 10 °C/min et avec l'azote comme gaz vecteur. La perte de masse maximale s'est produite à une température de 428 °C. Aucun changement significatif de masse n'a été observé à une température supérieure à 470 °C. Par conséquent, les auteurs ont conclu que la dégradation thermique du PET se produisait dans une plage de température de 400 à 470 °C.

Pour le PEHD, Chin et al. [30] ont signalé que la dégradation thermique a commencé à 378-404 °C et s'est presque achevée à 517-539 °C, d'après l'analyse thermogravimétrique (ATG) avec différentes rampes de température allant de 10 à 50 °C/min et en utilisant l'argon comme gaz vecteur. Dans une autre étude réalisée par Marcilla et al. [31], les auteurs ont constaté que la vitesse maximale de dégradation du PEHD se produisait à 467 °C pour une rampe de température de 5°C/min et en utilisant de l'azote comme gaz vecteur.

Lors de la pyrolyse du PEBD dans un réacteur fermé sous azote et pour une rampe de température de 5°C/min, Marcilla et al. [32] ont observé que la formation d'huile liquide commençait à une température de 360- 385 °C. La plus grande quantité de produits gazeux et condensés formés lors de cette dégradation thermique a été recueillie entre 469-494 °C.

Onwudili et al [33] ont observé que la conversion du PEBD commençait véritablement à 410 °C dans un réacteur fermé sous azote et avec une rampe de température de 10°C/min. Un matériau cireux brun formé à une température inférieure à 410 °C indiquait une conversion incomplète de l'huile. Ils ont conclu que la température optimale pour obtenir le rendement massique en liquide le plus élevé (89.5 %) était de 425 °C pour le PEBD. Pour le rendement massique en charbon, il était très faible et de l'ordre de 0.5%.

Dans une autre étude réalisée par Marcilla et al [34] dans un réacteur fermé sous azote et avec une rampe de temperature de 5°C/min, les auteurs ont conclu que la température optimale pour obtenir une huile peu visqueuse était de 550 °C. Une augmentation supplémentaire de la température à 600 °C n'a fait que

réduire le rendement en liquide obtenu [35]. Par conséquent, on peut résumer que la maximisation du rendement liquide durant la dégradation thermique du PEBD peut être obtenu à une température comprise entre 410 et 550 °C.

Le PP a une température de dégradation thermique inférieure à celle du PEHD. D'après Jung et al. [36], qui ont étudié l'effet de la température sur la pyrolyse du PEHD et du PP dans un réacteur à lit fluidisé, il est constaté que la décomposition principale du PEHD et du PP se produisait dans la plage de 400-500 °C. Marcilla et al.[31] ont mesuré que la température optimale de dégradation du PP était de 447 °C alors que celle du PEHD était de 467 °C.

Parmi tous les thermoplastiques, le PS se dégrade à une température plus basse que les autres thermoplastiques durant le processus de pyrolyse. Onwudili et al. [33] ont étudié la dégradation du PS sous azote dans un réacteur discontinu et avec une rampe de température de 5°C/min, ils ont trouvé que le PS se dégradait complètement en huile de couleur foncée très visqueuse à une température inférieure à 350 °C. Le rendement en huile liquide le plus élevé a été obtenu à 425 °C. L'augmentation de la température à 581 °C n'a fait que réduire la production d'huile liquide et augmenter le produit gazeux [37] . La plage de température de dégradation thermique du PS est donc de 350-500 °C.

Ainsi, il a été constaté que la température a un impact majeur sur la vitesse de réaction qui peut influencer la composition des produits liquides et gazeux, et des charbons pour toutes les matières plastiques mentionnées dans la discussion précédente. La température de fonctionnement requise dépend fortement de la composition finale du produit souhaité. Si l'on préfère un produit gazeux et du charbon, une température plus élevée, supérieure à 500 °C, est suggérée. Si l'on préfère un produit liquide, une température plus basse, comprise entre 300 et 500 °C, est recommandée et cette condition s'applique à tous les plastiques.

L'autre paramètre opératoire influençant la pyrolyse est la vitesse de chauffage. Le terme "vitesse de chauffage" signifie l'augmentation de la température par unité de temps. L'influence de la vitesse de chauffage sur la pyrolyse de plastiques et la distribution des produits varie en fonction des autres conditions de fonctionnement (température maximum programmée pour l'expérience), pression, type de réacteur utilisé et l'emplacement de la mesure de température. Normalement, dans une pyrolyse rapide ou flash, la vitesse de chauffage se réfère au changement de température du plastique depuis sa mise en place sur la surface chaude jusqu'à sa décomposition et sa vaporisation. La surface chaude reste à la même température alors que la quantité de plastiques qui y est déposée est relativement faible. Dans ces conditions, il est en général difficile de mesurer la variation de température de l'échantillon avec précision. C'est pourquoi la température de surface de la source chaude est normalement utilisée comme indicateur plutôt que la vitesse de chauffage lors d'une pyrolyse rapide ou flash. Dans un procédé industriel, le plastique est typiquement chauffé de la température ambiante à la température de craquage en plusieurs minutes. Une fois que la matière première plastique est chauffée à la température de

craquage, la température reste relativement constante jusqu'à ce que toute la matière première ait été pyrolysée.

Dans ce contexte, l'influence de la vitesse de chauffage sur le processus de réaction a été étudiée par Saha et Ghoshal [38] en se focalisant sur la pyrolyse des bouteilles en PET de boissons Coca-Cola et en utilisant l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) comme le montre la figure 1-1. Dans la figure, $\frac{dAlpha}{dT}$, définie comme la « vitesse de réaction » (en K^{-1}), est tracée en fonction de la température absolue pour différentes vitesses de chauffage de 10 à 25 K/min. Il a été constaté un petit décalage de la température maximale de dégradation et une légère influence sur la valeur de la vitesse maximale de réaction. De ce fait, une vitesse de chauffage plus élevée décale légérement la vitesse des réactions de pyrolyse [38].

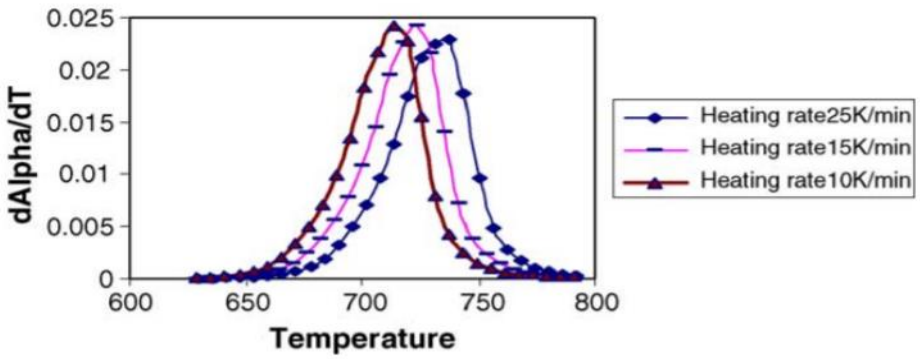


Figure 1-1. Vitesse de réaction en fonction de la température et de la vitesse de chauffage lors de la pyrolyse de bouteille PET de boisson gazeuse [38].

Dhahak et al.[39] ont étudié l'influence de la vitesse de chauffage sur la dégradation du PET en utilisant l'analyse thermo-gravimètrique (ATG). Ils ont effectué l'ATG du PET avec des vitesses de chauffage de 2, 5, 10, 20 et 30 °C/min sous un débit d'azote de 200 mL/min. Ils ont observé que dans cet intervalle de vitesse de chauffage, peu d'effet a été constaté sur la masse résiduelle finale. À 2 °C/min, elle est d'environ 15.1 %. De 5 °C/min à 30 °C/min, la masse résiduelle reste stable, autour de 13 %. Ceci est dû à la compétition entre les réactions de condensation (carbonisation) et de volatilisation qui ont des énergies d'activation comparables, et à un taux de chauffage relativement bas [39].

Pour évaluer de la même façon que Dhahak et al. [39], l'homogénéité de la température à l'intérieur de l'échantillon du PP et PS en fonction de la vitesse de chauffage, on calcule le nombre de Fourier Fo comme suit :

$$\mathrm{Fo} = \frac{a\delta T}{\beta e^2}$$

Si l'on suppose que l'échantillon est un cylindre d'une hauteur "2 e" et d'un diamètre "d" fixé à 5 mm :

$e_{PP} = \frac{2\,m}{\pi\,\rho\,d^2} = 0.16$ mm ; $e_{PS} = \frac{2\,m}{\pi\,\rho\,d^2} = 0.14$ mm

Avec

-ρ la densité du plastique. Pour le PP : $\rho = 950$ kg/m^3 et pour le PS : $\rho = 1050$ kg/m^3

-m est la masse de l'échantillon (6 mg pour le PP et le PS)

-a is the diffusivité thermique du plastique (m^2/s).

Pour le PP : $a = 0.96 \times 10^{-7}$ m^2/s pour le PS : $a = 1.2 \times 10^{-7}$ m^2/s

- δT est défini comme suit: $\forall t, |T_c(t) - T_{ATG}(t)| < \delta T$
- $T_{ATG} = T_i + \beta\, t$

Avec T_c : la température au centre de l'échantillon, T_{ATG} : la température de régulation, T_i: la température initiale de l'échantillon, β: la vitesse de chauffage, t: le temps.

Dhahak et al. [39] estime que pour un meilleur suivi cinétique, l'échantillon doit être thermiquement homogène, c'est-à-dire que le nombre de Fourier Fo >>1. Pour δT = 0,5 °C et Fo >10, une vitesse de chauffage ≤10 °C/min peut être utilisée. L'influence de δT et de la vitesse de chauffage β sur Fo est présentée dans le tableau 1-3 et tableau 1-4 ci-dessous.

Tableau 1-3. Paramètres utilisés dans le calcul du nombre de Fourier dans les expériences d'ATG [39].

Paramètres	Type de plastique	
	PP	PS
Diamètre (cm)	0.50	0.50
Surface (cm^2)	0.20	0.20
a (diffusivité thermique en kg/m^3)	0.96×10^{-7}	1.2×10^{-7}
m (mass en mg)	6	6
ρ (densité en kg/m^3)	950	1050
Volume V=m/ρ (m^3)	6.3×10^{-9}	5.71×10^{-9}
Volume V=m/ρ (cm^3)	6.31×10^{-3}	5.71×10^{-3}
2e = V/S (cm)	0.032	0.028
2e = V/S (mm)	0.32	0.28
e (mm)	0.16	0.14
e^2 (mm^2)	0.0256	0.0196

Tableau 1-4. Calcul du nombre de Fourier dans les expériences d'ATG [39].

Vitesse de chauffage β (°C/min)			**2**		**5**		**10**		**20**		**30**		β << (elle doit être inférieure à la valeur trouvée)	
Type de plastique			**PP**	**PS**	**PP**	**PS**	**PP**	**PS**	**PP**	**PS**	**PP**	**PS**	**PP**	**PS**
δT	0.05	Fo	9.3	15.3	3.75	6.12	1.875	3.06	0.9375	1.53	0.625	1.02	18.6	30.6
δT	0.1	Fo	18.6	30.6	7.5	12.24	3.75	6.12	1.875	3.06	1.25	2.04	37.5	61.2
δT	0.5	Fo	93	153	37.5	61.2	18.75	30.6	9.375	15.3	6.25	6.25	186	306
δT	1	Fo	186	306	75	122.4	37.5	61.2	18.75	30.6	12.5	20.4	372	612

Les résultats du tableau 1-4 permettent de conclure qu'on ne peut pas varier la vitesse de chauffage dans une grande plage car l'échantillon devient de moins en moins isotherme du fait que le PP et le PS ne sont pas de bons conducteurs thermiques. Une vitesse de chauffage élévée pourrait influencer fortement la décomposition du PP et du PS. De ce fait, quelque soit la vitesse de chauffage choisie dans cette plage (5 et 30 °C/min), la décomposition du plastique reste quasi la même.

- **Type de réacteur**

Une large gamme de réacteurs a été utilisée à l'échelle du laboratoire dans la pyrolyse des polyoléfines. A l'échelle industrielle, les réacteurs continus sont favorisés.

Un réacteur peut être ouvert, semi-ouvert (semi-batch) ou fermé (batch) pour chaque phase (condensée et gazeuse). La technologie utilisée diffère d'un réacteur à un autre. On distingue des réacteurs à lit fixe, à lit fluidisé, à lit fluidisé conique (CSBR), à vis sans fin, des réacteur agités etc… Dans un lit fluidisé, un lit fixe ou un réacteur agité, le solide peut être en mode fermé, en mode totalement ouvert, en mode ouvert en entrée et fermé en sortie. Par contre, la phase gazeuse est presque toujours en mode ouvert à l'entrée de gaz vecteur et à la sortie de gaz de pyrolyse.

De plus, un réacteur ouvert peut être en régime permanent, mais aussi en régime transitoire ; cela peut avoir lieu lors du démarrage, pendant un arrêt ou durant le changement de régime du réacteur.

Les avantages et les inconvénients de chaque réacteur seront examinés dans les sous-sections suivantes.

- Réacteur ouvert, fermé et semi-fermé

Le gros avantage du fonctionnement d'un réacteur ouvert est qu'il engendre des économies d'échelle : pour un même volume produit, la consommation d'énergie et le besoin en main d'œuvre est nettement plus faible. Une fois les paramètres de fonctionnement réglés, ils ne sont plus modifiés pendant un

certain temps. La qualité du produit est donc également plus stable. Le réacteur est donc adapté lorsque les volumes de production d'un même produit sont importants et à l'échelle industrielle. Son inconvénient majeur est son manque de flexibilité. Il n'est possible d'optimiser le process que via du "fine tuning" et des erreurs de paramétrage conduisent à la production de produit non qualifié. On peut ainsi noter que si, malheureusement, les volumes de production baissent à cause du marché, ses avantages s'en trouveront réduits. L'idéal est évidemment que ce process fonctionne au maximum de sa capacité pour pouvoir en tirer le meilleur rendement. Le démarrage d'un réacteur ouvert génère généralement des premiers produits non conformes qui doivent être jetés ou recyclés. Un dysfonctionnement à une étape de la production peut perturber l'ensemble de la ligne et créer des produits non conformes.

Quant au réacteur fermé (batch), il est fondamentalement un système fermé sans entrée ni sortie de réactifs ou de produits pendant la réaction. Il est possible d'obtenir une conversion élevée dans un réacteur batch en laissant le réactif dans le réacteur pendant une période prolongée, ce qui constitue l'un de ses avantages. Cependant, les inconvénients du réacteur fermé sont la variabilité du produit d'un lot à l'autre, les coûts de main-d'œuvre élevés par lot et la difficulté d'une production à grande échelle [3], [40].

En revanche, un réacteur semi-batch permet l'ajout de réactifs et l'élimination du produit en même temps. La flexibilité de l'ajout de réactifs dans le temps est un avantage supplémentaire du réacteur semi-batch en termes de sélectivité de la réaction. L'inconvénient du réacteur semi-batch est similaire à celui du réacteur batch en termes de coût de la main-d'œuvre. Il est donc plus adapté à la production à petite échelle.

Certains chercheurs ont préféré utiliser des réacteurs fermés ou semi-fermés dans des expériences de pyrolyse plastique à l'échelle du laboratoire en raison de leur conception plus simple et de leur capacité à contrôler facilement les paramètres de fonctionnement [41]–[50]. D'autres chercheurs ont choisi d'ajouter des catalyseurs aux plastiques pour améliorer le rendement en hydrocarbures et pour la valorisation des produits. Dans la pyrolyse catalytique, le catalyseur est mélangé avec l'échantillon de plastique à l'intérieur du réacteur fermé. L'inconvénient de ce procédé serait une forte tendance à la formation de coke à la surface du catalyseur, ce qui réduirait l'efficacité du catalyseur au fil du temps et entraînerait la formation de résidus importants dans le processus. De plus, il est également difficile de séparer le résidu carboné du catalyseur à la fin de l'expérience [51]–[53].

Certains des réacteurs fermés et semi-fermés étaient également équipés d'un agitateur fonctionnant à différentes vitesses en fonction du réglage requis, comme illustré à la figure 1-2. Seo et al [55] ont étudié la pyrolyse du PEHD en utilisant un réacteur fermé équipé d'un agitateur à 450 C. La vitesse de l'agitateur était de 200 tr/min. La pyrolyse thermique a permis d'obtenir une quantité d'huile liquide supérieure à celle obtenue par Sakata et al. [54], soit environ 84 % en poids. Par conséquent, il est clair

que l'agitateur dans le réacteur discontinu a contribué à améliorer le rendement de l'huile liquide en améliorant le mélange des catalyseurs et des matières plastiques à l'intérieur du réacteur. D'autres études sur les réacteurs semi-batch avec agitateur ont également été réalisées par Abbas-Abadi et al [56] et Kyong et al [57], [58].

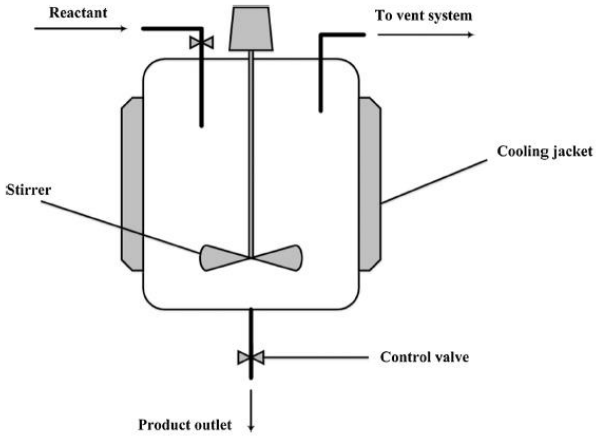


Figure 1-2. Illustration d'un réacteur discontinu avec équipement d'agitation [3], [59].

Les réacteurs fermés ou semi-fermés restent les plus simples à mettre en œuvre et à utiliser dans la pyrolyse thermique pour obtenir un rendement élevé en liquide, car les paramètres peuvent être facilement contrôlés. Cependant, le fonctionnement par lots (batch) n'est pas adapté à la production à grande échelle car cela nécessite des coûts d'exploitation élevés pour le rechargement des matières premières et il est donc plus approprié pour les expériences en laboratoire.

- Réacteur à lit fixe et à lit fluidisé

Les réacteurs à lit fixe comme illustré dans la figure 1-3 sont principalement utilisés pour des réactions catalytiques hétérogènes en phase gazeuse : la réaction a lieu à la surface d'un catalyseur solide, les réactifs et les produits étant des gaz. Le catalyseur est déposé à la surface de supports inertes (grilles métalliques ou éléments en silice) qui forment une structure fixe (lit fixe) placé dans le réacteur. Les réactifs circulent dans le réacteur autour des éléments du lit (voire dans les éléments du lit si ce dernier est constitué d'éléments poreux) et réagissent à la surface de ce dernier avec le catalyseur. Cependant, les dimensions et la forme irrégulières des matières premières plastiques peuvent causer des problèmes d'alimentation dans le processus continu [60]–[62].

Le réacteur à lit fluidisé a été testé et commercialisé par plusieurs industriels du recyclage thermochimique de plastiques et de biomasses (GEA, Ventilex BV, Rewatec, Retsh TG 200 de Fisher Scientific) dans lequel les produits gazeux ou le gaz inerte sont injectés sous un lit de sable. Le gaz va

soulever et disperser les grains de sable en formant des bulles. Les avantages du réacteur à lit fluidisé sont l'homogénéité de la température et de la composition. Les taux de transfert de chaleur et de masse sont beaucoup plus élevés que ceux du réacteur agité ou du lit fixe, de sorte que la faible conductivité thermique des matières plastiques ne pose plus de problème.

Dans le réacteur à lit fluidisé comme illustré dans la figure 1-4, plusieurs paramètres affectent la pyrolyse et les produits finaux. La perte de matériau du lit et la séparation des gaz sont d'autres questions qui doivent être prises en considération [63]. De nombreux chercheurs ont préféré utiliser un réacteur à lit fluidisé pour le craquage catalytique de plastiques plutôt qu'un réacteur à lit fixe [35], [64]–[72].

Jung et al. [36] ont choisi d'utiliser un réacteur à lit fluidisé pour la pyrolyse du PP et du PE parce qu'il offre une température presque constante avec un transfert de masse et de chaleur élevé, ce qui permet un temps de séjour plus court dans le réacteur.

La comparaison entre le PEHD et le PP dans la dégradation catalytique en réacteur à lit fluidisé a été étudiée par Luo et al [73] en utilisant un catalyseur à base de silice et d'alumine. Les auteurs ont indiqué que le rendement en liquide produit par le PP était de 87 % en poids alors que le PEHD conduisait à un rendement en liquide inférieur à 85 % en poids à 500 °C. Dans les deux cas, les huiles liquides étaient composées de 86% en poids d'hydrocarbures C_5-C_{11} ; le gaz produit dans des conditions opérationnelles contenait plus de 59 % en poids d'éthylène et de propylène. Le rendement en résidu carbonisé était inférieur à 8% pour le PEHD et le PP.

Ainsi, on peut conclure que le réacteur à lit fluidisé est le meilleur réacteur pour effectuer la pyrolyse plastique catalytique puisque le catalyseur peut être réutilisé de nombreuses fois sans qu'il soit nécessaire de changer le catalyseur, étant donné qu'il est très coûteux dans l'industrie. En outre, le réacteur à lit fluidisé est plus flexible que le réacteur à fonctionnement discontinu, car les charges d'alimentation fréquentes sont coûteuses et peuvent être évitées par le processus continu.

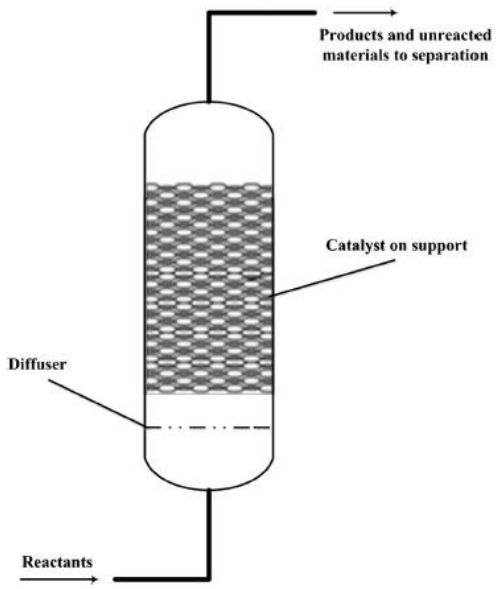


Figure 1-3. Illustration d'un réacteur à lit fixe [3], [59].

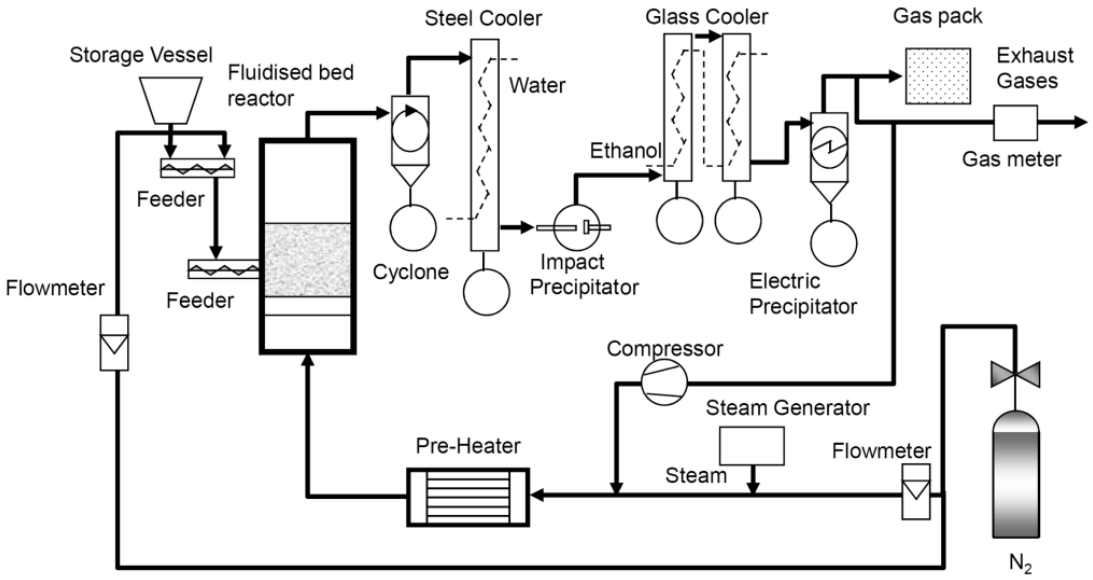


Figure 1-4. Illustration d'un réacteur à lit fluidisé [159].

- Réacteur à lit fluidisé conique à jet (CSBR)

Le réacteur à lit fluidisé conique à jet (CSBR) assure un bon mélange et permet de traiter une distribution granulométrique importante, des particules plus grosses et des différences de densité entre les particules [40]. Certains chercheurs ont utilisé le CSBR pour leurs expériences de craquage catalytique des matières plastiques [74]–[79]. Olazar et al [77] ont affirmé que le CSBR présentait une attrition plus

faible et une ségrégation du lit plus faible que le lit fluidisé bouillonnant (technologie qui consiste à introduire le combustible dans un « lit » composé de matériau inerte, comme du sable par exemple, chauffé puis fluidisé par injection d'air à haute pression). Il présente également un transfert de chaleur élevé entre les phases et un problème mineur de défluidisation lors de la manipulation de solides collants. Cependant, une série de défis techniques ont été rencontrés pendant le fonctionnement de ce réacteur, tels que l'alimentation en catalyseur, l'entraînement du catalyseur et la collecte des produits (solides et liquides) [40].

Elordi et al. [76] ont utilisé le CSBR pour effectuer la pyrolyse du PEHD avec le catalyseur zéolitique HY à 500 °C, ce qui a permis d'obtenir une fraction massique d'essence (C_5-C_{10}) de 68.7 % et le processus est illustré à la figure. 1-5. L'essence réccupérée avait un indice d'octane de RON (research octane number) de 96.5 qui était proche de la qualité de l'essence standard. D'autre part, Arabiourrutia et al [78] ont étudié le rendement et la caractérisation des cires provenant de la pyrolyse de HDPE, LDPE et PP à 450-600 °C en utilisant le CSBR. Selon eux, le CSBR a la capacité de traiter des solides collants qui sont difficiles à manipuler dans un réacteur à lit fluidisé bouillonnant. La conception du lit à jet était particulièrement adaptée à la pyrolyse à basse température pour obtenir de la cire. Les auteurs ont observé que la quantité de cires produites diminuait avec la température. À une température plus élevée, davantage de cires sont transformées en produits liquides ou gazeux. La production de cires de PEHD et de PEBD était très similaire, autour de 80 % en poids, tandis que le PP produisait plus de cires à basse température, environ 92 % en poids.

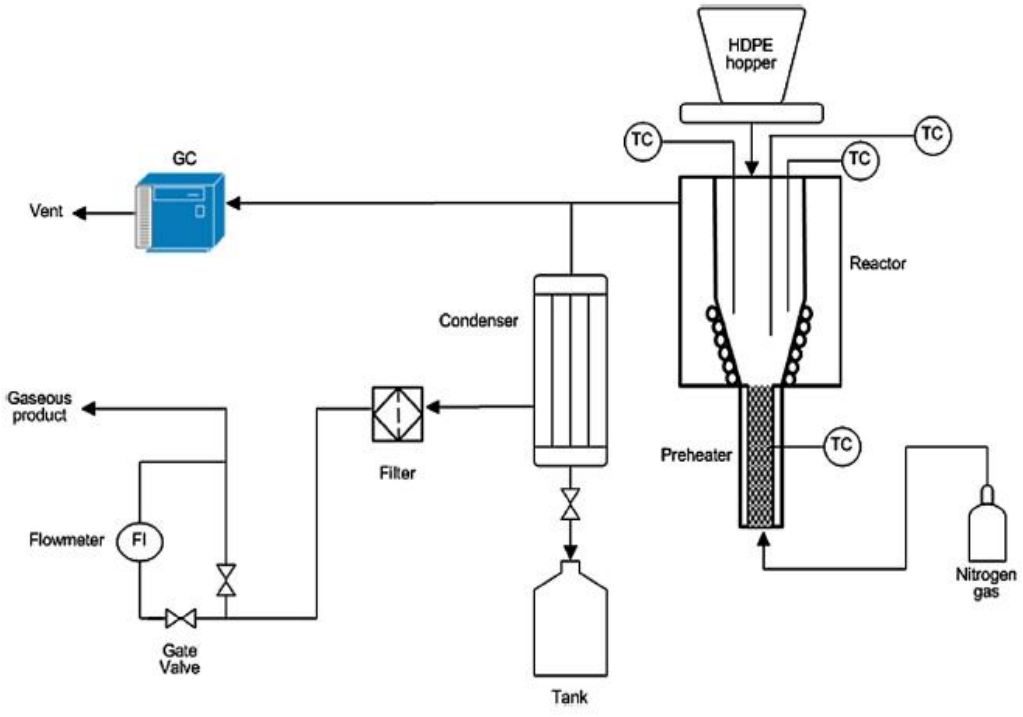


Figure 1-5. Illustration d'un réacteur à lit fluidisé conique à jets (CSBR) dans la pyrolyse du PEHD avec un catalyseur zéolitique [76].

- Réacteur à vis sans fin

Ces dernières années, un nouveau système de réaction appelé réacteur à vis sans fin (surnommé également réacteur de four à vis) a été largement étudié pour la transformation des plastiques [64], [80]–[82]. Dans ce type de réacteur, la vis sans fin est chauffée par des sources de chaleur externes. Les résidus solides et les produits de pyrolyse sont séparés et collectés à l'autre extrémité de la vis sans fin. La viscosité élevée des plastiques ne pose pas de problème pour le flux dans le réacteur à vis sans fin car le flux est entraîné par un moteur externe. Du plastique fondu ou même des particules solides de plastiques peuvent être introduites dans ce réacteur. Le petit diamètre de cette vis et le bon mélange des matériaux rendent le gradient radial de température négligeable. Le procédé est relativement stable et n'utilise pas de matériaux en lit comme dans le réacteur à lit fluidisé. Le débit d'alimentation peut être contrôlé en ajustant la vitesse de rotation de la vis sans fin, qui détermine également le temps de séjour des matières plastiques. En l'occurrence, le faible diamètre maximal des vis sans fin limite leur capacité de traitement.

- **Effet du reflux**

F. Gao [83] a étudié la pyrolyse à reflux du PE dans un réacteur semi-fermé à 450°C illustré sur la figure 1-6. Trois tuyaux différents ont été utilisés, d'une longueur de 380 mm, 280 mm et 200 mm, respectivement, correspondant à des taux de reflux élevé, moyen et faible dans les essais de pyrolyse. Son étude montre que la distribution des produits a été influencée de manière significative par le taux de reflux dans le processus de pyrolyse. Les produits étaient constitués de 83% d'huile/cire, 16% de gaz non condensables et moins de 1% de charbon avec un taux de reflux élevé de la pyrolyse.

Dans la pyrolyse à taux de reflux élevé, les hydrocarbures de poids molaire élevé sont recondensés dans la zone de pyrolyse et ensuite pyrolysés en hydrocarbures plus légers tels que des gaz non condensables et de l'huile liquide légère. Le charbon était en grande partie du carbone solide avec une faible proportion de silice et d'oxydes de calcium.

Les gaz (C_1 à C_4) et les huiles (C_{5+}) ont été analysés comme étant des hydrocarbures dont le numéro de chaîne de carbone est compris entre C_1 et C_{42+}. Les hydrocarbures ayant le même nombre de carbone ont été regroupés sur le chromatogramme et la concentration la plus élevée pour le produit liquide correspond au groupe C_{14}. Afin de déterminer les pics des sous-groupes, une méthode innovante a été mise au point en diluant l'échantillon et en ajoutant un liquide étalon dont le nombre de carbones est connu. Il a été déterminé que le premier pic principal est le 1-alcène et l'autre pic principal est le n-alcane dans chaque groupe, respectivement.

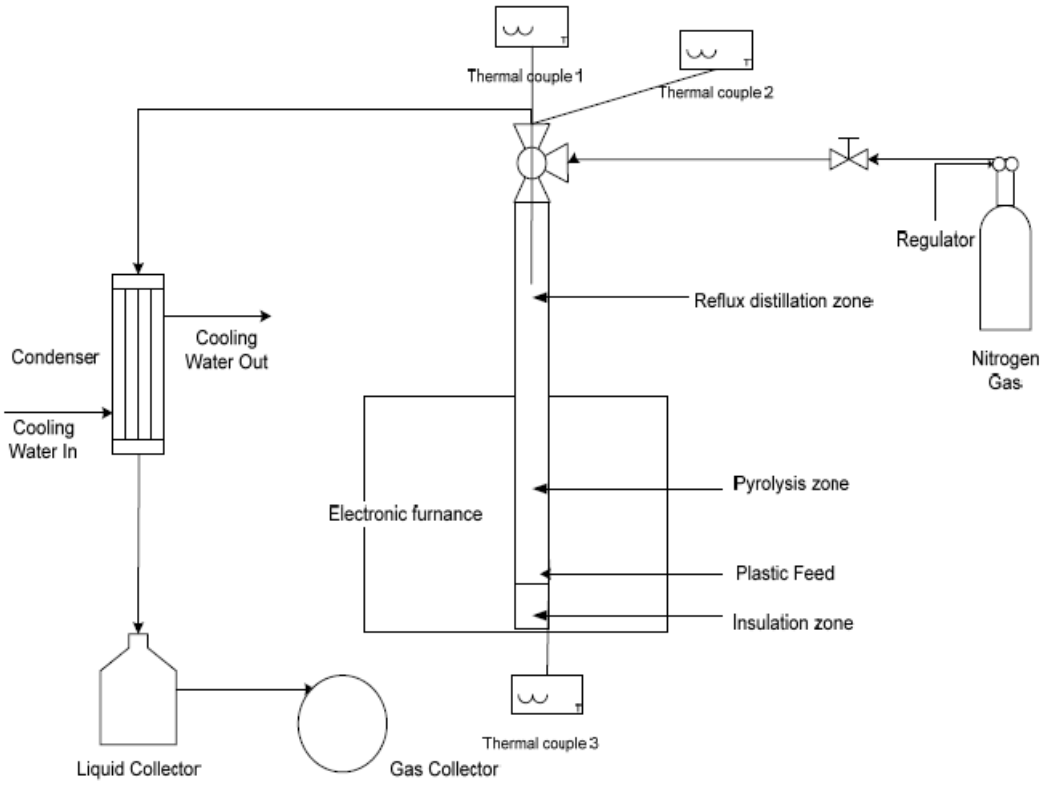


Figure 1-6. Illustration du réacteur de pyrolyse à reflux du PE [83].

L'influence du taux de reflux sur les produits est très importante (tableau 1-5). Dans la pyrolyse à taux de reflux élevé, les hydrocarbures au-dessus de C_{36} ont été craqués davantage et n'ont donc pas été trouvés dans le produit liquide. A l'inverse, une quantité importante d'hydrocarbures lourds supérieurs à C_{36} a été trouvée dans la pyrolyse à faible taux de reflux. La proportion de gaz est passée de 6,9 % pour la pyrolyse à faible taux de reflux à 18,3 % pour la pyrolyse à taux de reflux élevé. Quant à la proportion de cire (C_{29+}), elle a diminué de 9,8 % à 1 %. Les composants dans le liquide ont également été analysés par GC-MS, mais la méthode GC-MS n'a pas permis de distinguer les pics individuels dans chaque sous-groupe.

Tableau 1-5. Distribution de produits liquides et gazeux non condensables provenant du procédé de pyrolyse du PE à différents taux de reflux lors du craquage secondaire [83].

Groupe d'hydrocarbures	Proportion des produits en masse (%)	
	À faible taux de reflux	À taux de reflux élevé
C_1-C_4	7%	18,3%
C_5-C_{11}	17%	29,5%
C_{12}-C_{16}	36%	32,8%
C_{17}-C_{20}	18,8%	10,8%
C_{21}-C_{28}	11,4%	7,5%
C_{29} et plus	9,8%	1%

Takkaki et al [24] ont également étudié la pyrolyse à reflux du PEHD dans un réacteur à 450 °C à l'aide d'un condenseur à reflux pour produire de l'huile issue du recyclage des déchets plastiques. Le schéma du pilote de pyrolyse est illustré dans la figure 1-7.

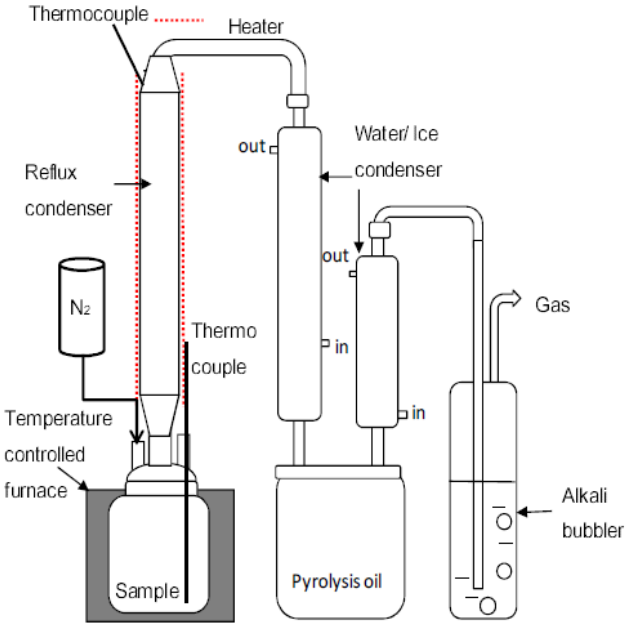


Figure 1-7. Schéma de l'installation expérimentale pour la pyrolyse du PEHD avec reflux [24].

Le PEHD a été pyrolysé dans un réacteur en verre avec un condenseur à reflux qui a été chauffé entre 150 °C et 200 °C. Avec l'augmentation de la température du condenseur à reflux, le rendement de l'huile augmente, ce qui signifie que les composants de poids molaire plus élevé peuvent passer à travers ce condenseur (figure 1-8). Ces résultats suggèrent que lorsque la température du reflux augmente, l'augmentation du rendement de l'huile dépend des températures d'ébullition des hydrocarbures lourds

[24]. On peut remarquer ici que la pyrolyse n'est probablement pas complète car il subsiste beaucoup de résidus. Cela s'explique peut-être par une température de pyrolyse trop basse et/ou un temps de pyrolyse trop court (la température du réacteur a été amenée à la température de décomposition (450 °C) avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min, et a été maintenue à 450 °C pendant 30 min).

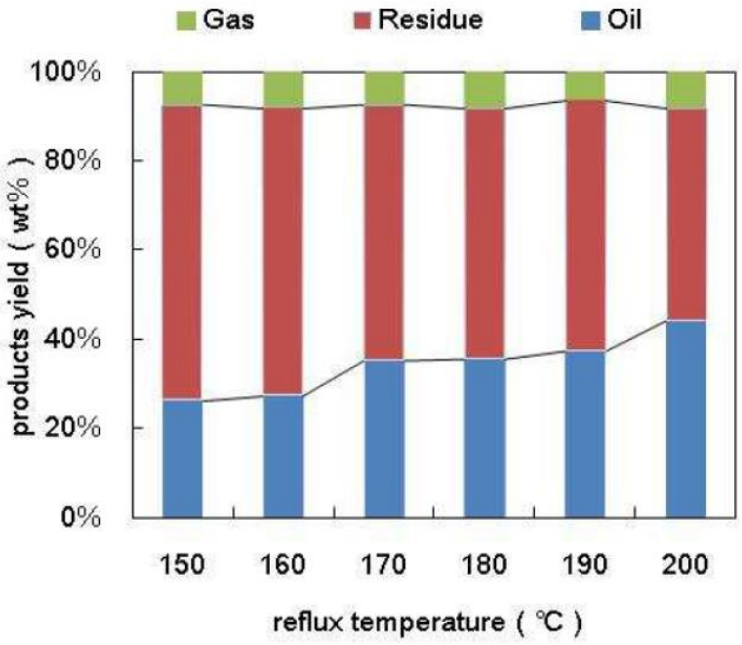


Figure 1-8. Distribution du rendement des produits issus de la pyrolyse du PEHD à différentes températures du condenseur à reflux [24].

Dobó et al [25] ont étudié l'influence de la température de reflux dans une gamme de 150-300 °C sur le rendement de l'huile liquide pendant la pyrolyse d'un mélange de plastiques typique de l'Union européenne en 2018 (mélange de PP, LDPE, HDPE et PS) [84]. Le schéma du pilote de pyrolyse est illustré dans la figure 1-9.

Ils ont signalé que le rendement du gaz de pyrolyse augmente en abaissant la température de reflux. Ils ont également confirmé que, bien que le rendement en huile de pyrolyse soit diminué en abaissant la température de reflux, le rendement en essence (C_5-C_{10}) augmente, car les hydrocarbures lourds subissent un craquage secondaire dans le réacteur.

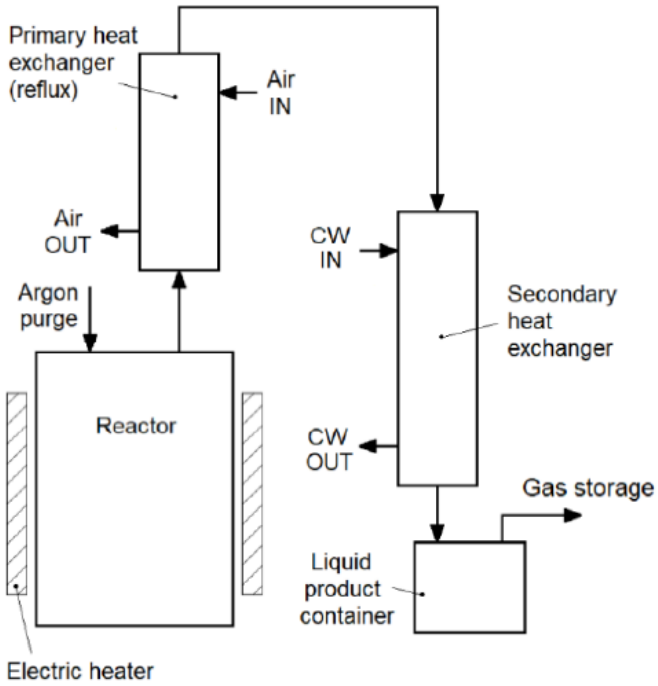


Figure 1-9. Schéma de l'installation expérimentale pour la pyrolyse du mélange de PP, PEBD, PEHD et PS avec reflux [25].

En revanche, aucune analyse quantitative des produits liquides et gazeux n'a été fournie dans les études de Takkaki et al [24] ainsi que Dobó et al [25]. De plus, la température exacte de sortie des gaz, celle à la tête du reflux ainsi que celles dans les différentes positions de reflux n'étaient pas bien contrôlées par F. Gao [83]. De plus, les échanges thermiques n'ont pas pu être quantifiés également car les points de mesures de températures n'étaient pas suffisamment nombreux. De même pour l'effet du débit du gaz vecteur, il n'a pas été quantifié.

Toutes ces informations manquantes doivent être considérées afin d'améliorer le procédé de pyrolyse à reflux dans le but de contrôler et maximiser les produits valorisables d'intérêt.

- **Pression et temps de séjour**

La pression a un effet significatif sur le processus de pyrolyse et sur les produits. Les points d'ébullition des produits de la pyrolyse augmentent sous une pression plus élevée, donc, dans un environnement pressurisé, les hydrocarbures lourds sont davantage pyrolysés au lieu d'être vaporisés à une température de fonctionnement donnée [52], [85], [86]. La figure 1-10 montre l'effet de la pression sur le nombre de carbone d'hydrocarbures et leurs fractions dans les produits de pyrolyse du PE. Il a également été

constaté que la haute pression augmente le rendement des gaz et diminue le rendement des produits liquides [85].

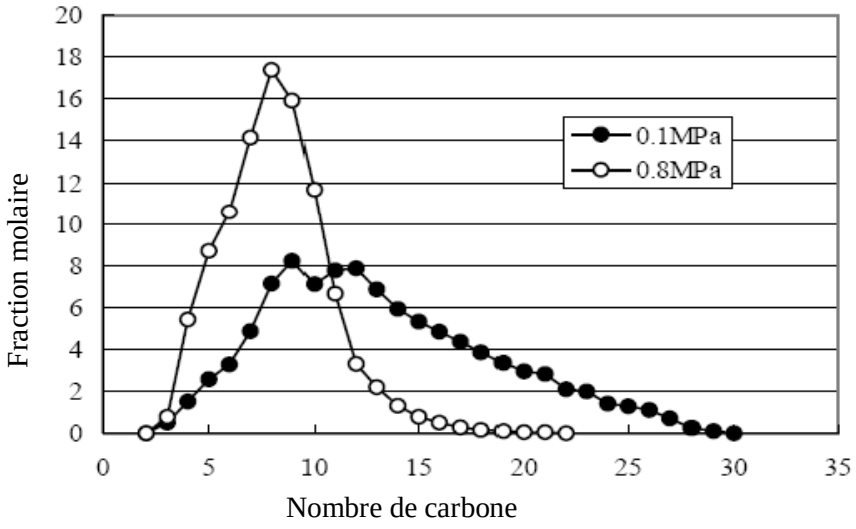


Figure 1-10. Effet de la pression sur la distribution des produits issus de pyrolyse du PE dans un réacteur continu à cuve agitée sous des pressions allant de 0,1 à 0,8 MPa [85].

De plus, d'après Murata et al. [85], le poids molaire moyen du produit gazeux diminue également avec l'augmentation de la pression (figure 1-11).

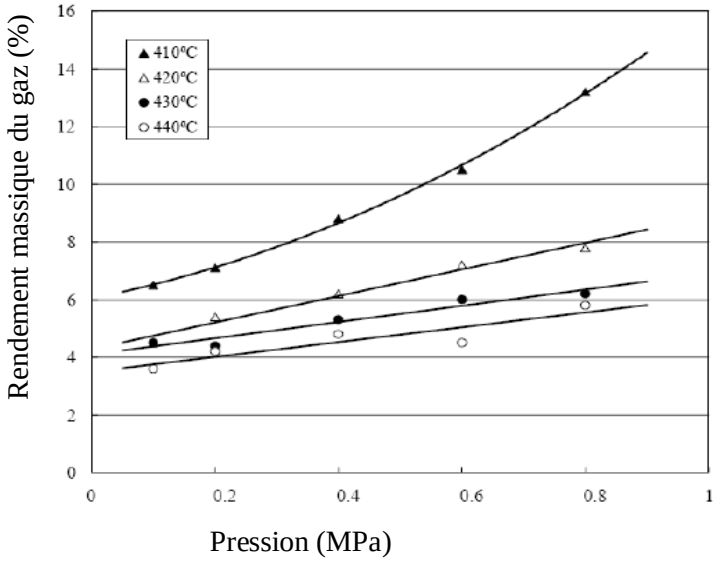


Figure 1-11. Effet de la pression sur le rendement du gaz issus de pyrolyse du PE à différentes températures [85].

La pression a également affecté la distribution du nombre de carbones des molécules du produit liquide en la déplaçant vers les faibles poids molaires lorsque la pression est élevée. En outre, la pression a également eu un effet significatif sur le taux de formation de doubles liaisons. Le taux de formation de doubles liaisons diminue lorsque la pression augmente, car la pression favorise les réactions d'addition des radicaux sur les doubles liaisons, ce qui conduit à des alcanes qui peuvent avoir des effets intéressants en termes de stabilité des huiles (cf chapitre 5) [85].

D'autre part et dans le cas de la pyrolyse continue, le temps de séjour représente le temps passé par une molécule de polymère dans l'ensemble du réacteur avant d'en sortir (si elle n'a pas réagi entre temps) [64]. Cependant, pour les procédés discontinus, le temps de séjour correspond à la durée entre le moment où la matière plastique commence à être chauffée et le moment où l'on arrête de chauffer (ce qui provoque l'arrêt assez rapide des phénomènes réactionnels). Un temps de séjour plus long favorise une conversion plus poussée, ce qui donne des produits plus stables thermiquement, tels que les hydrocarbures de poids molaire léger et les gaz non condensables. Dans le même contexte, l'augmentation du temps de séjour entraîne une réduction du rendement en « résidu » (solide/liquide) [41].

Il faut noter qu'il convient de distinguer la distribution des temps de séjour du solide (plastique qui devient un liquide puis un charbon) et la distribution des temps de séjour du gaz. Que ce soit pour un gaz ou un solide, il est préférable de parler d'une distribution de temps de séjour et non pas du « temps de séjour ». Ces distributions de temps de séjour (DTS) peuvent être étroites (pour un comportement piston) ou large (pour un comportement de réacteur parfaitement agité). Dans tous les cas, on peut définir un temps de séjour moyen et un écart-type pour chaque distribution.

Pour un réacteur batch, il n'est pas possible de parler de temps de séjour. On parle simplement d'évolution temporelle du plastique.

Par conséquent, il a été conclu que la pression et le temps de séjour (moyen) peuvent avoir une influence sur la distribution des produits de la pyrolyse de plastiques à basse température. Une pression élevée augmente le rendement du produit gazeux et affecte la distribution du poids molaire des produits liquides et gazeux, mais n'est apparente qu'à des températures assez élevées (730 °C) [42].

- **Type de catalyseur**

Il existe deux types de catalyseurs, qui sont soit homogènes (une seule phase en jeu), soit hétérogènes (implication de plusieurs phases). Le catalyseur homogène utilisé pour la pyrolyse des polyoléfines est principalement un acide de Lewis classique tel que l'$AlCl_3$ [87], [88].

Cependant, le type de catalyseur le plus communément utilisé est hétérogène, car le mélange de produits fluides peut alors être facilement séparé du catalyseur solide. Par conséquent, un catalyseur hétérogène est économiquement préférable car les différents catalyseurs sont assez coûteux. Les catalyseurs hétérogènes peuvent être classés comme suit : zéolites nanocristallines, catalyseur mésostructuré, métal supporté par du carbone et des oxydes basiques [89]. Quelques exemples de zéolites nanocristallines sont HZSM-5, HUSY, Hb et HMOR, qui sont largement utilisés dans les recherches sur la pyrolyse de plastiques. En outre, les catalyseurs non zéolitiques tels que la silice-alumine, le MCM-41 et le silicate ont également fait l'objet d'une grande attention dans les recherches actuelles.

Par conséquent, les trois types de catalyseurs largement utilisés dans la pyrolyse de plastiques sont les zéolites, les catalyseurs zéolitiques utilisés en FCC (Craquage Catalytique Fluide) et les catalyseurs à base de silice-alumine. Les catalyseurs zéolitiques utilisés en FCC sont constitués de cristaux de zéolite et d'une matrice acide non zéolitique appelée silice-alumine avec le liant. Ils sont caractérisés par leur grande stabilité thermique.

Sakata et al [54] ont utilisé un réacteur fermé pour étudier la pyrolyse du PP et du PEHD à 380 °C et 430 °C en utilisant différents catalyseurs et également sans catalyseur. Les auteurs ont constaté que le rendement de l'huile liquide obtenu par pyrolyse catalytique était même inférieur à celui de la pyrolyse thermique pour certains catalyseurs. Le rendement massique en liquide du PP en pyrolyse thermique était de 80.1 % et celui du PEHD de 69.3 %. Avec l'utilisation de plusieurs catalyseurs tels que la silice-alumine (SA-1) et le HZSM-5, le rendement massique en liquide du PP et du PEHD a été réduit à 47-78 % et à 49.8-67.8 % respectivement. Cependant, l'utilisation de certains catalyseurs tels que la silice-alumine (SA-2) et les catalyseurs de silice mésoporeuse (FSM) a amélioré le rendement massique en liquide pour les deux plastiques par rapport à la pyrolyse thermique avec une très faible augmentation d'environ 1-7 % respectivement. Par contre, il est intéressant de regarder la qualité des huiles obtenues (et pas uniquement leur rendement). Les huiles catalytiques obtenues sont moins visqueuses et contiennent plus de composés facilement valorisables.

Par conséquent, les différents catalyseurs peuvent avoir une réactivité différente selon le type de plastiques. Toutefois, il convient de noter que la tendance à la formation de coke à la surface du catalyseur pourrait également être l'une des raisons de la dégradation de l'efficacité du catalyseur utilisé dans le réacteur discontinu au fil du temps.

Il est important de noter également que l'utilisation d'un catalyseur zéolitique dans la pyrolyse de plastiques permet de maximiser la production d'hydrocarbures volatils. Pour obtenir un rendement plus élevé et une durée de cycle plus longue, le HZSM a été recommandé car le taux de désactivation irréversible du catalyseur était extrêmement faible et donc plus efficace pour la régénération [34], [90]–[92]. De plus, l'utilisation des catalyseurs zéolitiques utilisés en FCC dans la pyrolyse de plastiques a été encouragée pour maximiser la production des hydrocarbures liquides. L'utilisation de "catalyseur

zéolitique (utilisé en FCC) usagé" était un avantage supplémentaire en termes de rentabilité. Toutefois, il convient de noter que le rapport catalyseur/polymère ne peut dépasser 20 % en poids pour éviter la domination de la production de coke et de produits gazeux [90], [93]–[96].

De ce fait, le meilleur catalyseur pour optimiser la production des hydrocarbures liquides dans la pyrolyse de plastiques serait le “catalyseur zéolitique usagé FCC”. Il est capable de produire un rendement liquide élevé, supérieur à 90 % en poids, pour la pyrolyse du PEHD et du PP, tandis que le rendement le plus élevé de la silice-alumine pour le PEHD et le PP se situe entre 85 et 87 % en poids.

Cela montre que ces deux catalyseurs étaient comparables en termes de production de liquides, mais que le catalyseur zéolitique utilisé en FCC avait de meilleures performances catalytiques. En outre, le " catalyseur zéolitique (utilisé en FCC) usagé " peut également être utilisé à la place de celui qui est non usé, ce qui le rend plus intéressant sur le plan économique [56], [73], [97].

Par contre, le rendement en liquide ne constitue pas un indicateur suffisant et unique pour savoir ce qui est le plus intéressant. Là aussi, il faut regarder la qualité des huiles obtenues, leurs distributions de masse, leurs fonctions chimiques, leurs viscosités ainsi que leurs stabilités.

- **Type et taux de gaz de vecteur**

Le gaz vecteur est un gaz utilisé lors du process de pyrolyse et il ne fait que transporter des produits vaporisés sans participer à la pyrolyse. Il existe de nombreux types de gaz vecteur qui peuvent être utilisés pour la pyrolyse de plastiques, comme le diazote, l'hélium et l'argon.

L'influence du gaz vecteur (diazote, dihydrogène, hélium, argon, éthylène et propylène) utilisé dans la pyrolyse du PP a été examinée par Abbas-Abadi et al [97] et les rendements des produits (condensés, non condensables et coke) sont donnés dans le tableau 1-6.

Abbas-Abadi et al [97] définissent la réactivité comme la capacité du gaz vecteur à prendre part au processus de pyrolyse. Le gaz vecteur inerte ne participe pas au processus de pyrolyse, mais seulement au transport des produits vaporisés. Les résultats de la pyrolyse du PP pour une température de 450 °C, un taux d'agitation de 50 tr/min, et un rapport de 0.1 entre le catalyseur (FCC) et le PP montrent que la taille des molécules du gaz vecteur facilite le transport des produits. Le schéma du pilote de pyrolyse est illustré dans la figure 1-12.

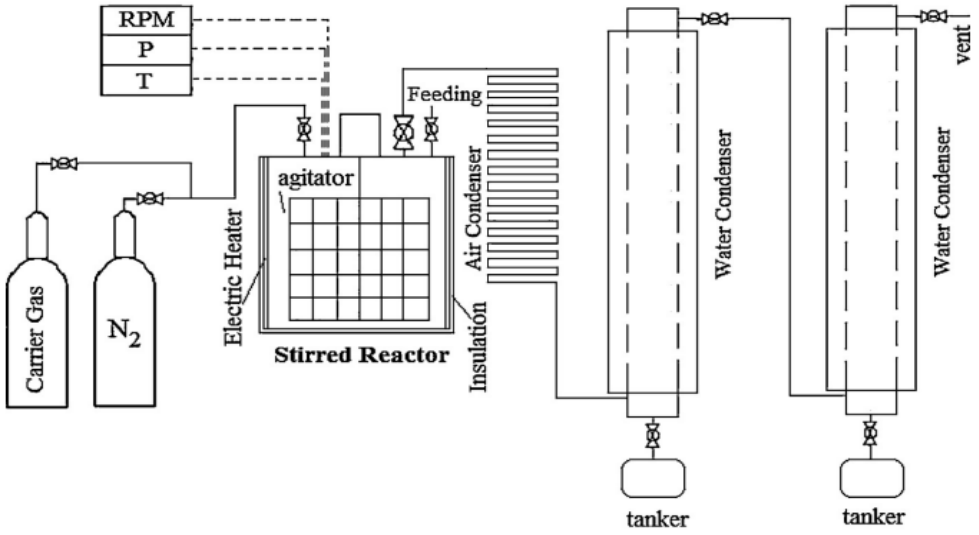


Figure 1-12. Schéma d'écoulement du réacteur agité au laboratoire [97].

Le débit est le même pour tous les gaz porteurs (1 mL/min avant l'entrée du réacteur). Dans le réacteur, les gaz vecteurs de faibles poids molaires sont plus actifs lorsque la température augmente. L'utilisation d'un gaz vecteur plus léger conduit à une grande quantité de produit condensé (hydrocarbures liquides). Comme le montre le tableau 1-7, H_2 a produit le rendement liquide le plus élevé, soit 96.7 % en poids. Cela prouve l'importance du gaz vecteur pour améliorer le rendement du produit dans le processus de pyrolyse. En outre, il a également été observé que la nature du gaz vecteur influençait la formation du charbon. Le rendement du charbon était très faible, soit environ 0.3 % en poids quand H_2 était le gaz porteur, suivi par l'éthylène, l'hélium et le propylène. L'éthylène et le diazote ont le même poids molaire. Cependant, l'éthylène est réactif donc il est suceptible de produire un rendement en liquide plus élevé et une formation de coke plus faible que le diazote [97]. Néanmoins, parmi tous ces gaz, le diazote est couramment utilisé par la plupart des chercheurs comme gaz vecteur dans la pyrolyse de plastiques car il est plus facile et plus sûr à manipuler que les gaz à haute réactivité tel que H_2 et le propylène en raison de leur risque d'inflammabilité. En outre, même si l'hélium est capable de produire un rendement liquide plus élevé que H_2, il est rarement utilisé car sa disponibilité est limitée et il est plus coûteux que le diazote.

La répartition en C_3-C_{14} et le poids molaire moyen des hydrocarbures condensés pour chacun des gaz vecteurs sont indiqués dans le tableau 1-7. Il apparaît que la distribution des hydrocarbures condensés est decalée vers les poids molaires plus faibles avec une proportion plus élevée dans la gamme des essences, lorsque le poids molaire des gaz vecteurs diminue et que leur réactivité augmente. Les gaz vecteurs de poids molaire plus élevé ont donné une distribution du nombre de carbones un peu plus large, bien que la fraction C_5-C_9 dans toutes ces atmosphères ait été le principal produit. En comparaison avec les gaz vecteurs neutres de poids molaire similaire, les gaz vecteurs réactifs ont amélioré la

formation du produit, car les gaz réactifs peuvent générer un plus grand rendement en liquide [98], [99]. H_2, l'éthylène et le propylène peuvent participer au processus de pyrolyse à haute température par production de radicaux. Leur contribution à la pyrolyse est affectée par la température du processus, le type et la quantité de catalyseurs. Contrairement aux autres gaz vecteurs, H_2 permet d'avoir plus de paraffines que d'oléfines car il permet d'hydrogéner les doubles liaisons et d'obtenir une huile liquide plus stable) [85],[98], [99].

Outre le type de gaz de vecteur, son débit peut également influencer la distribution du produit final. Lin et Yen [67] ont étudié l'effet de différents débits de gaz vecteur sur la distribution du produit de la pyrolyse du PP avec le catalyseur HUSY à 360 °C. Lors de l'application d'un débit de gaz vecteur faible (inférieur à 300 mL/min), ils ont constaté que le résidu carbonisé final est élevé. Tandis que pour un débit vecteur plus élevé (900 mL/min), la fraction des gaz d'essence et d'hydrocarbures a été maximisée [100].

Par conséquent, le type et le taux de gaz vecteur sont également très importants dans la pyrolyse de plastiques car ils influencent clairement la distribution des produits comme discuté ci-dessus.

Tableau 1-6. L'effet du gaz vecteur sur le rendement du produit et la composition du produit condensé [97].

Gaz vecteur	Masse Molaire (g/mol)	Rendement des produits condenses (%)	Rendement des produits non condensés (%)	Rendement en coke (charbon) (%)	Oléfines (%)	Paraffines (%)	Naphtènes (%)	Aromatiques (%)	Rapport oléfines/ paraffines
H_2	2	96.7	3	0,3	30.86	46.53	20.54	2.07	0.66
He	4	94.7	3.2	2.1	43.32	33.41	19.29	3.98	1.3
N_2	28	92.3	4.1	3.6	44.63	32.87	17.23	5.27	1.36
Ethylène	28	93.8	5.1	1.1	41.76	34.76	19.75	3.73	1.2
Propylène	42	87.8	9.7	2.5	42.36	31.85	20.92	4.87	1.33
Ar	37	84.8	9.8	5.4	45.21	25.27	21.93	7.59	1.78

Tableau 1-7. L'effet du gaz vecteur sur la distribution du nombre de carbones de la composition du produit condensé [97].

Type	Gaz vecteur					
	H_2	**He**	**N_2**	**Ethylène**	**Propylène**	**Ar**
C_3	1.4	1.0	0.9	1.5	1.1	0.8
C_4	8.9	9.4	8.3	10.6	9.9	8.6
C_5	17.9	16.9	16.4	18.75	17.5	15.3
C_6	18.7	17.4	15.5	14.4	16.6	16.3
C_7	18.8	19.4	18.7	21.4	19.6	15.8
C_8	15.4	14.6	13.7	12.4	13.6	14.2
C_9	12.1	13.0	13.5	12.6	10.1	11.5
C_{10}	3.9	4.3	6.9	5.2	7.3	7.4
C_{11}	1.9	2.3	3.3	1.9	2.5	5.4
C_{12}	0.8	1.3	2.1	1.08	1.2	3.9
C_{13}	0.1	0.2	0.3	0.18	0.3	0.6
C_{14}	0.01	0.03	0.04	0.02	0.08	0.15
Somme (C_5–C_9)	82.9	81.3	77.9	79.6	77.4	73.1
Masse molaire moyenne	95.1	96.6	99.8	95.4	96.8	102.4

Conclusions sur les différents paramètres clés qui influent sur la pyrolyse de plastiques

Comme mentionné dans les paragraphes ci-dessus, divers paramètres peuvent influencer le rendement en huile liquide et les facteurs qui ont le plus d'impacts sont la température, le reflux et la nature du gaz vecteur. Les différents plastiques ont des températures de dégradation différentes en fonction de leurs structures chimiques. Par conséquent, les températures efficaces pour la maximisation du rendement en liquide dans la pyrolyse varient également pour chaque plastique et dépendent aussi fortement des autres paramètres du procédé. Ces paramètres comprennent le type de catalyseur utilisé, le rapport catalyseur/polymère et aussi le type de réacteurs utilisés.

Le tableau 1-8 résume la température requise pour maximiser le rendement en huile liquide obtenu par pyrolyse thermique et catalytique dans différentes conditions. Les autres paramètres concernés sont le type de réacteurs, la pression, la vitesse de chauffage et la durée de la pyrolyse pour chaque type de plastique. Toutes les expériences réalisées ont utilisé l'azote comme gaz vecteur. Le PET et le PVC sont peu explorés par les chercheurs car ces deux plastiques produisent un très faible rendement d'huile liquide par rapport aux autres types de plastiques. Il convient également de noter que tous les types de plastiques ne sont pas recommandés pour la pyrolyse. Le PVC est peu pyrolysé car il produit de l'acide

chlorhydrique qui est très nocif et génère un faible rendement en huile liquide. De plus, l'huile de pyrolyse contient également un composé chloré qui dégrade la qualité de l'huile et qui est toxique pour l'environnement [3].

Comme le résume le tableau 1-7, on peut conclure que la température la plus efficace pour optimiser le rendement en huile liquide serait comprise entre 500 et 550 °C pour la pyrolyse thermique des polyoléfines. Cependant, avec l'utilisation d'un catalyseur, la température optimale pourrait être abaissée à 450 °C et un rendement en liquide plus élevé serait obtenu. Pour la plupart des plastiques, l'utilisation d'un catalyseur peut améliorer le rendement en huile liquide ainsi que leur qualité (faible viscosité, bonne stabilité, bonne fraction de coupe « essence » etc…), sauf pour le PS. En effet, le PS se dégrade très facilement sans qu'aucun catalyseur ne soit nécessaire pour accélérer la réaction [33].

Plus de données et de résultats détaillés sur les différents types de pyrolyse de plastiques qui ont été explorés, les défis rencontrés, les opportunités et les perspectives sont disponibles dans les articles de Dogu et al (2021) [101], Kumar Jha et Kannan (2021) [4] et Anuar Sharuddin et al (2016) [3]. Néanmoins, très peu d'informations peuvent être trouvées dans la littérature sur l'influence et l'importance de l'utilisation d'un reflux sur la composition de l'huile de pyrolyse [24]–[26], [83], [102]. Dobó et al [25] ont étudié l'influence de la température de reflux entre 150 et 300 °C sur le rendement en huile liquide lors de la pyrolyse du mélange plastique typique de l'Union européenne en 2018 (mélange de PP, LDPE, HDPE et PS). Malheureusement, aucune analyse quantitative des produits liquides et gazeux n'a été fournie. Takakki et al [24] ont étudié la production d'huile à partir de PEHD par pyrolyse thermique à 450 °C en utilisant un condenseur à reflux dont la température varie de 150 °C à 200 °C. Seule l'huile produite a été analysée de manière semi-quantitative par GC/MS.

F. Gao [83] n'a pas pu contrôlé les températures clés de son système de pyrolyse (la température exacte de sortie des gaz, la température de la tête du reflux et les températures dans les différentes positions de reflux étudiées). De plus, sa méthode utilisée dans la chromatographie en phase gazeuse couplée à spectrométrie de masse (GC-MS) n'a pas permis de distinguer les différents pics du chromatogramme.

Peu d'informations sur les dispositifs expérimentaux utilisés (stabilisation et régulation de la température de reflux) et un manque de détails sur le reflux et de sa température de tête reste à compléter afin d'identifier les conditions permettant d'obtenir un liquide d'intérêt, en particulier à haute teneur en molécules de coupes naphta (le naphta léger est défini comme des molécules comprenant 5-7 atomes de carbone tandis que les molécules de naphta lourd comprennent 8-12 atomes de carbone) et des hydrocarbures ayant une distribution de masse molaire assez réduite pour limiter les traitements de post-pyrolyse.

Tableau 1-8. Tableau récapitulatif des différents travaux expérimentaux réalisés sur la pyrolyse de PEHD, PEBD, PP, PET et PS.

Référence	Type de plastique	Type de réacteur	Paramètres clés du processus de pyrolyse				Rendement massique (%)			Remarques
			Température (°C)	Pression	Vitesse de chauffage (°C/min)	Durée (min)	Huile liquide	Gaz	Solide	
[57]	PEHD	Semi fermé	400	1 atm	7	-	82	16	2	Utilisation de 20g d'un catalyseur FCC ; Capacité du réacteur : 200g
[44]	PEHD	Fermé	450	-	-	60	74,5	5,8	19,7	Capacité du réacteur : 200g
[56]	PEHD	Semi fermé	450	1 atm	25	-	91,2	4,1	4,7	Capacité du réacteur : 100g
[73]	PEHD	Lit fluidisé	500	-	-	60	85	10	5	Taux d'agitation 200 TRM, catalyseur à base de silice et d'alumine ; Débit d'alimentation en solide : 3.9-4.3 g/heure.
[34]	PEHD	Fermé	550	-	5	-	84,7	16,3	0	Capacité du réacteur : 600mg
[64]	PEHD	Lit fluidisé	650	-	-	20-25	68,5	31,5	0	Débit d'alimentation en solide : 3-4 g/min
[33]	PEBD	Fermé sous-pression	425	0,8-4,3 MPa	10	60	89,5	10	0	Capacité du réacteur : 10g; Mélange 7:3 de PEBD et PS respectiivement (7g PEBD et 3g PS)
[103]	PEBD	Fermé	430	-	3	-	75,6	8,2	7,5	Rendement massique des composés lourds = 8.7 % Capacité du réacteur : 10g de PEBD et 1g de catalyse.
[104]	PEBD	-	500	1 atm	6	-	80,41	19,43	0,16	-
[61]	PEBD	Lit fixe	500	-	10	20	95	5	0	Capacité du réacteur : 17 mm de diameter et 250 mm d'hauteur
[9]	PEBD	Lit fluidisé	600	1 atm	-	-	51	24,2	0	Rendement massique de la cire = 24.8 % Capacité du réacteur : 3g par batch avec une alimentation en 3 batch
[54]	PP	Fermé	380	1 atm	3	-	80,1	6,6	13,3	Capacité du réacteur : 10g de PP et 1g de catalyse
[57]	PP	Semi fermé	400	1 atm	7	-	85	13	2	Taux d'agitation 200 TRM, catalyseur à base de silice et d'alumine ; Capacité du réacteur : 200g de PP et 20g de catalyse
[97]	PP	Semi fermé	450	1 atm	25	-	92,3	4,1	3,6	Taux d'agitation 50 TRM, catalyseur à base de silice et d'alumine ; Capacité du réacteur : 100g

[104]	PP	-	500	1 atm	6	-	82,12	17,76	0,12	-
[37]	PP	Fermé	740	-	-	-	48,8	49,6	1,6	Capacité du réacteur : 1g
[29]	PET	Lit fixe	500	-	10	-	23,1	76,9	0	Capacité du réacteur : 5-15mg
[104]	PET	-	500	1 atm	6	-	38,89	52,13	8,98	-
[57]	PS	Semi fermé	400	1 atm	7	-	90	6	4	Taux d'agitation 200 TRM, catalyseur à base de silice et d'alumine (cat/poly=10 w/w); Capacité du réacteur: 200g de PS et 20g de catalyse
[33]	PS	Fermé sous-pression	425	0,31-1,6 MPa	10	60	97	2,5	0,5	Capacité du réacteur : 10g; Mélange 7:3 de PEBD et PS respectiivement (7g PEBD et 3g PS)
[45]	PS	Fermé	500	-	-	150	96,73	3,27	0	Utilisation d'un catalyseur à base du zinc (cat/poly= 5w/w); Capacité du réacteur: 5g
[37]	PS	Fermé	581	-	-	-	89,5	9,9	0,6	Un rendement liquide massique de 64.9% composé de styrène ; Capacité du réacteur: 1g

2.3. Sous- produits de la pyrolyse des plastiques

La pyrolyse de plastiques produit également un résidu solide qualifié de charbon et du gaz comme sous-produits. La proportion de sous-produits dans la pyrolyse dépend fortement de plusieurs paramètres tels que la température, la vitesse de chauffage, la pression et le temps de séjour.

- **Résidu solide**

Même si la formation du résidu solide dans le processus de pyrolyse est généralement faible, il est intéressant de noter les propriétés et l'utilisation du résidu solide pour maximiser pleinement le potentiel de la pyrolyse plastique [3]. Jamradloedluk et Lertsatitthanakorn [105] ont analysé les propriétés du résidu solide obtenues par la pyrolyse de déchets plastiques en PEHD. L'analyse physico-chimique (proximate analysis) a révélé que le rendement en matières volatiles et en carbone fixe (appelé également charbon normalisé) était supérieur à 97 % en poids, tandis que l'humidité et les cendres étaient très faibles. Ces cendres correspondent simplement aux charges minérales que contiennent les plastiques. En outre, la faible teneur en soufre permettait de l'utiliser comme combustible (pour la combustion avec du résidu solide ou d'autres déchets par exemple).

De plus, la formation du résidu solide augmente avec la température et cette tendance a été observée par Jung et al [36] dans la pyrolyse des déchets de PE et PP. La formation du résidu solide a augmenté de 2 à 4 % en poids dans la pyrolyse du PP et de 0.7 à 2 % en poids dans la pyrolyse du PE lorsque la

température est passée de 668 °C à 746 °C. Le résidu solide obtenu à partir des deux plastiques consistait principalement en des matières inorganiques jusqu'à 98.9 % en poids. Ces matières inorganiques correspondent aux charges minérales qui sont ajoutées aux polymères commerciaux. Dans un mélange de déchets plastiques, il y a certainement des matière inorganiques (charges minérales et morceaux de verres...). Cela rend difficile l'injection de mélanges de déchets plastiques directement dans un lit fluidisé catalytique car ces minéraux risquent de poser des problèmes (agglomération du lit fluidisé si ces mélanges de minéraux ont des bas points de fusion ainsi qu'une désactivation des catalyseurs solides). Dans ce cas, le résidu solide qualifié de charbon ne peut pas être utilisé comme combustible, du fait de la présence d'un taux élevé de matières inorganiques. Cependant, il a encore un potentiel pour être utilisé comme revêtement routier et comme matériau de construction [6].

- **Les gaz**

Généralement, une température élevée et un long temps de séjour de la phase gazeuse sont les meilleures conditions pour maximiser la production de gaz dans le processus de pyrolyse. En général, la production de gaz par pyrolyse des polyoléfines est assez faible, de l'ordre de 5 à 20 % en poids, et cela dépend fortement de la température et du type de plastique utilisé dans la pyrolyse. L'effet de la température et des types de plastiques a été étudié plus en détail par Onwudili et al.[33] par pyrolyse de PEBD, de PS et de leur mélange dans un réacteur discontinu fermé sous atmosphère d'azote inerte. À 350 °C, ils ont mis en évidence que la quantité du produit gazeux issu de la pyrolyse d'un mélange de plastiques (mélange de PEBD et PS avec un ratio de 7:3) était supérieure à celle de la pyrolyse d'un plastique individuel. La quantité de gaz a continué à augmenter de 0.7% en poids à 350°C jusqu'à 4 % en poids à 400 °C et jusqu'à 8.6 % en poids à 425 °C. À cette même température, la pyrolyse du PS a produit du charbon mais aucun produit gazeux significatif. A contrario, la pyrolyse du PEBD a produit plus de gaz mais pas de charbon à cette température [33].

Par conséquent, les auteurs ont conclu que la quantité de gaz produite à partir du mélange de plastiques a été considérablement augmentée par le PEBD, alors que la formation de charbon est étroitement liée au PS. À 450 °C, la production de gaz a augmenté de façon continue pour atteindre 12.8 % en poids pour le mélange de plastiques.

La composition du gaz dépend de la composition de la matière première. Williams et al [80] ont étudié la pyrolyse du PEHD, PEBD, PP, PS, PET et PVC individuellement et ils ont trouvé que les principaux composants gazeux produits pendant la pyrolyse de chaque plastique étaient l'hydrogène, le méthane, l'éthane, l'éthylène, le propane, le propylène, le butane et le butène. Cependant, le PET produisait des composants gazeux supplémentaires tels que le dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone, tandis que du chlorure d'hydrogène était également produit par le PVC. Le gaz produit par pyrolyse a également un pouvoir calorifique important. Jung et al [36] ont rapporté que le gaz produit par la pyrolyse du PE

et du PP seuls avait un pouvoir calorifique élevé, compris entre 42 et 50 MJ/kg. Ainsi, les gaz permanents de pyrolyse avaient un potentiel élevé pour être utilisé comme source de chauffage dans les installations industrielles de pyrolyse. En outre, l'éthylène et le propylène peuvent être utilisés comme monomères pour la production de polyoléfines s'ils sont séparés des autres composants du gaz. Le gaz de pyrolyse peut également être utilisé dans des turbines à gaz pour produire de l'électricité et pour le chauffage direct [106].

Afin de compléter ce qui a été décrit ci-dessus et développer des techniques appropriées de transformation des polymères et leur application à l'échelle industrielle, il est crucial d'étudier les mécanismes réactionnels, les différents types de craquage pyrolytique et les facteurs affectant la dégradation des polymères. La section ci-dessous présente le processus détaillé de la pyrolyse thermique des polymères.

3. Mécanismes réactionnels de la pyrolyse des plastiques

3.1. Théorie des réactions de pyrolyse

La pyrolyse de plastiques est un processus complexe qui consiste à briser les longues chaînes de polymères en chaînes courtes. Dans de nombreuses études, ce processus de dégradation thermique est généralement considéré comme une dépolymérisation des polymères [107]. Dans ce chapitre, les phénomènes fondamentaux impliqués dans la pyrolyse sont étudiés d'un point de vue physique et chimique.

Les propriétés physiques du plastique peuvent être modifiées de manière significative à différentes températures avant que la température de décomposition du plastique ne soit atteinte. Sous une même température, les propriétés physiques ainsi que les propriétés de décomposition diffèrent d’un type de plastique à un autre.

Avec la montée en température, les plastiques subissent deux ou trois grandes transitions thermiques : la transition vitreuse, la fusion (pour les polymères semi-cristallins) et la décomposition, comme le montre la figure 1-13 pour les transitions en fonction de la température du PET. À température ambiante, certains polymères sont des solides durs, ce qu'on appelle aussi l'état vitreux, tandis que d’autres sont dans leur état caoutchoutique (ex : caoutchouc). Lorsque la température s'élève au-dessus de la température de transition vitreuse, T_g, le thermoplastique acquiert suffisamment d'énergie pour permettre aux chaînes de se déplacer librement et devient caoutchouteux. Avec l'augmentation de la température, le plastique caoutchouteux se transforme en une substance liquide lorsque la température dépasse la température de fusion (polymères semi-cristallins), T_m. Ensuite, le plastique commence à se

décomposer lorsque la température atteint la température de décomposition, T_p. D'autres propriétés de plastiques sont également modifiées avec l'augmentation de la température, comme la capacité thermique [108].

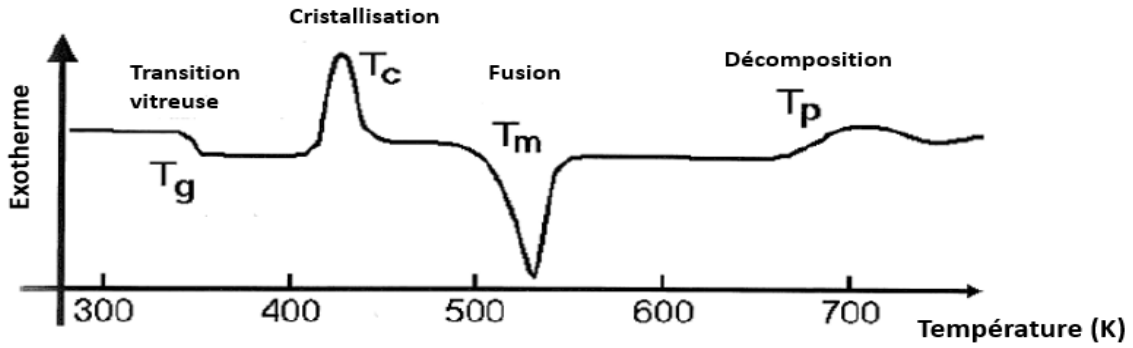
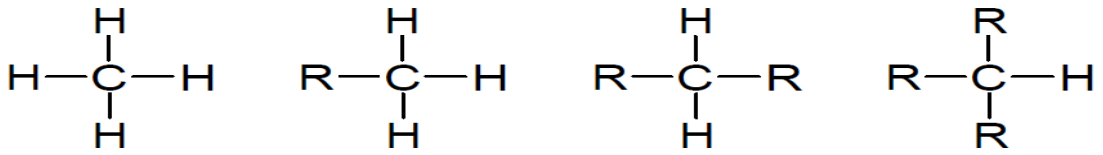


Figure 1-13. Les différentes transitions de phase du PET par analyse thermique différentielle (ATD) [109].

Les modifications chimiques des plastiques ont été étudiées afin de comprendre les mécanismes de craquage dans la pyrolyse lorsque la température s'élève au-dessus de la température de décomposition.

La stabilité des liaisons carbonées dans les plastiques varie en fonction de la nature des liaisons carbonées et l'ordre de stabilité des hydrocarbures. L'énergie nécessaire à la rupture de liaison est appelée énergie de dissociation de liaison ou l'enthalpie de liaison. Les énergies de dissociation des C-C (carbones primaires, secondaires et tertiaires) sont généralement de l'ordre de 350 kJ/mol, alors que les liaisons C-H présentent une énergie de dissociation supérieure à 400 kJ/mol. Par conséquent, les liaisons C-C sont susceptibles d'être rompues en premier.



Méthane Primaire Secondaire Tertiaire

Figure 1-14. Nomenclature des différents types de carbones (primaire, secondaire et tertiaire) et du méthane.

3.2. Mécanisme de craquage pyrolytique

3.2.1. Types de craquage pyrolytique

En général, la pyrolyse de plastiques suit des voies complexes qui ne peuvent pas être décrites par une ou plusieurs réactions chimiques, mais qui sont encore imparfaitement décrites soit par des modèles empiriques à coefficients stœchiométriques fractionnaires, soit par des systèmes de réactions élémentaires (qui permettent de prendre en compte les phénomènes tels qu'ils se déroulent à l'échelle molaire) [6].

Les trois grands types de craquage dans une réaction de pyrolyse sont : le craquage aléatoire (random cracking), le craquage des groupes latéraux (chain strip cracking) et le craquage en fin de chaine (end chain cracking) [85].

3.2.1.1. Craquage aléatoire

La plupart des carbones dans le PE linéaire (PEHD) se trouvent sur les longues chaînes de carbone linéaires (atomes de carbone secondaires), de sorte que la scission de n'importe quelle liaison C-C à la même probabilité de se produire. Il existe un certain nombre de carbones tertiaires aux nœuds ramifiés du PEBD. Les liaisons sur ces carbones tertiaires sont moins stables que les carbones secondaires ou primaires. De ce fait, les liaisons C-C aux nœuds ramifiés commencent à se craquer en premier. Cela explique pourquoi la plupart des hydrocarbures issus du craquage des carbones ramifiés du PEBD sont des hydrocarbures à chaîne droite, similaires à ceux produits à partir du PEHD linéaire. Pour le PP, toutes les liaisons C-C comportent un carbone tertiaire, à l'exception de ceux qui sont aux extrémités des molécules de PP. Par conséquent, les liaisons du PP sont moins stables que celles du PE. Le PP est alors susceptible de produire des hydrocarbures plus petits que le PE. Un raisonnement similaire peut être appliqué au craquage du PS, mais il faut noter que les liaisons C-C en β du cycle aromatique sont particulièrement fragiles. Le craquage aléatoire est alors le principal type de craquage dans la pyrolyse du PE et du PP.

3.2.1.2. Craquage des groupes latéraux

Les groupes latéraux des polymères ramifiés et réticulés peuvent se détacher des chaînes de carbone principales lors de la pyrolyse. Cependant, certains groupes latéraux ne réagissent pas de manière significative, c'est le cas dans la pyrolyse du PP [85].

3.2.1.3. Craquage en fin de chaine

La figure 1-15 montre le mécanisme proposé de craquage en fin de chaîne pour produire des produits volatils à l'interface gaz-liquide dans réacteur de pyrolyse [41].

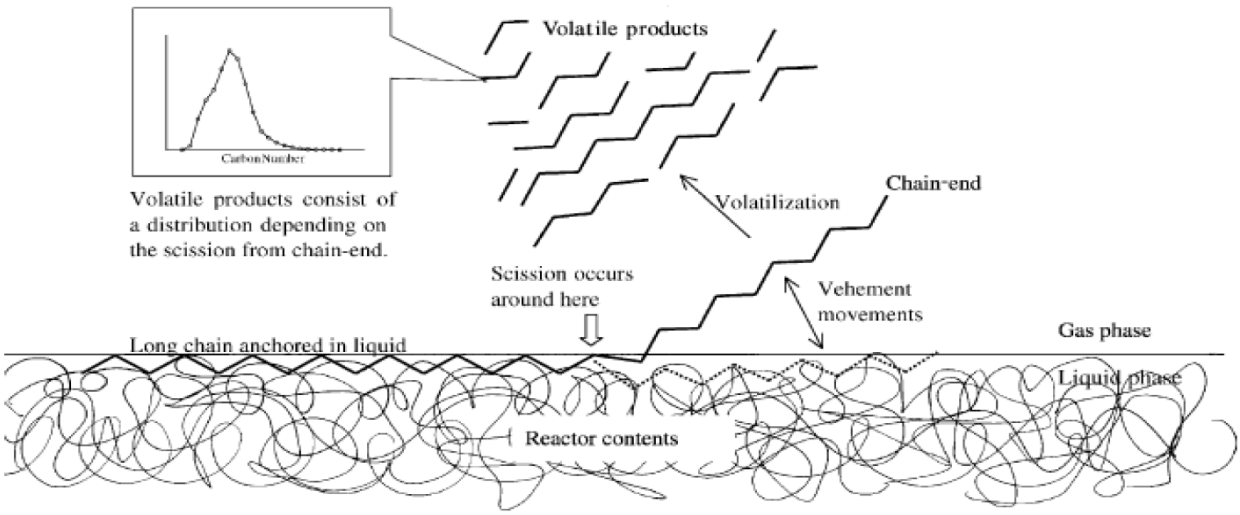


Figure 1-15. Mécanisme macroscopique proposé pour le craquage des chaînes terminales des polymères à l'état gazeux dans une interface liquide [85].

Sur la figure 1-15, on observe que les mouvements intenses des molécules provoquent des ruptures en bout de chaîne. Lorsque la stabilité des liaisons C-C dans les chaînes est uniforme, les chaînes se brisent aux extrémités en raison de l'intensité des mouvements des molécules, qui sont favorisés par l'augmentation de la température [85].

Le tableau 1-9 décrit le mode de décomposition thermique de différents thermoplastiques ainsi que leurs produits à basses et hautes températures, les trois principaux mécanismes généralisant la décomposition thermique sont comme suit [6], [110].

Tableau 1-9. Les différents modes de décomposition thermique des thermoplastiques et leurs produits à basses et hautes températures.

Polymère	**Mode de la décomposition thermique**	**Produits à basse température**	**Produits à haute température**

Polyéthylène (PE)	Rupture aléatoire de la chaîne (implique une fragmentation aléatoire du polymère sur toute sa longueur, ce qui donne des monomères et des oligomères)	Cires, huile de paraffine et des α-oléfines	Gaz et hydrocarbures légers
Polypropylène (PP)	Rupture aléatoire de la chaîne	Cires, oléfines	Gaz et hydrocarbures légers
Polystyrène (PS)	Rupture de chaîne, formant des oligomères	Styrène et ses oligomères	Styrène et ses oligomères
Polychlorure de vinyle (PVC)	Elimination (stripping) de la chaîne (Réactions latérales en chaîne impliquant des groupes latéraux sur la chaîne polymère, c'est-à-dire élimination des groupes latéraux (HCl) sur la chaîne polymère, déshydrogénation de la chaîne et cyclisation)	HCl (<300 °C), Benzène	Toluène (<300 °C)

3.2.2. Mécanisme de réaction radicalaire

Le craquage du polymère est une étape importante dans la pyrolyse de plastiques. Cependant, le processus complet implique également d'autres réactions. Dans cette section, le mécanisme complet de la réaction de pyrolyse sera étudié. Il existe de nombreuses réactions dans la pyrolyse des polyoléfines, qui comprend quatre étapes primaires : initiation, propagation, transfert d'hydrogène et terminaison. Les espèces impliquées dans la pyrolyse peuvent être classées en deux groupes : les molécules comprenant les alcanes, les alcènes et les dialcènes et les radicaux libres terminaux ou en milieu de chaîne.

Généralement les réactions de pyrolyse de plastiques sont nommées “réactions en chaîne directe (SRC : Straight Chain Reactions)”. Il s’agit d’une séquence de réactions au cours desquelles certains radicaux sont à la fois consommés et régénérés. Cette séquence peut être modélisée par la boucle de propagation suivante :

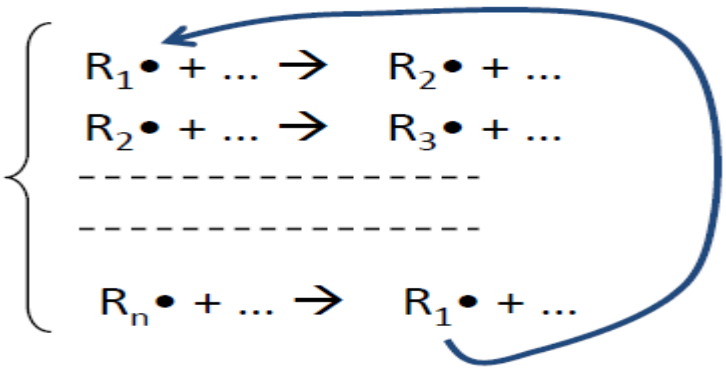


Figure 1-16. Boucle de propagation pour les réactions en chaîne directe (SRC).

Les principales étapes élémentaires du SRC sont :

- Réactions d'initiation
- Réactions de transfert et propagation
- Réactions de terminaison

- **<u>Réactions d'initiation</u>**: Les réactions d'initiation permettent de décomposer la chaîne de carbone du polymère et de former des radicaux libres. Les réactions d'initiation sont généralement produites suite à une scission aléatoire de la chaîne du polymère en radicaux primaires (figure 1-17).

$$\sim CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \sim \rightarrow \sim CH_2 - CH_2 - \dot{C}H_2 \quad + \quad \dot{C}H_2 - CH_2 - CH_2 \sim$$

Figure 1-17. Exemple de réaction d'initiation (scission aléatoire) de la chaîne du PE.

- **<u>Réactions de transfert et propagation</u>** : les réactions de transfert et de propagation consistent à transformer les radicaux en d'autres radicaux. Les réactions de transfert sont des réactions non incluses dans les boucles de propagation et permettent de générer les radicaux impliqués dans les boucles de propagation. Certains types de réaction impliquent des molécules (étapes biomoléculaires).

  Quatre types différents de réactions entrent en jeu durant l'étape de transfert et propagation.

  - **Réactions de décomposition des radicaux par β-scission :** La β-scission est le type de rupture le plus prépondérant, elle conduit à la formation d'une molécule à chaine terminale oléfinique et d'un radical. Elle est composée des réactions de scission en milieu de chaîne et des réactions de scission en bout de chaîne. La figure 1-18 illustre la reaction de β-scission en bout de chaîne.

$$\sim CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \dot{C}H_2 \rightarrow \sim CH_2 - CH_2 - \dot{C}H_2 \quad + \quad CH_2 = CH_2$$

Figure 1-18. Exemple de réaction de β-scission (scission aléatoire en bout de chaîne).

- **Réactions de transfert d'hydrogène H :** il s'agit d'un transfert d'un atome H d'une molécule vers un radical. Ce type de réaction permet d'aboutir à des molecules de plus bas poids molaire que le polymère de départ. Deux types de réactions de transfert d'hydrogène sont distinguées : la réaction de transfert intermoléculaire (figure 1-19) favorise la production d'isomères et permet de transférer un proton du bout au milieu de la chaîne des radicaux libres ; puis la réaction de transfert intermoléculaire (figure 1-20) qui forme un alcane stable saturé (dans le cas du PE) et un radical secondaire au milieu de la molécule la plus proche grâce au transfert d'un atome d'hydrogène de la molécule la plus proche.

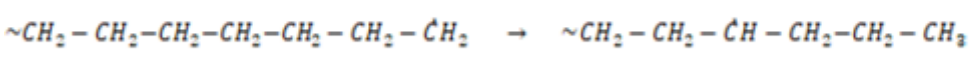


Figure 1-19. Exemple de réaction de transfert d'hydrogène intramoléculaire.

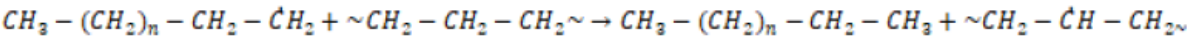


Figure 1-20. Exemple de réaction de transfert d'hydrogène intermoléculaire.

- **Réactions d'isomérisation des radicaux :** il s'agit d'un déplacement d'un atome H à travers un état de transition cyclique.

- **Réactions d'addition :** Ces réactions sont valables uniquement pour les espèces ayant des doubles liaisons tels que : les oléfines, les diènes, etc... De plus, ces réactions impliquent généralement de petits radicaux (H•, •CH3, etc…). Ce sont généralement des réactions secondaires.

Remarque : Les réactions de propagation permettent à partir des gros radicaux libres générés par les réactions d'initiation de produire des alcènes et des radicaux libres plus petits. Les radicaux libres et les molécules à longue chaîne en phase vapeur sont encore craqués en produits plus petits par les réactions de propagation, ce qui explique la relation entre le temps de séjour et le poids molaire des produits de la pyrolyse.

- **Réactions de terminaison :** il s'agit de réactions qui forment des molécules à partir de deux radicaux (inverse des réactions de l'initiation). Un exemple de réaction de terminaison ou recombinaison est illustré dans la figure 1-21.

Deux différents types de réactions entrent en jeu durant l'étape de terminaison.

- **Réactions de combinaison :** Ce type de réaction correspond à la combinaison de deux radicaux libres. Ces réactions affectent directement la longueur de la chaîne du produit et mènent à une molécule à partir de deux espèces de radicaux en formant une liaison.

- **Réactions de disproportionnation :** elles mènent à deux molécules à partir de deux espèces radicalaires par rupture d'une liaison et formation d'une autre, conduisant à une liaison simple sur une molécule et une liaison double sur l'autre. En raison de ces réactions, les produits finaux varient lorsque des radicaux libres provenant de différentes matières plastiques sont présents dans le système.

$$\sim\dot{C}H_2 \quad + \quad \sim\dot{C}H_2 \quad \rightarrow \quad \sim CH_2 - CH_2\sim$$

Figure 1-21. Exemple de réaction de terminaison ou recombinaison.

4. Approche de modélisation cinétique de la dégradation des plastiques

4.1. Principales approches de modélisation cinétique

La figure 1-22 présente les différentes approches de modélisation cinétique utilisées pour simuler le processus de dégradation des polymères. Les résultats générés par les différentes approches varient en niveau de détail et augmentent de gauche à droite pour les approches présentées sur la figure 1-22. La grande majorité des modèles cinétiques pour la dégradation des polymères présentés dans la littérature ne considèrent qu'une seule phase. Dans ces schémas réactionnels, un réseau réactionnel complexe peut être représenté en utilisant un certain nombre de familles de réactions individuelles. Cependant, sans une approche mécanistique pour comprendre les mécanismes complexes, il est seulement possible de caractériser la cinétique apparente de la dégradation sans pouvoir couvrir une large gamme de taux de chauffage, de températures et de niveaux de conversion. Par conséquent, il faut souligner que le comportement global de dégradation des polymères ne peut pas être appréhendé fondamentalement sans

modèles cinétiques détaillés. Néanmoins, la création d'un modèle cinétique précis et détaillé est une tâche très difficile qui consiste à relier un grand nombre d'espèces et de réactions ainsi que les nombreuses voies de réaction possibles pour les radicaux libres [101].

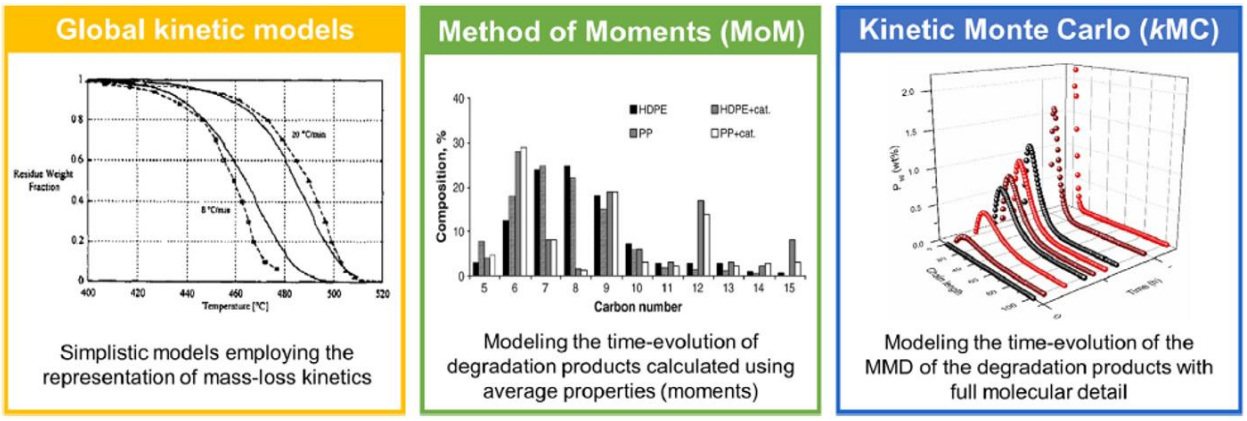


Figure 1-22. Différentes approches de modélisation cinétique employées pour simuler le processus de dégradation des polymères [101].

4.1.1. Modèle cinétique global

L'objectif principal de la cinétique des réactions chimiques est de calculer la vitesse d'une réaction globale. Cet objectif peut être atteint de manière assez simple à l'aide de modèles cinétiques globaux, en ajustant simplement une équation cinétique globale sans tenir compte des réactions élémentaires individuelles et des divers intermédiaires de réaction qui sont formés et consommés. Le réseau complexe de réactions qui régit la dégradation des polymères a souvent été représenté à l'aide de ces modèles cinétiques globaux. Les modèles cinétiques globaux tentent de décrire le processus de dégradation thermique des polymères au moyen de paramètres cinétiques apparents globaux ou d'une voie de réaction simplifiée comprenant quelques étapes [111]. Ce type de modèles a été principalement utilisé pour la caractérisation du taux de perte de masse pendant la dégradation thermique primaire des polymères ou pour la caractérisation du processus de décomposition par des paramètres cinétiques globaux déterminés sur la base des courbes de perte de masse.

Une dégradation thermique non catalytique des plastiques peut être décrite de manière générale à l'aide de l'équation d'Arrhenius : $$-\frac{dm}{dt} = km^n \qquad (1)$$

Avec k : la constante cinétique de la réaction qui s'écrit : $k = A_0\, e^{-\frac{E_a}{RT}}$ (2)

m : le rapport de masse des résidus d'échantillon non volatilisés par rapport à la masse initiale du matériau.

n : l'ordre de réaction.

E_a: l'énergie d'activation (kJ/mol).

A_o : le facteur pré-exponentiel dans la forme standard d'Arrhenius.

R : la constante de gaz (J K^{-1} mol^{-1})

T : la température en Kelvin (K).

En combinant les équations (1) et (2) on obtient : $$\frac{d\alpha}{dt} = A_0\, e^{-\frac{E_a}{RT}}\,(1-\alpha)^n$$

Où α est le rapport de conversion qui est égal à (1-m). Les paramètres cinétiques et l'ordre de réaction peuvent être déterminés à partir d'expériences.

Pour les réactions de pyrolyse, E_a est l'énergie d'activation globale résultant de toutes les réactions composant la pyrolyse. La contribution de chaque réaction diffère selon les facteurs cités précédemment, ce qui rend complexe la détermination de l'énergie d'activation et la rend dépendante des conditions opératoires. Une énergie d'activation globale depend aussi de l'importance du craquage secondaire dans les conditions opératoires. De plus, il est difficile d'identifier l'influence d'un changement de température sur la valeur E_a car les méthodes expérimentales utilisées dans les différentes publications varient considérablement.

La plupart des auteurs qui élaborent des modèles cinétiques globaux obtiennent les paramètres cinétiques et l'ordre des réactions à partir de données produites par des analyses thermogravimétriques (ATG). Cependant, de nos jours, il est largement admis dans la littérature que la vitesse intrinsèque de la réaction chimique (non couplée aux effets des limitations du transfert de masse et de chaleur) ne peut pas être mesurée à l'aide d'un équipement ATG. Westerhout et al. affirment que l'ATG mesure en fait le taux d'évaporation des produits pendant la dégradation plutôt que le taux de réaction intrinsèque [112]. Il est conclu que, puisque chaque liaison brisée ne conduit pas à l'évaporation d'un produit, seuls les fragments de produit qui sont assez petits pour s'évaporer à la température de réaction donnée s'évaporeront effectivement et conduiront ainsi à une diminution de la masse du polymère [112]. Par conséquent, la cinétique mesurée à l'aide de l'ATG correspond à des valeurs apparentes (observées) plutôt qu'à des valeurs intrinsèques. En conséquence, les modèles cinétiques globaux ne sont capables de simuler le processus de dégradation du polymère que dans une gamme étroite de taux de chauffage et de conditions de fonctionnement telles que la température de réaction et le niveau de conversion [111]. La variation des coefficients de vitesse dérivés de ces modèles donne lieu à des données dispersées en raison des limitations possibles du transfert de masse et de chaleur, qui ne sont généralement pas prises en compte dans le processus d'identification des données cinétiques.

L’intérêt essentiel de la création d'un modèle pour la pyrolyse des polymères est de prédire la formation de produits de faible masse molaire qui se situent dans la gamme des produits à faible teneur en carbone, quelles que soient les conditions opératoires. Le but ultime serait de reproduire le spectre complet des produits de la dégradation des polymères d'une manière résolue dans le temps (transitoire). Malheureusement, ces deux objectifs ne peuvent pas être atteints en utilisant des modèles cinétiques globaux et une approche de modélisation plus détaillée est donc nécessaire. Les modèles cinétiques intrinsèques détaillés ont la possibilité de tenir compte des différences dans le matériau de départ et aussi de décrire le phénomène dans une large gamme de conditions de réaction [111]. Ils ont également un grand potentiel pour prédire la distribution détaillée des produits du processus de dégradation des polymères, ce qui permet une optimisation minutieuse du processus, mais ils se heurtent à d’autres difficultés.

4.1.2. Modèle cinétique détaillé

En utilisant des modèles cinétiques intrinsèques détaillés, il est possible d'analyser de manière exhaustive les voies de réaction possibles dans une large gamme de conditions de fonctionnement. Les modèles créés peuvent potentiellement être utilisés pour prédire les rendements et les sélectivités des produits, même en dehors des conditions d'exploitation expérimentales. Ces modèles permettent d'obtenir des rendements spécifiques en modifiant les conditions de fonctionnement. La modélisation intrinsèque des processus complexes implique généralement plusieurs centaines voire milliers de composants et d'intermédiaires réactionnels, impliqués dans des milliers de réactions différentes. Le nombre d'espèces et de réactions augmente de façon presque exponentielle avec l'augmentation du nombre de carbones, ce qui donne lieu à des réseaux de réaction extrêmement vastes et demande des méthodes de résolution très robustes.

Les méthodes de modélisation détaillée de polymérisation et dépolymérisation peuvent être classées en deux grandes catégories : déterministe (ou cinétique) et statistique (ou stochastique). Les approches déterministes (par exemple, la méthode des moments - MoM) sont généralement basées sur des bilans massiques, tandis que les approches statistiques (par exemple, Monte Carlo - kMC) sont généralement basées sur des théories probabilistes. Les deux principales méthodes qui ont été utilisées le plus fréquemment pour créer des modèles mécanistiques détaillés pour le processus de dégradation des polymères sont la méthode des moments (MoM) et la méthode cinétique de Monte Carlo (kMC). Ces deux méthodes seront décrites brièvement dans les sections suivantes.

4.1.2.1. Approche de modélisation déterministe

Trois méthodes principales existent pour résoudre les bilans de matière et calculer les vitesses de réaction globale dans l'approche détaillée : la solution complète, l'approximation de l'état quasi-stationnaire et l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante (approximation du quasi-équilibre).

Dans le cas de la solution complète, la solution est obtenue en résolvant l'ensemble des bilans de matière. En utilisant cette approche, une solution analytique ne peut être trouvée que pour des cas extrêmement simples, on peut donc en conclure que la solution doit être obtenue numériquement pour presque tous les mécanismes de réaction. Le plus grand avantage d'obtenir une solution complète est que le modèle peut décrire le comportement cinétique transitoire du système, y compris la dynamique de tous les intermédiaires de réaction [113].

L'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) peut également être utilisée pour obtenir la concentration des espèces en supposant qu'il n'y a pas de taux net de production pour les intermédiaires hautement réactifs (comme les radicaux libres) dans le mécanisme de réaction. L'AEQS repose sur la décomposition de l'échelle temporelle et consiste à remplacer les phénomènes les plus rapides par leurs conditions d'équilibre, afin de réduire la complexité de l'ensemble du modèle et d'augmenter l'efficacité de calcul des évolutions temporelles. Cette hypothèse de remplacement des phénomènes plus rapides par leurs conditions d'équilibre est généralement valable, puisque la plupart du temps, les intermédiaires hautement réactifs réagissent dès leur formation [113].

L'approximation du quasi-équilibre, peut également être utilisée pour décrire l'évolution des espèces. L'hypothèse principale, dans ce cas, est que l'une des étapes élémentaires détermine le taux de réaction global, tandis que toutes les autres étapes élémentaires sont suffisamment rapides pour être considérées comme étant en quasi-équilibre. Un avantage de l'utilisation de cette approximation est qu'il faut résoudre encore moins de paramètres cinétiques. Cependant, comme les hypothèses utilisées sont plus fortes et plus restrictives par nature, la dynamique en fonction du temps du mécanisme complet ne peut pas être décrite. L'équation de vitesse obtenue par cette approche repose sur une description plus limitée du mécanisme de réaction [113].

4.1.2.2. Méthodes des moments (MoM)

La formulation des vitesses de réaction des différentes molécules aboutit à un système de bilans de matière couplés qui doivent être résolus simultanément. Pour ce faire, plusieurs techniques ont été proposées pour la résolution numérique de ces systèmes, en vue de calculer les propriétés clés des produits, telles que les poids molaires moyens ou les distributions complètes. Une discussion détaillée de ces approches peut être trouvée ailleurs [114], [115]. Parmi elles, l'une des approches les plus couramment employées pour réduire la taille du système est la méthode des moments [116]. Il s'agit

d'une technique largement utilisée, en particulier dans les études de modélisation des systèmes de polymérisation, qui repose sur la représentation statistique des propriétés molaires moyennes des espèces macromoléculaires en termes de moments principaux de leur distribution nombre-longueur de chaîne. En conséquence, les moments d'ordre k, pour les espèces (chaînes polymères) vivantes (radicaux) et mortes (molécules) qui interagissent ou pas avec une autre espèce sont P_n et D_n, respectivement, et peuvent être définis comme suit :

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k . P_n \quad ; \quad \mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k . D_n$$

Avec λ_k le moment des chaînes vivantes et μ_k le moment des chaînes mortes

Les chaînes mortes sont considérées comme des espèces qui ne peuvent pas se développer à nouveau, afin de ne pas élargir la distribution de la masse molaire (MWD).

Sur la base des deux équations des moments, les vitesses de réactions des différentes espèces peuvent être facilement transformées pour exprimer les vitesses de leurs moments respectifs.

La mise en œuvre de la méthode des moments présente l'avantage que certains moments peuvent être directement liés à des grandeurs et propriétés spécifiques du système. Ainsi, le moment d'ordre zéro des molecules P_n, λ_0, correspond directement au nombre d'hydrocarbures présents, à tout moment, dans le mélange en réaction. Cela donne une indication utile de la capacité du système à continuer à réagir vers un degré de polymérisation plus élevé.

Le calcul des masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids/masse (M_w) des molécules, à un moment donné du système, est direct à partir de leurs moments respectifs, selon les expressions suivantes :

$$M_n = \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0} . M_p \quad ; \quad M_w = \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1} . M_p$$

Dans les expressions ci-dessus : M_p désigne la masse molaire du motif utilisé. Il faut noter aussi que le calcul ci-dessus des masses molaires moyennes n'est qu'approximatif car il ne tient pas compte du type d'unité terminale de chaque molécule.

L'un des principaux avantages de la MoM provient du fait qu'elle simplifie un nombre théoriquement infini d'équations de bilan massique pour les espèces en chaîne en un ensemble d'équations beaucoup plus petit et plus facile à gérer. La MoM est appliquée pour produire des équations différentielles pour les moments statistiques de la distribution de la masse molaire. La résolution de ces équations de moments permet de contrôler les propriétés moyennes de la distribution des masses molaires (MWD)

en fonction du temps. En outre, si le type de distribution est connu a priori, ces propriétés moyennes peuvent être utilisées pour reconstruire la distribution complète en fonction du temps. Le principal inconvénient de cette technique des moments est la perte d'information sur la variation de la forme de la distribution de la masse molaire avec le temps. Comme on peut le voir dans les équations des moments pour P_n et D_n, certains termes des expressions créent une dépendance du moment d'ordre k par rapport au moment d'ordre k+1 (c'est-à-dire le problème dit de fermeture des moments).

Pour surmonter ce problème et boucler les bilans de masse du système, plusieurs techniques de fermeture ont été rapportées dans la littérature [117], [118]. Une façon de rectifier ce problème est de supposer que la distribution de la masse molaire se conforme toujours à une distribution gamma. L'évolution de la distribution de la masse molaire est alors déterminée par la dépendance temporelle des paramètres de la distribution gamma. Or, en considérant une distribution gamma, on fait une restriction inhérente sur la distribution de la masse molaire. Dans le cas d'une distribution unimodale, cette approximation a été largement utilisée.

Cependant, pour une distribution multimodale, des modifications doivent être apportées. Par exemple, l'hypothèse de la distribution gamma a été étendue en utilisant la distribution comme une superposition de deux distributions gamma distinctes, pour le cas de la distribution bimodale. Toutefois, cette approche est complexe sur le plan informatique et sujette à des instabilités numériques lorsque les équations du second moment contiennent des moments supérieurs, ou lorsque la masse molaire du monomère doit être prise en compte [119].

Une approche différente consisterait à adopter des hypothèses simplificatrices qui permettraient de considérer un schéma cinétique plus simple, éliminant ainsi complètement ces termes des équations du modèle [120]–[123].

4.1.2.3. Approche de modélisation cinétique de Monte Carlo (kMC)

La métho de Monte Carlo comme moyen de résoudre des problèmes scientifiques a été proposée pour la première fois en 1946 par Stan Ulam [124] dans sa correspondance avec John von Neumann. Depuis lors, elle a été utilisée pour modéliser une grande variété de phénomènes et a évolué en plusieurs variantes bien établies. Dans ses premières formes, la méthode MC était essentiellement un moyen efficace d'estimer numériquement des intégrales complexes. Dans ce contexte, elle pouvait être utilisée simplement en calculant les énergies d'un système modèle dans des états choisis au hasard, et en pondérant la probabilité de réalisation de chaque état selon l'équation énergétique de Boltzmann.

En 1953, Metropolis et al [125], alors qu'ils travaillaient avec Ulam peu après la création de la méthode de Monte Carlo [126], ont amélioré ce schéma simple en biaisant la sélection de l'état elle-même et en pondérant chaque état de manière égale. De cette manière, le calcul perd moins de temps à explorer des

configurations qui ont peu de chances d'exister. Bortz et al [127] ont introduit une autre reformulation de la méthode MC et ont appelé le nouvel algorithme "N-Fold Way" (NFW). L'algorithme NFW choisit et met en œuvre des transitions configurationnelles aléatoires avec une probabilité unitaire (c'est-à-dire sans condition), et les choix sont biaisés en fonction de la probabilité de chaque transition (vitesse de réaction dans un contexte cinétique) de sorte que les transitions les plus probables sont choisies plus souvent. La composante stochastique de l'algorithme NFW se manifeste également dans l'incrémentation du temps (qui peut ainsi varier à chaque étape du MC).

Des découvertes indépendantes de l'algorithme NFW ont été présentées par Gillespie [128] et, plus récemment, par Voter [129] (avec une différence mineure dans la mise en œuvre de l'incrémentation du temps). Ces méthodes et d'autres méthodes cinétiques de Monte Carlo ont été appliquées à un très large éventail d'applications, et le lecteur est invité à consulter une sélection des nombreux textes et articles de synthèse sur ce sujet [130]–[138].

Les techniques de Monte Carlo (MC) offrent une alternative à la mise en œuvre d'une approche déterministe, telle que la méthode des moments, pour la modélisation des systèmes réactifs, consistant à mettre en œuvre une approche de modélisation stochastique via l'utilisation d'un échantillonnage aléatoire (c'est-à-dire en termes de générateur de nombres pseudo-aléatoires). Dans la modélisation de la cinétique des réactions de polymérisation et dépolymérisation, deux techniques principales de MC ont trouvé l'application la plus répandue, à savoir l'algorithme de simulation stochastique (SSA) de Gillespie D.T [139] et l'approche de Tobita. H [140], sur la base de molécules de polymères primaires [119].

En général, la méthode MC est particulièrement adaptée à la description de systèmes à plusieurs corps évoluant de manière dynamique et caractérisés par des transitions d'état stochastiques et une relative complexité dans la définition des éléments constitutifs du système. Ces caractéristiques sont typiques des systèmes de pyrolyse par lots dans lesquels le polymère formé présente une complexité structurelle, telle que la non-linéarité, la multifonctionnalité, etc.

L'algorithme de la cinétique de Monte Carlo (kMC) est une solution éprouvée de l'équation maîtresse (Master equation) chimique (ECM) qui détermine les caractéristiques de la population probabiliste d'un mélange réactif d'espèces moléculaires à un moment futur donné.

L’approche kMC est alors un algorithme de simulation stochastique (SSA) utilisé pour déterminer l'évolution temporelle de la population d'espèces en fonction de la réaction exécutée, en accord exact avec l'ECM [128], [141], [142].

La mise en œuvre de la formulation MC dans notre système de pyrolyse repose sur l'application directe des principes de base du SSA. À cet égard, une série d'espèces, d'indices et de propriétés différents sont contrôlés tout au long de l'évolution temporelle du système réactif. Ces espèces comprennent les

différents types de molécules issues de la décomposition thermochimique du polymère initial. Toutes ces espèces constituent les unités réactives de l'échantillon simulé, dont la quantité et les propriétés sont contrôlées par l'algorithme cinétique MC développé, tout au long de la pyrolyse. Plus précisément, parmi les propriétés contrôlées, on trouve la longueur de la chaîne ainsi que la distribution de la masse molaire des différentes molécules, en termes de nombre d'unités, de nombre exact de liaisons, ainsi que de nombre de carbones de chaque molecule au moment desiré de la réaction de pyrolyse.

La méthodologie kMC présente certains avantages inhérents. La méthode kMC est facile à mettre en œuvre et ne repose pas sur des hypothèses pour les espèces réactives [143]. Un autre avantage important de l'approche kMC est qu'elle a la capacité de décrire explicitement chacune des espèces du système, ceci est possible parce que les modèles kMC suivent les particules discrètes dans un volume de réaction homogène à l'échelle (micro-échelle) au lieu des concentrations globales des espèces. Contrairement à la nécessité d'utiliser des solveurs numériques pour résoudre des ensembles d'équations différentielles dans les modèles traditionnels de continuum, l'approche kMC utilise une approche itérative[143], [144].

Cela devient donc évident, par exemple, dans le calcul des poids molaires moyens qui sont directement déduits de leurs expressions de définition :

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{N_{MM}} MM_i}{N_{MM}} \quad ; \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^{N_{MM}} MM_i^{\,2}}{\sum_{i=1}^{N_{MM}} MM_i}$$

Où MM_i est le poids molaire exact de la molécule "i" et N_{MM} le nombre total de molécules prises en compte pour le calcul de la propriété correspondante, y compris les molécules avec différents groupes en bout de chaîne.

L'algorithme cinétique kMC permet également de suivre l'évolution de la distribution complète de la distribution de la masse molaire (MWD) des espèces macromoléculaires, contrairement à la formulation des moments. Pour la reconstruction de la distribution de la masse molaire (MWD) complète par l'algorithme kMC, le domaine de masse molaire des différentes molécules doit initialement être discrétisé en un certain nombre d'intervalle (bins) de discrétisation, βi. Dans le cas usuel, la règle de discrétisation suivante est adoptée :

$$\beta_i = M_{min}.2^{\frac{(i-1)}{q}} \quad , \quad i=1, 2, \ldots, N_e$$

Avec M_{min} représente la valeur minimale considérée de la masse molaire et q est un paramètre de discrétisation. Le nombre total de cellules de discrétisation, N_e, peut être calculé en fonction de la longueur du domaine de masse molaire considéré, [M_{min}, M_{max}], et du paramètre de calcul q, selon l'expression suivante :

$$N_e = Int\left(1 + q.\frac{ln\left(\frac{M_{max}}{M_{min}}\right)}{ln2}\right) + 1$$

Où "Int" désigne la partie entière de la valeur correspondante. Dans le présent travail, le domaine de poids molaire considéré s'étend de M_{min} = 40 g.mol^{-1} à M_{max} = 2×10^{6} g.mol^{-1} et la valeur du paramètre q a été fixée à 3,2. Enfin, un autre avantage de cette approche est qu'elle ne nécessite pas de technique de fermeture.

Un inconvénient spécifique de l'approche kMC survient lorsque la taille du système à modéliser est énorme, comme dans le cas des polymères. Cela est dû au fait que, traditionnellement, la méthode kMC exige que tous les canaux de réaction possibles spécifiques à chaque espèce du système soient inclus dans le modèle [142]. Dans ce cas, les approches classiques de kMC deviennent beaucoup plus coûteuses en termes de calcul lorsque le nombre de réactifs et de canaux de réaction augmente dans le système, de sorte que de nouvelles méthodologies de solution doivent être mises en œuvre [141]. Il existe déjà plusieurs méthodologies de la cinétique de Monte Carlo (kMC) hybrides, généralement appliquées dans le domaine de la synthèse des polymères, qui réduisent considérablement le temps de calcul nécessaire [90], [92]–[95].

Au vu des avantages que présente cette méthode de Monte Carlo(kMC), plusieurs chercheurs [101], [147]–[150]l'ont appliquée et adaptée à la pyrolyse de polymères pour suivre explicitement les séquences de monomères et les défauts structurels par chaîne et pouvoir reconstruire de la matière première moléculaire pour la modélisation de la cinétique du recyclage chimique. De notre côté, on l'appliquera à la pyrolyse du polypropylène, sous température et pression contrôlées. On proposera un modèle basé sur un schéma cinétique reduit et formulé en termes de système de pyrolyse classique, en tenant compte de la taille de chaîne des différentes espèces qui participent aux réactions. L'objectif principal sera de prédire l'évolution de la pyrolyse dans différentes conditions de réaction, pour lesquelles des données expérimentales sont disponibles et comparées à ces dernières.

4.2. Modèles simplifiés de dégradations pyrolytiques

4.2.1. Modèle généralisé de dégradation des polyoléfines

En raison du grand nombre de réactions dans la pyrolyse de plastiques, les modèles de réaction sont complexes et nombreux. Les produits et les intermédiaires réactionnels impliqués dans la pyrolyse de plastiques peuvent être classés en molécules telles que les alcanes (P), les alcènes (O) et les dialcènes (D), et en radicaux libres tels que les radicaux en fin de chaîne et les radicaux en milieu de chaîne (les radicaux libres sont des intermédiaires réactionnels) [85], [151], [152]. En théorie, les réactions peuvent être simplifiées en ce qui concerne les réactifs et les produits en suivant les étapes suivantes.

$P_n \Rightarrow O_j + P_{n-j}$

$O_n \Rightarrow c_1 (P_j + D_{n-j}) + c_2 (O_j + O_{n-j})$

$D_n \Rightarrow D_j + O_{n-j}$

Où j varie le long de la longueur totale de la chaîne de carbone n. c_1 et c_2 sont des constantes et leurs valeurs dépendent des réactions et des processus [153], [154].

4.2.2. Mécanisme radicalaire de la pyrolyse des polyvinyliques

4.2.2.1. Modèle cinétique détaillé

La pyrolyse des polymères polyvinyliques tels que le PS, le PP et le PE est un mécanisme radicalaire en chaîne en phase liquide, du moins à des températures supérieures à 200°C. La dégradation thermique des plastiques est décrite de manière pratique en termes de cinétique intrinsèque, dans laquelle les limitations de transfert de chaleur et de masse ne sont pas incluses.

Il faut noter que McCoy et ses collaborateurs ont inclus la résistance au transfert de masse dans les équations des moments [155] et d'autres recherches sur la formation de bulles à l'intérieur de la matière fondue pour la pyrolyse du PE ont également été menées [156].

Comme nous l'avons déjà mentionné, le PE, le PP et le PS se décomposent selon un processus de pyrolyse simple, qui implique simplement le clivage du squelette de la chaîne, tandis que les groupes latéraux ne réagissent pas de manière significative. Il est important de souligner que les mêmes classes de réaction permettent d'expliquer la pyrolyse des trois polymères. Par souci de simplicité, nous pouvons représenter les polymères par une notation simplifiée dans laquelle la chaîne latérale (G) peut être H, CH_3 ou phényle (C_6H_5) dans le cas, respectivement du PE, du PP ou du PS.

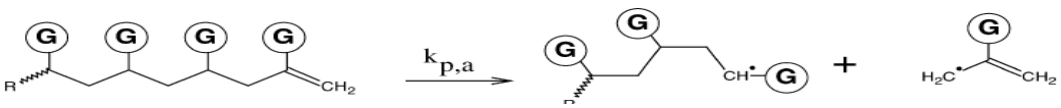
Les réactions radicalaires en chaîne sont simplement décrites par les classes de réactions suivantes [154]:

(1) Réactions d'initiation, pour former les premiers radicaux :

(1A) Scission aléatoire du squelette du polymère

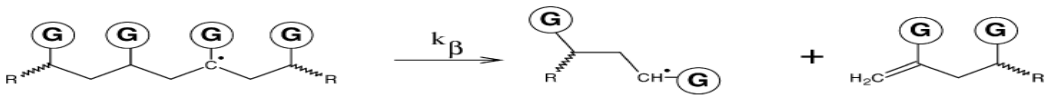


(1B) Scission spécifique

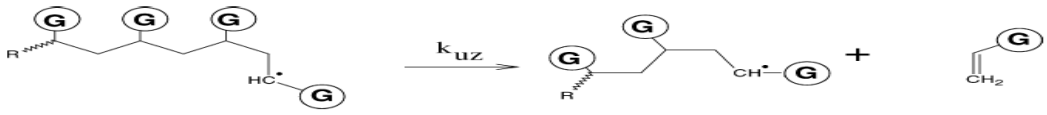


(2) Réactions de propagation des radicaux intermédiaires :

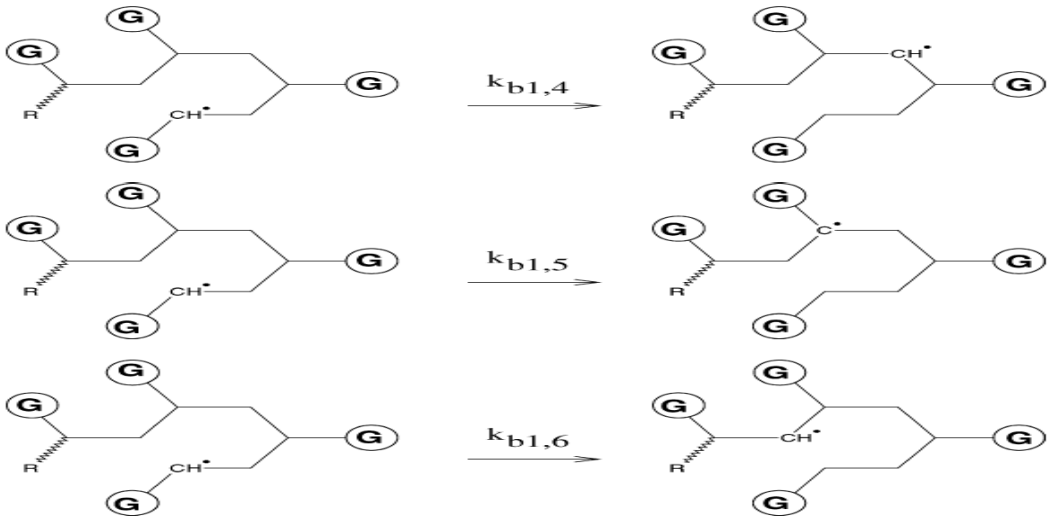
(2A) β- scission des radicaux pour former des molécules insaturées et des radicaux plus petits



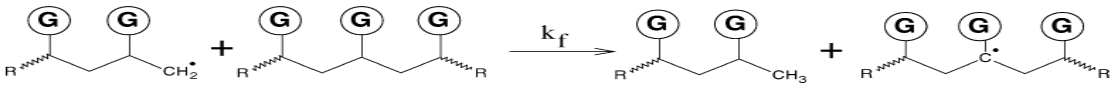
(2B) β-Scission dans une position spécifique, y compris les réactions de dézippage



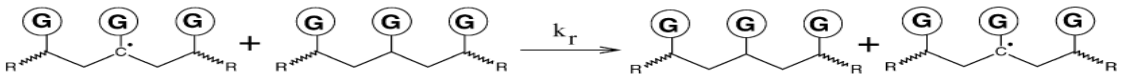
(2C) Isomérisation du radical alkyle par transfert d'hydrogène (1,4), (1,5) et (1,6)



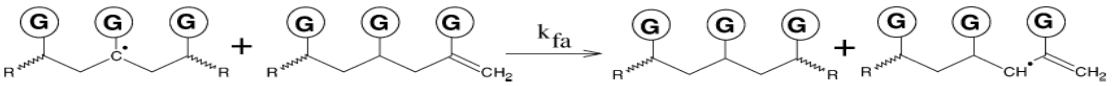
(2D) Réaction de transfert d'hydrogène (métathèse) sur la chaîne polymère, due à des radicaux en bout de chaîne



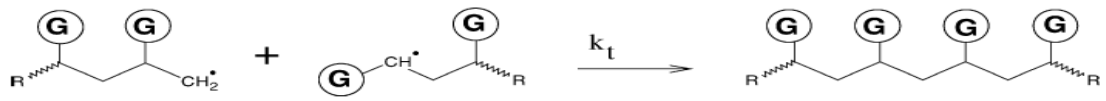
(2E) Réaction de transfert d'hydrogène (métathèse) sur la chaîne polymère, due à des radicaux en milieu de chaîne



(2F) Réaction de transfert d'hydrogène (métathèse) sur une position spécifique



(3) Réactions de terminaison ou de recombinaison radicalaire :



Par souci de précision, les réactions de terminaison se produisent entre tous les radicaux de propagation formés au cours de la dégradation et pas seulement entre ceux qui proviennent des réactions d'initiation.

La dégradation thermique du PE, du PP et du PS se fait par insaturation progressive de la chaîne terminale des molécules. Chaque famille d'espèces dans le mélange réactionnel fondu, caractérisée par des chaînes mortes (molécules) ou vivantes (radicaux), diffère par le type d'insaturation de l'extrémité et de la chaine [111], [153], [156]. Des radicaux plus petits et des espèces insaturées sont formés par des réactions de β-scission des radicaux formés par des réactions de transfert d'hydrogène sur les squelettes des différentes espèces. Ainsi, les squelettes des alcènes peuvent être formés à partir de radicaux alkyles ou d'autres radicaux insaturés. De même, les espèces à squelette α-ω dialcène sont produites à partir de radicaux parents d'alcènes et de dialcènes plus lourds.

4.2.2.2. Paramètres cinétiques

L'estimation des constantes de vitesse pour toutes les réactions impliquées dans le processus de pyrolyse est d'une importance cruciale pour le développement de modèles. Les informations cinétiques pour les réactions en phase liquide sont assez limitées dans la littérature. Cependant, des données fiables sont disponibles pour les réactions en phase gazeuse, en particulier en ce qui concerne les processus de pyrolyse. Les règles et les critères adoptés pour la modélisation cinétique de ces processus de dégradation en phase liquide sont similaires à ceux déjà adoptés pour la pyrolyse des hydrocarbures en phase gazeuse [111]. En raison de l'analogie entre les réactions d'une même classe, il n'est nécessaire de définir que quelques paramètres cinétiques pour chaque classe de réactions déjà décrite.

Le tableau 1-10 résume les constantes de vitesse fondamentales pour le PS, le PP et le PE [111], [123], [153], [154], [156], [157], [158]. Il est important de souligner que le comportement complexe des polyoléfines est ainsi clairement décrit sur la base de quelques classes de réactions de pyrolyse dans l'approche proposée. Les paramètres de vitesse de ces classes de réactions sont basés sur un ensemble très limité de paramètres cinétiques de référence déduits de la littérature disponible, en particulier en ce qui concerne les réactions analogues en phase gazeuse. Cette possibilité d'appliquer systématiquement les mêmes règles générales aux classes de réactions susmentionnées est très utile pour la génération et le développement de mécanismes complexes. Ces analogies entre les voies de dégradation (et par conséquent entre les réactions) impliquent que des paramètres très similaires sont toujours appliqués aux trois polymères.

Les contributions des réactions d'initiation de décomposition et de terminaison sont d'une importance mineure pour la distribution des produits, comparées aux réactions de propagation en chaîne. Néanmoins, ces réactions d'initiation et de terminaison sont essentielles pour définir la concentration globale de radicaux et, par conséquent, la réactivité globale du système. Les réactions de disproportionation sont négligées en raison de leur importance moindre. Même si les réactions bimoléculaires sont favorisées en phase liquide, la quantité totale de doubles liaisons disponibles est assez faible, ce qui réduit la probabilité de telles réactions. Malgré des différences dans les paramètres cinétiques, les taux de dégradation du PS, du PP et du PE sont assez similaires dans les plages de température qui nous intéressent (d'environ 500°C). Les énergies d'activation plus faibles du PS sont dues à la fragilité des liaisons C-C en β du cycle benzénique et à la formation préférentielle de radicaux stabilisés par résonance. Les radicaux de type benzyle présentent une énergie de stabilisation supplémentaire d'environ 45 kJ/mol par rapport aux radicaux non résonants correspondants. Cette contribution à la stabilisation est principalement évidente dans les réactions d'initiation et de terminaison. Lorsque l'on compare le PE et le PP, les différences d'énergie d'activation dépendent de la stabilité relative des radicaux, c'est-à-dire que le radical alkyle tertiaire est plus stable que le radical secondaire, qui est plus stable que le radical primaire.

Les facteurs de fréquence plus faibles du PS sont principalement liés à l'encombrement stérique des noyaux aromatiques. Les réactions de transfert de H comprennent à la fois des réactions intermoléculaires et intramoléculaires. Comparées aux réactions analogues en phase gazeuse, ces dernières sont inhibées en raison de la densité plus élevée de la phase liquide. Il convient également de noter que les réactions de transfert de H en phase liquide sont beaucoup plus rapides que les réactions de β-scission. Dans des conditions thermiques typiques (350-550 °C), la réaction de β-scission devient l'étape cinétiquement déterminante et les petits radicaux formés subissent un transfert de H avec les chaînes de polymères pour former à nouveau de gros radicaux qui subissent une nouvelle β-scission. Les groupes méthyles terminaux sont négligés, à la fois pour les réactions d'initiation et les réactions de transfert de H, en raison de leurs faibles réactivité et importance.

Tableau 1-10. Constantes de vitesse de référence pour les principales classes de réactions dans la décomposition thermique du polystyrène, du polypropylène et du polyéthylène pour une température entre 350 et 550 °C [123], [154], [158].

Réactions	Polypropylène			Polyethylène			Polystyrène		
	A	n	Ea	A	n	Ea	A	n	Ea
Réactions d'initiation									
Scission en chaine (s-1)	6.0×10^{14}	0	309	8.0×10^{14}	0	326	5.0×10^{13}	0	266.5
Scission en chaine allyle (s-1)	6.0×10^{14}	0	282	8.0×10^{14}	0	306	5.0×10^{12}	0	245
Réactions de propagation									
Réactions de β-Scissions									
β-Scissions en milieu de chaine (s-1)	1.0×10^{14}	0	125.5	1.5×10^{14}	0	126	1.2×10^{13}	0	113
β-Scissions en bout de chaine (s-1)	1.0×10^{14}	0	125.5	3.5×10^{14}	0	126	1.6×10^{13}	0	108
Réaction de transfert d'hydrogène									
Transfert d'hydrogène en bout de chaine (mol-1.s-1)	2.0×10^{8}	0	51	3.0×10^{8}	0	50	5.0×10^{7}	0	56.4
Transfert d'hydrogène en milieu de chaine (mol-1.s-1)	2.0×10^{8}	0	56.4	3.0×10^{8}	0	55	5.0×10^{7}	0	69
Réaction d'isomérisation (backbitting)									
Isomérisation (backbitting) (1---> 4) (s-1)	5.0×10^{10}	0	82	1.0×10^{11}	0	86	4.0×10^{9}	0	72
Isomérisation (backbitting) (1---> 5) (s-1)	1.4×10^{10}	0	58	1.6×10^{10}	0	60	5.0×10^{9}	0	66
Isomérisation (backbitting) (1---> 6) (s-1)	1.0×10^{9}	0	82	5.0×10^{9}	0	86	1.0×10^{8}	0	72
Réactions de terminaison									
Réactions de terminaison ou de recombinaison radicalaire (mol-1.s-1)	1.0×10^{7}	1	25	5.0×10^{7}	1	25	5.0×10^{6}	1	58.6

Les paramètres cinétiques sont exprimés dans l'équation d'Arrhenius de type $AT^n \exp(-\frac{E_a}{RT})$; Avec A le facteur de fréquence exprimé en s^{-1} ou en $L.mol^{-1}.s^{-1}$, E_a l'énergie d'activation exprimée en kJ/mol , R la constante universelle des gaz parfaits, et T la température de pyrolyse en K et n un facteur dépendant du type de la réaction.

Ces paramètres sont nécessaires pour calculer les constantes cinétiques puis les vitesses de toutes les réactions de pyrolyse de plastiques. Par la suite, ces deux paramètres sont intégrés dans le modèle de Monte Carlo afin de suivre à chaque instant les différentes propriétés molaires des produits ainsi que leurs distributions en masse et en nombre (M_n et M_w).

5. Conclusion

Ce chapitre fournit un résumé des données scientifiques relatives à la pyrolyse de quelques thermoplastiques (PEBD, PEHD, PP, PS, PET) et des plastiques mélangés, ainsi qu'une discussion des principaux paramètres influant sur les rendements en hydrocarbures liquides. Le procédé de pyrolyse a été étudié en raison de son potentiel de valorisation de plusieurs types de plastiques en huile liquide valorisable, gaz et résidu solide. Il s'agit d'une option intéressante pour la conversion des thermoplastiques et en particulier lorsqu'ils sont contenus dans des déchets. Grâce à la pyrolyse, la gestion des déchets deviendrait plus efficace, l'enfouissement serait réduit et la pollution atténuée.

La pyrolyse peut être effectuée par un procédé purement thermique ou thermo-catalytique. Le procédé catalytique permettait d'obtenir une température de fonctionnement plus basse et un meilleur rendement en huile liquide pour la plupart des plastiques, avec le bon choix de catalyseur. Néanmoins, l'usage de catalyseur reste plutôt complexe et coûteux.

Plusieurs études ont été réalisées sur la pyrolyse et la dégradation des polymères purs et non sur des plastiques afin de mieux étudier et comprendre les différents phénomènes liés à la pyrolyse des polymères hydrocarbonés car elle reste un processus très complexe, qui consiste en des centaines de réactions et de produits. Plusieurs facteurs tels que l'évolution de la température du plastique (solide puis liquide), le type de réacteur, la pression, le temps de séjour du solide et des gaz, l'utilisation des catalyseurs, le type et le débit de gaz vecteur et l'utilisation ou non d'un reflux ont des effets importants sur les réactions et les produits. Avec l'augmentation de la température, le plastique passe de l'état vitreux, à l'état caoutchouteux, à l'état liquide et se décompose. Il y a plusieurs étapes réactionnelles au cours de la pyrolyse des polyoléfines : réactions d'initiation, réactions de β-scission, réactions de transfert d'hydrogène, réactions d'isomérisation et d'addition et des réactions de terminaison. Dans les réactions d'initiation, les molécules de polyoléfines subissent trois types de craquage : le craquage aléatoire, le craquage en bout de chaîne et le craquage des groupes latéraux de la chaîne qui est déterminé par le groupe fonctionnel latéral sur le squelette du plastique. Dans les réactions de propagation, on

trouve deux types de réactions primaires : les réactions de β-scission qui consistent en le craquage des radicaux libres de grand poids molaire. Il s'agit d'un processus important qui produit des composés plus petits ; on trouve également les réactions de transfert d'hydrogène qui augmentent la variété des radicaux libres et celle du produit final. Les réactions de terminaison permettent de combiner tous les radicaux libres en molécules par combinaison ou disproportionnation.

Afin de conduire et optimiser les procédés de pyrolyse, il est necessaire de les modéliser. Un des points clés des modèles de procédés est le modèle cinétique de réaction, qui a donc fait l'objet d'une attention particulière dans ce chapitre. La grande majorité des modèles cinétiques de dégradation des polymères proposés dans la littérature prédisent la formation de produits de faible poids molaire, quelles que soient les conditions opératoires. Malheureusement, ces modèles cinétiques ne peuvent simuler les processus de dégradation des polymères que dans des conditions de fonctionnement restreintes. La modification des vitesses de réactions de ces modèles peut entraîner une dispersion des données en raison d'éventuelles limitations de transfert de masse et de chaleur qui ne sont généralement pas prises en compte dans l'identification des données cinétiques. Cependant, la technique de Monte Carlo (MC) offre une alternative à la mise en œuvre d'une approche globale ou déterministe, telle que la méthode des moments, pour la modélisation des systèmes réactifs à plusieurs phases évoluant de manière dynamique et complexe dans le système étudié telle que la non-linéarité, la multifonctionnalité, etc. Ainsi, contrairement à la formulation de la méthode des moments, l'algorithme cinétique kMC représente une technique idéale pour suivre l'évolution de la distribution complète de la distribution de masse molaire (MWD) des espèces macromolaires.

Compte tenu du bilan de la revue bibliographique, ce projet de thèse s'intéresse à la valorisation des plastiques. Ainsi, parmi les paramètres influençant la pyrolyse des plastiques, l'utilisation d'un reflux semble prometteuse, mais peu étudiée jusqu'à présent. L'objectif principale de cette thèse est de comprendre les processus de pyrolyse de plastiques avec reflux pour maximiser les rendements des produits d'intérêts et proposer une analyse quantitative complète et détaillée de ces produits liquides et gazeux issus de cette pyrolyse à reflux. Les polymères testés dans cette étude sont le PP et le PS. Le choix d'utiliser des polymères purs est motivé par la possibilité de construire un schéma cinétique réduit et compréhensible tout en conservant son sens chimique pour le simuler en utilisant la méthode statistique de Monte Carlo afin d'optimiser la formation d'hydrocarbures dans une étape ultérieure.

Les objectifs spécifiques de cette thèse sont :

- La conception et la construction d'un pilote de pyrolyse de laboratoire semi-batch à reflux.

- L'étude de la pyrolyse du polypropylène dans un réacteur semi-batch à reflux afin de comprendre le rôle du reflux, de sa température de fonctionnement et identifier les conditions qui permettent d'obtenir un liquide plus valorisable et ayant une distribution de masse molaire assez réduite.

- L’amélioration du recyclage thermochimique du polystyrène en utilisant la pyrolyse à reflux et en déterminant également ses effets sur les rendements et la distribution des principaux produits désirés qui sont le styrène, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène.

-L’étude de la stabilité de l'huile liquide issue de la pyrolyse du polypropylène par oxydation accélérée et titrage des hydroperoxys. Une solution de stabilisation est également étudiée pour éviter la dégradation et la détérioration des huiles issus de la pyrolyse de plastiques.

- L’établissement d’un nouveau modèle statistique de pyrolyse du polypropylène, sous température et pression contrôlées, dans le but de prédire la formation d'hydrocarbures et suivre l'évolution de la distribution complète de la distribution de la masse molaire (MWD) des espèces macromoléculaires.

6. Références

[1] D. S. Scott, S. R. Czernik, J. Piskorz, et D. S. A. G. Radlein, « Fast pyrolysis of plastic wastes », *Energy & Fuels*, vol. 4, n° 4, p. 407-411, 1990.

[2] Les différents types de plastiques, leurs fabrications, leurs dégradations et la réglementation. https://le-plastique-15.webself.net/type-de-plastique. Consulté le 15 Août 2023.

[3] S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, et M. K. Aroua, « A review on pyrolysis of plastic wastes », *Energy Conversion and Management*, vol. 115, p. 308-326, 2016.

[4] K. Kumar Jha et T. T. M. Kannan, « Recycling of plastic waste into fuel by pyrolysis - a review », *Materials Today: Proceedings*, vol. 37, p. 3718-3720, 2021.

[5] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, et J. Baeyens, « Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review », *Waste Management*, vol. 29, n° 10, p. 2625-2643, 2009.

[6] J. Scheirs et W. Kaminsky, *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*. John Wiley & Sons Incorporated, 2006.

[7] A. K. Panda, R. K. Singh, et D. K. Mishra, « Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, n° 1, p. 233-248, 2010.

[8] P. J. Donaj, W. Kaminsky, F. Buzeto, et W. Yang, « Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers’ recovery », *Waste Management*, vol. 32, n° 5, p. 840-846, 2012.

[9] P. T. Williams et E. A. Williams, « Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 51, n° 1, p. 107-126, 1999.

[10] M. Artetxe, G. Lopez, G. Elordi, M. Amutio, J. Bilbao, et M. Olazar, « Production of Light Olefins from Polyethylene in a Two-Step Process: Pyrolysis in a Conical Spouted Bed and Downstream

High-Temperature Thermal Cracking », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 51, n° 43, p. 13915-13923, 2012.

[11] T. Ren, M. Patel, et K. Blok, « Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes », *Energy*, vol. 31, n° 4, p. 425-451, 2006.

[12] U. Pandey, J. A. Stormyr, A. Hassani, R. Jaiswal, H. H. Haugen, et B. M. E. Moldestad, « Pyrolysis of plastic waste to environmentally friendly products », *Energy Production Management in the 21st century IV: The Quest for Sustain Energy*, vol. 246, p. 61-74, 2020.

[13] K. Chatelain, A. Nicolle, A. Ben Amara, L. Catoire, et L. Starck, « Wide Range Experimental and Kinetic Modeling Study of Chain Length Impact on n-Alkanes Autoxidation », *Energy & Fuels*, vol. 30, n° 2, p. 1294-1303, 2016.

[14] S. Zabarnick, « Studies of Jet Fuel Thermal Stability and Oxidation Using a Quartz Crystal Microbalance and Pressure Measurements », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 33, n° 5, p. 1348-1354, 1994.

[15] S. Zabarnick, Z. J. West, L. M. Shafer, S. S. Mueller, R. C. Striebich, et P. J. Wrzesinski, « Studies of the Role of Heteroatomic Species in Jet Fuel Thermal Stability: Model Fuel Mixtures and Real Fuels », *Energy & Fuels*, vol. 33, n° 9, p. 8557-8565, 2019.

[16] S. Zabarnick et R. R. Grinstead, « Studies of Jet Fuel Additives using the Quartz Crystal Microbalance and Pressure Monitoring at 140.degree.C », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 33, n° 11, p. 2771-2777, 1994.

[17] Z. El-Sayah, P.-A. Glaude, R. Fournet, et B. Sirjean, « Comparison of the Effects of Different Biofuels on the Oxidation Stability of a Hydrocarbon Fuel », in *SAE Powertrains, Fuels & Lubricants Meeting*, SAE International, 2020.

[18] M. D. Le *et al.*, « Antioxidant effect of 2–4 xylenol on fuel oxidation in liquid and gas phase over a wide temperature range », *Fuel Processing Technology*, vol. 236, p. 107414, 2022.

[19] M. D. Le *et al.*, « Development of a Detailed Kinetic Model for the Oxidation of n-Butane in the Liquid Phase », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 125, n° 25, p. 6955-6967, 2021.

[20] M. D. Le *et al.*, « An experimental and detailed kinetic modeling of the thermal oxidation stability of n-decane as a jet fuel surrogate component », *Fuel*, vol. 342, p. 127754, 2023.

[21] X. Chen *et al.*, « Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield », *Fuel Processing Technology*, vol. 196, p. 106180, 2019.

[22] D. Chen, J. Zhou, Q. Zhang, et X. Zhu, « Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 40, p. 69-79, 2014.

[23] Z. Yang, A. Kumar, et R. L. Huhnke, « Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, p. 859-870, 2015.

[24] T. Wajima, Z. H. Zar, et N. Hideki, « Oil Production from Polyethylene Plastics by Thermal Pyrolysis Using a Reflux Condenser », *Advanced Materials Research*, vol. 1025-1026, p. 842-845, 2014.

[25] Z. Dobó, T. Mahner, G. Kecsmár, et G. Nagy, « The influence of reflux temperature on the yield of transportation fuels dueing plastic waste pyrolysis », *Materials Science and Engineering*, vol. 45, n° 1, p. 77-83, 2020.

[26] D. Seth et A. Sarkar, « Thermal pyrolysis of polypropylene: effect of reflux-condenser on the molecular weight distribution of products », *Chemical Engineering Science*, vol. 59, n° 12, p. 2433-2445, 2004.

[27] A. A. Sobko, « Generalized van der Waals-Berthelot equation of state », *Doklady Physics*, vol. 53, n° 8, p. 416-419, 2008.

[28] S. Kumar et R. Singh, « Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis », *Brazilian journal of chemical engineering*, vol. 28, n° 4, p. 659-667, 2011.

[29] Ö. Çepelioğullar et A. E. Pütün, « Utilization of two different types of plastic wastes from daily and industrial life », *Journal of Selcuk University Natural and Applied Science*, vol. 2, n° 2, p. 694-706, 2013.

[30] B. L. F. Chin, S. Yusup, A. Al Shoaibi, P. Kannan, C. Srinivasakannan, et S. A. Sulaiman, « Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene », *Energy Conversion and Management*, vol. 87, p. 746-753, 2014.

[31] A. Marcilla, J. C. García-Quesada, S. Sánchez, et R. Ruiz, « Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene–polypropylene mixtures », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 74, n° 1, p. 387-392, 2005.

[32] A. Marcilla, M. I. Beltrán, et R. Navarro, « Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 86, n° 1, p. 14-21, 2009.

[33] J. A. Onwudili, N. Insura, et P. T. Williams, « Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 86, n° 2, p. 293-303, 2009.

[34] A. Marcilla, M. I. Beltrán, et R. Navarro, « Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 86, n° 1, p. 78-86, 2009.

[35] T. WILLIAMS, « REVIEWS », *French Studies*, vol. LII, n° 1, p. 107-107, 1998.

[36] S.-H. Jung, M.-H. Cho, B.-S. Kang, et J.-S. Kim, « Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor », *Fuel Processing Technology*, vol. 91, n° 3, p. 277-284, 2010.

[37] A. Demirbas, « Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 72, n° 1, p. 97-102, 2004.

[38] B. Saha et A. K. Ghoshal, « Thermal degradation kinetics of poly(ethylene terephthalate) from waste soft drinks bottles », *Chemical Engineering Journal*, vol. 111, n° 1, p. 39-43, 2005.

[39] A. Dhahak, G. Hild, M. Rouaud, G. Mauviel, et V. Burkle-Vitzthum, « Slow pyrolysis of polyethylene terephthalate: Online monitoring of gas production and quantitative analysis of waxy products », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 142, p. 104664, 2019.

[40] H.S Fogler. «Elements of Chemical Reaction Engineering », 4th ed.; Goodwind, B. M., Ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 2006.

[41] C. Ludlow-Palafox et H. A. Chase, « Microwave-Induced Pyrolysis of Plastic Wastes », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 40, n° 22, p. 4749-4756, 2001.

[42] F. J. Mastral, E. Esperanza, C. Berrueco, M. Juste, et J. Ceamanos, « Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air–nitrogen mixtures », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 70, n° 1, p. 1-17, 2003.

[43] M. R. Jan, J. Shah, et H. Gulab, « Catalytic degradation of waste high-density polyethylene into fuel products using BaCO3 as a catalyst », *Fuel Processing Technology*, vol. 91, n° 11, p. 1428-1437, 2010.

[44] N. Miskolczi, L. Bartha, G. Deák, B. Jóver, et D. Kalló, « Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 72, n° 2, p. 235-242, 2004.

[45] Adnan, J. Shah, et M. R. Jan, « Thermo-catalytic pyrolysis of polystyrene in the presence of zinc bulk catalysts », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, n° 5, p. 2494-2500, 2014.

[46] R. A. García, D. P. Serrano, et D. Otero, « Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic–mesoporous materials », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 74, n° 1, p. 379-386, 2005.

[47] S.-S. Kim et S. Kim, « Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor », *Chemical Engineering Journal*, vol. 98, n° 1, p. 53-60, 2004.

[48] S. C. Cardona et A. Corma, « Tertiary recycling of polypropylene by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor: Use of spent equilibrium FCC commercial catalyst », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 25, n° 2, p. 151-162, 2000.

[49] A. Adrados, I. de Marco, B. M. Caballero, A. López, M. F. Laresgoiti, et A. Torres, « Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste », *Waste Management*, vol. 32, n° 5, p. 826-832, 2012.

[50] Y. Uemura, M. Azeura, Y. Ohzuno, et Y. Hatate, « Flash-Pyrolyzed Product Distribution of Major Plastics in a Batch Reactor », *Journal of chemical engineering of Japan* vol. 34, n° 10, p. 1293-1299, 2001.

[51] E. A. Williams et P. T. Williams, « The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor », *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, vol. 70, n° 1, p. 9-20, 1997.

[52] R. Miranda, H. Pakdel, C. Roy, et C. Vasile, « Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC II. Product analysis », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 73, n° 1, p. 47-67, 2001.

[53] K.-H. Lee et D.-H. Shin, « Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction », *Waste Management*, vol. 27, n° 2, p. 168-176, 2007.

[54] Y. Sakata, Md. A. Uddin, et A. Muto, « Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 51, n° 1, p. 135-155, 1999.

[55] Y.-H. Seo, K.-H. Lee, et D.-H. Shin, « Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 70, n° 2, p. 383-398, 2003.

[56] M. S. Abbas-Abadi, M. N. Haghighi, et H. Yeganeh, « Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor », *Fuel Processing Technology*, vol. 109, p. 90-95, 2013.

[57] K.-H. Lee, N.-S. Noh, D.-H. Shin, et Y. Seo, « Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 78, n° 3, p. 539-544, 2002.

[58] K.-H. Lee, « Composition of aromatic products in the catalytic degradation of the mixture of waste polystyrene and high-density polyethylene using spent FCC catalyst », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, n° 7, p. 1284-1289, 2008.

[59] Chemical reactors of the University of York. «The Essential Chemical Industry » [online]. Heslington, York, UK, 2013.

[60] Y. Uemichi, J. Nakamura, T. Itoh, M. Sugioka, A. A. Garforth, et J. Dwyer, « Conversion of Polyethylene into Gasoline-Range Fuels by Two-Stage Catalytic Degradation Using Silica−Alumina and HZSM-5 Zeolite », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 38, n° 2, p. 385-390, 1999.

[61] R. Bagri et P. T. Williams, « Catalytic pyrolysis of polyethylene », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 63, n° 1, p. 29-41, 2002.

[62] A. R. Songip, T. Masuda, H. Kuwahara, et K. Hashimoto, « Kinetic studies for catalytic cracking of heavy oil from waste plastics over REY zeolite », *Energy & Fuels*, vol. 8, n° 1, p. 131-135, 1994.

[63] U. Arena et M. L. Mastellone, « Fluidized bed pyrolysis of plastic wastes », *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*, p. 435-474, 2006.

[64] F. J. Mastral, E. Esperanza, P. García, et M. Juste, « Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 63, n° 1, p. 1-15, 2002.

[65] Y. Liu, J. Qian, et J. Wang, « Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction », *Fuel Processing Technology*, vol. 63, n° 1, p. 45-55, 2000.

[66] A. A. Garforth, Y.-H. Lin, P. N. Sharratt, et J. Dwyer, « Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidised-bed reactor », *Applied Catalysis A: General*, vol. 169, n° 2, p. 331-342, 1998.

[67] Y.-H. Lin et H.-Y. Yen, « Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, n° 1, p. 101-108, 2005.

[68] A. Marcilla, M. del R. Hernández, et Á. N. García, « Study of the polymer–catalyst contact effectivity and the heating rate influence on the HDPE pyrolysis », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 79, n° 1, p. 424-432, 2007.

[69] Y.-H. Lin, M.-H. Yang, T.-F. Yeh, et M.-D. Ger, « Catalytic degradation of high density polyethylene over mesoporous and microporous catalysts in a fluidised-bed reactor », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 86, n° 1, p. 121-128, 2004.

[70] J. F. Mastral, C. Berrueco, M. Gea, et J. Ceamanos, « Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, n° 12, p. 3330-3338, 2006.

[71] P. N. Sharratt, Y.-H. Lin, A. A. Garforth, et J. Dwyer, « Investigation of the Catalytic Pyrolysis of High-Density Polyethylene over a HZSM-5 Catalyst in a Laboratory Fluidized-Bed Reactor », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 36, n° 12, p. 5118-5124, 1997.

[72] R. Yan, D. T. Liang, L. Tsen, K. Yao, et J. H. Tay, « Case Studies: Problems Solving in Fluidized Bed Waste Fuel Incineration », in *FBC2003, 17th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, p. 729-735, 2003.

[73] G. Luo, T. Suto, S. Yasu, et K. Kato, « Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 70, n° 1, p. 97-102, 2000.

[74] G. Elordi, M. Olazar, P. Castaño, M. Artetxe, et J. Bilbao, « Polyethylene Cracking on a Spent FCC Catalyst in a Conical Spouted Bed », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 51, n° 43, p. 14008-14017, 2012.

[75] M. Artetxe, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, et M. Olazar, « Cracking of High Density Polyethylene Pyrolysis Waxes on HZSM-5 Catalysts of Different Acidity », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 52, n° 31, p. 10637-10645, 2013.

[76] G. Elordi *et al.*, « Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 85, n° 1, p. 345-351, 2009.

[77] M. Olazar, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, R. Aguado, et J. Bilbao, « Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 85, nº 1, p. 359-365, 2009.

[78] M. Arabiourrutia, G. Elordi, G. Lopez, E. Borsella, J. Bilbao, et M. Olazar, « Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 94, p. 230-237, 2012.

[79] R. Aguado, M. Olazar, B. Gaisán, R. Prieto, et J. Bilbao, « Kinetic Study of Polyolefin Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 41, nº 18, p. 4559-4566, 2002.

[80] P. T. Williams et E. A. Williams, « Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis », *Energy & Fuels*, vol. 13, nº 1, p. 188-196, 1999.

[81] S. J. Miller, N. Shah, et G. P. Huffman, « Conversion of Waste Plastic to Lubricating Base Oil », *Energy & Fuels*, vol. 19, nº 4, p. 1580-1586, 2005.

[82] D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, et E. Garagorri, « Performance of a continuous screw kiln reactor for the thermal and catalytic conversion of polyethylene–lubricating oil base mixtures », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 44, nº 2, p. 95-105, 2003.

[83] F. Gao, 2010, « Pyrolysis of waste plastics into fuels », PhD thesis, University of Cantenbury, UK.

[84] Plastics Europe, Association of Plastics Maufacturers, « Plastics – the Facts 2018 An analysis of European plastics production, demand and waste data », 2018 https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf. (Consulté le 15Octobre 2021).

[85] K. Murata, K. Sato, et Y. Sakata, « Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 71, nº 2, p. 569-589, 2004.

[86] M. V. S. Murty, P. Rangarajan, E. A. Grulke, et D. Bhattacharyya, « Thermal degradation/hydrogenation of commodity plastics and characterization of their liquefaction products », *Fuel Processing Technology*, vol. 49, nº 1, p. 75-90, 1996.

[87] S. R. Ivanova, E. F. Gumerova, K. S. Minsker, G. E. Zaikov, et A. A. Berlin, « Selective catalytic degradation of polyolefins », *Progress in Polymer Science*, vol. 15, nº 2, p. 193-215, 1990.

[88] M. Stelmachowski, « Thermal conversion of waste polyolefins to the mixture of hydrocarbons in the reactor with molten metal bed », *Energy Conversion and Management*, vol. 51, nº 10, p. 2016-2024, 2010.

[89] J. Aguado, D. P. Serrano, et J. M. Escola, « Catalytic Upgrading of Plastic Wastes », in *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, John Wiley & Sons, Ltd, p. 73-110, 2006.

[90] T. F. Degnan, « Applications of zeolites in petroleum refining », *Topics in Catalysis*, vol. 13, nº 4, p. 349-356, 2000.

[91] Y. Uemichi, M. Hattori, T. Itoh, J. Nakamura, et M. Sugioka, « Deactivation Behaviors of Zeolite and Silica−Alumina Catalysts in the Degradation of Polyethylene », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 37, n° 3, p. 867-872, 1998.

[92] F. Obeid, J. Zeaiter, A. H. Al-Muhtaseb, et K. Bouhadir, « Thermo-catalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed materials and catalysts », *Energy Conversion and Management*, vol. 85, p. 1-6, 2014.

[93] A. Humphries et J. Wilcox, « Zeolite components and matrix composition determine FCC catalyst performance », *Oil Gas J.;(United States)*, vol. 87, n° 6, 1989.

[94] K. Rajagopalan et E. Habib Jr, « Understand FCC matrix technology », *Hydrocarbon Processing;(United States)*, vol. 71, n° 9, 1992.

[95] C. R. Marcilly, « Where and how shape selectivity of molecular sieves operates in refining and petrochemistry catalytic processes », *Topics in Catalysis*, vol. 13, n° 4, p. 357-366, 2000.

[96] K.-H. Lee *et al.*, « Thermal and catalytic degradation of waste high-density polyethylene (HDPE) using spent FCC catalyst », *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 20, n° 4, p. 693-697, 2003.

[97] M. S. Abbas-Abadi, M. N. Haghighi, H. Yeganeh, et A. G. McDonald, « Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 109, p. 272-277, 2014.

[98] M. S. Abbas-Abadi, M. N. Haghighi, et H. Yeganeh, « The effect of temperature, catalyst, different carrier gases and stirrer on the produced transportation hydrocarbons of LLDPE degradation in a stirred reactor », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 95, p. 198-204, 2012.

[99] M. S. Abbas-Abadi, M. N. Haghighi, et H. Yeganeh, « Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor », *Fuel Processing Technology*, vol. 109, p. 90-95, 2013.

[100] Y.-H. Lin et M.-H. Yang, « Catalytic pyrolysis of polyolefin waste into valuable hydrocarbons over reused catalyst from refinery FCC units », *Applied Catalysis A: General*, vol. 328, n° 2, p. 132-139, 2007.

[101] O. Dogu *et al.*, « The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 84, p. 100901, 2021.

[102] W. Choo, L. Tang, A. Rownaghi, H. Yong, C.-Z. Li, et S. Bhattacharya, « The formation of aromatic hydrocarbons during the pyrolysis of polyethylene », *Proceedings from Chemeca 2010*, 2010.

[103] M. A. Uddin, K. Koizumi, K. Murata, et Y. Sakata, « Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 56, n° 1, p. 37-44, 1997.

[104] S. M. FakhrHoseini et M. Dastanian, « Predicting Pyrolysis Products of PE, PP, and PET Using NRTL Activity Coefficient Model », *Journal of Chemistry*, vol. 2013, p. 487676, 2013.

[105] J. Jamradloedluk et C. Lertsatitthanakorn, « Characterization and Utilization of Char Derived from Fast Pyrolysis of Plastic Wastes », *Procedia Engineering*, vol. 69, p. 1437-1442, 2014.

[106] Y. Fernández, A. Arenillas, et J. Menéndez, « Microwave Heating Applied to Pyrolysis, Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials, Stanisław Grundas (Ed.), ISBN: 978-953-307-522-8 », *InTech, InTech*, 2011.

[107] K. Lee, « Thermal and catalytic degradation of waste HDPE », *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, p. 129-160, 2006.

[108] M. Chanda, *Advanced polymer chemistry: a problem solving guide*. Marcel Dekker Incorporated, 2000.

[109] B. Wunderlich, *Thermal analysis of polymeric materials*. Springer Science & Business Media, 2005.

[110] B. Singh et N. Sharma, « Mechanistic implications of plastic degradation », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, n° 3, p. 561-584, 2008.

[111] T. Faravelli, M. Pinciroli, F. Pisano, G. Bozzano, M. Dente, et E. Ranzi, « Thermal degradation of polystyrene », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 60, n° 1, p. 103-121, 2001.

[112] R. W. J. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers, et W. P. M. van Swaaij, « Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 36, n° 6, p. 1955-1964, 1997.

[113] L. P. de Oliveira, D. Hudebine, D. Guillaume, et J. J. Verstraete, « A Review of Kinetic Modeling Methodologies for Complex Processes », *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles*, vol. 71, n° 3, 2016.

[114] C. Kiparissides, « Challenges in particulate polymerization reactor modeling and optimization: A population balance perspective », *Journal of Process Control*, vol. 16, n° 3, p. 205-224, 2006.

[115] G. D. Verros, « Calculation of molecular weight distribution in non-linear free radical copolymerization », *Polymer*, vol. 44, n° 22, p. 7021-7032, 2003.

[116] K. Konstadinidis, D. S. Achilias, et C. Kiparissides, « Development of a unified mathematical framework for modelling molecular and structural changes in free-radical homopolymerization reactions », *Polymer*, vol. 33, n° 23, p. 5019-5031, 1992.

[117] H. M. Hulburt et S. Katz, « Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation », *Chemical Engineering Science*, vol. 19, n° 8, p. 555-574, 1964.

[118] R. C. M. Zabisky, W.-M. Chan, P. E. Gloor, et A. E. Hamielec, « A kinetic model for olefin polymerization in high-pressure tubular reactors: a review and update », *Polymer*, vol. 33, n° 11, p. 2243-2262, 1992.

[119] D. Meimaroglou, S. Hoppe, et B. Boit, « A Novel Kinetic Modeling Framework for the Polycondensation of Sugars Using Monte Carlo and the Method of Moments », *Processes*, vol. 9, n° 5, 2021.

[120] E. Mastan et S. Zhu, « Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics », *European Polymer Journal*, vol. 68, p. 139-160, 2015.

[121] B. J. McCoy et M. Wang, « Continuous-mixture fragmentation kinetics: particle size reduction and molecular cracking », *Chemical Engineering Science*, vol. 49, n° 22, p. 3773-3785, 1994.

[122] K. Mehta et G. Madras, « Dynamics of molecular weight distributions for polymer scission », *AIChE Journal*, vol. 47, n° 11, p. 2539-2547, 2001.

[123] T. M. Kruse, O. S. Woo, H.-W. Wong, S. S. Khan, et L. J. Broadbelt, « Mechanistic Modeling of Polymer Degradation: A Comprehensive Study of Polystyrene », *Macromolecules*, vol. 35, n° 20, p. 7830-7844, 2002.

[124] S. Ulam, R. D. Richtmyer, et J. von Neumann, « Statistical methods in neutron diffusion », *LAMS-551, Los Alamos National Laboratory*, p. 1-22, 1947.

[125] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, et E. Teller, « Equation of state calculations by fast computing machines », *The journal of chemical physics*, vol. 21, n° 6, p. 1087-1092, 1953.

[126] N. Metropolis et S. Ulam, « The monte carlo method », *Journal of the American statistical association*, vol. 44, n° 247, p. 335-341, 1949.

[127] A. B. Bortz, M. H. Kalos, et J. L. Lebowitz, « A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems », *Journal of Computational Physics*, vol. 17, n° 1, p. 10-18, 1975.

[128] D. T. Gillespie, « Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions », *Journal of Phyical Chemistry.*, vol. 81, n° 25, p. 2340-2361, 1977.

[129] A. F. Voter, « Classically exact overlayer dynamics: Diffusion of rhodium clusters on Rh(100) », *Physical Review B*, vol. 34, n° 10, p. 6819-6829, 1986.

[130] K. Binder, « Introduction: Theory and "Technical" Aspects of Monte Carlo Simulations », in *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, K. Binder, Éd., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 1-45. 1986.

[131] A. A. Chernov et J. Lewis, « Computer model of crystallization of binary systems; Kinetic phase transitions », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, n° 11, p. 2185-2198, 1967.

[132] T. Kawamura, « Monte Carlo simulation of thin film growth on Si surfaces », *Progress in Surface Science*, vol. 44, n° 1, p. 67-99, 1993.

[133] J. Lapujoulade, « The roughening of metal surfaces », *Surface Science Reports*, vol. 20, n° 4, p. 195-249, 1994.

[134] M. Kotrla, « Numerical simulations in the theory of crystal growth », *Computer Physics Communications*, vol. 97, nº 1, p. 82-100, 1996.

[135] Andrea C Levi et Miroslav Kotrla, « Theory and simulation of crystal growth », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, nº 2, p. 299,1997.

[136] G. H. Gilmer, H. Huang, et C. Roland, « Thin film deposition: fundamentals and modeling », *Computational Materials Science*, vol. 12, nº 4, p. 354-380, 1998.

[137] M. Itoh, « Atomic-scale homoepitaxial growth simulations of reconstructed III–V surfaces », *Progress in Surface Science*, vol. 66, nº 3, p. 53-153, 2001.

[138] C. Battaile, « Monte Carlo Methods for Simulating Thin Film Deposition », in *Handbook of Materials Modeling: Methods*, S. Yip, Éd., Dordrecht: Springer Netherlands, 2005.

[139] D. T. Gillespie, « A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions », *Journal of Computational Physics*, vol. 22, nº 4, p. 403-434, déc. 1976.

[140] H. Tobita, « Molecular weight distribution in free radical polymerization with long-chain branching », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 31, nº 10, p. 1363-1371, 1993.

[141] D. T. Gillespie, « Stochastic Simulation of Chemical Kinetics », *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, nº 1, p. 35-55, 2007.

[142] R. Vinu et L. J. Broadbelt, « Unraveling Reaction Pathways and Specifying Reaction Kinetics for Complex Systems », *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, vol. 3, nº 1, p. 29-54, 2012.

[143] P. H. M. Van Steenberge *et al.*, « Kinetic Monte Carlo Modeling of the Sulfinyl Precursor Route for Poly(p-phenylene vinylene) Synthesis », *Macromolecules*, vol. 44, nº 22, p. 8716-8726, 2011.

[144] P. H. M. Van Steenberge, D. R. D'hooge, M.-F. Reyniers, et G. B. Marin, « Improved kinetic Monte Carlo simulation of chemical composition-chain length distributions in polymerization processes », *Chemical Engineering Science*, vol. 110, p. 185-199, 2014.

[145] H. Gao, I. A. Konstantinov, S. G. Arturo, et L. J. Broadbelt, « On the modeling of number and weight average molecular weight of polymers », *Chemical Engineering Journal*, vol. 327, p. 906-913, 2017.

[146] R. Vinu, S. E. Levine, L. Wang, et L. J. Broadbelt, « Detailed mechanistic modeling of poly(styrene peroxide) pyrolysis using kinetic Monte Carlo simulation », *Chemical Engineering Science*, vol. 69, nº 1, p. 456-471, 2012.

[147] E. K. C. Moens, Y. W. Marien, A. D. Trigilio, K. M. Van Geem, P. H. M. Van Steenberge, et D. R. D'hooge, « Kinetic Monte Carlo Convergence Demands for Thermochemical Recycling Kinetics of Vinyl Polymers with Dominant Depropagation », *Processes*, vol. 11, nº 6, 2023.

[148] O. Dogu, P. P. Plehiers, R. Van de Vijver, D. R. D'hooge, P. H. M. Van Steenberge, et K. M. Van Geem, « Distribution Changes during Thermal Degradation of Poly(styrene peroxide) by Pairing Tree-Based Kinetic Monte Carlo and Artificial Intelligence Tools », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 60, n° 8, p. 3334-3353, 2021.

[149] O. Dogu *et al.*, « Bayesian tuned kinetic Monte Carlo modeling of polystyrene pyrolysis: Unraveling the pathways to its monomer, dimers, and trimers formation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 455, p. 140708, 2023.

[150] K. De Smit, Y. W. Marien, K. M. Van Geem, P. H. M. Van Steenberge, et D. R. D'hooge, « Connecting polymer synthesis and chemical recycling on a chain-by-chain basis: a unified matrix-based kinetic Monte Carlo strategy », *Reaction Chemistry & Engineering*, vol. 5, n° 10, p. 1909-1928, 2020.

[151] J. F. Mastral, C. Berrueco, et J. Ceamanos, « Pyrolysis of High-Density Polyethylene in Free-Fall Reactors in Series », *Energy & Fuels*, vol. 20, n° 4, p. 1365-1371, 2006.

[152] J. Walendziewski, « Continuous flow cracking of waste plastics », *Fuel Processing Technology*, vol. 86, n° 12, p. 1265-1278, 2005.

[153] E. Ranzi *et al.*, « Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 40-41, p. 305-319, 1997.

[154] A. Marongiu, T. Faravelli, et E. Ranzi, « Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of vinyl polymers », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 78, n° 2, p. 343-362, 2007.

[155] N. A. Sezgi, W. S. Cha, J. M. Smith, et B. J. McCoy, « Polyethylene Pyrolysis: Theory and Experiments for Molecular-Weight-Distribution Kinetics », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 37, n° 7, p. 2582-2591, 1998.

[156] T. Faravelli *et al.*, « Gas product distribution from polyethylene pyrolysis », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 52, n° 1, p. 87-103, 1999.

[157] T. Faravelli, G. Bozzano, M. Colombo, E. Ranzi, et M. Dente, « Kinetic modeling of the thermal degradation of polyethylene and polystyrene mixtures », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 70, n° 2, p. 761-777, 2003.

[158] T. M. Kruse, H.-W. Wong, et L. J. Broadbelt, « Mechanistic Modeling of Polymer Pyrolysis: Polypropylene », *Macromolecules*, vol. 36, n° 25, p. 9594-9607, 2003.

[159] G. Grause, S. Matsumoto, T. Kameda, et T. Yoshioka, « Pyrolysis of mixed plastics in a fluidized bed of hard burnt lime ». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, n° 9, p. 5459-5466, 2011.

CHAPITRE 2 :

Méthodes expérimentales et analytiques

1. Réacteur tubulaire de pyrolyse
2. Caractérisation hors ligne
   2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)
   2.2. Analyse élémentaire (CHNS/O)
   2.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID)
   2.4. Spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (FT ICR-MS)
      2.4.1.Principe de l'ionisation APCI
      2.4.2.Principe de la FT ICR-MS
   2.5. Analyse de la stabilité des hydrocarbures issus de la pyrolyse de plastiques
      2.5.1. Test d'oxydation par PetroOxy
      2.5.2. Analyse des hydroperoxydes par titrage iodométrique
3. Caractérisation en ligne : réacteur couplé à un micro-chromatographe en phase gazeuse (μ-GC)
4. Conclusion
5. Références

Ce chapitre présente les dispositifs expérimentaux utilisés pour la pyrolyse du PP et du PS, ainsi que les méthodes de caractérisation des produits. Dans un premier temps, nous présentons le montage expérimental constitué d'un réacteur à reflux monté au LRGP. Ensuite, nous présentons les analyses thermogravimétriques (ATG) et l'analyse élémentaire réalisées au LRGP. Nous détaillons par la suite les divers appareils utilisés pour la caractérisation hors et en ligne des produits émis lors de la pyrolyse. L'originalité de cette thèse repose sur la conception, la modélisation puis l'utilisation d'un réacteur semi-fermé avec une attention particulière sur l'impact du reflux pour contrôler les rendements et compositions des produits.

L'analyse quantitative des produits liquides est réalisée au LRGP par GC-MS/FID. Elle peut être complétée par une analyse par spectrométrie de masse à très haute résolution et à résonance cyclotronique ionique (FT ICR-MS) au laboratoire de Chimie et de Physique Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) à Metz. Une analyse en ligne ou hors ligne des gaz permanents est réalisée à l'aide d'un micro-chromatographe en phase gazeuse (µ-GC). De plus, une étude de stabilité des hydrocarbures issus de pyrolyse de PP est réalisée. Pour ce faire, un dispositif de test automatique appelé PetroOxy a été utilisé afin de déterminer un temps caractéristique de dégradation dans des conditions d'oxydation accélérée. Les différents liquides obtenus suite à ce test ont ensuite été analysés par GC-MS pour identifier certains composants et par une méthode de titrage iodométrique à la triphenylphosphine pour quantifier les concentrations des hydroperoxydes (ROOH).

1. Réacteur tubulaire de pyrolyse

Les expériences de pyrolyse ont été réalisées dans un réacteur semi-batch en pyrex (hauteur 30 cm, diamètre interne 5 cm) et contenant une zone de reflux. Le volume total du réacteur est 2355 cm^3.

Le principe du reflux consiste en une condensation partielle d'un mélange gazeux comme indiqué sur la figure 2-1. Les composants lourds contenus dans un flux de vapeur ascendant sont condensés dans la zone de reflux qui est chauffée à une température plus basse que la zone de réaction. Le flux de liquide ainsi constitué descend à contre-courant. Le principe du reflux est similaire à celui de la distillation classique diabatique. Les composés légers dont la température d'ébullition est inférieure à la température du haut de la zone de reflux restent en phase vapeur et s'échappent à l'extérieur du dispositif pour se condenser dans des collecteurs de liquides.

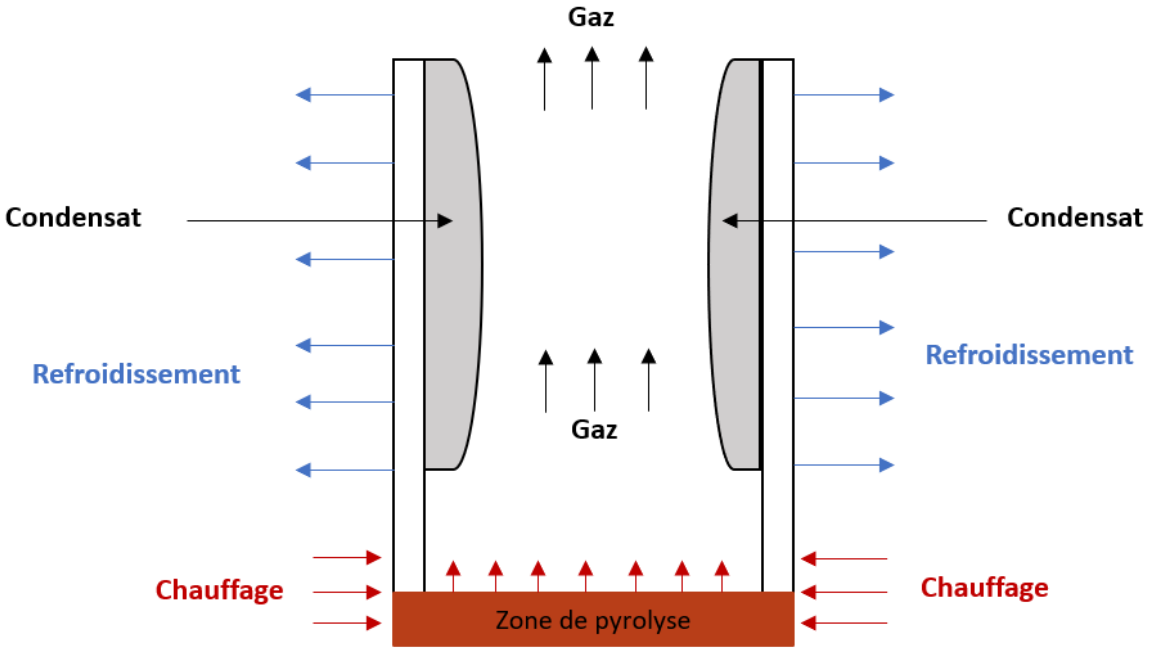


Figure 2-1. Principe du reflux

Le réacteur est équipé de différents thermocouples et d'une alimentation en gaz inerte. Le chauffage est fourni au réacteur et à la colonne de reflux à l'aide d'un fil chauffant de diamètre externe de 2 mm (marque : Thermocoax SAS ; référence : SEI 20/800/2*CM20).

La colonne de reflux a été dimensionnée en prenant en compte les caractéristiques du garnissage, les caractéristiques hydrodynamiques liées aux pertes de charges, et le diamètre de la colonne de reflux afin d'éviter le phénomène d'engorgement (annexe 1 et 3). La théorie des colonnes garnies avec un écoulement à contre-courant d'un gaz et d'un liquide a été choisie pour dimensionner et modéliser cette colonne à reflux puisque le principe est similaire. Au cours de l'expérimentation, le liquide ruisselle par gravité sur la surface de garnissage. Le gaz circule à contre-courant dans les interstices du milieu poreux formé par le garnissage. Le garnissage favorise les échanges entre les phases en accroissant leur surface de contact et empêche les mouvements turbulents de convection longitudinale dans le gaz, ce qui permet de conserver les gradients de concentration au sein du gaz entre les extrémités de la colonne. Ces écoulements peuvent être considérés comme étant des écoulements pistons parfaits car la dispersion axiale des deux phases est faible et peut être négligée dans la modélisation de l'hydrodynamique des écoulements liquide et gaz. La méthodologie de dimensionnement de la colonne à reflux au sein du pilote de pyrolyse est détaillée dans l'annexe 3.

Dans la première étape et au début de l'expérience, une quantité fixe de plastique (20 g) est introduite à température ambiante dans le réacteur qui est ensuite purgé pendant 20 min avec de l'azote. La purge a été réalisée avec un débit d'azote de 600 mL/min, donc l'azote prend 4 min pour traverser le réacteur

ayant un volume de 2355 cm^3. On choisit une durée 5 fois plus grande que l'estimation afin d'éliminer totalement la présence d'oxygène. De plus et dans ces conditions de laboratoire, il a été préférable d'utiliser une petite quantité de 20 g de matières plastiques pour éviter des besoins élevés en puissance de chauffage effective.

L'extérieur du bas du réacteur est ensuite chauffé de la température ambiante à la température de consigne, typiquement 500°C (section 2.1) dans un environnement balayé par l'azote. Quant aux températures de l'extérieur de la zone de reflux, elles étaient de 150°C, 200°C ou 250°C pour le PP ; tandis que pour les expérimentations avec le PS, ces températures de consignes étaient de 200°C, 300°C et 400°C.

L'effet du débit d'azote sur la composition des produits de la pyrolyse du PP et du PS a été étudié pour 50 NmL/min et 100 NmL/min et il a été constaté qu'il n'est pas significatif avec ou sans reflux. Par contre, pour un débit de 200 NmL/min, le phénomène d'engorgement est présent après 20 min d'expérimentation. Les expériences n'ont pas pu être réalisées dans ce cas. Le débit du gaz inerte a donc été fixé à 100 NmL/min pour les expériences ultérieures.

Sur le schéma fourni dans la figure 2-2, le gaz porteur est injecté au-dessus de l'échantillon et en dessous de la zone de reflux. Le bullage n'est donc pas forcé au sein de l'échantillon fondu.

Dans la zone de sortie des gaz condensables, on utilise un tube chauffé à une température plus élevée que celle de la zone de reflux afin d'éviter la formation de cires qui pourraient obstruer ce tube. Sauf indication contraire, pour la pyrolyse de PP, des billes de SiC de 2 mm de diamètre sont utilisées comme éléments de garnissage pour augmenter la surface de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse, améliorant ainsi les échanges entre les phases liquides et gazeuses dans la zone de reflux. Quant à la pyrolyse de PS, les billes de SiC de 2 mm et des billes de verres avec un diamètre inférieure à 6mm généraient des pertes de charge trop importantes et entrainaient des bouchages et engorgements excessifs dans la zone de reflux ; cela peut être dû à la viscosité élevée des liquides condensés dans la zone de reflux ; des billes de verres de 6 mm ont alors été utilisées comme éléments de garnissage.

Un capteur de pression absolue et un capteur de pression différentielle ont été utilisés afin de suivre la pression en haut de la zone de reflux et celle en bas du réacteur, ce qui permet de s'assurer qu'il n'y a pas d'engorgement (fluctuation importante de la différence de pression). Une soupape de sécurité a été également installée afin de couper l'alimentation en azote quand la pression absolue dépasse 1,7 fois la pression atmosphérique pour éviter une explosion du réacteur.

Les produits gazeux de ce réacteur passent par la zone de reflux qui est maintenue à une température inférieure à celle du réacteur, ce qui fait que les composants les plus lourds (c'est-à-dire à point d'ébullition élevé) retombent au fond du réacteur et subissent un re-vaporisation avec ou sans craquage supplémentaire. Les composés plus légers s'échappent de la colonne de reflux et sont piégés dans deux

condenseurs (le premier à la température ambiante de l'ordre de 25°C et le second proche de 0°C en utilisant de l'eau liquide maintenue à 0°C avec de la glace.) ; dans les expériences de pyrolyse du PS, un troisième condenseur à -40°C a été utilisé (en utilisant du N_2 liquide et du propanol). L'utilisation d'un troisième collecteur avec un petit volume (25 mL) de propanol était nécessaire pour condenser les composés d'hydrocarbures très volatils et en particulier les BTEX afin de s'assurer qu'ils sont tous condensés et collectés. Ensuite, le gaz est filtré pour s'assurer qu'aucun résidu solide ou liquide ne pénètre dans la micro chromatographie en phase gazeuse (section 3 : caractérisation en ligne). Ensuite, une fraction du gaz est analysée et quantifiée en ligne ou hors ligne par cette µ-GC.

Pour l'analyse en ligne des gaz, la fréquence de l'analyse de gaz était de 3 min, ce qui correspondait à une différence de température de l'échantillon de 25 °C lors de la montée en température entre deux mesures consécutives. De plus, les analyses de gaz ont été légèrement décalées lors de chaque cycle de reproductibilité afin de mieux définir les courbes de production de gaz. Quant à l'analyse hors ligne, elle a été réalisée juste après la fin des manipulations à l'aide d'un sac TEDLAR caractérisé par une excellente imperméabilité et inertie à de nombreux gaz, ce qui diminue les pertes et augmente le temps de stockage. Les analyses ont été réalisées au moins trois fois à des fins de reproductibilité et la durée d'analyse était de 3 min. Les paramètres de la µ-GC ainsi que son fonctionnement sont présentés dans la section 3.

Les températures sont contrôlées en utilisant des thermocouples de type K pour une gamme de température comprise entre -40°C et 333°C. Le thermocouple principal T_0 a été utilisé pour mesurer la température de l'échantillon de plastiques (qui devient liquide au-delà de 165°C que ce soit du PP ou du PS). Trois thermocouples (T_1 -T_2 -T_3) ont également été utilisés pour contrôler la température au centre de la zone de reflux à 3 positions longitudinales différentes. A la même position longitudinale que T_2, un autre thermocouple (T_5) a été utilisé pour mesurer la température de la paroi externe afin de déterminer le gradient de température radial et le dernier (T_4) a été utilisé pour contrôler la température à la sortie du gaz. Trois thermocouples de régulation dans 3 zones de chauffage différentes (T_{r1}-T_{r2}-T_{r3}) ont également été utilisés et ont été contrôlés par des régulateurs PID externes. Après une phase transitoire de chauffage d'environ 20 min, l'échantillon a été maintenu à la température de consigne jusqu'à la fin de la réaction. Le moment de l'achèvement de la réaction a été noté lorsqu'il n'y avait plus d'huile liquide s'écoulant dans les collecteurs de liquide et qu'il n'y avait plus de gaz détecté dans le µ-GC. La durée de l'expérience est typiquement de 210 min avec le PP et le PS et quelles que soient les conditions de reflux utilisées.

Une fois la réaction terminée pour le PP et pour le PS, les produits liquides collectés dans les condenseurs sont pesés. Ensuite, ils sont dissous dans du dichlorométhane et analysés par GC/MS-FID. Quant au réacteur, il est refroidi à température ambiante et le résidu est collecté et pesé.

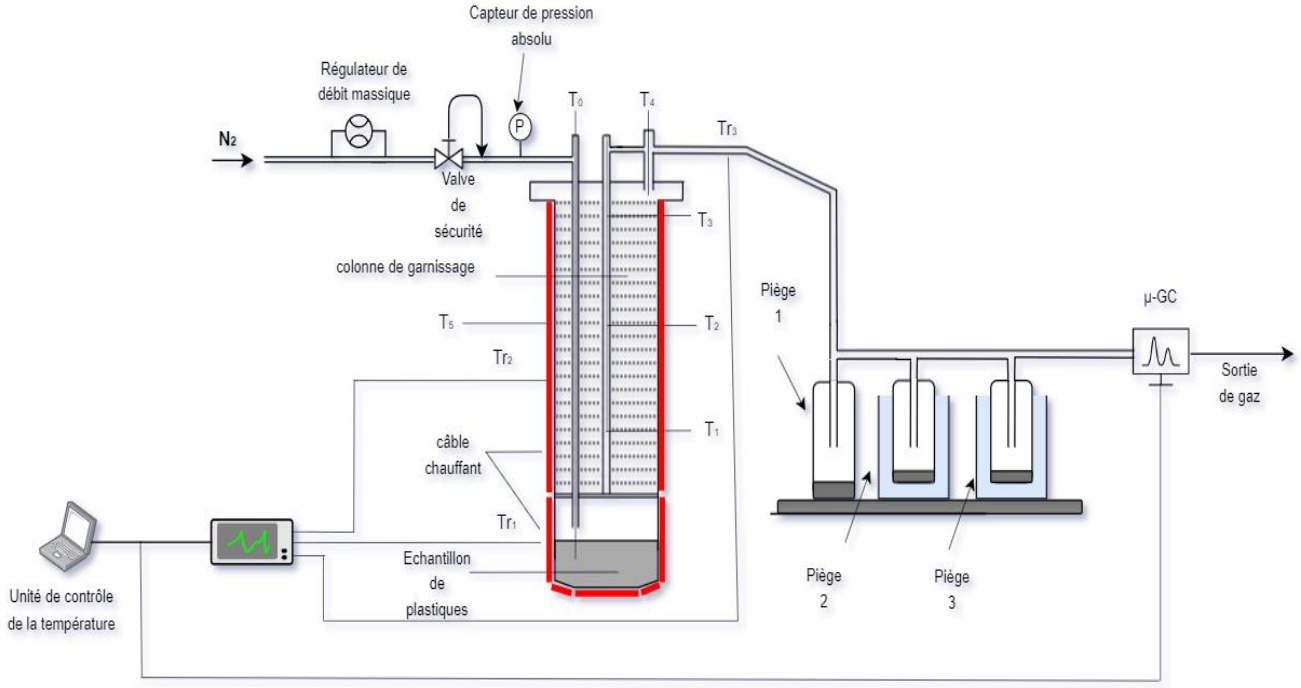


Figure 2-2. Représentation du système de pyrolyse du PP (sans piège 3) et PS avec une zone de reflux.

Thermocouples de mesure : T_0 à T_5 T_0 : température de l'échantillon ; T_1 : température de la position basse du reflux; T_2 : température de la position moyenne du reflux; T_3 température de la position haute du reflux; T_4 : Température de sortie des gaz ; T_5 : température de la paroi externe du réacteur.

Thermocouples de régulation : T_{r1} to T_{r3}

T_{r1} : température de régulation de la zone de charge de l'échantillon ; T_{r2} : température de régulation de la zone de reflux ; T_{r3} : température de régulation de la zone de sortie des gaz.

Les résultats exprimés dans cette étude sont la moyenne avec l'écart-type. Les paramètres des expériences utilisées lors de la pyrolyse du PP et PS sont illustrés dans le tableau 2-1. L'expérience 4, également appelée " expérience sans reflux ", a été réalisée sans éléments de garnissage et la zone de reflux a été chauffée à la même température externe que la zone de réaction.

Tableau 2-1 : Paramètres des expériences de pyrolyse du PP et PS.

Températures de régulation et de mesure pour chaque expérience				
Température / Expérience	Température de mesure	Températures de régulation		
	Zone de pyrolyse de plastiques	Zone de pyrolyse de plastiques (T_{r1})	Zone de reflux (T_{r2})	Zone de sortie de gaz (T_{r3})
Expérience PP_1	480 ± 3.6 °C	500 °C	150 °C	200 °C
Expérience PP_2	480 ± 3.6 °C	500 °C	200 °C	250 °C
Expérience PP_3	480 ± 3.6 °C	500 °C	250 °C	300 °C
Expérience PS_1	480 ± 3.6 °C	500 °C	200 °C	250 °C
Expérience PS_2	480 ± 3.6 °C	500 °C	300 °C	350 °C
Expérience PS_3	480 ± 3.6 °C	500 °C	400 °C	450 °C
Expérience PP_4 et PS_4	480 ± 3.6 °C	500°C	500°C	500°C
Paramètres fixes				
Flux d'azote		100 ± 1 mL/min		
Masse du plastique		20 ± 0.001 g		
Pression		Pression atmosphérique		

2. Caractérisation hors ligne

2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie (ATG) est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon chauffé en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée. Pour cela, l'appareil dispose d'une balance de grande précision. L'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure. La canne est placée dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.).

L'ATG permet d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc… à condition qu'ils s'accompagnent d'une variation de masse. Elle permet de déterminer les températures auxquelles ont lieu ces phénomènes.

Avec l'appareil du LRGP présenté sur la Figure 2-3, nous avons étudié l'effet de la variation de la vitesse de chauffage (5, 10, 15 °C/min) et son influence sur la vitesse de pyrolyse de plastiques tels que les PP, PEHD et PS. Les échantillons, d'environ 5 à 6 mg, sont introduits dans des creusets en alumine de 70 µL et sont placés sur la balance. On injecte un gaz inerte qui est l'azote à l'aide d'un capillaire. Deux débitmètres sont utilisés pour mesurer les débits de N_2 : un pour le gaz de protection (protège la balance des vapeurs de pyrolyse) et l'autre pour le gaz de balayage (gaz présent autour de l'échantillon). Le débit de gaz protecteur et le débit du gaz de balayage sont fixés à 50 mL/min respectivement. Les résultats de l'ATG nous ont permis de mieux cibler les conditions opératoires à utiliser pendant les expériences sur le réacteur à reflux.

Plus précisément, les résultats de l'ATG ont confirmé que la dégradation des polyoléfines a commencé aux alentours de 350°C et s'est achevée vers 480°C pour une vitesse de chauffage de 10°C /min. Ces mesures ont permis d'estimer la température requise pour la source de chaleur du réacteur de pyrolyse, c'est-à-dire environ 500°C.

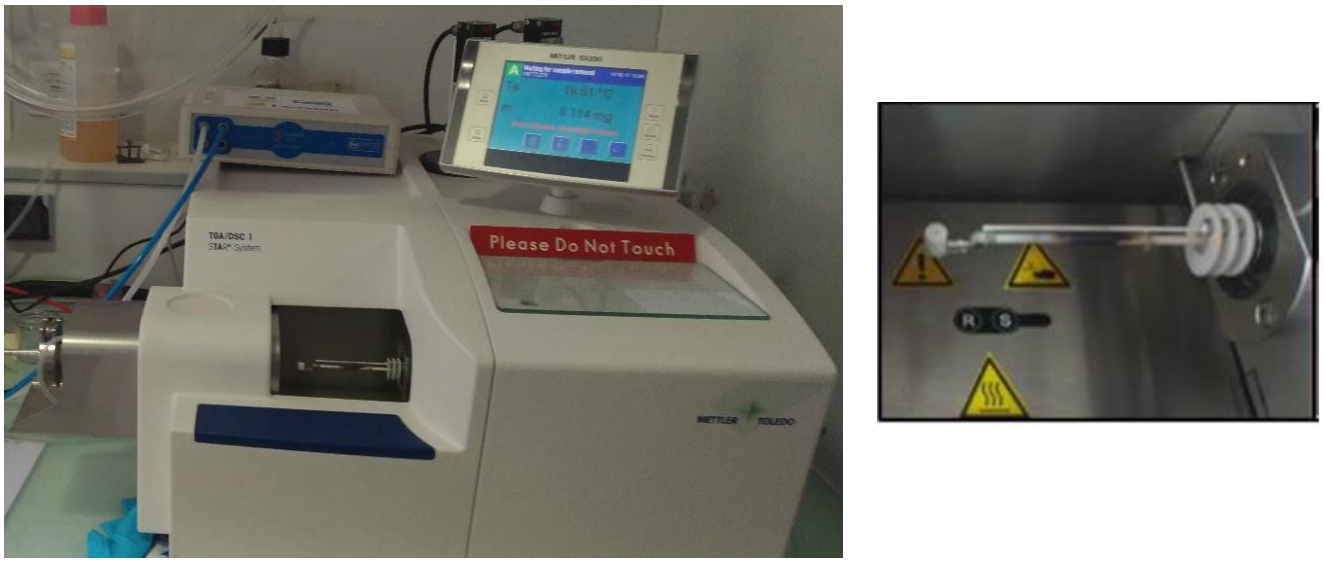


Figure 2-3. Analyseur thermogravimétrique utilisé au LRGP (STARe Mettler Toledo) avec sa configuration en porte-à-faux.

2.2. Analyse élémentaire (CHNS/O)

L'analyse élémentaire permet de déterminer dans un échantillon les fractions massiques des différents atomes présents. Pour ce faire, on utilise l'appareil illustré dans la figure 2-4, il est nommé Vario micro cube CHNS Analyzer de Elementar. Il est composé de deux fours et deux colonnes chromatographiques, la première colonne permet de quantifier le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre ; la deuxième colonne permet de quantifier l'oxygène. Cette technique a été utilisée pour déterminer la composition CHNS des polymères utilisés pour les essais de pyrolyse. Seule la première colonne a été utilisée pour déterminer les fractions en carbone, hydrogène et soufre.

On place l'échantillon qui est d'environ 1 mg dans un réceptacle en étain, puis on lui fait subir une oxydation flash dans le four. Les gaz produits (CO_2 et H_2O) sont amenés dans la colonne chromatographique par un flux d'hélium, sont séparés et sont analysés par un détecteur TCD.



Figure 2-4. Analyseur élémentaire utilisé au LRGP (Elementar Vario micro cube CHNS).

2.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et à un détecteur à ionisation de flamme (GC-MS/FID)

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une méthode séparative permettant l'analyse d'une large gamme de composés ou de molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverse. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition.

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) est une technique d'analyse d'une très grande sélectivité. Elle combine les performances de la chromatographie en phase

gazeuse, pour la séparation des composés d'un échantillon, et de la spectrométrie de masse, pour la détection et l'identification des composés en fonction de leur rapport masse sur charge. Cette technique permet d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances présentes en très petites quantités, voire en traces.

La GC-MS peut être couplée avec un détecteur à ionisation de flamme (FID). Un FID utilise une flamme hydrogène / air dans laquelle l'échantillon est passé pour oxyder les molécules organiques et produire des espèces chargées (ions). Les ions sont collectés et produisent un signal électrique qui est ensuite mesuré.

La production de ces ions est proportionnelle à la concentration d'espèces organiques dans le courant de gaz échantillon. Les hydrocarbures ont des facteurs de réponse molaire qui sont proportionnels au nombre d'atomes de carbone dans leur molécule, tandis que les composés oxygénés et autres espèces contenant des hétéroatomes ont tendance à avoir un facteur de réponse plus faible. Le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone ne sont pas détectables par le FID.

Ce couplage GC/MS-FID a été utilisé pour caractériser les condensats récupérés qui ont été dissous dans le dichlorométhane. L'appareil utilisé est présenté sur la Figure 2-5. La chromatographie en phase gazeuse (GC) est de type Agilent 7890A et est couplée à un Agilent 5975C TAD (détecteur à triple axe) de la série GC/MSD (détecteur sélectif de masse). 1 µL de la solution obtenue est injecté avec un rapport de division de 50 dans une colonne Agilent HP-5MS (5% diphenyl - 95% diméthylpolysiloxane à 95%, apolaire, 30 m × 250 µm x 0,25 µm). La colonne HP-5MS est connectée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) et à un spectromètre de masse (MS), permettant ainsi la quantification et l'identification des produits par la même injection. La température du four du chromatographe est stabilisée à 50 °C pendant 5 min, puis augmentée avec une rampe de 5 °C/min jusqu'à 320 °C et maintenue à cette température pendant 15 min.

Au niveau de la spectrométrie de masse, la colonne chromatographique est insérée directement dans la source d'ions. L'effluent quittant le chromatographe est à une température d'environ 300°C (jusqu'à 400°C possible). Au fur et à mesure que les effluents (composés individuels) sont élués, ils entrent dans le spectromètre et atterrissent dans le piège à ions qui est utilisé pour générer des ions. À ce moment-là, ils sont bombardés par un flux d'électrons qui les fragmente. La masse du fragment divisée par la charge est le rapport masse/charge (M/Z). Généralement, la charge est positive et vaut +1, et le rapport M/Z représente la masse moléculaire du fragment. Un groupe de quatre électro-aimants, un quadripôle, concentre chaque fragment à travers une fente dans le détecteur. Ces quadripôles sont programmés par un ordinateur pour ne diriger que certains fragments. L'ordinateur permet de faire défiler ces fragments un par un (balayage) jusqu'à ce que la gamme de M/Z soit récupérée. Cela produit le spectre de masse qui est un graphique de l'intensité du signal (abondance relative) par rapport aux rapports M/Z. Chaque

composé a une empreinte unique et peut être identifié grâce à des logiciels liés à une bibliothèque de spectres de masse (NIST).

Le détecteur à ionisation de flamme (FID) a été largement utilisé en raison de sa réponse linéaire dans une large gamme. On considère que la réponse du FID de tous les hydrocarbures est à peu près proportionnelle à leur poids moléculaire, c'est-à-dire au nombre de carbones. Mais le signal des composés contenant des hétéroatomes est réduit en raison de l'état d'oxydation partielle des atomes de carbone. Pour tenir compte de cela, on utilise des facteurs de réponse tels que le facteur de réponse molaire (MRF). Le MRF est établi en déterminant un rapport entre l'aire du pic de l'analyse et l'aire du pic de l'étalon interne ajouté au mélange en quantité connue. Le MRF peut être considéré comme une propriété moléculaire puisqu'il représente la réponse moléculaire relative du FID. Par la suite, un autre paramètre entre en jeu car il permet de corriger le MRF en prenant en compte la composition atomique des molécules. Il s'agit du facteur de réponse relatif, RRF, également appelé "facteur de réponse multiplicateur" car les quantités relatives (en masse) des composés sont obtenues en multipliant la surface du FID par ce RRF. Ces facteurs de réponses dépendent de la composition atomique des molécules, Ils doivent être déterminés pour chaque composé [1], [2].

A des fins de calibration, des courbes d'étalonnage externe ont été établies pour le nonane et l'hexadécane. L'étalon interne utilisé est le 1-décanol. Nous avons utilisé un volume de 80µL (0,42 mmol). La méthode de Saint Laumer [1], [2] et les courbes d'étalonnage externes sont présentées en Annexe 4.

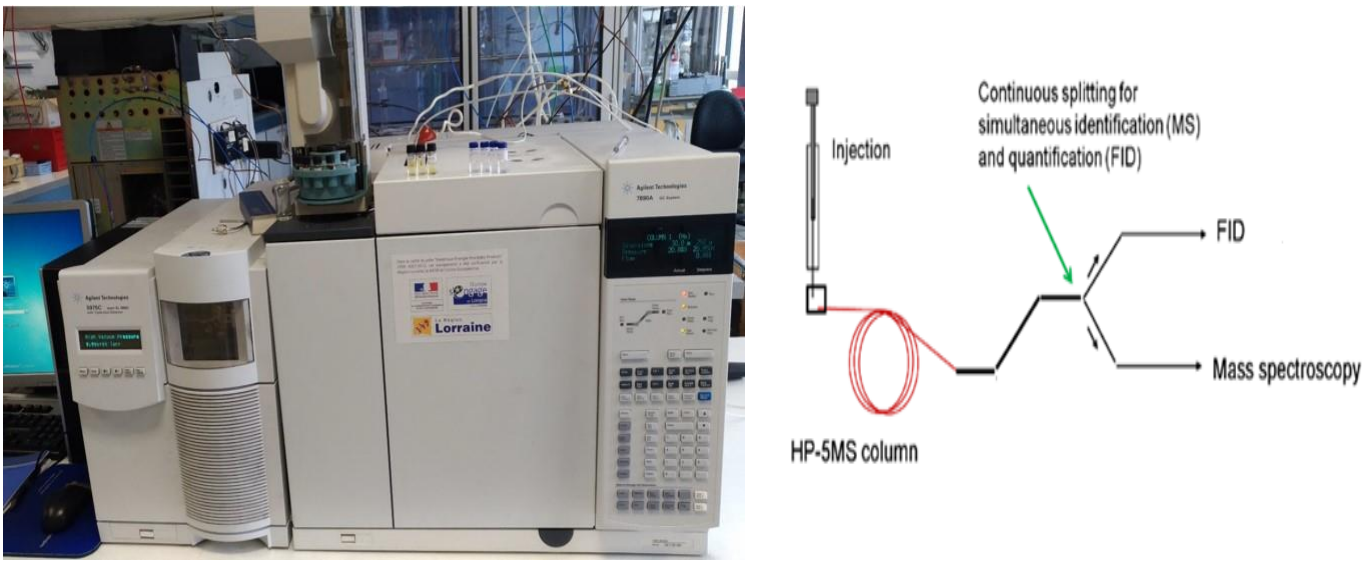


Figure 2-5. à gauche, chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID) et à droite, la configuration du dispositif GC/MS-FID utilisé pour l'identification et la quantification des produits liquides issus de la pyrolyse de plastiques [1].

2.4. Spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (FT ICR-MS)

La spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (FT ICR-MS) est un instrument possédant un haut pouvoir de résolution et une excellente exactitude sur la masse (<1 ppm) [4]. C'est une technique analytique basée sur le piégeage et l'excitation des ions dans une cellule ICR (résonance cyclotronique des ions) sous l'action d'un champ électromagnétique. A l'aide de la transformée de Fourier, le spectre de masse est obtenu en convertissant le signal temporel acquis en spectre de fréquence proportionnel à la masse.

Cette méthode avantageuse a été utilisée dans cette thèse pour des analyses hors ligne des produits liquides de pyrolyse de plastiques et plus précisément pouvoir compléter les analyses GC-MS/FID en donnant accès à une caractérisation des composés d'hydrocarbures les plus lourds dépassant 30 carbones. Ceci est alors crucial pour évaluer l'efficacité du reflux afin de contrôler la composition du produit. La caractérisation hors ligne des condensats obtenus lors des expériences avec et sans reflux fait l'objet de cette section. Ces analyses FT ICR-MS ont été réalisées au laboratoire de Chimie et de Physique Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) à Metz. Une méthode d'ionisation (ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI)) a été couplée à la FT ICR-MS. Les principes de cette méthode d'ionisation, ainsi que le FT ICR-MS sont également exposés dans cette section.

2.4.1. Principe de l'ionisation APCI

L'ionisation chimique s'appuie sur l'interaction entre un ion réactant et une molécule cible. Les espèces formées en mode positif sont en général des adduits de la molécule et d'ions tels que H^+, H_3O^+, NH_4^+ ; en mode négatif, on observe souvent des réactions de déprotonation ou de capture d'électron. S'adressant à des composés de polarité moyenne, à des "petites molécules" (le phénomène des multicharges ne se produit pas). L'APCI utilise la chaleur et un gaz de nébulisation pour former un aérosol. Contrairement à l'ESI (l'électronébulisation ou électrospray), les ions ne sont pas formés en solution ou en phase liquide. Au lieu de cela, les ions sont formés dans la phase gazeuse en utilisant une décharge corona (haute tension appliquée à une aiguille dans la source) pour ioniser les molécules de solvant et les analytes dans l'aérosol. Les ions libérés dans la phase gazeuse sont ensuite analysés par le spectromètre de masse. Pendant l'ionisation dans la source APCI, une certaine dégradation thermique peut se produire, ce qui peut conduire à un plus grand degré de fragmentation que dans l'ionisation par électrospray. Pour l'analyse utilisant l'APCI, les analytes d'intérêt doivent être thermostables et volatils pour obtenir les meilleurs résultats. L'APCI est souvent moins sensible aux effets de matrice (y compris la suppression des ions) par rapport à l'ESI, et peut être envisagé pour une large gamme d'applications, y compris la mesure d'analytes non polaires.

L'ionisation des composés est très favorisée par ces techniques car la fréquence des collisions est élevée à pression atmosphérique. L'APCI est une technique analogue à l'ionisation chimique (CI) également, elle fait appel à des réactions ions-molécules en phase gazeuse, mais à pression atmosphérique et conduit essentiellement à la formation d'ions $[MH]^+$ ou $[M-H]^-$.

2.4.2. Principe de la FT ICR-MS

Le FT ICR-MS (spectromètre de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier) est constitué de cinq éléments principaux qui sont une source d'ions (APCI dans notre cas), un système à vide, un aimant généralement supraconducteur, une cellule d'analyse qui est placée dans le puissant champ magnétique créé par l'aimant et un système d'acquisition et de traitement des données. Dans une cellule ICR, les ions sont piégés par deux plaques perpendiculaires au champ magnétique en adoptant un mouvement d'oscillation entre ces deux plaques. Le champ électrique est appliqué à une même fréquence cyclotronique et conduit à l'absorption d'énergie par l'ion, ce qui entraine une augmentation de son énergie cinétique et par conséquent son rayon de mouvement d'oscillation [2]. Il s'agit alors du phénomène de résonance de l'ion. Quant au spectre de masse obtenu, il provient de la détection du courant induit par le mouvement cyclotronique. Une excitation des ions entrant dans la cellule est donc nécessaire pour qu'ils puissent être détectés au niveau des plaques de détections [2]. Le principe détaillé de la FT ICR-MS est illustré dans la figure 2-6.

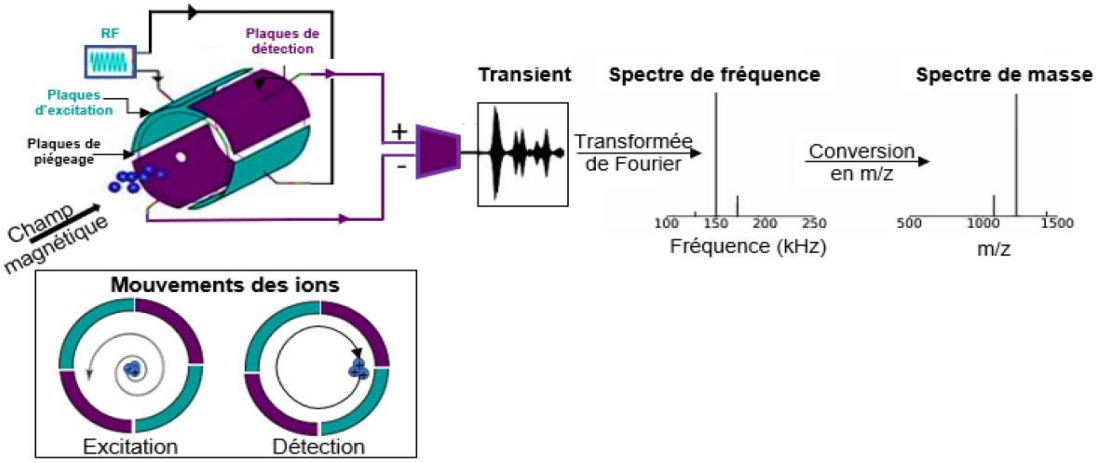


Figure 2-6. Principe de FT ICR-MS [3].

Or, pour éviter les conditions de détection dépendantes de la masse, toutes les masses doivent recevoir une excitation similaire. De ce fait, dans la FT ICR, toute une plage de m/z est excitée simultanément

au lieu d'exciter et de détecter une seule masse (fréquence). Cette méthode est appelée excitation à large bande (Broadband) [4].

2.5. Analyse et contrôle de la stabilité des hydrocarbures issus de la pyrolyse de plastiques

2.5.1. Test d'oxydation par PetroOxy

Le terme "stabilité des hydrocarbures" fait référence à la "stabilité de stockage" dans différentes conditions ambiantes possibles, c'est-à-dire la capacité à rester stocké pendant de longues périodes sans détérioration significative. Des études de stabilité des carburants ont déjà été réalisées [13]–[18]. Dans la littérature, il a été montré que la stabilité des carburants dépend de facteurs tels que la composition en hydrocarbures du carburant, la source du pétrole brut, le domaine d'ébullition, le type du processus de raffinage et les conditions de stockage. Des conditions telles que la température, la pression, la durée de stockage, la longueur d'onde et l'intensité de la lumière, la teneur en oxygène, le type de récipient de stockage et la présence de micro-organismes, ainsi que l'environnement auquel le carburant est exposé, jouent un rôle majeur dans la stabilité des carburants.

Pour réaliser ces essais d'oxydation, on utilise un appareil nommé PetroOxy (figure 2-7), développé ces dernières décennies en tant qu'alternative aux méthodes traditionnelles d'essai de stabilité à l'oxydation. Il s'agit d'un appareil de test automatique contrôlé par microprocesseur pour la mesure rapide et fiable de la stabilité à l'oxydation de l'essence, du biodiesel et des mélanges hydrocarbures pour la détermination de leur stabilité au stockage. Il mesure la période d'induction des carburants dans des conditions d'oxydation accélérée. Un test typique est réalisé avec un petit volume d'échantillon de 5 mL qui est introduit dans une chambre de test chargée d'oxygène à 700 kPa à une température de départ de 25°C. La mesure commence par le chauffage de la chambre d'essai à 140°C et dure jusqu'à ce que le point de rupture soit atteint, qui est défini comme une chute de pression de 10% en dessous de la pression maximale de l'essai. La période d'induction, qui peut être utilisée comme une mesure de la stabilité à l'oxydation, est spécifiée comme le temps écoulé entre le début de la procédure de chauffage de la chambre d'essai et le point de rupture (P_{max} - 10%), qui est généralement mesuré en minutes (voir figure 2-8).

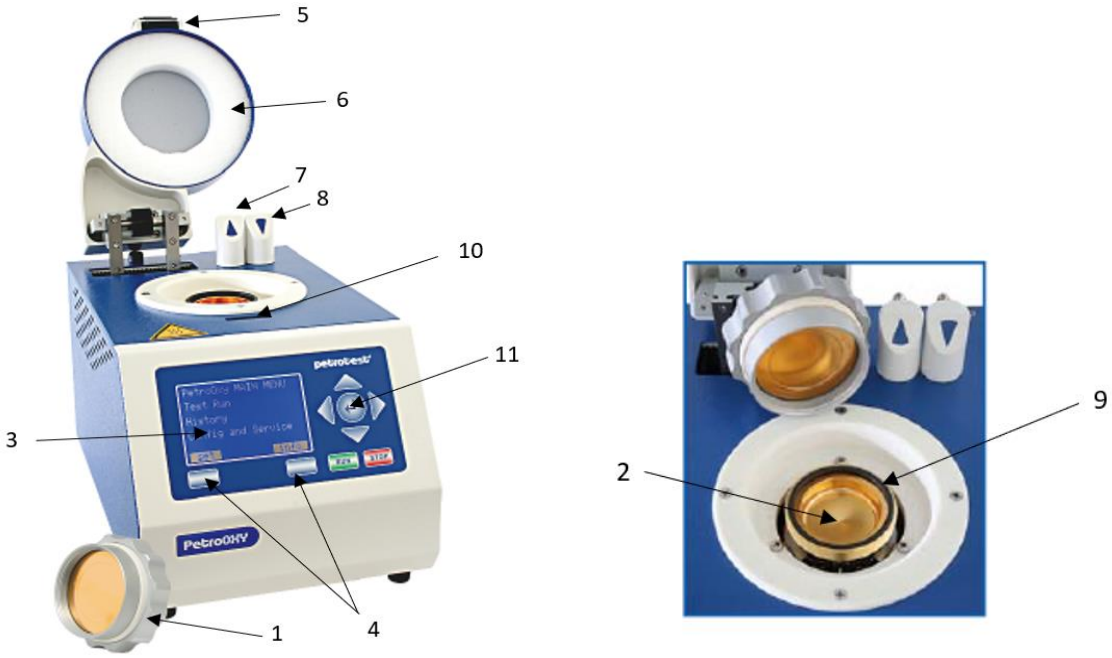


Figure 2-7. Vue de face et de dessus du PetroOxy

(1) Bouchon à vis pour fermer la chambre d'essai ; (2) Chambre d'essai ; (3) Affichage ; (4) Touches programmables ; (5) Verrouillage / déverrouillage du capot de sécurité ; (6) Capot de sécurité isolé ; (7) Sortie d'oxygène ; (8) Entrée d'oxygène ; (10) Verrouillage du capot de sécurité ; (11) Touche Entrée et touches fléchées

La stabilité à l'oxydation fait partie intégrante de la spécification standard des carburants et constitue une exigence fondamentale pour garantir un fonctionnement sans défaillance d'un moteur. Le vieillissement des carburants ou des hydrocarbures issus de la pyrolyse de plastiques peut se produire à la fois pendant le stockage et l'utilisation dans un moteur. Les hydroperoxydes sont les produits de réaction initiaux, qui, sous l'effet d'une série de réactions ultérieures, donnent naissance à des aldéhydes, des acides. En fin de compte, ces produits d'oxydation sont responsables d'une augmentation de l'acidité entraînant de la corrosion, l'augmentation de la viscosité de l'huile et l'apparition de matières insolubles entraînant le blocage des filtres et des gicleurs. En outre, le logiciel OxyLogger relié à l'appareil de PetroOxy traite les données récupérées à la fin de chaque test de vieillissement.

La principale application du PetroOxy est l'optimisation des produits et des carburants conformément aux normes et spécifications ASTM D7225, ASTM D7545, EN16091 et IP 595 qui déterminent quantitativement la stabilité et la période d'induction des carburants de manière générale.

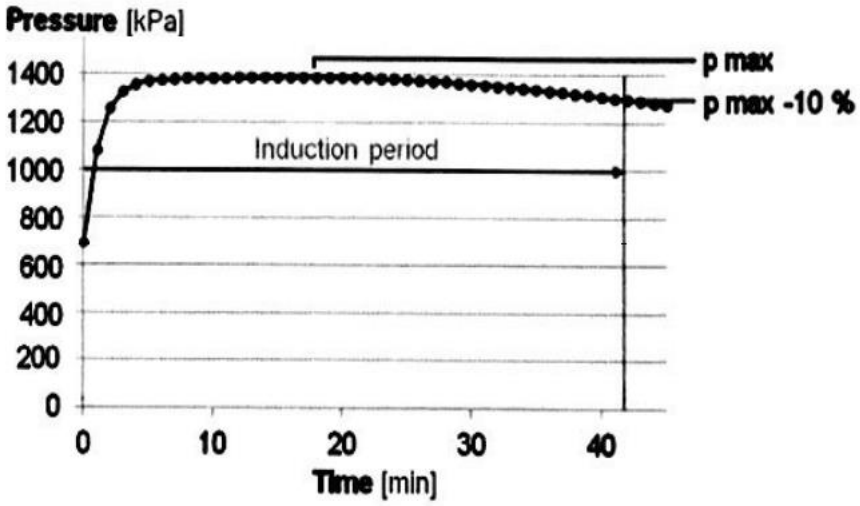


Figure 2-8. La période d'induction, qui est définie comme le temps écoulé entre le début de la procédure de chauffage du récipient à pression de l'échantillon et une chute de pression de 10 % par rapport à la pression maximale (P_{max}) de l'échantillon.

2.5.2. Analyse des hydroperoxydes par titrage iodométrique

La méthode iodométrique à la triphenylphosphine a été utilisée comme méthode de titrage [19]. Le titrateur potentiométrique G10S Compact, fourni par Mettler Toledo, a été utilisé à ces fins.

La réaction entre les hydroperoxydes et l'iodure est largement connue puisqu'elle est à la base de la méthode ASTM. L'iode libéré par la réaction des ROOH avec les ions iodures a été titré à l'aide d'une solution titrante TPP normalisée selon les équations ci-dessous.

$$\mathrm{ROOH} + 2\,H^+ + 2\,I^- \rightarrow \mathrm{ROH} + I_2 + H_2O \qquad (1)$$

$$TPP + I_2 \rightarrow [TPPI]^+\,[I]^- \qquad (2)$$

La méthode de détection de l'équivalence utilisée dans cette étude est une méthode potentiométrique qui est connue et s'est avérée plus précise et plus efficace pour la détection de ROOH que d'autres méthodes de titrage [19]. La concentration de ROOH dans les échantillons est ensuite calculée. L'incertitude de la concentration en hydroperoxydes par cette méthode est de 9% du résultat final avec un intervalle de confiance de 95% [20].

Le protocole expérimental présenté sur la figure 2-9 consiste à chauffer le mélange de solvants incluant l'iodure de potassium solide en présence d'acide acétique pendant 5 min à une température de 68 °C pour obtenir une solution saturée d'ions iodure. Ensuite, sans refroidissement, 1 mL de l'échantillon contenant

les ROOH est ajouté et maintenu à une température de 68°C pendant 15 min. À ce stade, la réaction des ROOH avec les ions iodures est terminée et l'iode est libéré. La quantité d'iode libérée est égale à la quantité stœchiométrique de ROOH présente dans l'échantillon, et l'iode libéré est titré avec une solution de TPP. Un complexe de transfert de charge (CT) incolore [TPPI]+ [I]- se forme lors du titrage de l'iode produit avec le TPP, comme indiqué dans la figure 2-9.

La méthode de titrage proposée a un point final clair, et le type de détection potentiométrique du point final est basé sur les changements visibles du potentiel de la solution par la formation du complexe.

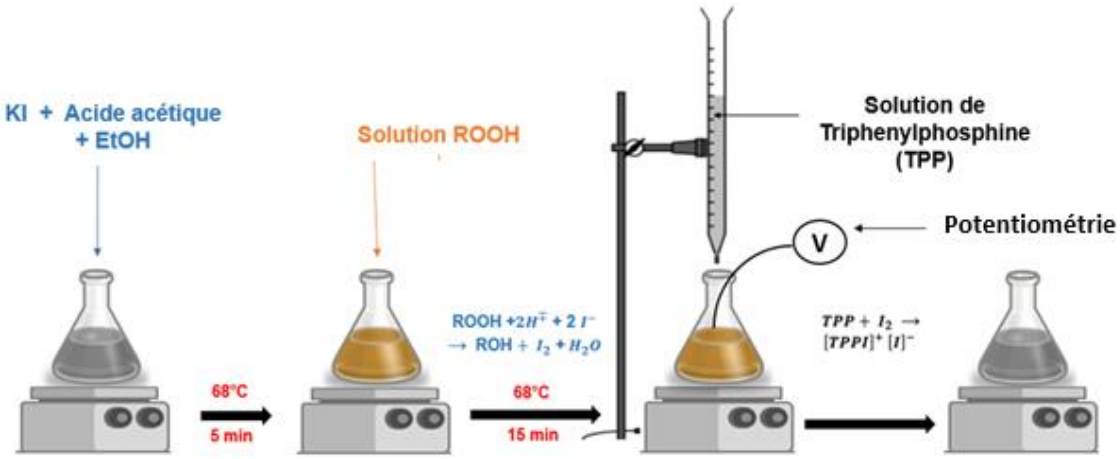


Figure 2-9. Schéma de la méthode iodométrique utilisant la triphenylphosphine.

3. Caractérisation en ligne : réacteur couplé à un micro-chromatographe en phase gazeuse (µ-GC)

Les appareils de micro-chromatographie sont généralement équipés de différentes colonnes et de différents détecteurs permettant de séparer et quantifier un grand nombre de composés. Les gaz analysés sont les hydrocarbures volatils ayant un nombre de carbone variant entre 1 et 4, tels que : CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, C_4H_{10} etc., ainsi que H_2, N_2, CO et CO_2.

Les gaz de l'expérience ont été analysés à l'aide d'un µ-GC de type Agilent 3000A (figure 2-10) couplé à trois modules (A, B et C) ; ainsi, trois flux de gaz peuvent être analysés simultanément. Le module A (Molsieve 5A (MS5A)) utilise l'argon comme gaz porteur, ce qui a permis de mesurer N_2, H_2, CH_4 et CO. Dans le module B (PoraPLOT U), l'hélium est utilisé comme gaz porteur pour mesurer le CO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_2H_2. Dans le module C (Alumina), l'hélium est utilisé comme gaz porteur pour mesurer le propylène, le propadiène, le méthylacétylène, le butane, le butadiène et le butène et ses isomères.

Les colonnes Molsieve 5A (colonne ayant une phase de type HP-PLOT Molsieve composée d'un tamis moléculaire 5Å en Zéolite) et PoraPLOT U (colonne ayant une phase de type HP-PLOT U composée de Divinylbenzène/éthylèneglycol diméthacrylate) sont connectées à une pré colonne permettant d'effectuer une opération de back-flush et de réaliser la pré-séparation de l'échantillon. Le back-flush est principalement utilisé pour maintenir la colonne d'analyse propre et réduire le temps d'analyse tout en protégeant, par exemple, une colonne Molsieve 5A des composés CO_2 et H_2O qui pénètrent dans les pores du matériau et réduisent par conséquent le pouvoir de séparation de la colonne. Quant à la colonne GS-Alumina (colonne ayant une phase de type PLOT composée d'oxyde d'aluminium avec désactivation exclusive), elle a été utilisée car c'est l'une des colonnes les plus polaires et l'une des meilleures colonnes pour séparer le cyclopropane du propylène ; elle est plus rapide, plus efficace et plus sensible que les colonnes décrites précédemment.

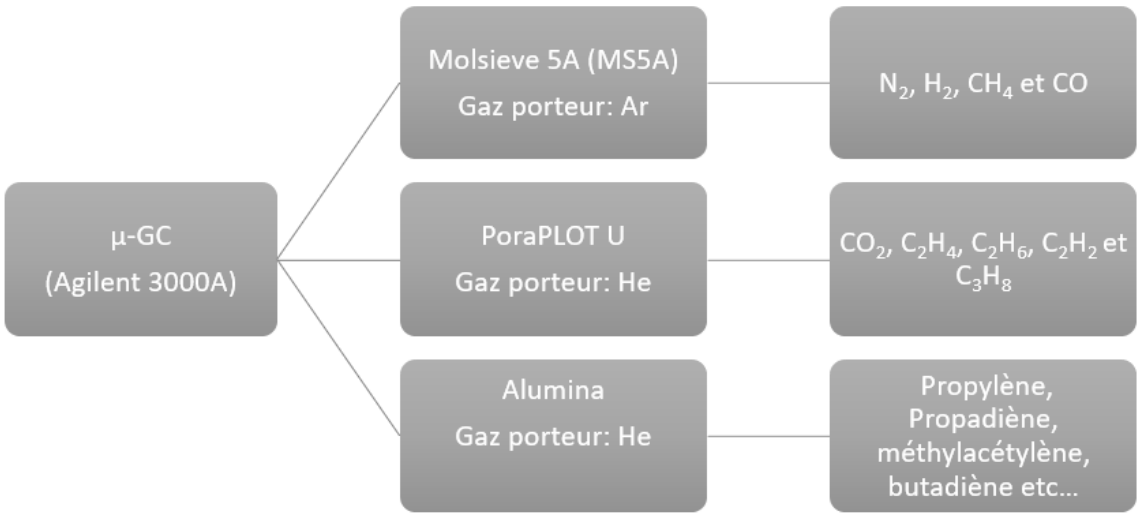


Figure 2-10. Configuration du dispositif µ-GC utilisé pour l'identification et la quantification des produits gazeux issus de la pyrolyse de plastiques.

Les paramètres du µ-GC sont résumés dans l'Annexe 5.1. Pour pouvoir caractériser les différents gaz produits par la pyrolyse et les quantifier, des bouteilles étalons de différentes compositions ont été utilisées pour calibrer le µ-GC. Les bouteilles étalons utilisées sont présentées dans l'Annexe 5.2.

Pour chaque gaz de chaque étalon, l'aire du pic a été mesurée. On peut donc en déduire le coefficient de réponse K_i dans le µ-GC :

$$K_i = \frac{A_i}{x_i}$$

Où A_i est l'aire du pic du composé i et x_i est la fraction molaire.

Avec les K_i, on peut alors déterminer les pourcentages molaires des différents gaz de pyrolyse en mesurant les aires des pics sur le chromatogramme.

Puis, pour chaque analyse en ligne, le débit molaire spécifique des espèces i peut être calculé comme suit :

$$MFi\ (mol/min/g_{plastique\ initial}) = \frac{D_{N2}}{m_{plastique\ initial}} \frac{x_i}{x_{N2}} \quad \text{Eq.2}$$

$$\text{En utilisant la loi des gaz parfait, } D_{N2}\ (mol/min) = \frac{P\,Q_{N2}}{R\,T} \quad \text{Eq.3}$$

$$\text{Et } x_{N2} = 1 - \sum_{j=1}^{k} x_j \quad \text{Eq.4}$$

Avec D_{N2} le débit molaire de l'azote en mol/min, x_i la fraction molaire, Q_{N2} le débit d'azote en (m^3/min), P la pression en (Pa), T la température en (K), R la constante des gaz parfait (8,314 J/mol/K), $m_{plastique\ initial}$ la masse initiale de plastiques introduite dans le réacteur en g, k le nombre d'espèces qui sont détectées par µ-GC.

Le nombre de moles n_i peut être calculé en intégrant le débit molaire spécifique MF_i sur toute la durée de la réaction à l'aide de la règle de Simpson :

$$n_i\ (mol/g_{plastique\ initial}) = \int_{t0}^{tf} MFi\ (t)dt \approx [MFi(t_0) + 2\sum_{j=1}^{\frac{N}{2}-1} MF\ (t2j) + 4\sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} MF\ (t2j-1) + MFi(t_f)] \quad \text{Eq.5}$$

Avec $h=\frac{(tf-t0)}{N}$ et N le nombre de sous-intervalles.

Le rendement en masse de l'espèce i est déterminé tel que : $y_i = n_i \times M_i$ Eq.6

Avec M_i la masse molaire (g/mol).

4. Conclusion

La pyrolyse de plastiques a été réalisée dans un réacteur semi-fermé original ayant la particularité de disposer d'un système de reflux. On souhaite juger de l'impact de celui-ci pour contrôler les compositions des différents produits issus de la pyrolyse de PP et PS. La caractérisation de ceux-ci, en ligne ou hors ligne, a été effectuée en utilisant plusieurs appareils de chromatographie. Ces méthodes analytiques sont regroupées dans le Tableau 2-2. Dans cette étude, la complexité de la composition des produits a nécessité l'utilisation de la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique FT ICR-MS (au LCP-A2MC à Metz) car elle est parmi les techniques analytiques les plus puissantes en termes de pouvoir de résolution et de précision en masse (<1 ppm). Son principe a été décrit dans ce chapitre. De plus, l'APCI a été utilisé comme source d'ionisation douce en raison de sa capacité à ioniser

différents types de composés selon leurs propriétés chimiques (polarité, masses molaires, insaturation …). Ce chapitre présente également les différentes caractérisations réalisées lors de l'étude de la stabilité des liquides issues de la pyrolyse du PP en utilisant un dispositif de test automatique commandé par microprocesseur appelé PetroOxy et une méthode de titrage iodométrique à la triphenylphosphine. Les appareils mettent en évidence la période d'induction dans des conditions d'oxydation accélérée et quantifient les concentrations des hydroperoxydes (ROOH) respectivement.

Tableau 2-2. Tableau récapitulatif des appareils analytiques utilisées pour la caractérisation de produits dans cette thèse.

	Type d'analyse	En ligne	Hors ligne			
	Appareil analytique	µ-GC	GC-MS/FID	FT ICR-MS	PetroOxy	Titrage
Produits	Gaz non condensables	✖				
	Condensats		✖	✖	✖	
	Condensats oxydés		✖			✖

5. Références

[1] R. Olcese, V. Carré, F. Aubriet, et A. Dufour, « Selectivity of Bio-oils Catalytic Hydrotreatment Assessed by Petroleomic and GC*GC/MS-FID Analysis », *Energy & Fuels*, vol. 27, n° 4, p. 2135-2145, 2013.

[2] A. G. Marshall et C. L. Hendrickson, « Fourier transform ion cyclotron resonance detection: principles and experimental configurations », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 215, n° 1-3, p. 59-75, 2002.

[3] A. Dhahak, « Étude expérimentale de la pyrolyse de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) : caractérisation fine des produits et de leur cinétique de formation », Thèse, Université de Lorraine, 2019.

[4] M. Scigelova, M. Hornshaw, A. Giannakopulos, et A. Makarov, « Fourier transform mass spectrometry », *Molecular & Cellular Proteomics*, vol. 10, n° 7, 2011.

[5] M. P. Barrow, K. M. Peru, et J. V. Headley, « An Added Dimension: GC Atmospheric Pressure Chemical Ionization FTICR MS and the Athabasca Oil Sands », *Analytical Chemistry.*, vol. 86, n° 16, p. 8281-8288, 2014.

[6] W. Buss, J. Hertzog, J. Pietrzyk, V. Carré, C.L. Mackay, F. Aubriet et O. Mašek, « Comparison of pyrolysis liquids from continuous and batch biochar production—influence of feedstock evidenced by FTICR MS », *Energies*, vol. 14, no 1, p. 9, 2020.

[7] Y. Cho, A. Ahmed, A. Islam, et S. Kim, « Developments in FT-ICR MS instrumentation, ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics », *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 34, n° 2, p. 248-263, 2015.

[8] N. Hourani et N. Kuhnert, « High molecular weight non-polar hydrocarbons as pure model substances and in motor oil samples can be ionized without fragmentation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry », *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 26, n° 19, p. 2365-2371, 2012.

[9] N. Hourani, H. Muller, F.M. Adam, S.K. Panda, M. Witt, A.A. Al-Hajji et S.M. Sarathy, « Structural Level Characterization of Base Oils Using Advanced Analytical Techniques », *Energy & Fuels*, vol. 29, n° 5, p. 2962-2970, 2015.

[10] L.V. Tose, F.M. Cardoso, F.P. Fleming, M.A. Vicente, S.R. Silva, G.M. Aquije et W. Romao, « Analyzes of hydrocarbons by atmosphere pressure chemical ionization FT-ICR mass spectrometry using isooctane as ionizing reagent », *Fuel*, vol. 153, p. 346-354, 2015.

[11] L.V. Tose, S.R. Silva, E.V. Barros, L.M. Souza, F.E. Pinto, D.K. Palomino, et W. Romão, « APCI (+) FT-ICR MS Analysis of Hydrocarbons Using Isooctane as Ionizing Reagent-A Comparison with HTGC-FID, GC× GC-MS and NMR », *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 30, p. 997-1009, 2019.

[12] R. Moulian, J. Le Maître, H. Leroy, R. Rodgers, B. Bouyssière, C. Afonso, et C. Barrère-Mangote, « Chemical Characterization Using Different Analytical Techniques to Understand Processes: The Case of the Paraffinic Base Oil Production Line », *Processes*, vol. 8, n° 11, 2020.

[13] B. D. Batts et A. Z. Fathoni, « A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil », *Energy & Fuels*, vol. 5, n° 1, p. 2-21, 1991.

[14] P. M. Rawson, R. L. Webster, D. Evans, et S. Abanteriba, « Contribution of sulfur compounds to deposit formation in jet fuels at 140 °C using a quartz crystal microbalance technique », *Fuel*, vol. 231, p. 1-7, 2018.

[15] I. Miyata, Y. Takei, K. Tsurutani, et M. Okada, « Effects of bio-fuels on vehicle performance: degradation mechanism analysis of bio-fuels », *SAE technical paper*, 0148-7191, 2004.

[16] J. Pasel, R. C. Samsun, R. Peters, B. Thiele, et D. Stolten, « Long-term stability at fuel processing of diesel and kerosene », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n° 31, p. 18027-18036, 2014.

[17] C. D. Bannister, C. J. Chuck, M. Bounds, et J. G. Hawley, « Oxidative Stability of Biodiesel Fuel », Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: J*ournal of Automobile Engineering*, vol. 225, n° 1, p. 99-114, 2011.

[18] S. Zabarnick, Z. J. West, L. M. Shafer, S. S. Mueller, R. C. Striebich, et P. J. Wrzesinski, « Studies of the Role of Heteroatomic Species in Jet Fuel Thermal Stability: Model Fuel Mixtures and Real Fuels », *Energy & Fuels*, vol. 33, n° 9, p. 8557-8565, 2019.

[19] H. Roohi et M. Rajabi, « Iodometric Determination of Hydroperoxides in Hydrocarbon Autoxidation Reactions Using Triphenylphosphine Solution as a Titrant: A New Protocol », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 57, n° 20, p. 6805-6814, 2018.

[20] Le, M. D., El Sayah, Z., Benrabah, R., Warth, V., Glaude, P. A., Privat, R.,Fourné, R. et Sirjean.B, « An experimental and detailed kinetic modeling of the thermal oxidation stability of n-decane as a jet fuel surrogate component », *Fuel*, vol. 342, p. 127754, 2023.

CHAPITRE 3 :

Analysis and control of products obtained from pyrolysis of Polypropylene using a reflux semi-batch reactor and GC-MS/FID and FT-ICR MS

Abstract

1. Introduction
2. Experimental
   - 2.1. Materials
   - 2.2. Thermogravimetric analysis (TGA)
   - 2.3. Proximate and ultimate analysis
   - 2.4. Pyrolysis setup
   - 2.5. Characterization of pyrolysis products
     - 2.5.1. Analysis of gas by micro-GC
     - 2.5.2. Analysis of liquid products by GC-MS/FID
     - 2.5.3. Analysis of liquid products by FT-ICR MS
3. Results and discussion
   - 3.1. Proximate and ultimate analysis results
   - 3.2. Thermogravimetric analysis results
   - 3.3. Pyrolysis setup results
     - 3.3.1. Parameters of the experiments
     - 3.3.2. Temperature profiles
   - 3.4. Characterization of pyrolysis products
     - 3.4.1. Analysis of volatile species by µ-GC
     - 3.4.2. Analysis of liquid products by GC-MS/FID
     - 3.4.3. Analysis of liquid products by FT-ICR MS
4. Conclusion
5. Acknowledgment
6. References
7. Supplementary Materials

Ce chapitre est focalisé sur la pyrolyse du polypropylène en utilisant un réacteur à reflux. Outre cette typologie particulière de réacteur, l'originalité de cette étude concerne aussi la détermination de l'évolution de la composition du gaz au cours du temps, ainsi que l'analyse détaillée du liquide obtenu par GC-MS/FID et FT-ICR MS. Ces deux méthodes analytiques (GC-MS/FID et FT-ICR MS) sont très complémentaires et sont nécessaires pour déterminer si l'utilisation du reflux permet effectivement de favoriser les composés légers dans les liquides obtenus.

Le principe du reflux consiste à condenser les composés les plus lourds pour les renvoyer sous forme liquide dans la zone réactive. La régulation de la température des parois de la zone de reflux permet de maîtriser ce phénomène. Le principe du reflux est similaire à celui de la distillation conventionnelle. Lorsque la température d'ébullition du mélange gazeux est supérieure à la température de la zone de reflux, ce mélange gazeux se condense partiellement et les liquides produits s'écoulent au sein du garnissage pour rejoindre le réacteur. Les composés légers restent en phase vapeur et s'échappent à l'extérieur du réacteur pour se condenser dans les pièges froids.

Tout d'abord et avant d'entamer les expériences de pyrolyse, des méthodes thermiques classiques telles que la thermogravimétrie (ATG) et l'analyse élémentaire (CHNS/O) ont été utilisées. Les expériences de pyrolyse en ATG ont été conduites afin de déterminer les paramètres de fonctionnement requis pour le réacteur à reflux et plus précisément la température de régulation adéquate pour réaliser une pyrolyse complète et relativement rapide. Les résultats de l'analyse ATG ont permis d'estimer la température de régulation du réacteur de pyrolyse, qui est d'environ 500°C afin d'atteindre une température mesurée de 480°C au sein de la zone de pyrolyse (bas du dispositif).

Au cours de la pyrolyse, deux types de produits ont été obtenus : les gaz non condensables, les condensats liquides. Différentes techniques ont été utilisées pour les caractériser. Les gaz non condensables ont été analysés et quantifiés en ligne à l'aide d'un micro-Chromatographe en Phase Gazeuse (µ-GC), ce qui a permis d'établir leurs profils temporels. Les condensats ont été quantifiés par Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et à un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID). Ils ont également été analysés par spectrométrie de masse par résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FT-ICR MS) au laboratoire de Chimie et de Physique Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) à Metz. Celle-ci offre une résolution et une précision de masse très élevées, permettant d'analyser la composition complexe de liquides ou de solides contenant plusieurs centaines de molécules lourdes (ex : pétrole, huiles de pyrolyse de biomasse).

Les résultats de la pyrolyse ont montré que l'utilisation du principe du reflux influençait fortement la décomposition du PP. Le propylène est le principal gaz détecté dans toutes les expériences, suivi par le butadiène. Les profils d'évolution temporelle des principaux gaz ont été tracés dans l'article présenté ci-dessous. Le temps 0 correspond au début du chauffage du système de pyrolyse. La formation de gaz a

commencé à 20 minutes lorsque la température de l'échantillon était d'environ 470°C et le maximum de la production de gaz a été observé vers 40 à 50 minutes pour une température de l'échantillon d'environ 480°C, ce qui correspondait à la température maximale de dégradation du PP, comme l'a montré l'analyse ATG. En plus du propylène et du butadiène, le butène et le propadiène ont été produit lorsque le reflux était utilisé. De plus et lorsque le reflux était utilisé, la production la plus élevée de propylène et de butadiène se produisait à une température de reflux de 125°C, et leurs fractions massiques étaient respectivement de 7,8 ± 0,1 % et de 8,1 ± 0,1 % par rapport à l'ensemble des gaz analysés.

La caractérisation des produits liquides réalisée par la GC-MS/FID a montré que le principal composé produit était le C_9 avec une fraction massique de 71,2 % par rapport aux liquides analysés à 125 °C de température de reflux ; sans utilisation du reflux, la fraction massique était de 38.8 %. La caractérisation des produits liquides par FT-ICR MS a confirmé l'importance de l'utilisation d'un reflux pour contrôler la composition des produits en montrant que les composés hydrocarbonés issus de la pyrolyse sans reflux peuvent atteindre 65 carbones contrairement aux composés hydrocarbonés issus de la pyrolyse avec reflux qui ne dépassent pas 35 carbones, même si la gamme de température du reflux (entre 125°C et 200°C) n'a pas eu beaucoup d'influence sur la distribution des produits.

Il a donc été démontré que les poids moléculaires des hydrocarbures collectés pouvaient être réduits lorsque le reflux était utilisé. Il est alors possible de produire des hydrocarbures plus légers avec une distribution de masse molaire resserrée. Ces coupes légères ont a priori plus de valeur ajoutée que les coupes lourdes.

De ce fait, l'objectif principal de cette étude a été de comprendre et de quantifier le rôle du reflux et de sa température de fonctionnement sur le rendement et les propriétés du liquide et du gaz obtenus à partir de la pyrolyse du PP. Plus spécifiquement, il a été possible d'identifier les conditions qui permettent d'obtenir un liquide de type naphta (dans cet article, le naphta léger est défini comme les molécules qui comprennent 5 à 7 atomes de carbone alors que les molécules de naphta lourd comprennent 8 à 12 atomes de carbone).

Ce chapitre fait l'objet d'un article publié dans le *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (JAAP).*

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 169 (2023) 105826

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jaap

Analysis and control of products obtained from pyrolysis of polypropylene using a reflux semi-batch reactor and GC-MS/FID and FT-ICR MS

Nabil Hassibi [a], Yann Quiring [a], Vincent Carré [b], Frédéric Aubriet [b], Lionel Vernex-Loset [b], Guillain Mauviel [a], Valérie Burklé-Vitzthum [a,*]

[a] Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000 Nancy, France
[b] Université de Lorraine, LCP-A2MC, F-57070 Metz, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Pyrolysis
Polypropylene
Reflux
Semi-batch reactor
Recovery and waste management
Naphtha cuts

ABSTRACT

Pyrolysis of plastic waste allows to produce liquid fractions, but their molecular weight distributions are typically very large whereas it would be interesting to focus on light hydrocarbons. In this study, the pyrolysis of polypropylene (PP) was investigated using a semi-batch, vertical glass reactor heated at 480 °C equipped with a reflux condenser. The pyrolysis was performed with and without a reflux condenser. The temperature at the top of this reflux condenser was ranged from 125 °C to 200 °C depending on the heating power at the wall of this condenser. The permanent gas yield (C_1 to C_4) ranged between 20.9 wt% and 25.8 wt% when the reflux was used. The gas contained mainly hydrocarbons with a carbon range from C_1 to C_4 and H_2 in a smaller extent. Their kinetic profiles followed a similar trend, i.e they exhibited a maximum with time. The GC-MS/FID detected mainly olefinic hydrocarbons (olefins) with less than 28 carbons. The major hydrocarbons obtained were light and heavy naphtha cuts when the reflux was used. The range of light naphtha (C_5-C_7) was between 13.1 and 16.7 wt% and the range of heavy naphtha (C_8-C_{12}) was between 69.1 and 87.2 wt% of the total mass fraction detected. The experiments demonstrated that the presence of the reflux has a significant impact on the liquid and gas yields. It allows to narrow the molecular weight distribution range of the liquid, which was confirmed by FT-ICR MS. As a consequence, the molecules of interest are maximised, especially those corresponding to the naphtha cuts.

1. Introduction

Plastics are one of the most widely used materials due to their various advantages and numerous applications in our daily life. Their consumption and production have increased worldwide every year and the waste generated by their production, transport and disposal creates a variety of environmental problems. In 2020, more than 450 million tons of plastics were produced worldwide and it is estimated that this demand will quadruple by 2050. However, the quantities of post-consumer plastics packaging waste sent to recycling did not exceed than10% of the 9.2 billion tons of plastics that have been put into circulation since the 1950 s [1]. The increased demand and production of plastics have led to the accumulation of large amount of waste in the final waste stream due to their low useful life. The incineration which is considered as an energy recovery route (quaternary recycling), is not favorable from an environmental and economic point of view because of the emissions associated with combustion products [2,3]. Indeed in situations where plastics are incinerated, a net negative contribution of greenhouse gases is unavoidable [4]. Moreover, it should be kept in mind that the incineration of plastics introduces the need for costly pollution control measures, which are highly regulated in Europe by the EU Hazardous Waste Incineration Directive [5]. Indeed the incineration of plastics raises serious environmental and public health concerns [6]. Based on the type and composition of the plastic waste, incineration can lead to the emission of toxic volatile organic compounds (VOCs) [2]. Nevertheless, and from an economic point of view, incineration is still worthwhile and better option than landfill. Exhaust gas cleaning is also very sophisticated; thus, environment polluting species are not that big an issue because emitted exhaust gas from waste incineration plants are often cleaner than ambient air due to the intensive instalment used during the cleaning stages. This leaves the greenhouse gases issue as the main problem.

However, plastic waste constitutes a good source of carbon and its disposal in landfills or incineration constitutes a waste of valuable

* Corresponding author.
E-mail address: valerie.vitzthum@univ-lorraine.fr (V. Burklé-Vitzthum).

https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105826
Received 28 October 2022; Received in revised form 30 November 2022; Accepted 9 December 2022
Available online 14 December 2022
0165-2370/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

resources [7]. Mechanical recycling is economically feasible when costly separation steps are not required, that means when the plastic waste are not contaminated and not complex [2,8]. Moreover, mechanical recycling of virgin plastic material can only be done 2–3 times because, after every recycling cycle, the strength of the plastic material is reduced gradually due to thermal degradation [9]. In comparison to mechanical recycling and among different chemical recycling methods, pyrolysis has a high potential for heterogeneous and contaminated plastic waste material [10]. Pyrolysis is considered one of the most promising technologies for plastic waste feeds which are complicated to be recycled mechanically and are also difficult to depolymerize [2]. Chemical recycling is a positive route for future economy introducing major savings [11]. From an environmental point of view, pyrolysis can potentially reduce greenhouse gas (GHG) emissions [8]. Pyrolysis has an additional economic advantage as it does not require as many feedstock pre-treatment steps as other waste treatment methods. Depending on the choice of the reactor and operating conditions, the product distribution can be targeted towards a given fraction like gas, oils, or waxes. For instance, pyrolysis of polypropylene (PP) can be directed towards waxes at low temperatures, while gases and light oils can be obtained using high temperatures [12]. The liquid has always been attractive due to its properties and its potential use as chemical feed stock or fuel. However, the disadvantage of this liquid issued from the pyrolysis of the PP consist in the wide distribution of molar masses which make it less valuable. The main influencing factors of plastic waste pyrolysis were widely studied and investigated by several researchers such as temperature, heating rate, pressure, residence time, type of reactor, catalyst and the type of feedstock used. Summarized results are available in the articles of Dogu et al. [2], Kumar Jha et Kannan [13] and Anuar Sharuddin et al. [14]. Nevertheless, very limited information can be found in the literature about the influence and the importance of using reflux on the pyrolysis oil composition [15–18]. Dobó et al. [16] investigated the influence of reflux temperature in a range of 150–300 °C toward the yield of liquid oil during the pyrolysis of the typical plastic mix in the European Union in 2018 (mixture of PP, LDPE, HDPE and PS) [19]. They reported that the pyrolysis gas yield increases by lowering the reflux temperature. They also confirmed that although the pyrolysis oil yield is decreased by lowering the reflux temperature, the gasoline yield increases, as the heavy hydrocarbon molecules undergo a second cracking into the reactor for further molecule scissoring. Unfortunately, no quantitative analysis of liquid and the gaseous products were provided. Wajima et al. [18] investigated the oil production from HDPE by thermal pyrolysis at 450 °C using a reflux condenser whose temperature varies from 150 °C to 200 °C and only the product oil was analysed semi-quantitatively by using GC/MS. They reported that the yield of oil increased and the residue decreased while the reflux temperature is increased, that means that the components with higher molecular weight can pass through the reflux zone, due to the higher boiling points [18].

In this article, the work focused on pyrolysis of polypropylene (PP), one of the most produced commodity plastics (after polyethylene) [20]. PP is a linear thermoplastic polyolefin partially crystalline and non-polar. Its properties are similar to polyethylene, except that it is slightly harder and more heat resistant. PP is made from the polymerization of propylene monomer, generally by two different: Ziegler-Natta polymerization or Metallocene catalysis polymerization.

The pyrolysis was achieved in a semi-batch reactor in an inert environment with a highlight on the evolution of gas as a function of time and the liquid obtained was analysed by GC-MS/FID and FT-ICR MS.

Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) offers unprecedented mass resolution and accuracy, allowing the complex composition of petroleum and its cuts fractions to be analysed at a molecular level. Accurate mass measurements define the unique elemental composition and DBEs (double bond equivalent) which facilitates material classification by heteroatom content and the degree of aromaticity [21,22].

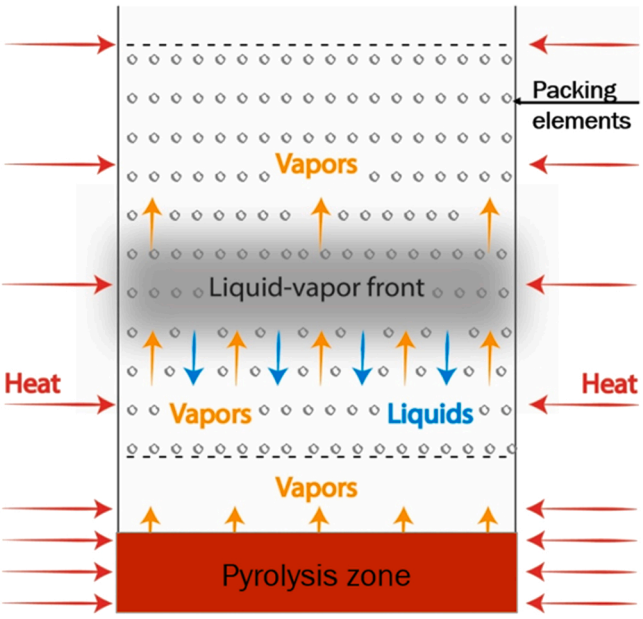


Fig. 1. Principle of the reflux used during the pyrolysis of PP.

The main objective of this research is to understand the role of the reflux and its operating temperature on the yield and properties of the liquid and gas obtained from PP pyrolysis. The principle of the reflux consists in the separation of the gas mixture, in the reflux zone, by the selective condensation of the liquid, under continuous heat removal. Reflux condensation works as displayed in Fig. 1. A mixed vapor stream is continuously stripped of heavy components in up-flow, and the reflux liquid flow is enriched with these components. The principle of the reflux is similar to the conventional distillation. When the boiling temperature of the gas mixture is higher than the temperature of the reflux zone, the gas condenses and the liquid flows downward along the condensation tube walls of the reactor, while the light compounds whose boiling temperature is lower than the temperature of the reflux zone remain in the vapor phase and escape from the reactor to condense in the liquid traps.

More specifically, this study is intended to identify the conditions that allows obtaining a liquid with high content of naphtha cuts molecules (in this article, light naphtha is defined as molecules that comprise 5–7 carbon atoms whereas heavy naphtha molecules comprise 8–12 carbon atoms).

2. Experimental

2.1. Materials

PP was provided by Total Petrochemicals (PPH9020) in the form of pellets (2–3 mm) and with the following properties: melting point of 165 °C and a density of 0.905 g/cm^3. The use of virgin polymer (with no additives) aimed at better understanding the process of pyrolysis with reflux and then modeling the various phenomena in future works. Chemically neutral packing elements (SiC) were used in the reflux zone and they were purchased from ACM Advanced Ceramics-Materials GmbH in the form of 2 mm pellets. The dichloromethane (DCM) with a purity above 99.8% was used as solvent and was purchased from Fluka. The 1-decanol with a purity above 98% was purchased from Sigma Aldrich and chosen as internal standard. N_2 was provided by Messer, its purity was above 99.995% and it was used as inert gas during the pyrolysis experiments. The viscosity of the liquid oil products was measured using a rotary rheometer provided by ARES/TA Instruments.

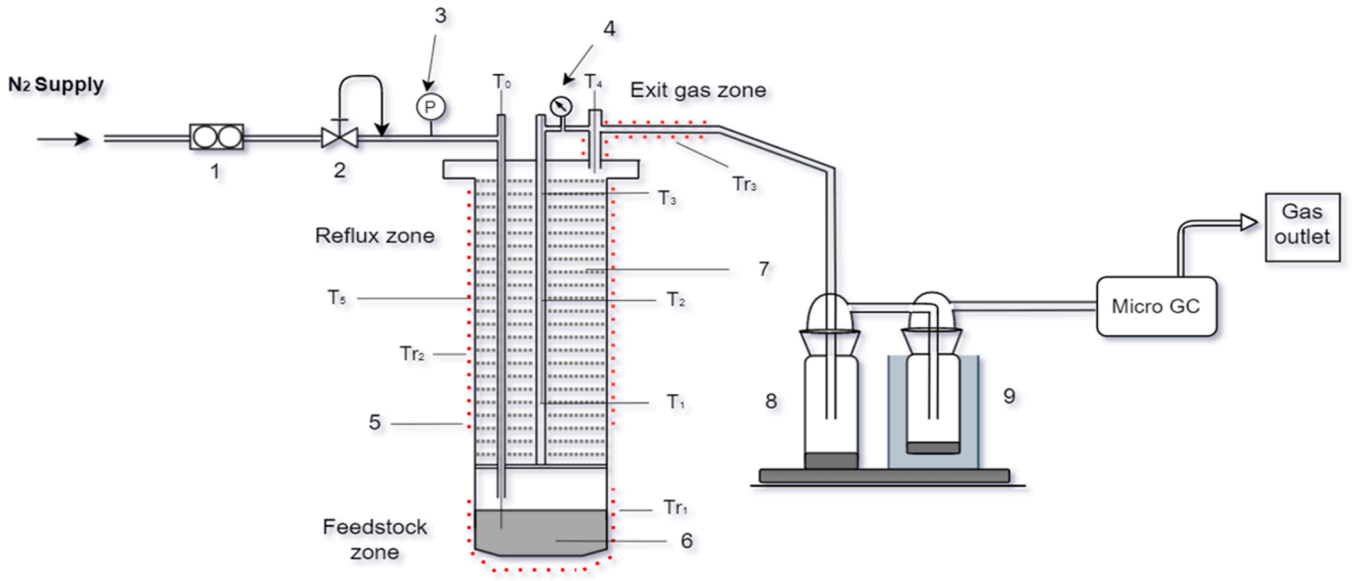


Fig. 2. Representation of the pyrolysis system with a reflux zone. (1) Mass flow controller; (2) safety valve; (3) absolute pressure sensor; (4) differential pressure sensor (pressure range from −50 Pa to +50 Pa); (5) heating wire; (6) PP sample; (7) Column packing (S_iC pellets of 2 mm diameter); (8) First liquid product collector (at ambient temperature); (9) Second liquid product collector (using ice). **Measurement thermocouples:** T_0 to T_5. T_0: sample temperature; T_1: temperature of the low reflux position; T_2: temperature of the middle reflux position; T_3: temperature of the high reflux position; T_4: gas exit temperature; T_5: external wall temperature of the reactor. **Regulation thermocouples:** T_{r1} to T_{r3}; T_{r1}: regulation temperature of the feedstock zone (pyrolysis regulation temperature); T_{r2}: regulation temperature of the reflux zone; T_{r3}: regulation temperature of the exit gas zone.

2.2. Thermogravimetric analysis (TGA)

PP pyrolysis was first studied by thermogravimetric analysis (TGA) using a Mettler Toledo Star^e instrument. About 5–6 mg of PP were used in each measurement. These samples were heated in a silica crucible at a constant heating rate between 5 and 15 °C/min operating in a stream of N_2 with a flow rate of 50 ± 0.5 mL/min from 30 ± 2 °C to 550 ± 4 °C.

2.3. Proximate and ultimate analysis

The proximate analysis was done by ASTM D3173–75 and the ultimate analysis was done by using a CHNS analyzer (Elementar vario cube CHNSO). The sample, which was about 1 mg, was placed in a tin crucible and then subjected to flash oxidation in the furnace. The gases produced are fed into the column by a helium stream, separated by GC and analysed by a TCD detector.

2.4. Pyrolysis setup

The pyrolysis experiments were carried out in a glass semi-batch reactor (height 30 ± 0.2 cm, internal diameter 5 ± 0.2 cm). The reactor was equipped with different thermocouples and an inert gas supply. Heat was supplied to the reactor and the reflux column using a heating wire of 2 mm of diameter purchased from Thermocoax SAS. A differential pressure sensor was used to detect flooding in the reflux zone during the pyrolysis process. An absolute pressure sensor and a safety valve were used to avoid an increase of absolute pressure that can lead to an explosion of the reactor.

In the first step, a fixed amount of plastic (20 g) was fed at room temperature at the start of the experiment into the reactor which was purged for 20 min with nitrogen gas having a flow rate of 100 ± 1 mL/min. The inert gas was continuously flowed through the system to eliminate the presence of oxygen. In laboratory conditions, it was preferable to use small quantities of plastics to avoid high needs in effective heating power. As soon as these steps were carried out, the system was then heated from ambient temperature to the desired setpoint temperature at the bottom part of the reactor (setpoint temperature of the heating wire: 500 °C). The flow of N_2 sweep gas was 100 ± 1 mL/min. For reproducibility reasons, three measurements for each reflux setpoint temperature were performed. The exit gas zone was heated at a higher temperature than the upper part of the reflux to avoid the solidification of waxes which could clog this zone at lower temperatures. S_iC pellets of 2 mm diameter were used as packing/filling elements to increase the contact surface between the liquid phase and the gas phase, thus improving the exchanges between the phases in the reflux zone. The temperatures were monitored by using K type thermocouples with an uncertainty of ± 2.5 °C for a range of temperature between, − 40 °C and 333 °C and an uncertainty of ± 0.0075 *|T|(according to the standards of class 2 - NF EN 60584–2: 1993 or IEC 584.2:1982). The main thermocouple T_0 was used to measure the temperature of the PP sample (that becomes liquid over 165 °C), three thermocouples (T_1 -T_2 -T_3) were also used to control longitudinal reflux temperature at 3 different positions; at the same position than T_2, another thermocouple (T_5) was used to measure the external wall temperature in order to determine radial temperature gradient and the last one (T_4) was used to control the temperature at the gas outlet. Obviously, three thermocouples of regulation in 3 different heating zones (Tr_1-Tr_2-T_{r3}) were also used and were controlled by external PID controllers. The sample was held at the desired temperature till completion of the reaction. The time at the completion of reaction was noted when there was no more liquid oil flowing into the liquid collectors and there was no more gas detected in the μ-GC. It was approximately 210 min. The gas products passed through the reflux zone, which was maintained at a lower temperature than the reactor, which resulted in the heavier (i.e. high boiling point) components of the vapor being condensed and recycled back to the reactor for further cracking. Lighter compounds escaped the reflux column and entered two liquid collectors (the first at ambient temperature and the second at 0 °C by using ice). The schematic is provided in Fig. 2 and more details are provided in the supplementary materials (section A-0).

After completion of reaction, the liquid products that remained in the liquid collectors were weighed. Then, they were dissolved in DCM and analysed by GC-MS/FID (Section 2.5.2). The reactor was cooled to

ambient temperature and the residue was also collected and weighed. Then, the product yields were divided into three categories: permanent gas for hydrocarbons from one carbon to four carbons (C_1-C_4), heavy oil for hydrocarbons from eight carbons to twenty-eight carbons (C_8-C_{28}) and a third category that depends on the use of the reflux. This category might be light hydrocarbons with five carbons to seven carbons when the reflux was used and super heavy hydrocarbons compounds when the reflux was not used.

The calculations of the product yields were performed in Eqs. (1), (2) and (3) as following:

Where: M_{PP}: initial mass of PP (20 g); M_1: Mass of the C_1-C_4 detected by the μ-GC; M_2: Mass of the C_8-C_{28} detected by the GC-MS/FID and proportional to the mass weighted of liquid oil in the liquid collectors.

$$Yieldofpermanentgas(C_1 - C_4)(\%Y_P) = \frac{M1 * 100}{MPP} \quad (1)$$

$$Yieldofheavyoil(C_8 - C_{28})(\%Y_H) = \frac{M2 * 100}{MPP} \quad (2)$$

$$\text{Yield of light naphtha } (C_5\text{-}C_7) \text{ and/or heavy compounds } (\%Y_{L/HC}) = 100 - Y_P - Y_H \quad (3)$$

It should be noted that the yield of light naphtha (C_5-C_7) and/or heavy compounds ($\%Y_{L/HC}$) was determined precisely from the mass balance due to the fact that the μ-GC did not detect quantitatively the hydrocarbons that comprise more than five carbons and the GC-MS/FID did not detect quantitatively the hydrocarbons with six and seven carbons. The presence of these category will be checked using the FT-ICR MS characterization and it will depend on the use of the reflux condenser.

2.5. Characterization of pyrolysis products

2.5.1. Analysis of gas by micro-GC

The gases from the experiment were analysed using a μ-GC type Agilent 3000 A coupled to three modules (A, B and C), thus, three streams of gases can be analysed simultaneously. Module A (Molsieve 5 A (MS5A)) uses argon as the carrier gas, which measured N_2, H_2, CH_4 and CO. In module B (PoraPLOT U), helium is used as the carrier gas to measure CO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_2H_2. In module C (Alumina), helium is used as the carrier gas to measure propylene, propadiene, methylacetylene, butane, butadiene and butene and its isomers. The parameters of micro-GC are summarized in supplementary material (A-1).

The external calibration used in μ-GC allows to define a molar fraction value for a given area value. The μ-GC is equipped with TCD detectors renowned for their linearity. So, it requires at least 3 calibration points. Three different bottles of mixed hydrocarbon standards provided by Air liquid were used to determine the response coefficients for each component likely to be present in the analysis of non-condensable gases from the pyrolysis process.

The gas yield was calculated thanks to the μ-GC analysis by integrating the temporal evolution profile of each species (as described in more details in supplementary material (A-2)) [23]. The experiments were carried out at least three times and the result expressed in this paper is the average with standard deviation. The experiments were also complementary in terms of gas analysis. Indeed, the run time of gas analysis was 3 min, which corresponded to a difference of sample temperature of 25 °C between two consecutive measurements. Moreover, the gas analyses were slightly shifted during each reproducibility run to better define the gas production curves.

2.5.2. Analysis of liquid products by GC-MS/FID

Liquid products were analysed using a GC-MS/FID and were dissolved in DCM. Others solvents were tested, but it was only with DCM that the extracted oil was soluble [24]. One μL of this solution was then analysed with an Agilent 7890 A Gas Chromatography system coupled to an Agilent 5975 C TAD (Triple-Axis Detector) Series GC/MSD (Mass Selective Detector) system and a Flame Ionization Detector (FID). The solution was injected with a split ratio of 50 into an Agilent HP-5MS (diphenyl 5%, dimethylpolysiloxane 95%, non-polar, 30 m × 250 μm × 0.25 μm) column [25]. The HP-5MS was connected to the FID and the MS, thus allowing the quantification and the identification of products for the same injection. The GC oven temperature was stabilised at 50 °C for 5 min, then increased with a 5 °C/min ramp to 320 °C and held at this temperature for 10 min. Quantitative results were obtained from GC-FID. An external calibration curve was established for nonane and hexadecane, it is summarized in supplementary material (C-1) and (C-2). The quantification of the compounds was estimated by internal calibration using the method of De Saint Laumer et al. [25–27], the details of the method is summarized in supplementary material (C-2). The internal standard used was 1-decanol because it is a linear carbon chain alcohol that cannot be produced by polyolefins and comes out halfway through the GC-MS/FID analysis. Therefore, it could be easily distinguished in the chromatogram.

2.5.3. Analysis of liquid products by FT-ICR MS

Ultra-high-resolution mass measurements of liquid products were performed in positive-ion mode with a 7 T FT-ICR mass spectrometer (Solarix 2XR, Bruker Daltonics, Bremen, Germany). As saturated hydrocarbons are expected from pyrolysis of polypropylene, atmospheric pressure chemical ionization (APCI) was employed as source of ionization. Indeed, this ion source demonstrates its ability to ionise saturated compounds such as n-paraffinic petroleum fractions by hydride abstraction mechanism using a short-chain alkane as a solvent/reagent [28–32]. To study pyrolysis products of PP by APCI FT-ICR MS, heptane was selected as solvent/reagent. Before analysis, each sample was centrifigated during 10 min at 13,000 g and only the supernatant was collected and diluted in heptane with a dilution factor of 1000.

APCI and instrument parameters were optimized by the FTMS-Control V2.3.0 (Bruker Daltonics) Software. Mass spectrometer was tuned and externally calibrated using a 50 $mg.L^{-1}$ mix of C_{10}, C_{20}-C_{40} -alkanes (in heptane – Sigma Aldrich). Mass spectra were acquired over the 115 – 1000 m/z range with a 4 megaword time-domain in 2XR mode (transient of 1.12 s), and 50 scans were accumulated. One scan resulted from an ion accumulation time of 25 ms. Mass resolving power was around 500,000 at m/z 300. Each diluted sample was nebulized in the vaporizer chamber heated at 370 °C with a flow rate of 15 $\mu L.min^{-1}$ and an additionnal nebulizer gas set to 2.0 bar. The MS entrance was swept with a drying gas temperature at 220 °C and a flow rate of 3.5 $L.min^{-1}$, respectively. The corona needle is set to 4000 nA.

Software DataAnalysis 5.2 (Bruker, Daltonics) was used for internal calibration with $[M\text{-}H]^+$ of alkanes. Only mass peaks with signal-to-noise ratio greater than 4 were kept in the mass list. Composer software (Sierra Analytics, Modesto, CA) was used for ion assignment with the following search criteria:

$C_{1-100}H_{1-100}N_{0-2}O_{1-30}S_{0-1}$ −general formula, 0.5 ppm tolerance error, and a double bound equivalent (DBE) ranging from 0 to 40. Neutral DBE represent the number of double bonds and rings in a given neutral molecular formula and can be calculated by the following Eq. (4) for elemental formulae $C_cH_hN_nO_oS_s$:

$$neutralDBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1 \quad (4)$$

Pure hydrocarbons (HC) are the main family contributing to the MS signal and both $M^{+\bullet}$ and $[M\text{-}H]^+$ are considered for HC content comparison between samples. Graphs of neutral double bond equivalent (neutral DBE) versus carbon number (#C) are plotted by in-house software (in JS). It allows displaying a point for each elemental composition with a size and a color depending on its abundance in the mass spectrum.

Table 1
Characteristics of PP from proximate and elemental analysis.

Proximate analysis (wt%)	
Moisture	0
Volatile matter	100
Fixed carbon	0
Ash	0
Ultimate analysis (wt%)	
C	85.48
H	15.42
N	0
S	0.45
O	0

Table 2
Parameters of the experiments.

Regulation and measurement temperatures for each experiment				
Experiment Temperature	Measurement T°	Regulation T°		
	Feedstock zone	Feedstock zone	Reflux zone	Exit gas zone
Experiment 1	480 ± 4 °C	500 °C	150 °C	200 °C
Experiment 2	480 ± 4 °C	500 °C	200 °C	250 °C
Experiment 3	480 ± 4 °C	500 °C	250 °C	300 °C
Experiment 4	480 ± 4 °C	500 °C	500 °C	500 °C
Fixed parameters				
Nitrogen flow		100 ± 1 mL/min		
PP mass		20 ± 0.001 g		
Pressure		Atmospheric pressure with an uncertainty of 0.5%		

3. Results and discussion

3.1. Proximate and ultimate analysis results

Proximate analysis confirmed that the volatile matter corresponds to 100%, due to the absence of ash in PP samples. The sulfur in the PP samples may not be due to the fillers but rather to other ingredients that are added to the resin during the manufacturing even if the purchased PP was virgin and with slight impurities and additives [33]. Amounts of C, H, N and S of PP are given in Table 1.

3.2. Thermogravimetric analysis results

The thermal decomposition of PP has been studied by several authors using pyrolysis. Summarized results and detailed TGA and DTG procedure are available in the articles of Mortezaeikia et al. [34], Majewsky et al. [35] and De Blasio [36]. Mortezaeikia confirmed that the mass loss occurs almost totally in one step and the pyrolysis of PP at different heating rates starts at 327 °C and is almost complete at approximately 587 °C.

The thermogravimetric (TGA) and derivative TG (DTG) of this study are similar to the previous literature results [34–36]. They are presented for different heating rates and one final temperature in supplementary material (B-1). The mass loss exhibits a one-step degradation which indicates that there is only one major degradation reaction. These measurements confirm that the heating rate parameter has a slight effect on the final degradation temperature. The mass loss of PP starts around 350 °C and is complete at around 480 °C for a heating rate of 10 °C /min. The degradation temperature at which a mass loss of 50% (T_{50}) is reached is about 450 °C. These measurements allowed estimating the required regulation temperature of the pyrolysis reactor, i.e. around 500 °C.

Table 3
Stabilized temperatures during the pyrolysis of PP when the setpoint temperature of reflux was 200 °C.

Regulation/ setpoint temperature	T_{r1}	500 °C
	T_{r2}	200 °C
	T_{r3}	250 °C
Measurement temperature	T_0	480 ± 4 °C
	T_1	330 ± 3 °C
	T_2	213 ± 2 °C
	T_3	154 ± 1 °C
	T_4	182 ± 2 °C
	T_5	258 ± 2 °C

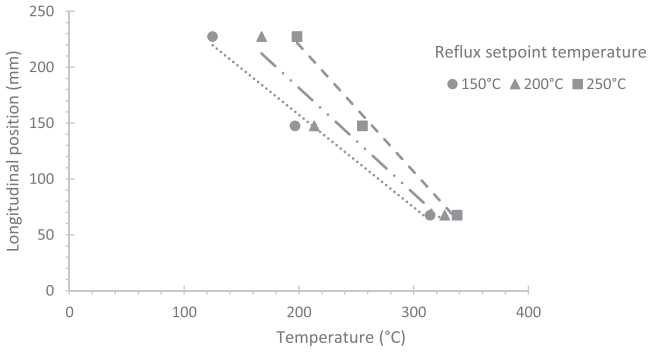


Fig. 3. Longitudinal gradient as a function of thermocouples position at different reflux zone setpoint temperatures (150–200–250 °C).

3.3. Pyrolysis setup results

3.3.1. Parameters of the experiments

Each experiment was carried out at least three times and the result expressed in this study is the average with standard deviation. The experiment 4 which was also called " experiment without reflux " was performed with no packing elements and the reflux zone was heated at the same external temperature than the feedstock zone.

3.3.2. Temperature profiles

The temperature is an important parameter to be controlled during the studies of the thermal behavior of PP. There is a lack of measurement of the sample temperature during the experiment as well as the thermal profile within the reactor in the literature, especially in pyrolysis with

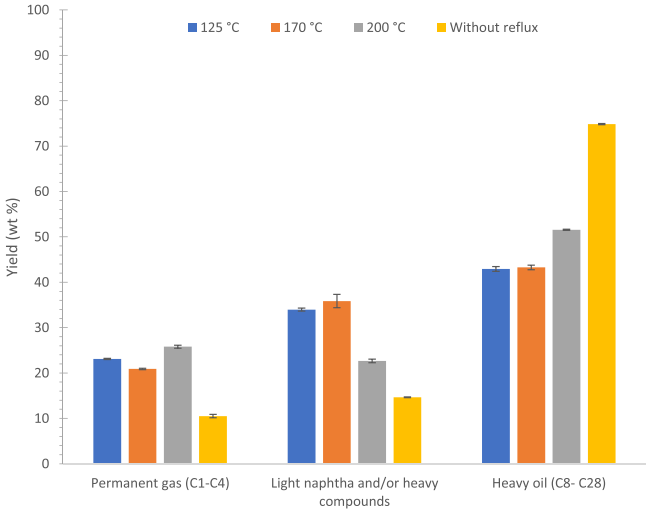


Fig. 4. Effect of the reflux temperature on product yields issued from PP pyrolysis at various temperatures of reflux (125–170–200 °C) and without reflux.

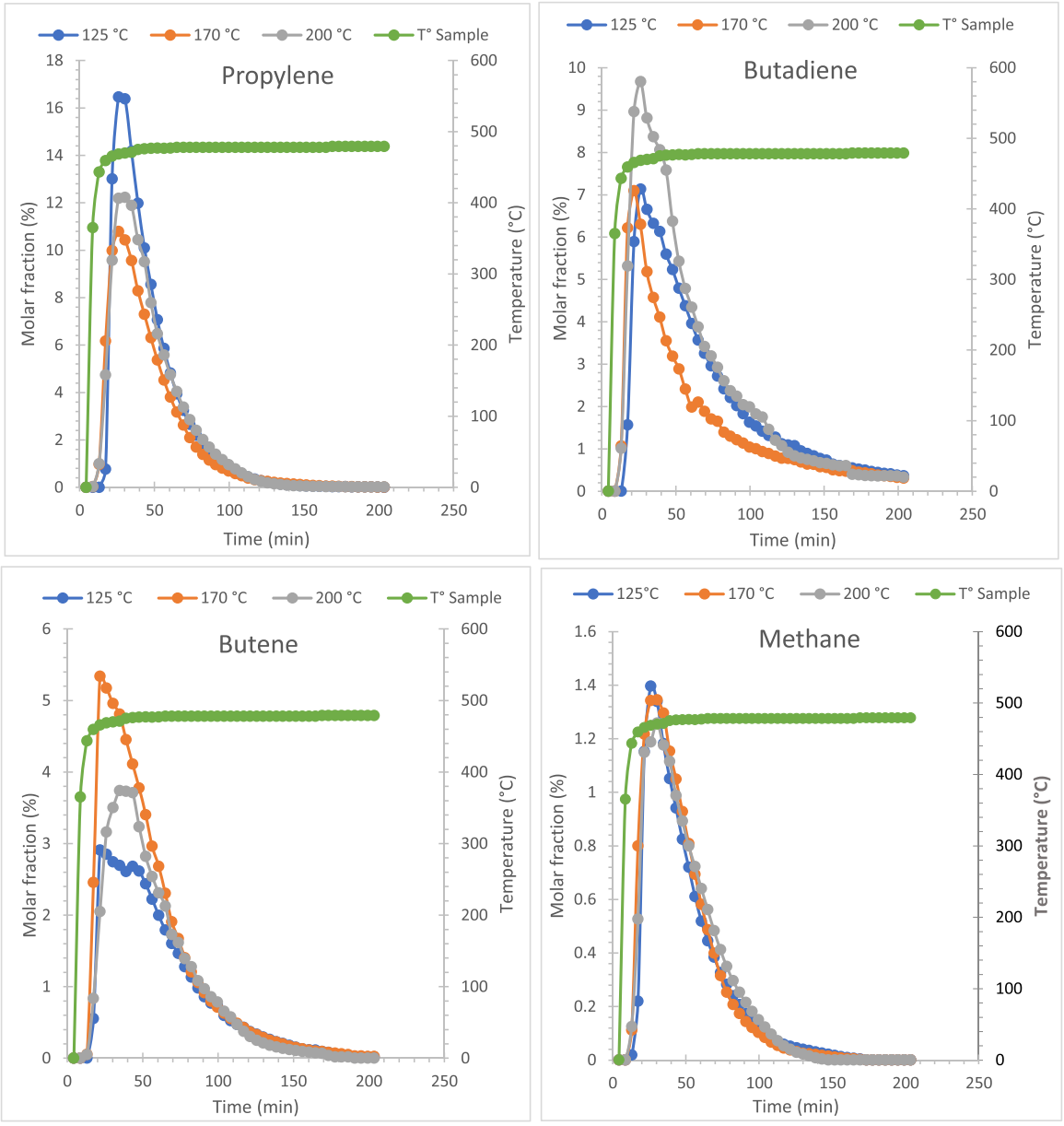


Fig. 5. Temporal evolution of the molar fractions (left Y-axis) of main gases (propylene, butadiene, butene and methane) during PP pyrolysis at various temperatures of reflux (125–170–200 °C) combined with the temporal evolution of the measured temperature (T° sample – right Y-axis) of the melting PP in the pyrolysis zone.

reflux and generally only the setpoint temperatures are given. Table 3 gives the stabilized temperatures of the pyrolysis setup when the reflux setpoint temperature is fixed at 200 °C and the exit gas zone at 250 °C, after 40 min of transition stage until reaching a stabilized temperature profile. It can be observed a slight difference between the setpoint and the measured temperatures. Longitudinal temperature gradient was also measured (Fig. 3) and compared with the setpoint temperatures. It can be noticed that when the reflux temperature increased, the gradient of temperature decreased. The temperature in the reflux zone showed a decreasing profile from the bottom to the topand while using the reflux, they condense and flow downward along the condensation tube walls, while the light components remain in the vapor phase.

Transverse temperature gradient ($\Delta T = T_5\text{-}T_2$) was measured for all the experiments and was always less than 40 ± 2 °C after temperature stabilization. Due to the insulation, the gradient remained low and constant throughout the experiments.

At this level, it would be interesting to indicate that the reference temperatures of the experiments are now the T_3 temperatures corresponding to the minimum observed in the reflux zone.

3.4. Characterization of pyrolysis products

The product yields of PP pyrolysis are shown in Fig. 4. The residue remaining in the bottom of the reactor and the liquid residue stuck in the reflux zone were less than 0.25 g (less than 1% of the initial mass of PP). The liquid products were recovered from the two condensers. The products obtained in the condensers were transparent and slightly yellow in comparison to the liquid oil obtained without reflux which was viscous and close to a gel (Fig D-2 in supplementary material (D)); its dynamic viscosity at 20 °C was around 67 mPa.s when the shearing rate was 100 s^{-1}, while for the liquid oil obtained with reflux regardless of the reflux temperature, the dynamic viscosity was around 0.15 mPa.s when the shearing rate was 1 s^{-1} (Fig D-1 in supplementary material (D)). The same observation was found by Gao [37].

The yield of each product was calculated and the effect of the reflux temperature was studied. No significant effect on the permanent gas

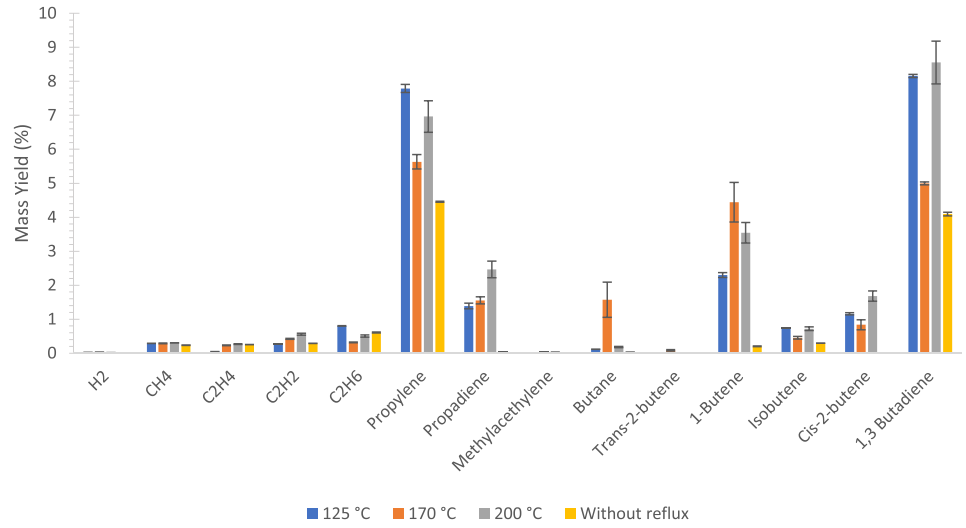


Fig. 6. Mass yield of gas compounds issued from PP pyrolysis at various temperatures of reflux (125–170–200 °C) and without reflux.

yield was observed while using the reflux; it could be due to the small range of temperature measured at the top of the reflux zone (between 125 and 200 °C). However, the permanent gas (C_1-C_4) yields increased from 10.5 wt% without reflux to 23.1 wt% then it decreased to 20.9 wt % then it slightly increased to 25.8 wt% respectively at 125 °C, 170 °C and 200 °C (T_3 reflux temperatures). The yield of the third category (light naphtha (C_5-C_7) and/or heavy compounds) were deducted and determined precisely from the mass balance to complete it. Their yields were between 21.7 wt% and 35.8 wt% when the reflux was used but it dropped to 14.6 wt% when the reflux was no longer used. The heavy oil (C_8- C_{28}) yield increased when the reflux temperature varied between 125 °C and 200 °C: the yields increased slightly from 42.9 wt% at 125 °C to 43.3 wt% at 170 °C then it increased to 51.5 wt% at 200 °C. The highest yield of heavy oil (C_8- C_{28}) products was produced without reflux and it was up to 74.9 wt%.

3.4.1. Analysis of volatile species by μ-GC

The gas analysed by μ-GC contained mainly hydrocarbons with one, two, three and four carbon atoms and a small extent of H_2. Propylene was the major compound in all experiments. The temporal evolution profiles of the main gases were plotted in Fig. 5. The time 0 corresponded to the start of the heating. Most gaseous species profiles followed a similar trend, i.e they exhibited a maximum with time. As shown in Fig. 5, the formation of gas started at 20 min when the sample temperature was around 470 °C and the maximum of all gas production was observed around 40–50 min for a sample temperature around 480 °C which corresponded to the maximal temperature of the degradation of the PP as shown during the TGA analysis (Section 3.2).

The mass yields of all species at various temperatures were calculated and summarized in Fig. 6. Propylene and butadiene were the major gaseous species when the reflux is not used. In addition to these gases, butene and propadiene were produced when the reflux was used. The mass yield of the other gaseous compounds was minor and showed negligible variation in the whole reflux temperature range 125–200 °C.

When the reflux was used, the highest production of propylene and butadiene occurred at around 125 °C, they were respectively 7.8 ± 0.1 wt% and 8.1 ± 0.1 wt%. The mass yield of 1,3 butadiene also exhibited a variation from 8.1 ± 0.1 wt% at 125 °C to 5.0 ± 0.1 wt% at 170 °C, then an increase at 200 °C with 8.5 ± 0.6 wt%. Moreover, the mass yield of 1-butene also exhibited a variation from 2.3 ± 0.1 wt% at 125 °C to 4.4 ± 0.6 wt% at 170 °C, then a decrease at 200 °C with 3.5 ± 0.3 wt%.

When the reflux was not used, the mass yield of propylene and butadiene were respectively 4.5 ± 0.1 wt% and 4.1 ± 0.1 wt%.

It should be noted that the molar fraction of all the gaseous species were measured relatively to the total gases measured (without N_2) by the μ-GC while for the mass yield of all the gaseous species, they were measured relatively to the initial mass of PP.

3.4.2. Analysis of liquid products by GC-MS/FID

The liquid oil products obtained from the pyrolysis of PP were dissolved in dichloromethane and analysed for their chemical compositions. As for the mass fraction, it was calculated relatively to the detected oils. It was calculated using the formula (5) as follows:

$$Massfractioni(\%) = \frac{massdetected(i)}{\sum_{i=1}^{n} massdetected(i)} \quad (5)$$

It should be noted that the detection rate of GC-MS/FID was between 22% and 64% (i.e only 22–64% of the liquid injected in the GC-MS/FID was analyzed, other compounds were identified by FT-ICR MS, see subsection 3.3.3).

Table 4 shows the list of the major compounds identified in the liquid oils obtained with and without using the reflux. All the compounds have one or two unsaturations, except one which has 4 unsaturations.

The oil products consisted of alkanes, alkenes, alkynes and cycloalkanes compounds. As shown in Fig. 7, the major compounds included a range of hydrocarbons from C_7 to C_{10} when the reflux was used. It appeared that C_7, C_8 and C_9 were the major species present in the liquid oil when the reflux was used. The highest production of C_9 occurred at 125 °C with 71.2 ± 2.2 wt%; then, the mass fraction decreased at 170 °C to 60.5 ± 1.9 wt% followed by another decrease at 200 °C with 46.8 ± 1.9 wt%. The mass fraction of C_8 exhibited a variation from 125 °C to 200 °C, it increased from 9.3 ± 1.5 wt% at 125 °C to 11,0 ± 0.8 wt% at 170 °C then to 14.9 ± 1.6 wt% at 200 °C. Since the intervals overlap, it could be assumed that the variation was constant. The mass fraction of C_7 showed no variation from 125 °C to 170 °C, but it increased when the reflux temperature was increased to 200 °C with 16.3 ± 0.5 wt%. The mass fraction of the other compounds showed a negligible variation in the whole temperature range 125–200 °C.

When the reflux was not used, the mass fraction of C_9 brutally decreased to 38.8 ± 0.9 wt% and hydrocarbons with more than 17 carbons were the major species present in the liquid oil. The mass fraction of C_{17} - C_{20} and C_{21} - C_{28} were respectively around 23.0 ± 0.8 wt% and 22.5 ± 1.9 wt%.

The major hydrocarbons obtained were heavy naphtha cuts (C_7-C_{10}) when the reflux was used. The range of heavy naphtha was between 69.1 and 87.2 wt% of the total mass fraction detected by the GC-MS/FID.

Table 4
List of the major compounds identified in the liquid oils with and without reflux.

			Reflux temperature (T_3)			Without reflux
			125 °C	**170 °C**	**200 °C**	
Retention time	**Compound**	**Formula**	**Mass yield related to the analysed oil (%)**			
(min)						
27.41	1-Decanol	$C_{10}H_{22}O$				
5.713	2-Pentene, 3-methyl-, (*Z*)-	C_6H_{12}	2.09	0	0	0
5.758	2-Pentene, 4-methyl-, (*Z*)-	C_6H_{12}	0	0	2.28	0
5.762	2-Butene, 2,3-dimethyl-	C_6H_{12}		2.83	0	0
5.979	Cyclohexane	C_6H_{12}	0	0	0.58	
6.106	Bicyclo[2.1.0]pentane, 1,4-dimethyl-	C_7H_{12}	0	0	0	0.75
6.118	2-Pentene, 2,4-dimethyl-	C_7H_{14}	0	0	2.06	0
6.221	1-Butene, 2-ethyl-3-methyl-	C_7H_{14}	0	0	0.75	0
6.42	2-Hexene, 3-methyl-, (*Z*)-	C_7H_{14}	0	0	5.28	0
6.892	2-Pentene, 3,4-dimethyl-, (*E*)-	C_7H_{14}	0	0	1.92	0
7.118	2-Hexene, 3-methyl-, (*Z*)-	C_7H_{14}	4.62	0	0	0
7.201	3-Hexene, 3-methyl-, (*Z*)-	C_7H_{14}		8.68	7.19	0
7.316	1-Butene, 2-ethyl-3-methyl-	C_7H_{14}	1.59	0	0	0
7.355	2-Hexene, 3-methyl-, (*Z*)-	C_7H_{14}	0	2.66	0	0
7.427	2-Pentene, 2,3-dimethyl-	C_7H_{14}	1.85	0	0	0
7.489	2-Pentene, 2,3-dimethyl-	C_7H_{14}	0	2.90	0	0
7.491	2-Pentene, 4,4-dimethyl-, (*E*)-	C_7H_{14}	0		2.32	0
8.283	1-Pentene, 3-ethyl-2-methyl-	C_8H_{16}	1.49	0	0	0
8.338	2-Hexene, 2,3-dimethyl-	C_8H_{16}	0	1.91	1.68	0
8.634	2-Pentene, 3-ethyl-2-methyl-	C_8H_{16}	0	0	1.38	0
8.672	1-Heptene, 4-methyl-	C_8H_{16}	0	0	0	0.92
8.836	2-Methyl-2-heptene	C_8H_{16}	2.09	0	0	0
8.868	Heptane, 4-methyl-	C_8H_{18}	0	0	6.34	0
8.877	2-Hexene, 2,5-dimethyl-	C_8H_{16}	0	2.17	0	
8.929	Heptane, 4-methyl-	C_8H_{18}	5.61	0	0	2.03
9.007	Heptane, 4-methyl-	C_8H_{18}	0	6.40	0	
9.215	Cyclohexene, 3,5-dimethyl-	C_8H_{14}	0	0	0	0.68
10.013	Bicyclo[3.1.0]hexane, 1,5-dimethyl-	C_8H_{14}	0	0	0	0.52
10.487	2,2-Dimethyl-3-heptene trans	C_9H_{18}	6.39	0	0	0
10.492	Cyclopentane, 1,1,3,4-tetramethyl-, cis-	C_9H_{18}	0	0	0	0.74
10.895	Heptane, 2,3-dimethyl-	C_9H_{20}	0	0	0	0.22
10.55	Cyclopropane, (2,2-dimethylpropylidene)-	C_8H_{14}	0	0	4.64	0
10.558	2,3-Dimethyl-3-heptene	C_9H_{18}	0	10.47	0	
11.204	1,4-Dimethyl-1-cyclohexene	C_8H_{14}	0	0	0	0.28
11.324	Cyclohexane, 1,3,5-trimethyl-, (1α,3α,5α)-	C_9H_{18}	0	0	0	1.83
11.477	2,3-Dimethyl-2-heptene	C_9H_{18}	0	29.81	16.15	0
11.695	2,4-Dimethyl-1-heptene	C_9H_{18}	10.89	7.80	10.92	31.77
12.026	3-Heptene, 4-ethyl-	C_9H_{18}	4.99	0	0	0
12.095	2,4-Heptadiene, 2,4-dimethyl-	C_9H_{16}	0	0	2.89	0
12.276	Cyclohexane, 1,2,3-trimethyl-, (1α,2β,3α)-	C_9H_{18}	13.06	0	0	2.42
12.318	Cyclohexane, 1,3,5-trimethyl-	C_9H_{18}	0	10.85	7.85	0
12.776	3-Nonene, (*E*)-	C_9H_{18}	4.01	0	1.92	0
12.878	Cyclopentane, 2-ethylidene-1,1-dimethyl-	C_9H_{16}	0	0	0	0.74
12.965	Cyclohexane, 1,2,3-trimethyl-	C_9H_{18}	0	0	2.61	0
13.229	Cyclohexene, 3,3,5-trimethyl-	C_9H_{16}	0	0	0	0.39
13.716	3-Octene, 2,2-dimethyl-	$C_{10}H_{20}$	0	0	0	1.07
13.834	4-Nonene	C_9H_{18}	2.38	1.72	0	0
13.844	3-Heptene, 4-ethyl-	C_9H_{18}		0	1.81	0
13.93	2,3-Dimethyl-3-heptene, (*Z*)-	C_9H_{18}	5.05	0	3.18	0
14.56	Bicyclo[3.1.1]heptane, 2,6,6-trimethyl-, [1R-(1α,2α,5α)]-	$C_{10}H_{18}$	0	0	0	0.33
17.866	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	C_9H_{12}	1.65	2.18	0	0
17.907	Nonane, 2-methyl-3-methylene-	$C_{11}H_{22}$	0	0	0	0.25
18.254	Decane, 2,6,7-trimethyl-	$C_{13}H_{28}$	0	0	0	0.92
18.32	3-Ethyl-3-methylheptane	$C_{10}H_{22}$	8.5	6.44	2.35	0
18.41	Decane, 4-methyl-	$C_{11}H_{24}$	0	0	0	1.00
20.909	5-Ethyl-1-nonene	$C_{11}H_{22}$	0	0	0	4.36
20.942	1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	0		0.69	
21.063	1-Decene, 2,4-dimethyl-	$C_{12}H_{24}$	0	0	0	3.59
21.105	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	0	0	1.03	0
28.504	1-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	0	0	0	6.79
28.525	3-Eicosene, (*E*)-	$C_{20}H_{40}$	0	3.17	5.7	0
28.761	1-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	0	0	0	3.77
29.031	9-Eicosene, (*E*)-	$C_{20}H_{40}$	0	0	0	5.73
29.856	E-7-Octadecene	$C_{18}H_{36}$	0	0	0	0.33
30.677	7-Octadecyne, 2-methyl-	$C_{19}H_{36}$	0	0	0	1.10
31.192	2,4,6-Tris(cyclohexyl)hept-1-ene	$C_{25}H_{44}$	0	0	0	0.81
32.79	4-Methyldocosane	$C_{23}H_{48}$	0	0	0.45	0
33.052	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	$C_{17}H_{36}$	0	0	1.02	0
33.291	5-Methyl-Z-5-docosene	$C_{23}H_{46}$	0	0	0.27	0
34.805	2-Methyl-Z-4-tetradecene	$C_{15}H_{30}$	0	0	0.65	0

(*continued on next page*)

Table 4 (*continued*)

Retention time (min)	Compound	Formula	Reflux temperature (T_3) 125 °C	170 °C	200 °C	Without reflux
			Mass yield related to the analysed oil (%)			
35.071	5-Eicosene, (*E*)-	$C_{20}H_{40}$	0	0	0	1.12
35.282	3-Eicosene, (*E*)-	$C_{20}H_{40}$	0	0	0	0.61
35.549	1-Docosene	$C_{22}H_{44}$	0	0	0	3.35
35.837	2-Hexadecene, 3,7,11,15-tetramethyl-, [R-[R* ,R* -(E)]]-	$C_{20}H_{40}$	0	0	0	0.58
36.764	Dodecane, 1-cyclopentyl-4-(3-cyclopentylpropyl)-	$C_{25}H_{48}$	0	0	0.69	0
37.463	2,4,6-Tris(cyclohexyl)hept-1-ene	$C_{25}H_{44}$	0	0	0	0.56
40.373	Cyclopentane, (4-octyldodecyl)-	$C_{25}H_{50}$	0	0	0.34	0
40.389	1-Docosene	$C_{22}H_{44}$	0	0	0	2.24
41.064	Cyclopentane, (4-octyldodecyl)-	$C_{25}H_{50}$	0	0	0	2.80
41.574	3-Heptadecene, (*Z*)-	$C_{17}H_{34}$	0	0	0	2.03
41.83	Cyclohexane, 1,1′-(2-tridecyl-1,3-propanediyl)bis-	$C_{28}H_{54}$	0	0	0.13	0
42.174	Cyclopentane, 1,1′-[3-(2-cyclopentylethyl)− 1,5-pentanediyl]bis-	$C_{22}H_{40}$	0	0	0.17	0
42.829	Cyclopentane, 1,1′-[3-(2-cyclopentylethyl)− 1,5-pentanediyl]bis-	$C_{22}H_{40}$	0	0	0	0.62
45.995	Cyclohexane, 1,2,3,4,5,6-hexaethyl-	$C_{18}H_{36}$	0	0	0	0.82
47.12	Dodecane, 1-cyclopentyl-4-(3-cyclopentylpropyl)-	$C_{25}H_{48}$	0	0	0	7.93
51.85	Cyclohexane, 1,1′-(2-tridecyl-1,3-propanediyl)bis-	$C_{28}H_{54}$	0	0	0	4.01

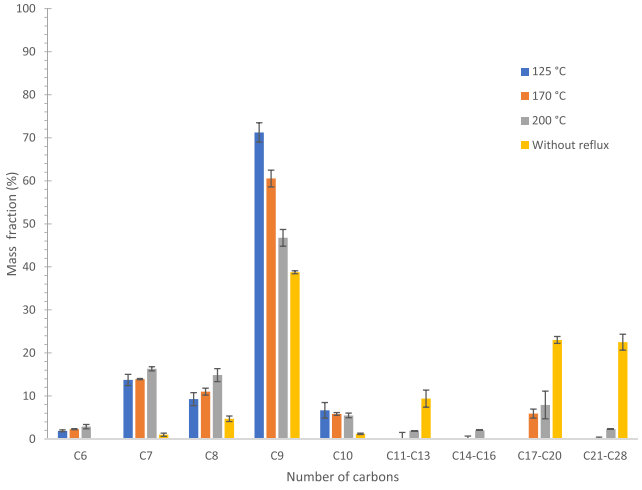


Fig. 7. Mass fraction of liquid compounds issued from PP pyrolysis at various temperatures of reflux (125–170–200 °C) and without reflux.

When the reflux was not used, the oil products were chiefly composed by 54.1 wt% of heavy naphtha and 45.5 wt% of heavy compounds (C_{17+}). This liquid product with C_{17+} could be objected to further process to extract some valuable components for industry, and also could be cracked to produce lighter fuel fractions [38].

The use of reflux leads directly to lighter fractions like naphtha that is often used in steam cracker to produce light olefins (ethylene, propylene…). The heavy components while using the reflux condense and flow downward along the packing material, while the light components remain in the vapor phase. With increasing the temperature of reflux zone, the components with higher molecular weight can pass through the reflux zone despite their higher boiling points. In fact, under the conditions explored, the reflux temperature does not have that much influence on the distribution of the products, which was unexpected.

Moreover, the heavy compounds (C_{28+}) are not seen in the GC-MS/FID analysis. The same applies to hydrocarbons with 5, 6 and 7 carbons (light naphtha). They are not detected qualitatively. Both are counted in the remaining fraction of the mass balance as yield of light naphtha and/or heavy oil. To overcome this ambiguity and since this category of products is estimated by mass balance, we use the FT-ICR MS as a characterisation technic to identify the exact composition of this category, depending on the use of the reflux or not. The analysis of the liquid products by the FT-ICR MS characterization is described in the following section.

3.4.3. Analysis of liquid products by FT-ICR MS

The pyrolysis oils were analysed via FT-ICR MS using APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) as ionization source in positive ion mode (+). APCI (+) allow to ionize less polar species such as hydrocarbons, especially saturated hydrocarbons. Moreover, APCI (+) offers higher reproducibility than electrospray (ESI), due to the lower selectivity of the APCI towards ionization compounds, which can significantly affect the ionization process and subsequently biases the pyrolysis oil analysis by ESI [25,39–41].

FT-ICR MS does not only provide a detailed characterisation of the chemical composition, it also helps to complement the GC-MS/FID by giving access to bigger oil components. This is crucial for evaluating the reflux efficiency to control product composition.

The DBE reflects the “unsaturation degree” of molecules. It is higher for unsaturated molecules with a lower H/C ratio. The neutral DBE versus carbon number of HC detected in liquid oil issued from reflux at 125 °C and without reflux are evaluated and plotted in Fig. 8. The dot size and color are relative to the MS abundance of each compound. First of all, it is clear that much less diversity of HC when reflux was activated. The main differences observed between these two conditions is the extent of the carbon chain for low unsaturated species. With reflux at 125 °C, the main components range from C_9 to C_{20} while without reflux, the products range from C_9 to more than C_{50}. At intermediate temperatures, the reflux is already efficient in producing less spread carbon chain compounds but with higher carbon content range than at 125 °C. A slight wider DBE distribution is exposed for liquid oil without reflux (ranging 0–13 and carbon atoms up to 65) while the liquid oil issued from reflux at 125 °C has DBEs from 0 to 11 and a carbon range between 7 and 35 (mostly lower than 20). For liquid oil issued from reflux at 125 °C, compounds with DBE of 1,2,3 and 4 are more abundant, being in majority the unsaturated hydrocarbons than tend to be the naphtha cuts with a carbon range number between 7 and 20. For liquid oil without reflux, the compounds with a DBE of 2 are more abundant followed by compounds with DBE= 3 then with compounds with DBE= 1 and 0 with a lower abundance. It corresponds to a mix of alicyclic hydrocarbons and heavy compounds (alkanes, alkenes…). With the use of the reflux, the DBE increased, which indicates that the cracking of PP was accelerated by the secondary reactions that promoted the creation of unsaturated compounds. For the other reflux temperatures (170 °C and 200 °C), the plots of their DBE versus carbon number is presented in the supplementary material (section E).

It is important to notice the effect of the reflux on the distribution of

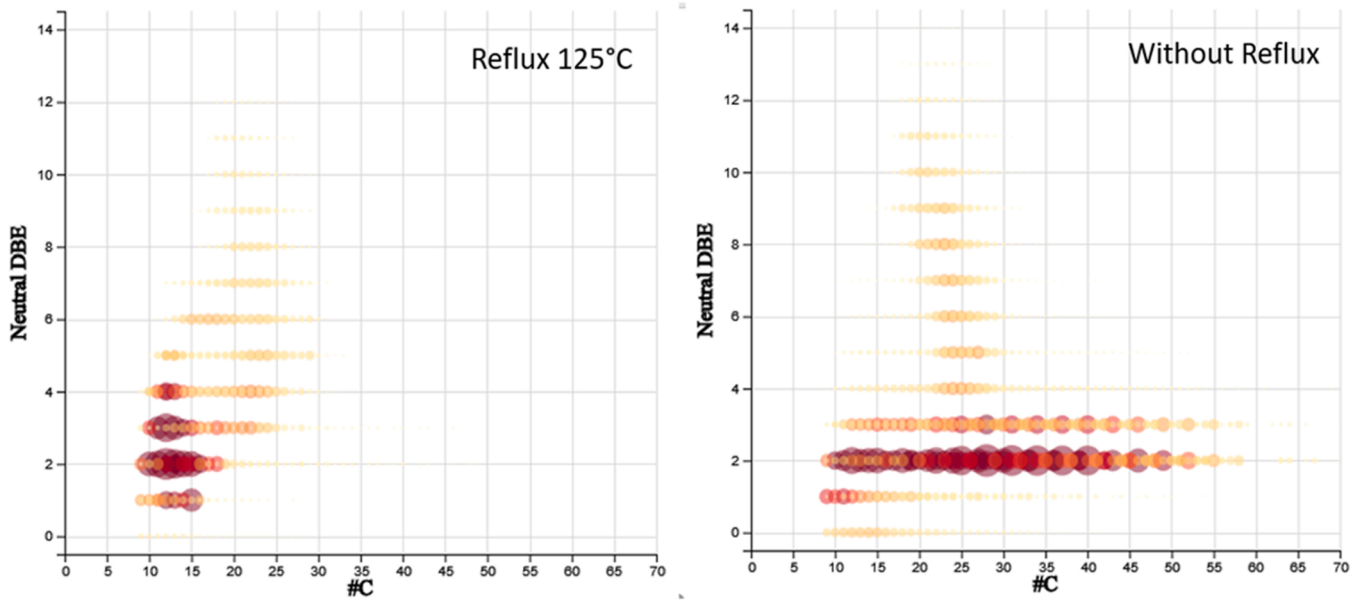


Fig. 8. Plots of double bond equivalents versus carbon number for pyrolysis liquid oil samples, shown as a function of a reflux temperature (125 °C) and without reflux.

species. As confirmed above, much wider range of species is highlighted by FT-ICR MS, from C_9 to C_{30} in liquid products with reflux, whereas species up to C_{70} without reflux.

FT-ICR MS demonstrated and confirmed that when the reflux was the fraction that we called light naphtha and/or heavy compounds was mostly light naphtha, whereas without reflux, it was mostly heavy compounds. Therefore, we can confirm that with reflux, the range of light naphtha was between 13.1 and 16.7 wt% Hence, theuse of reflux has allowed to narrow the molecular weight distribution of hydrocarbons and the molecules of interest (naphtha cuts: light and heavy naphtha) were maximised.

4. Conclusion

The pyrolysis of PP was investigated in a vertical glass and tubular batch reactor using a reflux condenser. This study provides details about the pyrolysis of a virgin plastic (PP) where the importance of the reflux to control products compositions is the main focus as well as the online gas profiles and quantitative analysis of liquid products. To the best of our knowledge, this article presents the first quantitative GC-MS/FID analysis combined with very high resolution mass spectrometry analysis (FT-ICR MS) and an online monitoring of gas emission (μ-GC) applied to the pyrolysis of polypropylene using reflux. These two analytical methods (GC-MS/FID and FT-ICR MS) are very complementary and are needed to assess and confirm the presence in majority of the light hydrocarbons species when the reflux is used. The focus on online monitoring of gas emission lies on helping researchers in the construction of a comprehensive kinetic model of PP pyrolysis with reflux in future works. The pyrolysis results showed that the use of a reflux condenser influenced strongly the PP decomposition. Propylene is the main gas detected in all experiments, followed by butadiene. The characterization of liquid products achieved by GC-MS/FID showed that the major compound produced was C_9 with a mass fraction of 71.2 wt% at 125 °C of reflux temperature. The characterization of liquid products by FT-ICR MS confirmed the importance of the use of a reflux to control products composition by showing that the hydrocarbons compounds issued from the pyrolysis without reflux can reach 65 carbons unlike the hydrocarbon compounds issued from the pyrolysis with reflux that do not exceed 35 carbons, even if the temperature range between 125 °C and 200 °C did not have that much influence on the distribution of the products.

Therefore, it could be shown that the molecular weight distribution of hydrocarbons could be narrowed when the reflux was used and we could produce hydrocarbons with a narrow distribution of light molecular weight (MW) compounds which are more highly valuable. Consequently, the molecules of interest were maximised, especially those corresponding to the naphtha cuts.

CRediT authorship contribution statement

Nabil Hassibi: Investigation, Validation, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft. **Yann Quiring**: Investigation. **Vincent Carré**: Investigation, Methodology, Formal analysis, Validation, Software. **Frédéric Aubriet**: Methodology, Software. **Lionel Vernex-Loset**: Methodology, Software. **Guillain Mauviel**: Conceptualization, Methodology, Supervision, Writing – review & editing. **Valérie Burklé-Vitzthum**: Conceptualization, Methodology, Supervision, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The authors are very thankful to their colleagues (Anthony Dufour, Yann Lebrech, Michel Mercy, Charly Koenig and Richard Lainé) for their kind help, to Dyhia Ait Abdallah for the method development of the APCI (+) FT-ICR MS and to Théo Vollinger for the development of the SB script for the high-resolution data visualization. This work has been funded by University of Lorraine and Institut Carnot Icéel, France.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.jaap.2022.105826.

References

[1] Heinrich Böll Stiftung, " Atlas of plastics, facts and figures on the world of synthetic polymers ", 2020.
[2] O. Dogu, et al., The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions, Prog. Energy Combust. Sci. 84 (2021), 100901.
[3] M.S. Abbas-Abadi, M.N. Haghighi, H. Yeganeh, Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor, Fuel Process. Technol. 109 (2013) 90–95.
[4] O. Eriksson, G. Finnveden, Plastic waste as a fuel-CO 2-neutral or not? Energy Environ. Sci. 2 (9) (2009) 907–914.
[5] A. Brems, J. Baeyens, R. Dewil, Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a European context, Therm. Sci. 16 (3) (2012) 669–685.
[6] I. Ahmad, et al., Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products, Int. J. Green. Energy 12 (7) (2015) 663–671.
[7] E. Santos, B. Rijo, F. Lemos, M.A.N.D.A. Lemos, A catalytic reactive distillation approach to high density polyethylene pyrolysis – Part 1 – Light olefin production, Chem. Eng. J. 378 (2019), 122077.
[8] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, Waste Manag. 29 (10) (2009) 2625–2643.
[9] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I.P.S. Ahuja, L. Feo, F. Fraternali, Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications, Compos. Part B: Eng. 115 (2017) 409–422.
[10] K. Ragaert, L. Delva, K. Van Geem, Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, Waste Manag. 69 (2017) 24–58.
[11] A. Rahimi, J.M. García, Chemical recycling of waste plastics for new materials production, Nat. Rev. Chem. 1 (6) (2017) 0046.
[12] M.S. Qureshi, et al., Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges, J. Anal. Appl. Pyrolysis 152 (2020), 104804.
[13] K. Kumar Jha, T.T.M. Kannan, Recycling of plastic waste into fuel by pyrolysis - a review, Mater. Today.: Proc. 37 (2021) 3718–3720.
[14] S.D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, A review on pyrolysis of plastic wastes, Energy Convers. Manag. 115 (2016) 308–326.
[15] D. Seth, A. Sarkar, Thermal pyrolysis of polypropylene: effect of reflux-condenser on the molecular weight distribution of products, Chem. Eng. Sci. 59 (12) (2004) 2433–2445.
[16] Z. Dobó, T. Mahner, G. Kecsmár, G. Nagy, The influence of reflux temperature on the yield of transportation fuels during plastic waste pyrolysis, Mater. Sci. Eng. 45 (1) (2020) 77–83.
[17] W. Choo, L. Tang, A. Rownaghi, H. Yong, C.-Z. Li, S. Bhattacharya, The formation of aromatic hydrocarbons during the pyrolysis of polyethylene, Proc. Chemeca (2010) 2010.
[18] T. Wajima, Z.H. Zar, N. Hideki, Oil production from polyethylene plastics by thermal pyrolysis using a reflux condenser, Adv. Mater. Res. 1025–1026 (2014) 842–845.
[19] Plastics Europe (Association of Plastics Maufacturers), " Plastics – the Facts 2018 An analysis of European plastics production, demand and waste data ", 2018.
[20] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, Sci. Adv. 3 (7) (2017).
[21] E. Niyonsaba, J.M. Manheim, R. Yerabolu, H.I. Kenttämaa, Recent advances in petroleum analysis by mass spectrometry, Anal. Chem. 91 (1) (2019) 156–177.
[22] D.C. Palacio Lozano, M.J. Thomas, H.E. Jones, M.P. Barrow, Petroleomics: tools, challenges, and developments, Annu. Rev. Anal. Chem. 13 (1) (2020) 405–430.
[23] A. Dhahak, G. Hild, M. Rouaud, G. Mauviel, V. Burkle-Vitzthum, Slow pyrolysis of polyethylene terephthalate: Online monitoring of gas production and quantitative analysis of waxy products, J. Anal. Appl. Pyrolysis 142 (2019), 104664.
[24] P.A. Costa, F.J. Pinto, A.M. Ramos, I.K. Gulyurtlu, I.A. Cabrita, M.S. Bernardo, Kinetic evaluation of the pyrolysis of polyethylene waste, Energy Fuels 21 (5) (2007) 2489–2498.
[25] R. Olcese, V. Carré, F. Aubriet, A. Dufour, Selectivity of Bio-oils Catalytic Hydrotreatment Assessed by Petroleomic and GC*GC/MS-FID Analysis, Energy Fuels 27 (4) (2013) 2135–2145.
[26] J.-Y. de Saint Laumer, E. Cicchetti, P. Merle, J. Egger, A. Chaintreau, Quantification in gas chromatography: prediction of flame ionization detector response factors from combustion enthalpies and molecular structures, Anal. Chem. 82 (15) (2010) 6457–6462.
[27] J.-Y. de Saint Laumer, et al., Prediction of response factors for gas chromatography with flame ionization detection: Algorithm improvement, extension to silylated compounds, and application to the quantification of metabolites, J. Sep. Sci. 38 (18) (2015) 3209–3217.
[28] N. Hourani, N. Kuhnert, High molecular weight non-polar hydrocarbons as pure model substances and in motor oil samples can be ionized without fragmentation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, Rapid Commun. Mass Spectrom. 26 (19) (2012) 2365–2371.
[29] N. Hourani, et al., Structural level characterization of base oils using advanced analytical techniques, Energy Fuels 29 (5) (2015) 2962–2970.
[30] L.V. Tose, et al., Analyzes of hydrocarbons by atmosphere pressure chemical ionization FT-ICR mass spectrometry using isooctane as ionizing reagent, Fuel 153 (2015) 346–354.
[31] L.V. Tose, et al., APCI (+) FT-ICR MS Analysis of Hydrocarbons Using Isooctane as Ionizing Reagent-A Comparison with HTGC-FID, GC× GC-MS and NMR, J. Braz. Chem. Soc. 30 (2019) 997–1009.
[32] R. Moulian, et al., Chemical characterization using different analytical techniques to understand processes: the case of the paraffinic base oil production line, Processes 8 (11) (2020).
[33] S. Kumar, R. Singh, Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis, Braz. J. Chem. Eng. 28 (4) (2011) 659–667.
[34] V. Mortezaeikia, O. Tavakoli, M.S. Khodaparasti, A review on kinetic study approach for pyrolysis of plastic wastes using thermogravimetric analysis ", J. Anal. Appl. Pyrolysis vol. 160 (2021), 105340.
[35] M. Majewsky, H. Bitter, E. Eiche, H. Horn, Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC), Sci. Total Environ. 568 (2016) 507–511.
[36] C. De Blasio, Thermogravimetric analysis (TGA), in: C. De Blasio (Ed.), Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology, Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 91–102.
[37] F. Gao, 2010, " Pyrolysis of waste plastics into fuels ", PhD thesis, University of Cantenbury, UK.
[38] J.A. Onwudili, N. Insura, P.T. Williams, Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time, J. Anal. Appl. Pyrolysis 86 (2) (2009) 293–303.
[39] M.P. Barrow, K.M. Peru, J.V. Headley, An Added Dimension: GC Atmospheric Pressure Chemical Ionization FTICR MS and the Athabasca Oil Sands, Anal. Chem. 86 (16) (2014) 8281–8288.
[40] W. Buss, J. Hertzog, J. Pietrzyk, V. Carré, C.L. Mackay, F. Aubriet, O. Mašek, Comparison of pyrolysis liquids from continuous and batch biochar production—influence of feedstock evidenced by FTICR MS, Energies 14 (1) (2021) 9.
[41] Y. Cho, A. Ahmed, A. Islam, S. Kim, Developments in FT-ICR MS instrumentation, ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics, Mass Spectrom. Rev. 34 (2) (2015) 248–263.

Supplementary Material

A-0 Schematic details of the pyrolysis setup

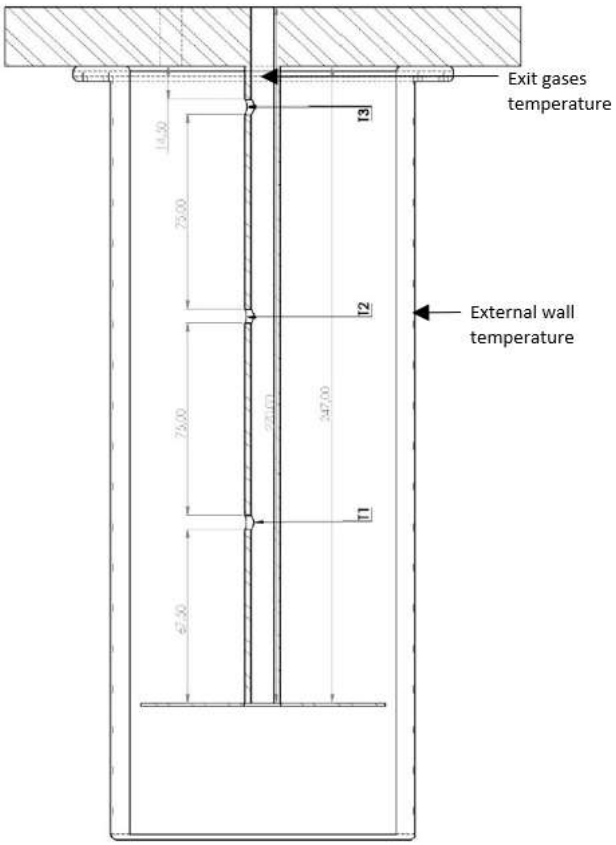


Fig. A-0.1 : Position of the reflux thermocouples in mm

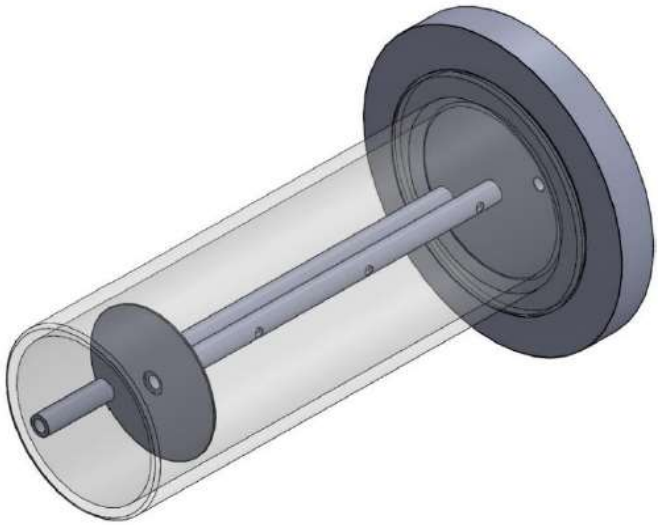


Fig. A-0.2 : Isometric view of the reactor

A-1 Parameters of the µ-GC

The characteristics of the three chromatographic columns (modules) are:

Column	MS5A	Paraplot U	Alumina
Length (m)	10	8	14
Film thickness (µm)	12	30	5
Carrier gas	Ar	He	He
Sample inlet temperature (C°)	90	90	90
Temperature of the injector (°C)	90	90	90
Temperature of the column (°C)	70	55	70
Pump sweep time (s)	20	20	20
Scanning time (s)	20	20	20
Injection time (ms)	50	50	50
Backflush time(s)	15		
Pressure (psi)	25	25	25
Detector	TCD	TCD	TCD

A-2 Quantification of gases analysed by µGC [23]

The molar flow rate of species i can be calculated as follows:

MFi (mol/min/gPP) = $\frac{MF_{N2}}{m_{PP}} \frac{x_i}{x_{N2}}$ Eq.1

Using the ideal gas law, $MF_{N2} = \frac{P\,Q_{N2}}{R\,T}$ Eq.2

And $x_{N2} = 1 - \sum_{j=1}^{k} x_j$ Eq.3

In which MF_{N2} is molar flow rate of nitrogen in mol/min, x_i is molar fraction, Q_{N2} is nitrogen flow rate in (m^3/min), P in (Pa), T in (K), R is perfect gas constant, m_{PP} is PP mass introduced in the reactor in g, k is the species number which are detected by µ-GC.

The number of moles n_i can be calculated by integrating the molar flowrate MFi over the whole reaction time using Simpson's rule:

$$n_i\,(mol) = \int_{t0}^{tf} \mathrm{MFi}\,(t)\,dt \approx [\,MFi(t_0) + 2\sum_{j=1}^{\frac{N}{2}-1} \mathrm{MF}\,(t2j) + 4\sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} \mathrm{MF}\,(t2j-1) + MFi(t_f)\,] \qquad \text{Eq.4}$$

Where $h=\frac{(tf-t0)}{N}$ and N is the number of subintervals.

The mass of species i is determined as: $m_i(g) = M_i\, n_i$ Eq.5

Where M_i is molecular weight (g/mol).

Then, the yield of species i is the ratio of its mass (m_i) by initial mass of PP (m_{PP}).

A-3: Composition of the calibration bottles used for µ-GC (molar %)

Composition of the bottle 1

Propylene : 0.049 ± 2%
Methylacetylene : 0.244 ± 2%
Propadiene 1,2 : 0.294 ± 2%
Ethane : 0.297 ± 2%
Acetylene : 0.496 ± 2%
Methan : 0.499 ± 2%
Ethylene : 0.993 ± 2%
Nitrogen : 97.128 ± 2%

Composition of the bottle 2

Propylene : 0.294 ± 2%
Methylacetylene : 0.049 ± 2%
Propadiene 1,2 : 0.098 ± 2%
Ethane : 0.049 ± 2%
Acetylene : 0.992 ± 2%
Methan : 0.998 ± 2%
Ethylene : 0.497 ± 2%
Nitrogen : 97.022 ± 2%

Composition of the bottle 3

Propylene : 0.157 ± 2%
Methylacetylene : 0.117 ± 2%
Propadiene 1,2 : 0.049 ± 2%
Ethane : 0.149 ± 2%
Acetylene : 4.466 ± 2%
Methan : 5.995 ± 2%
Ethylene : 6.958 ± 2%
Nitrogen : 82.107 ± 2%

B-1 TGA and DTG curves of PP

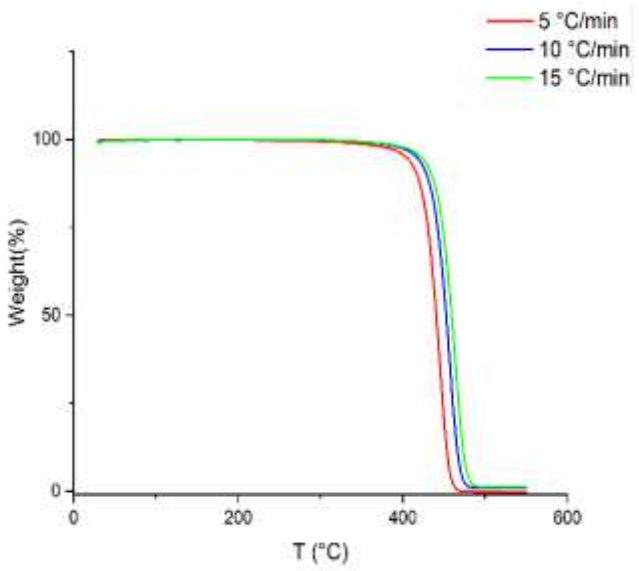


Fig. B-1: TGA curve of PP.

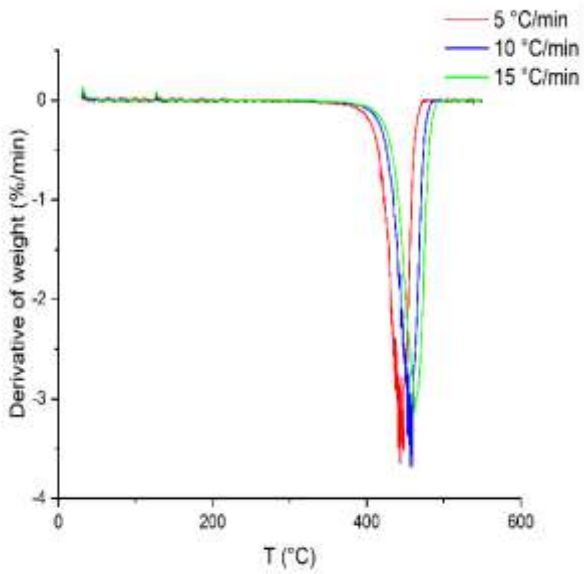


Fig. B-2: DTG curve of PP.

C-1 Calibration of the GC-MS/FID for selected compounds and use of predictive method

A HP-5MS (diphenyl -5% - dimethylpolysiloxane -95%, not polar) was connected to a FID and MS (in parallel) which allow quantification on the FID and identification on the MS by the same injection.

The GC-FID/MS set-up is presented in Fig. C-1.

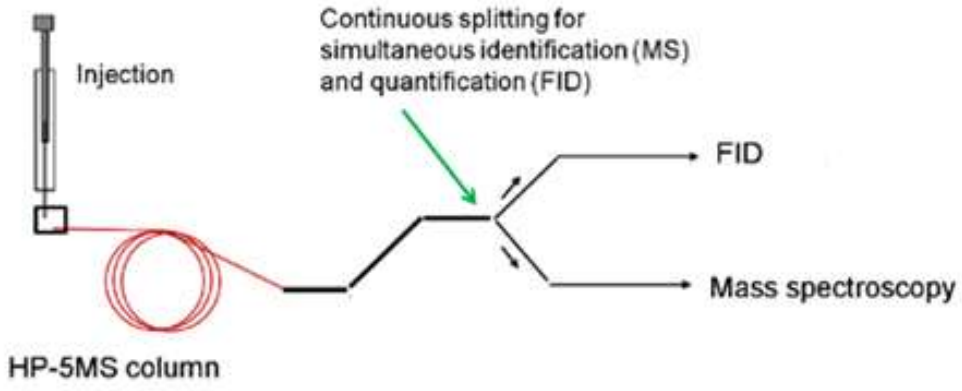


Fig C-1. Setup of GC-MS/FID device used for identification and quantification of liquid products issued from the pyrolysis of PP.

On the FID, the area of product i (A_i) divided by the area of 1-Decanol (A1-decanol), the internal standard, is proportional to the molar ratio between product i and 1-decanol ($\alpha i/\alpha_{1\text{-decanol}}$ is the response factor ratio):

$$n°_i/n°_{1\text{-decanol}} = (\alpha_i/\alpha_{1\text{-decanol}}) \,.\, A_i/A_{1\text{-decanol}} \qquad \text{Eq. 6}$$

Two solutions of nonane and hexadecane were prepared. All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich. 1 µL of 1-decanol was spiked in each solution by means of a µ-syringe. 1 µL of solution was injected into the GC by means of an automatic sampler with a split ratio of 50. On the FID, the areas of nonane and hexadecane areas were measured.

The experimental response factor relative to 1-decanol ($\alpha_i/\alpha_{1\text{-decanol}}$) was calculated by plotting the ratio of areas ($A_i/A_{1\text{-decanol}}$ measured in FID) vs. the number of moles of i prepared with a high precision balance (100% purity was considered) in standard solutions.

C-2 Application of predictive method of de Saint Laumer et al. [25], [26], [27]

De Saint Laumer et al. developed a method to predict the relative response factor of any molecule on a FID based on its enthalpy of combustion. 93% of the relative response factors values were predicted with an accuracy better than ±10%. Among variants developed by these authors we choose to work with the following predictive model:

$$n_{S\text{-}L\ i}/n_{S\text{-}L\ j} = (\alpha_i/\alpha_j) \text{ Eq. C-1; so } n_{S\text{-}L\ i}/n_{S\text{-}L\ 1\text{-decanol}} = (\alpha_i/\alpha_{1\text{-decanol}}). \qquad \text{Eq.7}$$

$$n_{S\text{-}L\ i}=1/((-0{,}071+(0{,}000857(11{,}06+(103{,}51\ n_{C\text{-}i})+(21{,}85\ n_{H\text{-}i})-(48{,}18\ n_{O\text{-}i})))+(0{,}127\ n_{ar\text{-}i}))) \qquad \text{Eq. 8}$$

Where $n_{C\text{-}i}$, $n_{H\text{-}i}$ and $n_{O\text{-}i}$ are the number of Carbon, Hydrogen and Oxygen atoms, and $n_{ar\text{-}i}$ is the number of aromatic rings on the molecule (the complete formula includes other elements). $n_{S\text{-}L\ i}$ is the number of de Saint Laumer of compound i. So, the response factor ($\alpha_i/\alpha_{1\text{-decanol}}$) can be calculated knowing the

atomic composition and number of aromatic rings of the molecule, if both 1-decanol and i molecule were measured on the same FID. In order to measure the b factor, predicted response factor ($n_{S\text{-}L\ i}/n_{S\text{-}L\ 1\text{-}decanol}$) were compared to experimental response factor ($n^0_{S\text{-}L\ i}/n^0_{S\text{-}L\ 1\text{-}decanol}$) /($A_i/A_{1\text{-}decanol}$).

D- Evolution of the viscosity as a function of the rate

As seen in the Fig. D-1, the viscosity decreases while increasing the shearing rate. This is due to the fact that the liquid obtained without reflux is a shear-thinning fluid.

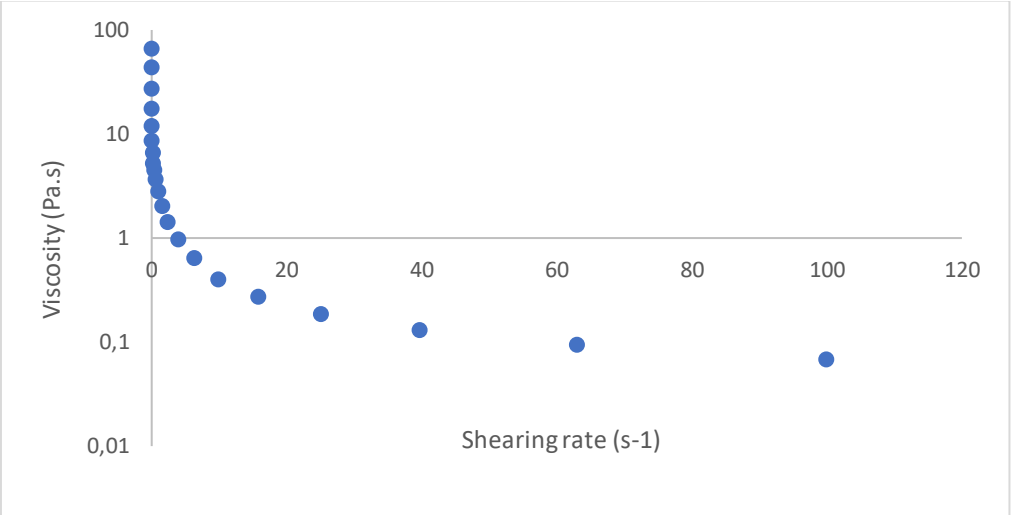


Fig. D-1. Evolution of the viscosity of a function of the shearing rate for the liquid oil obtained without reflux

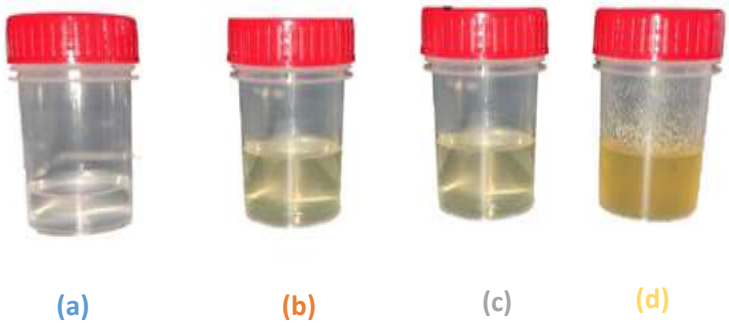
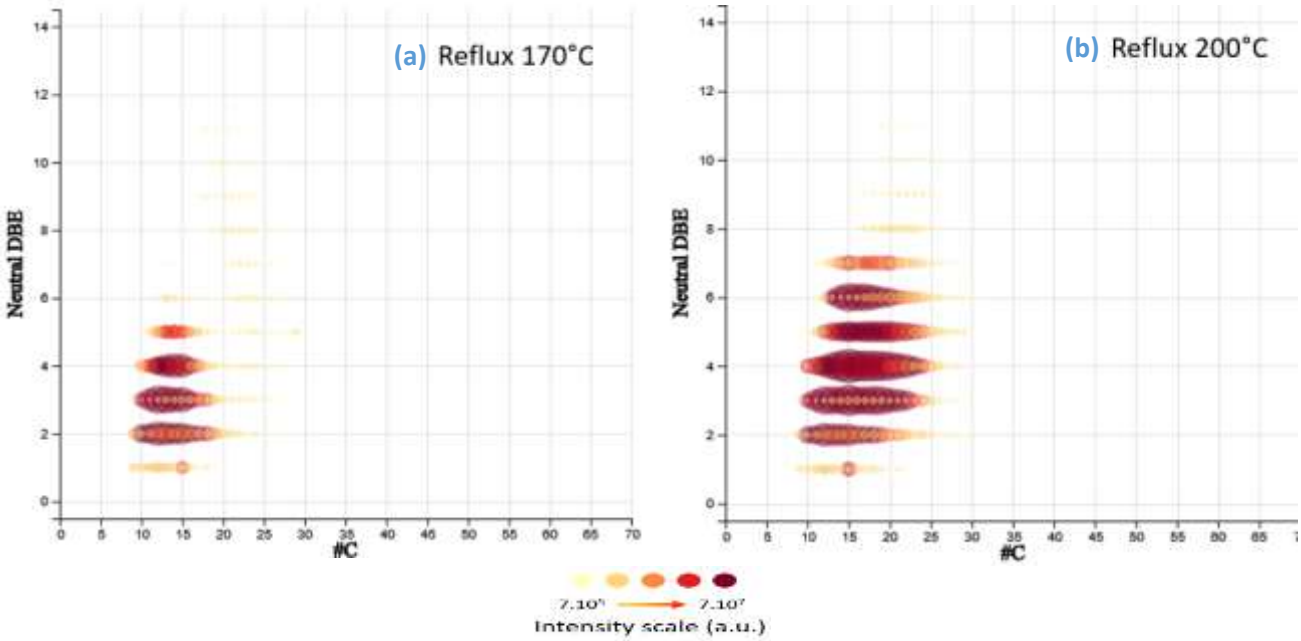


Fig. D-2. Texture of the collected liquid oil at different setpoint temperature of reflux.

(a) Liquid oil sample for a reflux temperature of 125°C.
(b) Liquid oil sample for a reflux temperature of 170°C.
(c) Liquid oil sample for a reflux temperature of 200°C.
(d) Liquid oil sample when the reflux was not used.

E- Plots of double bond equivalents versus carbon number for pyrolysis liquid oil samples, shown as a function of the reflux temperatures



(a) Liquid oil sample for a reflux temperature of 170°C.
(b) Liquid oil sample for a reflux temperature of 200°C.

CHAPITRE 4:

Thermochemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis: Importance of the Reflux to maximise the production of Styrene and BTEX

Abstratct

1. Introduction
2. Materials and methods
   - 2.1. Origin and characteristics of the materials
   - 2.2. Analytical characterization of PS
   - 2.3. Experimental apparatus and procedure
     - 2.3.1.Pyrolysis pilot system
     - 2.3.2.Experimental conditions
   - 2.4. Analytical methods of pyrolysis products
3. Results and discussion
   - 3.1. TGA, proximate and ultimate analysis results
   - 3.2. Characterizaion of pyrolysis products
     - 3.2.1.Product distribution analysis
     - 3.2.2.Analysis of the non-condensable gas products
     - 3.2.3.Analysis of liquid products
     - 3.2.4.Analysis of the char product
4. Conclusions
5. Acknowledgement
6. References
7. Supporting information for publication

La pyrolyse permet la scission aléatoire des chaines de polystyrène en trois produits en fonction des conditions opératoires utilisées : liquide, gaz et résidu solide. Chacun de ces produits peut être utilisé comme source d'énergie. La phase liquide est composée majoritairement de molécules aromatiques telles que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le styrène. Celles-ci peuvent être valorisées comme carburant, mais peuvent également servir de bases en chimie - ce qui peut alors éviter une libération rapide du carbone sous forme de CO_2 dans l'atmosphère.

Le styrène est le composant le plus intéressant d'un point de vue industriel. En effet, il est utilisé comme monomère pour fabriquer des plastiques, du caoutchouc synthétique, ou comme additif dans des parfums ou des médicaments. C'est également un solvant, utilisé notamment pour la synthèse de résines polyester.

Ce chapitre est focalisé sur le recyclage thermochimique du polystyrène en utilisant la pyrolyse à reflux afin de déterminer l'influence du reflux sur les rendements et la distribution des principaux produits qui sont le styrène, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène. L'originalité de cette étude réside dans l'utilisation du reflux pour maximiser le rendement du styrène tout en analysant quantitativement et en détails les produits liquides et les gaz non-condensables issus de cette pyrolyse de PS. Les condensats liquides ont été quantifiés par Chromatographie en phase gazeuse (GC/MS-FID) afin d'analyser leur composition lors de la pyrolyse du PS avec et sans reflux. Quant aux gaz non condensables, ils ont été récupérés dans une poche à gaz puis analysés et quantifiés hors ligne à l'aide d'un micro-Chromatographe en Phase Gazeuse (µ-GC). A titre indicatif également, peu de résidu carboné au fond du réacteur de pyrolyse a été détecté à la fin de toutes les expériences.

Avant le lancement des expériences de pyrolyse de PS, des méthodes thermiques telles que la thermogravimétrie (ATG) et l'analyse élementaire (CNHS/O) ont été utilisées afin de déterminer la température de régulation de chauffage adéquate au sein de la zone basse de pyrolyse qui est de l'ordre de 500°C.

L'objectif principal de cette étude est d'améliorer la récupération du styrène et des BTEX. Pour ce faire, une série d'expériences a été réalisée avec et sans reflux. La température au sommet du condenseur à reflux était comprise entre 200°C et 400°C en fonction de la puissance de chauffage à la paroi. L'utilisation du reflux a permis de déterminer ses effets sur les rendements ainsi que sur la distribution des principaux produits désirés qui sont le styrène, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène.

Le styrène représente le composant le plus produit en raison du craquage des groupes latéraux qui représente la réaction principale dans les réactions initiales. Dans diverses études de la littérature, la fraction massique du styrène dans l'huile liquide varie de 36 à 79%. Des fractions massiques de styrène de 79 et 50,1%, ont été obtenues à 600 °C (une température de 120 °C plus élevée que dans cette étude) dans un réacteur à lit fluidisé et un CSBR (conical spouted bed reactor), respectivement ; alors que, dans cette étude, la fraction massique du styrène a atteint 81,2 % de l'huile liquide analysée lorsque le reflux

était à 200°C (26,75 g de styrène pour 100 g de polystyrène). Ainsi, il est plus intéressant d'utiliser le reflux, car un rendement très élevé en styrène peut être obtenu sans devoir chauffer le réacteur à plus de 500 °C.

Le rendement massique (par rapport à la masse du PS initial) des gaz non condensables, des huiles et des résidus solides était respectivement de 7,3 à 12,5 %, de 84,8 à 88 % et de 2,5 à 4,7 %. Les gaz étaient composés de H_2 et d'hydrocarbures C_2-C_3. Il y avait trois gaz principaux dont la fraction correspondante était supérieure à 5 % lorsque le reflux était utilisé. Il s'agit de l'éthylène (C_2H_4), du propène (C_3H_6) et de l'acétylène (C_2H_2). L'huile liquide contenait une fraction élevée de styrène, de toluène, d'α-méthylstyrène et d'autres composés aromatiques.

Par conséquent, l'importance et l'impact significatif du reflux ont été confirmés afin de maximiser les molécules d'intérêt, en particulier celles correspondant au styrène, au benzène, au toluène et à l'éthylbenzène, par rapport à la pyrolyse sans reflux.

Ce chapitre fait l'objet d'un article publié dans le *Journal Industrial & Engineering Chemistry Research (I&ECR)*.

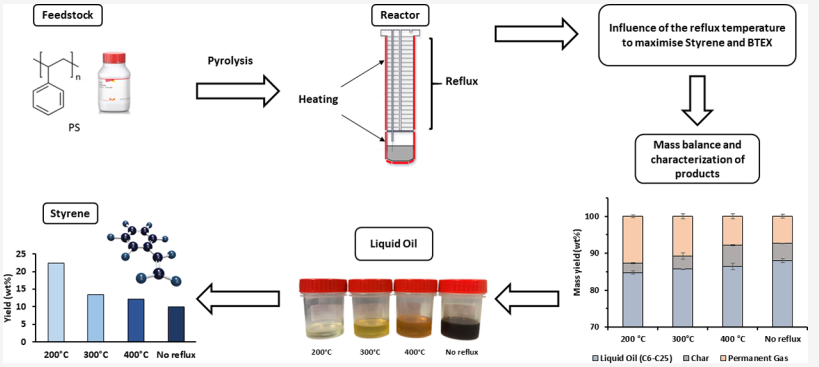
I&EC research
Industrial & Engineering Chemistry Research
pubs.acs.org/IECR
Article

Thermochemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis: Importance of the Reflux to Maximize the Production of Styrene and BTEX

Nabil Hassibi, Yireth Andrea Vega-Bustos, Mohamed Hechmi Aissaoui, Guillain Mauviel, and Valérie Burklé-Vitzthum*

Cite This: https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01692
Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information



ABSTRACT: Chemical recycling of polystyrene (PS) via pyrolysis is of great importance for both environmental and economical purposes. In this work, a specially designed laboratory semibatch glass reactor apparatus equipped with a reflux condenser was developed and investigated for the pyrolysis of PS at 480 °C with nitrogen as the carrier gas and operating at atmospheric pressure with the main goal of improving the recovery of the styrene monomer and benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) components. A set of experiments were carried out with and without a reflux condenser. The upper temperature of the reflux condenser was between 200 and 400 °C depending on the amount of heat applied to the reflux condenser wall. A comprehensive gas chromatograph (GC-MS/FID) coupled with a μ-GC-TCD was used to provide an exhaustive characterization of the liquid and gaseous products. The use of reflux influenced the yields of styrene, ethylbenzene, and toluene in the liquid output and the C_1-C_4 content of the gaseous output. The mass fraction of the styrene monomer related to the analyzed oil from the GC-MS/FID reached a maximum of 81.2 wt % with an optimal reflux temperature of 200 °C, whereas styrene only represented 59.3 wt % when the reflux was not used. The present study illustrates the significant impact of the presence of the reflux on the liquid and gas yields by maximizing the molecules of interest, especially those corresponding to styrene, toluene, and ethylbenzene comparably to usual pyrolysis without reflux.

Downloaded via Nabil HASSIBI on August 22, 2023 at 06:35:54 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

1. INTRODUCTION

The worldwide use and production of plastics have grown rapidly over the last few decades. It has been estimated that almost 391 million tons of plastics was produced worldwide during the year 2021.[1] During 2021, the amount of plastic solid wastes produced in Europe reached almost 58 million tons and a fourfold increase of the production is expected by 2050[2] despite the continuous efforts to reduce, reuse, recycle, and recover. This is mainly due to the wide application of plastics in the manufacturing of packaging for the food industry as well as in other daily life applications.[1] The current most common practices for handling plastic waste are landfill, incineration, and remelting. Remelting seems to be easier to achieve, but it can only be applied for pure PS streams without additives and contamination,[3−5] unlike pyrolysis. Landfill and incineration are less preferable due to high cost, low biodegradability, and the possibility of unacceptable and nonregulated emissions. Therefore, these handling methods are generally not accepted as a long-term solution.

Consequently, one of the promising alternatives to landfill and incineration for the treatment of plastic waste such as polyolefins (polypropylene, polyethylene, and polystyrene) can be pyrolysis to recover the monomer or other valuable chemicals.[3,6−11]

Pyrolysis had received a lot of attention from the scientific community,[12−15] not only because it is considered an

Received: May 19, 2023
Revised: August 5, 2023
Accepted: August 10, 2023

ACS Publications
© XXXX American Chemical Society

ecofriendly technology but also because the process can produce liquid oils as fuels and chemicals up to 80 wt % at an easily reachable temperature of about 500 °C;[16] the products could be merged in a standard petrochemical or petroleum refining industry operation, and the recovered monomer can be used to produce a new polymer.

One of the most important and widely used thermoplastics throughout the world is polystyrene (PS), which is cheap, hard, and transparent but may be colored by introducing colorants. It is heat-resistant and light and exhibits good strength and durability, which make this polymer fit for a variety of applications such as car parts and tires, food packaging, paper coating and carpet backing, electrical appliances, thermal insulation, and composites. During 2021, approximately 20.7 and 3.5 million tons of polystyrene was produced in the world and in Europe, respectively.[1]

In contrast to most addition polymers,[17−19] polystyrene (PS) shows a different behavior during pyrolysis by giving styrene monomers as a major product and with high selectivity. The other products include BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene). The liquid product has always been attractive due to its properties and its potential use as chemical feedstock or fuel. The advantage of the liquid issued from the pyrolysis of PS includes the narrow distribution of molar masses, which make it more valuable than the liquid issued from the pyrolysis of other polyolefins such as polypropylene.[20] The main influencing factors of PS pyrolysis were widely studied and investigated by several researchers such as temperature, heating rate, pressure, residence time, type of reactor, catalyst, and the type of feedstock used. Summarized results are available in the review of Maafa[17] and the articles of Liu et al.,[18] Achilias et al.,[19] Kaminsky,[21] Murata et al.,[22] and Zayoud et al.[23]

The pyrolysis process of PS and its production of liquid and gaseous products rely mainly on the reaction conditions such as temperature, reaction time, reactor type (for instance, fluidized bed reactors and conical spouted bed reactors), the presence of catalysts, etc. All researchers cited above confirmed that at low temperatures (350−500 °C), products mainly consist of liquid compounds (monoaromatics) and at higher temperatures (>500 °C), gas and coke/char yields are higher.

Nonetheless, there is very little information in the literature on the influence and importance of the use of reflux in the control of the composition of pyrolysis oil, and unfortunately, no quantitative analysis of the liquid and gaseous products has been provided. As mentioned in our previous work,[20] only Dobó et al.[40] investigated the influence of reflux temperature in a range of 150−300 °C toward the yield of liquid oil during the pyrolysis of a typical mixture of plastics (PP, LDPE, HDPE, and PS). Wajima et al.[41] studied the production of oil from HDPE by thermal pyrolysis at 450 °C using a reflux condenser with a temperature range from 150 to 200 °C. Only the oil produced was analyzed semiquantitatively by GC-MS.

In this article, the work focused on pyrolysis of virgin polystyrene (PS) in a semibatch reactor in an inert environment. The pyrolysis method in this study can recycle polystyrene product waste without the cleaning process but directly obtain high-value styrene monomers.

The principal focus of this research is to investigate the role of the reflux and its operating temperature in the efficiency and properties of the liquid and gas produced during the pyrolysis of PS. The reflux principle refers to the same principle of a classic and conventional distillation. It consists of separation of two different phases, a gas mixture and a condensed liquid by removing the heat continuously. When the boiling temperature of the gas mixture is reached and becomes higher than the reflux zone temperature, the gas condenses and the liquid flows down the walls of the reflux zone until reaching the bottom of the reactor to undergo a second cracking, while the light compounds with a boiling temperature lower than the reflux zone temperature remain in a gas phase and escape the reactor to condense in the liquid traps.

It is expected that the use of reflux could promote the formation of lighter products by reducing waxes (or oligomers).[20,24,25] More specifically, it is intended to identify the conditions that allow us to enhance the styrene and BTEX yields.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Origin and Characteristics of the Materials. PS was provided by Sigma-Aldrich in a pellet form (2 mm). Its melting point was 240 °C, and its average molecular weight was 192 000 g/mol. The use of PS without additives provided a better understanding of the pyrolysis process. Glass beads in the form of pellets (6 mm) were used as packing elements in the reflux zone. The solvent used for GC analysis and the internal standard were dichloromethane (DCM)[26] and 1-decanol, respectively; both were purchased from Sigma-Aldrich. Nitrogen was purchased from Messer and was used as an inert gas during the pyrolysis experiments; its purity was above 99.995%.

2.2. Analytical Characterization of PS. Briefly, the ultimate analysis was done by using a CHNS analyzer (Elementar vario cube CHNSO), with the proximate analysis done using an ASTM D3173-75. Thermogravimetric analysis (TGA) was achieved using a Mettler Toledo Star^e instrument. The experimental conditions of the three analytical methods were similar to our work for polypropylene (PP). More details are provided in our previous research study.[20]

2.3. Experimental Apparatus and Procedure. *2.3.1. Pyrolysis Pilot System.* The oil obtained from PS was produced via pyrolysis performed in the laboratory. The system consists of a glass semibatch reactor (height of 30 ± 0.2 cm, internal diameter of 5 ± 0.2 cm) with a total volume of 2355 cm^3. Regarding the volume of the reflux zone, it was around 1805.5 cm^3 (400 cm^3 of filling elements and 1405.5 cm^3 of effective volume), and the volume of the feedstock zone was around 549.5 cm^3

The reactor was supplied with N_2 as an inert gas and was equipped with different thermocouples. An absolute pressure sensor was used to prevent an increase in pressure that could lead to a reactor explosion.

In all the experiments, 20 g of PS was placed in the bottom of the reactor before the experiment started. After this step, the apparatus was purged for 20 min with nitrogen having a flow rate of 100 mL/min to ensure that any O_2 present was removed. Then, the system was warmed from ambient temperature to the required target temperature at the lower part of the reactor (setpoint temperature: 500 °C). The flow of the N_2 sweep gas was 100 mL/min during all the experiments. The off-gas zone was heated to a temperature higher than that of the top of the reflux to prevent the solidification of waxes that could clog this area at lower temperatures. Glass beads were used as filling elements to increase the contact area between the liquid and gas phases and thereby improve the exchange between the phases in the reflux zone. The

https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01692
Ind. Eng. Chem. Res. XXXX, XXX, XXX−XXX

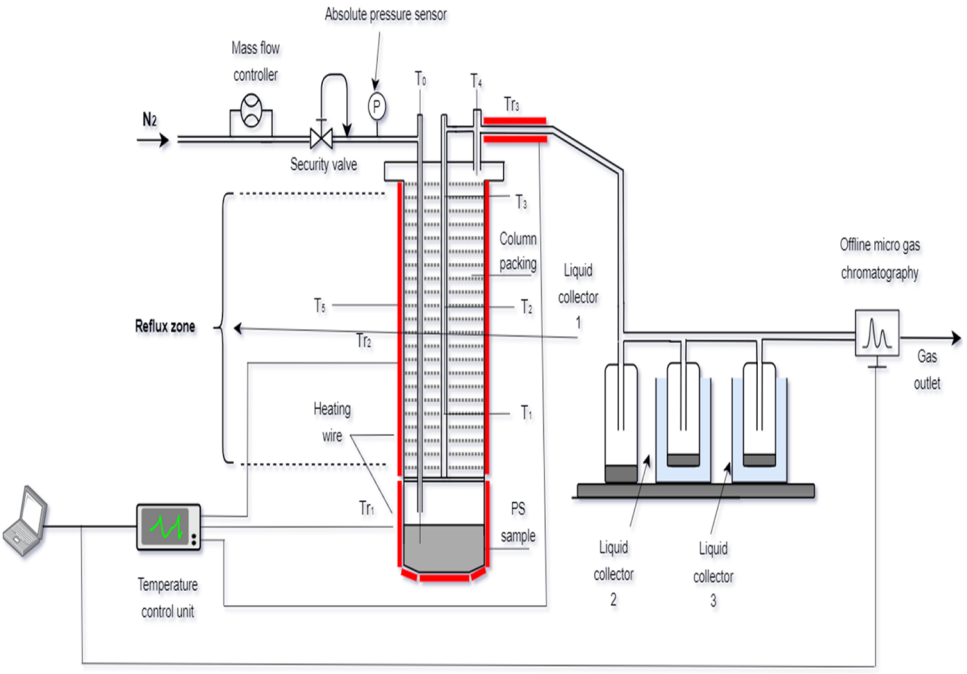


Figure 1. Scheme of the reflux pyrolysis system of PS.

temperatures were controlled by using K-type thermocouples. Nine thermocouples (regulation and measurement) were used to control and monitor the pyrolysis pilot during all the experiments; T_0 for the sample temperature; T_1 for the temperature of the low-reflux position; T_2 for the temperature of the middle reflux position; T_3 for the temperature of the high-reflux position; T_4 for the gas exit temperature, and T_5 for the external wall temperature of the reactor. Moreover, three regulation thermocouples were used, T_{r1} to regulate the temperature of the feedstock zone (pyrolysis regulation temperature), T_{r2} to regulate the temperature of the reflux zone, and T_{r3} to regulate the temperature of the exit gas zone.

The transverse temperature gradient ($\Delta T = T_5 - T_2$) was measured, and it was less than 20 °C after temperature stabilization.

The sample was maintained at the desired temperature until the reaction was completed. The duration of the reaction was noted when there was no longer any flow of liquid oil through the liquid collectors. It was approximately 3.5 h. The gaseous products flowed through the reflux zone, which was kept at a lower temperature than that of the reactor.[20] Lighter gas compounds escaped the reflux column and entered three liquid collectors (the first at ambient temperature, the second at 0 °C by using ice, and the third at −40 °C by using liquid N_2 and propanol). The use of a third collector with a small volume (25 mL) of propanol was necessary to condense all highly volatile hydrocarbon compounds and especially BTEX in order to ensure that they are all condensed and collected; the non-condensable gases that were not trapped and not condensed in none of the three collectors remain gaseous and get collected in a gas bag before being analyzed using an off-line μ-GC.

The scheme is shown in Figure 1, and more details are available in ref 20

After the reaction was completed, the liquid products that were trapped in the liquid collectors were weighed. The liquid products were then dissolved in DCM and analyzed by GC-MS/FID (Section 2.3.2). As soon as the reactor was cooled to room temperature, the char was collected and weighed.

The product yields were divided into three categories: permanent gas (non-condensable gas), char residue which remained in the bottom of the reactor, and liquid oil consisting of hydrocarbons from 6 to 25 carbons that depend on the use of the reflux.

The mass yield calculations are presented in eqs 1−3 as follows

$$\text{mass yield of liquid oil } (\%\ Y_L) = \frac{M_1 \times 100}{M_{PS}} \quad (1)$$

$$\text{mass yield of char in the bottom of the reactor } (\%\ Y_{char}) = \frac{M_2 \times 100}{M_{PS}} \quad (2)$$

$$\text{mass yield of non} - \text{condensable permanent gas } (\%\ Y_G) = 100 - Y_L - Y_{char} \quad (3)$$

where M_{PS} is the initial mass of PS (20 g); M_1 is the mass of all the liquid oil in the collectors; and M_2 is the mass of the char remaining in the bottom of the reactor.

It should be noted that the yield of the non-condensable gas was precisely determined from the mass balance due to the fact that the μ-GC did not quantitatively detect the hydrocarbons that comprise four carbons (too poor sensitivity), and the GC-MS/FID could not detect the hydrocarbons with five and six carbons. Indeed, hydrocarbons with five and six carbons were condensed in the collectors and diluted in a solvent. Due to the solvent lead time/delay in the GC-MS/FID, they were hindered and could not be quantified.

2.3.2. Experimental Conditions. Each experiment (Table 1) was performed three times, and the result presented in this work is the mean with standard deviation. Experiment 4, also called the "no-reflux experiment," was performed without

https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01692
Ind. Eng. Chem. Res. XXXX, XXX, XXX−XXX

Table 1. Parameters of the Experiments

pyrolysis temperatures for each experiment				
	feedstock zone		reflux and exit zones	
experiment	experimental temperature	regulation temperature	temperature of the reflux zone	temperature of the exit gas zone
experiment 1	480 °C	500 °C	200 °C	250 °C
experiment 2	480 °C	500 °C	300 °C	350 °C
experiment 3	480 °C	500 °C	400 °C	450 °C
experiment 4	480 °C	500 °C	500 °C	500 °C
pyrolysis parameters				
nitrogen flow		100 mL/min		
PS mass		20 g		
pressure		atmospheric pressure		

filling elements, and the reflux zone was heated to the same regulation temperature as the feedstock zone.

It should be noted that the longitudinal temperature in the reflux zone was stabilized at the desired reflux temperature and the reflux temperature was similar in the low (T_1)-, middle (T_2), and high (T_3)-reflux positions. Therefore, the regulation temperature of the reflux zone T_{r2} is identical to the T_1, T_2, and T_3 temperatures.

2.4. Analytical Methods of Pyrolysis Products. A GC-MS/FID-type Agilent 7890A coupled to an MS Agilent 5975C TAD (Triple-Axis Detector) series GC/MSD (Mass Selective Detector) system and a flame ionization detector (FID) was used to identify and quantify the compounds in the liquid products. The solution was injected with a split ratio of 50 into an Agilent HP-5MS (diphenyl 5%, dimethylpolysiloxane 95%, non-polar, 30 m × 250 μm × 0.25 μm) column.[25] The column was connected to the FID and the MS, in order to identify and quantify the products in the same analysis. The GC oven temperature was stabilized at 50 °C for 5 min, then increased at 5 °C/min ramp to 320 °C, and held at this temperature for 10 min. Quantitative results were obtained from GC-FID. An external calibration curve was established for nonane and hexadecane, and the quantification of the compounds was estimated by internal calibration, as in ref 20. The internal standard used was 1-decanol because it cannot be produced by PS pyrolysis and comes out in the middle of the chromatogram and can therefore be easily distinguished.

A μ-GC-type Agilent 3000A was used to analyze and quantify the composition of the non-condensable gaseous compounds. Three modules (A, B, and C) and three TCDs (thermal conductivity detectors) were coupled to the μ-GC; thus, three streams of gases can be analyzed simultaneously. For module A (Molsieve 5A (MS5A)), argon was used as the carrier gas, and N_2, H_2, CH_4, and CO are measured. For module B (PoraPLOT U), helium was used as the carrier gas to measure CO_2, C_2H_4, C_2H_6, and C_2H_2. For module C (alumina), helium was also used as the carrier gas to measure hydrocarbons with three and four carbons such as propylene, propadiene, methylacetylene, butane, butadiene, and butene and its isomers. Shortly, the experimental conditions of the μGC were similar to our work for polypropylene (PP).[20] Different previous research studies provided more details for this section.[20,27−29]

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. TGA, Proximate, and Ultimate Analysis Results. In similarity with the TGA results obtained by Nishizaki et al.[30] and Siregar et al.[31] for their HIPS (high-impact polystyrene) sample, the weight loss confirmed that there is only one-step degradation, which means that there is one major degradation reaction. The weight loss of the PS began at 350 °C and was achieved around 484 °C when the heating rate was 20 °C/min. From these measurements, it was possible to estimate the required pyrolysis regulation temperature, i.e., about 500 °C, in order to reach 480 °C in the reactor.

The thermogravimetric (TGA) proximate and ultimate analyses of this study are similar to the previous literature results.[30−33]

Proximate analysis confirmed that the volatile matter matched 100%, as the PS samples did not contain ash. The low amount of sulfur in the PS samples may be due to slight contamination during manufacturing, although the purchased PS was virgin and contained no impurities and additives.[34] C, H, N, O, and S amounts of PS are given in Table 2.

Table 2. Proximate and Elemental Analysis of PS Compared to Other Research Studies

	our work	Oh et al.[32]	Abnisa et al.[33]
proximate analysis (wt %)			
moisture	0		0.25
volatile matter	100	99.9	99.63
fixed carbon	0	0.1	0.12
ash	0		0
ultimate analysis (wt %)			
C	91.98	92.8	91.34
H	7.16	7.2	7.8
N	0		0.34
S	0.07		0
O	0		0.52

3.2. Characterization of Pyrolysis Products. *3.2.1. Product Distribution Analysis.* The product yields of PS pyrolysis are presented in Figure 2. The remaining char in the bottom of the reactor was lower than 1 g (lower than 5% of the initial mass of PS). The liquid products were re-collected from the three condensers. The liquid products produced in the first condensers with reflux were liquid, slightly yellow, and transparent in comparison to the liquid oil obtained without reflux, which was liquid (nonviscous in comparison with the liquid oil obtained from the PP pyrolysis[20]) and dark brown. The texture and the color of the collected liquid oil in the first condenser at different reflux temperatures are presented in

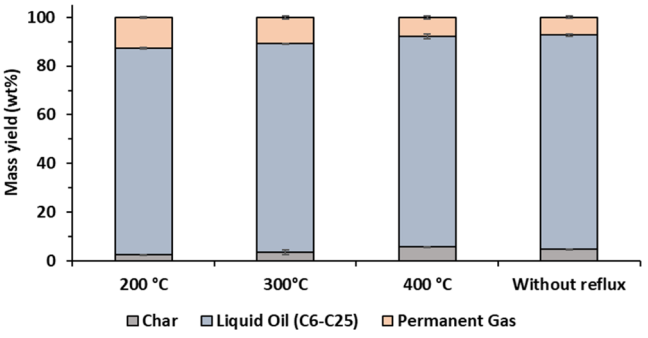


Figure 2. Reflux temperature effect on product yields issued from PS pyrolysis at different temperatures of reflux (200−300−400 °C) and without reflux.

https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01692
Ind. Eng. Chem. Res. XXXX, XXX, XXX−XXX

Figure 3; as the liquid color becomes darker, the liquid contains more polyaromatics, and the cracking of PS to styrene becomes less advanced.

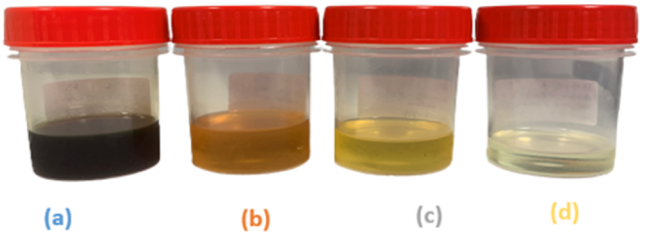


Figure 3. Texture of the collected liquid oil at different setpoint temperatures of reflux. (a) Liquid oil sample when the reflux was not used. (b) Liquid oil sample for a reflux temperature of 400 °C. (c) Liquid oil sample for a reflux temperature of 300 °C. (d) Liquid oil sample for a reflux temperature of 200 °C.

Regarding the other collectors, nothing was collected in the second collector and the volume of propanol of the third collector was constant at the end of all the experiments, which means that nothing was collected as well.

For most experiments, the overall mass yield of liquid products was more than 84 wt %, and the formation of char was insignificant compared to the initial mass of the polymer put in the reactor.

The liquid oil yield is slightly modified by the reflux temperature; it decreased from 88 ± 0.4 wt % without reflux to 86.5 ± 0.8, 85.7 ± 0.2, and 84.8 ± 0.4 wt %, respectively, at 400, 300, and 200 °C. The yield of gas was deduced and precisely determined from the mass balance to complete it. Its yield was between 7.8 ± 0.8 and 12.7 ± 0.3 wt % when the reflux was used, but it dropped to 7.3 ± 0.4 wt % when the reflux was no longer used. The char yield increased when the reflux temperature increased: from 2.5 ± 0.2 wt % at 200 °C to 3.6 ± 0.8 wt % at 300 °C and 5.7 ± 0.1 wt % at 400 °C. When the reflux was no longer used, the char yield was 4.7 ± 0.1 wt %.

A recent investigation of PP pyrolysis[20] showed that the molecular distribution of the gaseous and liquid products from the PP pyrolysis is continuous, ranging from low-molecular weight to high-molecular weight products. In the case of the PS pyrolysis, the product distribution was quite different, with only a few major components in the liquid products. PS was cracked during the pyrolysis into styrene, non-condensable gases and other light aromatics. The low quantity of non-condensable gas confirmed that no significant secondary cracking reactions occurred on the primary pyrolysis products. As a result, PS pyrolysis products were mainly formed during primary reactions. However, compared to our previous PP pyrolysis,[20] the char content produced in the PS pyrolysis was much higher (6%) and consisted of black chips accumulated on the bottom of the pyrolysis zone.

It should be precise again that the analysis of liquid products and non-condensable gas does not provide and detect the hydrocarbons with four, five, and six carbons since the sensitivity of μ-GC toward C_4 is poor and the C_5 and C_6 are hindered by the solvent delay in GC-MS/FID.

3.2.2. Analysis of the Non-condensable Gas Products. The quantity of non-condensable gas from the PS pyrolysis was much less than that of the PP pyrolysis. The total non-condensable gas from pyrolysis of 20 g of PP was between 10.5 and 25.8 wt % of the total products.[20] However, for the same weight of material (20 g) in the PS pyrolysis, 7.3−12.5 wt % gas was collected of the total products. These gas production differences between the different types of polymers are due to the different primary cracking process and the structure of the polymer chain.

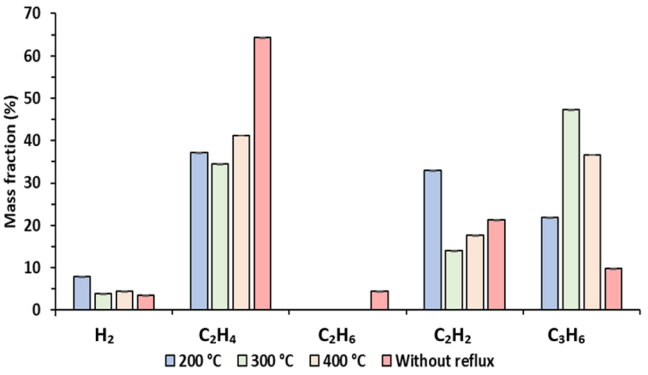


Figure 4. Mass fraction of gas compounds issued from PS pyrolysis at various temperatures of reflux (200−300−400 °C) and without reflux.

Figure 4 presents the results from the μ-GC analysis of PS pyrolysis non-condensable gas. The results were calculated relatively to all the detected gases as follows

$$\text{mass fraction } i\ (\%) = \frac{\text{mass detected}(i)}{\sum_{i=1}^{n} \text{mass detected}(i)}$$

The results show that there were three major components with the corresponding fraction greater than 5% when the reflux was used. The highest mass fraction of ethylene (C_2H_4) was 41.1 ± 0.01 wt % at a reflux temperature of 400 °C. Regarding propene (C_3H_6), its highest mass fraction was 47.4 ± 0.01 wt % at a reflux temperature of 300 °C, and for acetylene (C_2H_2), it was 33.1 ± 0.001 wt % at a reflux temperature of 200 °C. Comparable to when the reflux was not used, the mass fraction of ethylene (C_2H_4) was 64.4 ± 0.002 wt %, around double that when the reflux was 300 °C. Concerning H_2 and C_2H_6, they did not have such mass fractions and interest as ethylene, propene, and acetylene.

The mass fraction of hydrogen gas was higher than in the PP pyrolysis investigation,[20] probably during char formation. The overall low proportion of the non-condensable gas and the gas component concentration could be attributed to the operation temperature and the structure of the PS, yielding a lot of styrene. Regarding methane (CH_4), it was not detected at all in all the experiments.

Comparable to the studies of other researchers,[17,18,23,35−37] this work provides a quantitative analysis of all the gas components detected during the pyrolysis of PS with and without reflux.

3.2.3. Analysis of the Liquid Products. During the PS pyrolysis using reflux, the liquid product was found to be clear brown oils on the contrary to the liquid oil obtained without reflux, which was dark brown. It is interesting to note also that the liquid oil appearance changed with the reflux temperature.

The main liquid components obtained by pyrolysis and identified by GC-MS/FID are presented in Table 3. The

https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01692
Ind. Eng. Chem. Res. XXXX, XXX, XXX−XXX

Table 3. List of the Main Compounds of PS Pyrolysis Identified in the Liquid Oils with and without Reflux

			reflux temperature			
			200 °C	300 °C	400 °C	without reflux
retention time (min)	compound	formula	mass fraction related to the analyzed oil (wt %)			
20.938	1-decanol	$C_{10}H_{22}O$				
4.756	toluene	C_7H_8	13.45	3.12	3.87	3.73
7.671	ethylbenzene	C_8H_{10}	0.79	0.19	1.64	1.17
8.726	styrene	C_8H_8	81.16	79.97	76.46	59.32
9.89	benzene, (1-methylethyl)-	C_9H_{12}	0.00	0.00	0.10	0.00
11.89	α-methylstyrene	C_9H_{10}	2.21	4.06	4.30	4.80

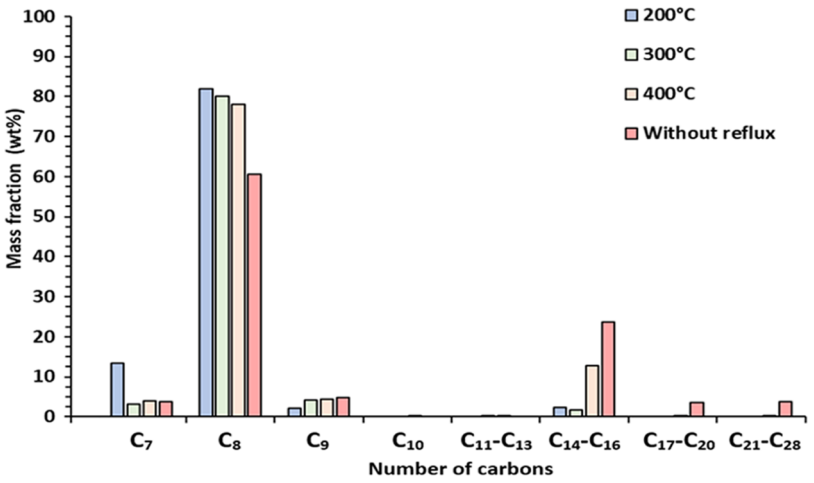


Figure 5. Liquid compound mass fraction issued from PS pyrolysis and related to the initial mass of PS at various temperatures of reflux (200−300−400 °C) and without reflux.

results were calculated relatively to all the detected components. It was calculated as follows

$$\text{mass fraction } i\ (\%) = \frac{\text{mass detected}(i)}{\sum_{i=1}^{n} \text{mass detected}(i)}$$

For information and precision purposes, 93.3% of the injected oil in the GC-MS/FID was detected and quantified, which is very good.

The total list of all the liquid compounds identified and quantified in the liquid oils with and without reflux by the GC-MS/FID is provided in Table S1.

The names of the compounds correspond to the tentative assignments provided by the MS database and have been compared with bibliographic data and chemical analytical standards.

The oil products consisted mainly of aromatic compounds. As shown in Figure 5, hydrocarbons with 7, 8, 9, 14, 15, and 16 carbons were the main species present in the liquid oil when the reflux was used. The highest production of C_8 occurred at a reflux temperature of 200 °C with 81.9 ± 0.6 wt %; then, the mass yield decreased at 300 °C to 80.2 ± 0.2 wt %, followed by another decrease at 400 °C with 78.1 ± 0.3 wt %. The mass fraction of toluene, which represents the only C_7, exhibited a huge decrease from 13.5 ± 0.3 wt % at 200 °C to 3.1 ± 0.004 wt % at 300 °C; then, it slightly increased to 3.9 ± 0.03 wt % at 400 °C. Since the intervals coincide, it can be presumed that the variation of toluene was steady between 300 and 400 °C. The mass fraction of C_{14} to C_{16} showed a slight variation from 200 to 400 °C; it decreased from 2.4 ± 0.01 wt % at 200 °C to 1.6 ± 0.01 wt % at 300 °C; then, it drastically increased to 12.8 ± 0.1 wt % at 400 °C. The mass fraction of C_9 increased from 2.2 ± 0.03 wt % at 200 °C to 4.1 ± 0.01 wt % at 300 °C and then to 4.4 ± 0.03 wt % at 400 °C.

Ethylbenzene and the other compounds exhibited a negligible variation in the entire temperature range of reflux. Concerning xylene, it was not detected in all the experiments.

When the reflux was not used, the mass fraction of C_8 considerably decreased to 60.5 ± 0.02 wt % and the mass fraction of hydrocarbons with 14−16 carbons increased to reach 23.6 ± 0.04 wt %, which represents around the double of the mass fraction of C_{14}−C_{16} at a reflux temperature of 400 °C, a ratio of 10 of the mass fraction at a reflux temperature of 200 °C, and a ratio of 15 of the mass fraction at a reflux temperature of 300 °C.

Table 3 shows that in all the experiments, styrene is the most abundant component. The next most common components found are toluene and α-methylstyrene. This observation was coherent with the findings of other researchers. In various studies,[17,18,23,35−37] the mass fraction of styrene in the liquid oil varies from 36 to 79%, whereas, in this study, the mass fraction of styrene reached 81.2 ± 0.6 wt % of the liquid oil analyzed when the reflux was used (26.75 g of styrene per 100 g of polystyrene). This difference is probably due to differences in pyrolysis conditions. For instance, styrene mass fractions of 79 and 50.1% have been obtained at 600 °C (a temperature of 120 °C higher than in this study) in a fluidized bed reactor and a CSBR (conical spouted bed reactor), respectively.[16,38] However, it is more interesting to use the reflux, since a very high yield of styrene can be achieved without having to heat the reactor to over 500 °C.

https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01692
Ind. Eng. Chem. Res. XXXX, XXX, XXX−XXX

One of the main cracking reactions in the PS pyrolysis is the chain strip cracking where the side functional group (styrene monomer) breaks off from the carbon backbone and forms the principal component in the liquid product. The main reason is that the styrene side groups breaking off from the carbon backbone of the polystyrene represents the principal reaction in the PS pyrolysis. Therefore, the possibility of obtaining valuable aromatic hydrocarbons, such as the three mentioned above, from plastic waste, makes pyrolysis more attractive than other recycling methods such as incineration and landfilling.

3.2.4. Analysis of the Char Product. At the end of all the pyrolysis experiments, there was some char formation. Van Krevelen and Te Nijenhuis in their book[39] concluded that the tendency to form char in the decomposition of certain polymers depends on the chemical structure of the polymer. This tendency increases when the polymer contains some specific groups, which are capable of reacting with hydrogen atoms of the polymeric structure.

The char produced was at the bottom of the reactor where the pyrolysis reaction took place. The mass yield of char from PS pyrolysis was between 2.5 ± 0.2 and 5.7 ± 0.1 wt %, which is much higher than that from PP pyrolysis (inferior than 0.5%)[20] and similar to other studies.[17,18,23,36,37] The char from PS pyrolysis also had a distinctive appearance from that in the PP pyrolysis. PS pyrolysis char was in a black chip form with metallic reflections and a bright shine on their surfaces. The elements in the char were analyzed with a CHNS analyzer (Elementar vario cube CHNSO). The PS pyrolysis char consisted of only carbon (87.6%), hydrogen (11.09%), and sulfur (0.51%). The PS samples used were partly sulfured but not the volatiles formed by pyrolysis. The sulfur concentrated then in the char by increasing from 0.07 to 0.51%, which represents a factor of 7, and consequently, the percentage of carbon slightly decreased in comparison to PS.

4. CONCLUSIONS

PS pyrolysis was studied in a semibatch reactor using a reflux condenser. This work describes in detail the pyrolysis of PS with an emphasis on the importance of the reflux in controlling liquid and gaseous product compositions. This work presents the first quantitative GC-MS/FID analysis combined with μ-GC applied to the PS pyrolysis using reflux. The pyrolysis results demonstrated the significant influence of the use of reflux on the PS decomposition.

In the PS pyrolysis, the side group of polystyrene has very significant effects on the pyrolysis process and the products. The side group, styrene monomer, is the most produced component due to the chain strip cracking, which represents the main reaction in the initial reactions. As a result, the mass fraction of styrene is 81.2 wt % of the total liquid oil analyzed when the reflux was at 200 °C with the pyrolysis reactor at 480 °C. Compared to results in the literature (600 °C), this reaction temperature is much lower, which highlights the interest of the reflux reactor.

The mass yield of non-condensable gases, oils, and char was 7.3−12.5, 84.8−88, and 2.5−4.7 wt %, respectively. The composition of the gases consisted of H_2 and C_2−C_3 hydrocarbon gases. The liquid oil contained a high fraction of styrene, toluene, α-methylstyrene, and other aromatics.

Therefore, the importance of the reflux was confirmed and approved in order to maximize the molecules of interest, especially those corresponding to styrene, toluene, and ethylbenzene comparably to usual pyrolysis without reflux and at lower temperature, without a catalyst.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.3c01692.

List of all the liquid compounds identified and quantified in the liquid oils with and without reflux by the GC-MS/FID (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Valérie Burklé-Vitzthum − *CNRS, LRGP, Université de Lorraine, CNRS, F-54000 Nancy, France;* orcid.org/0000-0001-9803-2841; Email: valerie.vitzthum@univ-lorraine.fr

Authors

Nabil Hassibi − *CNRS, LRGP, Université de Lorraine, CNRS, F-54000 Nancy, France*

Yireth Andrea Vega-Bustos − *CNRS, LRGP, Université de Lorraine, CNRS, F-54000 Nancy, France*

Mohamed Hechmi Aissaoui − *CNRS, LRGP, Université de Lorraine, CNRS, F-54000 Nancy, France*

Guillain Mauviel − *CNRS, LRGP, Université de Lorraine, CNRS, F-54000 Nancy, France;* orcid.org/0000-0003-4662-9720

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acs.iecr.3c01692

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors are very thankful to their co-workers: Dr. Anthony Dufour for his help and advice and Dr. Olivier Herbinet for using his analytical apparatus (GC-MS/FID). This work has been funded by CNRS, University of Lorraine, and ICEEL.

■ REFERENCES

(1) Plastics Europe (Association of Plastics Maufacturers). *Plastics − The Facts 2022. An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data* AISBL: Brussels; 2022.

(2) Stiftung, H. B. *Atlas of Plastics: Facts and Figures on the World of Synthetic Polymers* Heinrich Böll Foundation: Berlin; 2020.

(3) Al-Salem, S. M.; Lettieri, P.; Baeyens, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Manage.* **2009**, *29*, 2625−2643.

(4) Patni, N.; Shah, P.; Agarwal, S.; Singhal, P. Alternate strategies for conversion of waste plastic to fuels. *Int. Scholarly Res. Not.* **2013**, *2*, 3.

(5) Leclerc, P. Dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde, Ph.D. Thesis; University of Montreal: Canada, 2018.

(6) Dogu, O.; Pelucchi, M.; Van de Vijver, R.; Van Steenberge, P. H.; D'hooge, D. R.; Cuoci, A.; Mehl, M.; Frassoldati, A.; Faravelli, T.; Van Geem, K. M. The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2021**, *84*, No. 100901.

(7) Abbas-Abadi, M. S.; Haghighi, M. N.; Yeganeh, H. Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor. *Fuel Process. Technol.* **2013**, *109*, 90−95.

(8) Eriksson, O.; Finnveden, G. Plastic waste as a fuel-CO 2-neutral or not? *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 907−914.
(9) Brems, A.; Baeyens, J.; Dewil, R. Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a European context. *Therm. Sci.* **2012**, *16*, 669−685.
(10) Ahmad, I.; Khan, M. I.; Khan, H.; Ishaq, M.; Tariq, R.; Gul, K.; Ahmad, W. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. *Int. J. Green Energy* **2015**, *12*, 663−671.
(11) Santos, E.; Rijo, B.; Lemos, F.; Lemos, M. A. N. D. A. A catalytic reactive distillation approach to high density polyethylene pyrolysis−Part 1−Light olefin production. *Chem. Eng. J.* **2019**, *378*, No. 122077.
(12) Rahimi, A.; García, J. M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 46.
(13) Qureshi, M. S.; Oasmaa, A.; Pihkola, H.; Deviatkin, I.; Tenhunen, A.; Mannila, J.; Minkkinen, H.; Pohjakallio, M.; Laine-Ylijoki, J. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2020**, *152*, No. 104804.
(14) Jha, K. K.; Kannan, T. T. Recycling of plastic waste into fuel by pyrolysis - a review. *Mater. Today: Proc.* **2021**, *37*, 3718−3720.
(15) Sharuddin, S. D. A.; Abnisa, F.; Wan Daud, W. M. A.; Aroua, M. K. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers. Manage.* **2016**, *115*, 308−326.
(16) FakhrHoseini, S. M.; Dastanian, M. Predicting Pyrolysis Products of PE, PP, and PET Using NRTL Activity Coefficient Model. *J. Chem.* **2013**, *2013*, No. 487676.
(17) Maafa, I. M. Pyrolysis of polystyrene waste: A review. *Polymers* **2021**, *13*, 225.
(18) Liu, Y.; Qian, J.; Wang, J. Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction. *Fuel Process.Technol.* **2000**, *63*, 45−55.
(19) Achilias, D. S.; Kanellopoulou, I.; Megalokonomos, P.; Antonakou, E.; Lappas, A. A. Chemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis: Potential Use of the Liquid Product for the Reproduction of Polymer. *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 923−934.
(20) Hassibi, N.; Quiring, Y.; Carré, V.; Aubriet, F.; Vernex-Loset, L.; Mauviel, G.; Burklé-Vitzthum, V. Analysis and control of products obtained from pyrolysis of polypropylene using a reflux semi-batch reactor and GC-MS/FID and FT-ICR MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2023**, *169*, No. 105826.
(21) Kaminsky, W. Chemical recycling of plastics by fluidized bed pyrolysis. *Fuel Commun.* **2021**, *8*, No. 100023.
(22) Murata, K.; Hirano, Y.; Sakata, Y.; Uddin, M. A. Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, *65*, 71−90.
(23) Zayoud, A.; Thi, H. D.; Kusenberg, M.; Eschenbacher, A.; Kresovic, U.; Alderweireldt, N.; Djokic, M.; Van Geem, K. M. Pyrolysis of end-of-life polystyrene in a pilot-scale reactor: Maximizing styrene production. *Waste Manage.* **2022**, *139*, 85−95.
(24) Ocean Recovery Alliance. *Plastics-to-Fuel Project Developer's Guide* ACC: Hong Kong; 2015.
(25) Auxilio, A. R.; Choo, W.-L.; Kohli, I.; Chakravartula Srivatsa, S.; Bhattacharya, S. An experimental study on thermo-catalytic pyrolysis of plastic waste using a continuous pyrolyser. *Waste Manage.* **2017**, *67*, 143−154.
(26) Costa, P. A.; Pinto, F. J.; Ramos, A. M.; Gulyurtlu, I. K.; Cabrita, I. A.; Bernardo, M. S. Kinetic evaluation of the pyrolysis of polyethylene waste. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 2489−2498.
(27) Olcese, R.; Carré, V.; Aubriet, F.; Dufour, A. Selectivity of bio-oils catalytic hydrotreatment assessed by petroleomic and GC* GC/MS-FID analysis. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 2135−2145.
(28) De Saint Laumer, J. Y.; Cicchetti, E.; Merle, P.; Egger, J.; Chaintreau, A. Quantification in gas chromatography: prediction of flame ionization detector response factors from combustion enthalpies and molecular structures. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 6457−6462.
(29) De Saint Laumer, J. Y.; Leocata, S.; Tissot, E.; Baroux, L.; Kampf, D. M.; Merle, P.; Boschung, A.; Seyfried, M.; Chaintreau, A. Prediction of response factors for gas chromatography with flame ionization detection: Algorithm improvement, extension to silylated compounds, and application to the quantification of metabolites. *J. Sep. Sci.* **2015**, *38*, 3209−3217.
(30) Nishizaki, H.; Yoshida, K.; Wang, J. H. Comparative study of various methods for thermogravimetric analysis of polystyrene degradation. *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, *25*, 2869−2877.
(31) Siregar, J. P.; Salit, M. S.; Rahman, M. Z. A.; Dahlan, K. Z. H. M. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calometric (DSC) analysis of pineapple leaf fibre (PALF) reinforced high impact polystyrene (HIPS) composites. *Pertanika J. Sci. Technol.* **2011**, *19*, 161−170.
(32) Oh, D.; Lee, H. W.; Kim, Y. M.; Park, Y. K. Catalytic pyrolysis of polystyrene and polyethylene terephthalate over Al-MSU-F. *Energy Procedia* **2018**, *144*, 111−117.
(33) Abnisa, F.; Daud, W. W.; Sahu, J. N. Pyrolysis of mixtures of palm shell and polystyrene: An optional method to produce a high-grade of pyrolysis oil. *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2014**, *33*, 1026−1033.
(34) Kumar, S.; Singh, R. K. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Braz. J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 659−667.
(35) Karaduman, A.; Şimşek, E. H.; Cicek, B.; Bilgesü, A. Y. Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *60*, 179−186.
(36) Adrados, A.; De Marco, I.; Caballero, B. M.; López, A.; Laresgoiti, M. F.; Torres, A. Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. *Waste Manage.* **2012**, *32*, 826−832.
(37) Artetxe, M.; Lopez, G.; Amutio, M.; Barbarias, I.; Arregi, A.; Aguado, R.; Bilbao, J.; Olazar, M. Styrene recovery from polystyrene by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Waste Manage.* **2015**, *45*, 126−133.
(38) Aguado, R.; Olazar, M.; Gaisán, B.; Prieto, R.; Bilbao, J. Kinetics of polystyrene pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. J.* **2003**, *92*, 91−99.
(39) Van Krevelen, D. W.; Te Nijenhuis, K. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*; Elsevier: Amsterdam, 2009.
(40) Dobó, Z.; Mahner, T.; Kecsmár, G.; Nagy, G. The influence of reflux temperature on the yield of transportation fuels during plastic waste pyrolysis. *Mater. Sci. Eng.* **2020**, *45*, 77−83.
(41) Wajima, T.; Zar, Z. H.; Hideki, N. Oil Production from Polyethylene Plastics by Thermal Pyrolysis using a Reflux Condenser. *Adv. Mater. Res.* **2014**, *1025−1026*, 842−845.

https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01692
Ind. Eng. Chem. Res. XXXX, XXX, XXX−XXX

Thermochemical recycling of polystyrene by pyrolysis: Importance of the reflux to maximise the production of styrene and BTEX

Nabil Hassibi[1], Yireth Andrea Vega-Bustos[1], Mohamed Hechmi Aissaoui[1], Guillain Mauviel[1], Valérie Burklé-Vitzthum[1*]

[1] Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000, Nancy, France

*Corresponding author:

E-mail adress: valerie.vitzthum@univ-lorraine.fr (V. Burklé-Vitzthum)

Table S1. List of the all the liquid compounds identified and quantified in the liquid oils with and without reflux by the GC-MS/FID.

Retention time (min	Compound	Formula	Reflux temperature			Without reflux
			200 °C	300 °C	400 °C	
			Mass fraction related to the analysed oil (wt.%)			
20.938	1-Decanol	$C_{10}H_{22}O$				
4.756	Toluene	C_7H_8	13.45	3.12	3.87	3.73
7.671	Ethylbenzene	C_8H_{10}	0.79	0.19	1.64	1.17
8.726	Styrene	C_8H_8	**81.16**	**79.97**	**76.46**	**59.32**
9.89	Benzene, (1-methylethyl)-	C_9H_{12}	0.00	0.00	0.10	0.00
11.89	α-Methylstyrene	C_9H_{10}	2.21	4.06	4.30	4.80
15.42	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-	$C_{10}H_{12}$	0.00	0.00	0.07	0.00
25.29	Diphenylmethane	$C_{13}H_{12}$	0.00	0.00	0.09	0.00
27.394	Bibenzyl	$C_{14}H_{14}$	0.18	1.37	1.03	1.59
28.152	Benzene,1,1'-(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis-	$C_{15}H_{16}$	0.58	0.39	0.31	1.01
30.402	Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	$C_{15}H_{16}$	0.16	2.36	2.69	4.14
31.073	Benzene,1,1'-(1-methyl-1,3-propanediyl)bis-	$C_{16}H_{18}$	0.00	0.27	0.66	0.35
31.681	1,2-Diphenylethylene	$C_{14}H_{12}$	0.00	0.00	0.02	0.15
31.922	Benzene,1,1'-(2-butene-1,4-diyl)bis-	$C_{16}H_{16}$	1.63	8.12	6.99	12.89
32.163	1,2-Diphenylcyclopropane	$C_{15}H_{14}$	0.00	0.00	0.00	1.78
33.325	Benzene,1,1'-(1,3-butadienylidene)bis-	$C_{16}H_{14}$	0.00	0.00	0.00	0.04
33.594	Benzene,1,1'-(3-methyl-1-propene-1,3 diyl)bis-	$C_{16}H_{16}$	0.00	0.00	0.35	0.12
34.012	1,4-Diphenyl-1,3-butadiene	$C_{16}H_{14}$	0.00	0.00	0.05	0.50
34.783	1H-Indene, 1-(phenylmethylene)-	$C_{16}H_{12}$	0.00	0.00	0.10	0.32
35.455	2,5-Diphenyl-1,5-hexadiene	$C_{18}H_{18}$	0.00	0.00	0.00	0.22
35.604	Bicyclo[2.1.1]hexane, 1,4-diphenyl-	$C_{18}H_{19}$	0.00	0.00	0.00	0.04
36.121	1-Pentene, 1,5-diphenyl-	$C_{17}H_{18}$	0.00	0.00	0,00	0.66
36.97	1-(4-Methylphenyl)-4-phenylbuta-1,3-diene	$C_{17}H_{16}$	0.00	0.00	0.00	1.87

36.982	Naphthalene, 2-phenyl-	$C_{16}H_{12}$	0.00	0.00	0.13	0.00
37.233	1,3-Pentadiene, 1,1-diphenyl-, (Z)-	$C_{17}H_{16}$	0.00	0.00	0.08	0.00
39.415	Naphthalene, 2-(phenylmethyl)-	$C_{17}H_{14}$	0.00	0.00	0.04	0.00
39.921	Naphthalene, 1-(phenylmethyl)-	$C_{17}H_{14}$	0.00	0.00	0.00	0.42
40.926	p-Terphenyl	$C_{18}H_{14}$	0.00	0.00	0.00	0.34
44.962	Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	$C_{15}H_{16}$	0.00	0.00	0.02	0.70
45.1	Benzene, 4-pentynyl-	$C_{11}H_{12}$	0.00	0.16	0.23	0.00
45.112	Benzene,1,1'-[3-(2-phenylethylidene)-1,5-pentanediyl]bis-	$C_{25}H_{26}$	0.00	0.00	0.00	1.61
48.824	1,1':2',1":4",1'"-Quaterphenyl	$C_{24}H_{18}$	0.00	0.00	0.00	0.30
49.211	Benzene,1,1'-[3-(2-phenylethylidene)-1,5-pentanediyl]bis-	$C_{25}H_{26}$	0.00	0.00	0.00	0.20
49.464	Unidentified	Unidentified	-	-	-	-
52.086	1,1':3',1"-Terphenyl, 5'-phenyl-	$C_{24}H_{18}$	0.00	0.00	0.09	1.52
54.805	Benzene,1,1'-[1-(2,2-dimethyl-3-butenyl)-1,3-propanediyl]bis-	$C_{21}H_{26}$	0.00	0.00	0.00	0.14
56.672	1-Propene,3-(2-cyclopentenyl)-2-methyl-1,1-diphenyl-	$C_{21}H_{22}$	0.00	0.00	0.00	0.06

Note : All the liquid components obtained by pyrolysis and identified by GC–MS/FID are presented in Table S1. The results were calculated relatively to all the detected components. It was calculated as follows:

$$Mass\ fraction\ i\ (\%) = \frac{mass\ detected\ (i)}{\sum_{i=1}^{n} mass\ detected\ (i)}$$

The GC-MS/FID was able to detect and quantify 93,3% of the injected oil.

The names of the compounds correspond to the tentative assignments provided by the MS database and have been compared with bibliographic data and chemical analytical standards.

CHAPITRE 5:

Oxidative stability of hydrocarbons produced by pyrolysis of polypropylene

Abstratct

1. Introduction
2. Materials and methods
   - 2.1. Materials
   - 2.2. Experimental apparatus and procedure
     - 2.2.1.PetroOxy
     - 2.2.2.Experimental parameters and conditions
   - 2.3. Analytical methods after PetroOxy tests
     - 2.3.1.Analysis of liquid oil by GC-MS
     - 2.3.2.Analysis of liquid oil by titration method
3. Results and discussion
   - 3.1. Oxidation stability tests results
   - 3.2. Characterization of the oxidized liquid oils
     - 3.2.1.Analysis by GC-MS
     - 3.2.2.Analysis by titration method
   - 3.3. Antioxydant effect of BHT in liquid oils
4. Conclusion
5. Acknowledgment
6. References

Pendant tout le cycle de vie de l'huile liquide issue de la pyrolyse de plastiques, depuis sa production en laboratoire ou en raffinerie jusqu'au moment où elle est transformée en nouveau polymère ou en carburant, la question de l'instabilité se pose. L'instabilité de cette huile liquide entraîne généralement sa dégradation, ce qui peut provoquer des pannes de moteur et des dysfonctionnements qui affectent ses performances. Une faible stabilité peut entraîner une augmentation des problèmes et des coûts de maintenance, une vulnérabilité des équipements, une diminution de leur fiabilité et de nombreux autres problèmes.

Le terme de stabilité des liquides fait référence à la résistance générale d'un liquide à modifier ses propriétés. Ce changement ou cette dégradation des liquides peut se manifester de diverses manières, notamment par un changement de couleur, un changement des propriétés physiques, chimiques et de combustion, une modification de la compatibilité avec d'autres types d'hydrocarbures, la formation de particules suivie de sédiments et de dépôts, l'apparition de gommes solubles et/ou insolubles pouvant nuire aux performances du moteur, et l'apparition de coke et de matériaux pouvant encrasser les filtres du moteur. Plusieurs chercheurs ont étudié la stabilité des carburants depuis le début du 19ème siècle et ils ont confirmé que la stabilité des carburants dépend de facteurs tels que la composition en hydrocarbures du carburant, la source du pétrole brut, la plage d'ébullition, le type et la sévérité du processus de raffinage et les conditions de stockage. Ils ont indiqué que la stabilité diminue dans l'ordre croissant des paraffines, des naphtènes, des aromatiques, des oléfines et des dioléfines. Ils soulignent également que certains paramètres jouent un rôle majeur dans la stabilité des carburants, tels que la température, la pression, la teneur en oxygène, la durée de stockage, l'intensité et la longueur d'onde de la lumière, ainsi que le type de stockage ; en effet, en fonction de l'environnement auquel le carburant est exposé, la stabilité diminue. Une température élevée, une forte teneur en oxygène, une exposition à la lumière ou une durée de stockage prolongée entraîneront une faible stabilité.

Par contre, personne n'a étudié en détails la stabilité des huiles d'hydrocarbures issues du recyclage thermochimique des plastiques. Dans ce chapitre, on complète l'étude du recyclage de plastiques par voie thermochimique en se concentrant sur l'étude de la stabilité de l'huile liquide produite à partir de la pyrolyse du polypropylène (PP). Ce choix de polymère est fortement soutenu par les résultats de notre étude précédente qui a examiné la pyrolyse du PP de manière détaillée avec et sans reflux. Les tests de stabilité ont été réalisés avec et sans antioxydant (stabilisant) dans un dispositif de test automatique commandé par un microprocesseur appelé PetroOxy dans un environnement oxygéné, en mettant en évidence la période d'induction dans des conditions d'oxydation accélérée. La période d'induction est le temps écoulé entre le début de l'essai et le point de rupture, qui est défini comme une chute de pression de 10 % par rapport à la pression maximale. Elle constitue un indicateur fiable et représentatif de la stabilité des huiles liquides et carburants.

Les différents liquides obtenus ont ensuite été analysés par GC-MS pour identifier les composants de l'huile liquide oxydée. Une méthode de titrage iodométrique à la triphénylphosphine permet également de quantifier les hydroperoxydes ROOH. La formation d'hydroperoxydes affecte la stabilité des huiles liquides dans les conditions de stockage ou de fonctionnement, et peut conduire à terme à la formation de gommes et de dépôts qui dégradent les conditions de fonctionnement des moteurs en bloquant les dispositifs mécaniques.

L'objectif principal de cette étude est de tester la stabilité de l'huile liquide issue de la pyrolyse de PP et de trouver une solution pour limiter la dégradation et la détérioration du produit en conservant ses différentes propriétés (chimiques, physiques, couleur...) à long terme.

Les tests PetroOxy ont été effectués dans des conditions non normalisées avec un petit volume d'échantillon de 5 ± 0,01 mL qui est introduit dans une chambre de test chargée d'oxygène à 700 ± 3 kPa à une température de départ de 25°C. La mesure commence par le chauffage de la chambre d'essai à 130 ± 1°C et dure jusqu'à ce que le point final soit atteint, ce qui est défini comme une chute de pression de 10 % par rapport à la pression d'essai maximale.

Sur la base de ces résultats sans antioxydant, il a été constaté que les huiles liquides obtenues avec reflux sont moins stables que les huiles liquides obtenues sans reflux. Cependant, l'utilisation de kérosène comme solvant mélangé aux huiles liquides avec et sans reflux peut contribuer à stabiliser ces huiles vis-à-vis de à l'oxydation.

L'utilisation du BHT (BHT = butylated hydroxytoluene) comme stabilisant a permis d'augmenter la stabilité par rapport à tous les autres tests d'oxydation. En effet, le BHT a augmenté la période d'induction d'un ratio de 5,9, 4,3, 10,7 et 6,7 pour les huiles liquides avec reflux (AR), les huiles liquides sans reflux mélangées au kérosène (NR_2g), les huiles liquides avec reflux mélangées au kérosène (AR_2g) et le kérosène (Kero) respectivement. En ce qui concerne la concentration en hydroperoxydes (ROOH) quantifiée à l'aide de la méthode de titrage iodométrique, elle a diminué d'un ratio de 16,9, 1,2, 2,9 et 2,6 pour l'huile liquide avec reflux (AR), l'huile liquide sans reflux mélangée au kérosène (NR_2g), les huiles liquides avec reflux mélangées au kérosène (AR_2g) et le kérosène (Kero) respectivement lorsque le BHT a été utilisé.

L'analyse globale des résultats a montré une influence significative sur la stabilité à l'oxydation lors de l'utilisation du BHT comme antioxydant.

Cependant, sur la base des résultats obtenus, on peut conclure que malgré l'ajout d'un antioxydant hautement efficace tel que le BHT, la stabilité des huiles de recyclage n'est pas satisfaisante, à moins de les mélanger avec des huiles brutes comme le kérosène.

Ce chapitre fait l'objet d'un article publié dans le Journal *FUEL*.

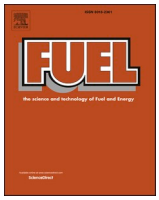
Fuel 358 (2024) 130121



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel



Full Length Article

Oxidative stability of hydrocarbons produced by pyrolysis of polypropylene

Nabil Hassibi, Ryma Benrabah, Yireth Andrea Vega-Bustos, Baptiste Sirjean, Pierre-Alexandre Glaude, Guillain Mauviel, Valérie Burklé-Vitzthum *

Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000 Nancy, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Fuel stability
Pyrolysis oils
Polypropylene
Antioxidant
PetroOxy
Waste management

ABSTRACT

The instability of liquid oils issued from the pyrolysis of plastics usually leads to the degradation and the deterioration of their different properties. In this study, the stability of oils produced from the pyrolysis with and without reflux of polypropylene (PP) was investigated in a standard test device called PetroOxy. This work compares the stability of PP liquid oils with kerosene throughout their induction period and hydroperoxide (ROOH) content, two well-known stability parameters. Moreover, experimental investigations of the impact of a stabilizer (BHT = butylated hydroxytoluene) on the same stability parameters were achieved. A titration method and GC-MS were used to quantify ROOHs and to identify the oxidized liquid compounds, respectively.

PetroOxy tests with BHT showed an enormous influence of BHT on the oxidation stability compared to all other oxidative tests. Adding 500 ppm of BHT multiplied the induction period by 5.9, 4.3, 10.7 and 6.7 for reflux liquid oils, no-reflux liquid oils mixed with kerosene, reflux liquid oils mixed with kerosene and pure kerosene respectively. The ROOH concentration was divided by up to 16.9 for reflux liquid oil when BHT was used.

Based on the results, it can be concluded that the liquid oils obtained by pyrolysis with reflux are less stable than without reflux, and both of them are less stable than kerosene used as reference model. But using kerosene as solvent mixed with liquid oils obtained by pyrolysis with and without reflux increases their oxidative stability. The use of BHT as an antioxidant contributes to make these oils compatible for use as fuels.

1. Introduction

The production and use of plastics have exploded over the last decades in the world. The amount of plastic solid wastes produced in Europe is estimated to increase four-fold by 2050 [1] despite the continuous efforts to reduce, re-use, recycle and recover. Therefore, recycling methods are generally necessary for a long-term solution.

However, one of the promising alternatives to classic treatment of plastic waste recycling can be pyrolysis. It has received a lot of attention from the scientific community [2–7], not only because it is a rather eco-friendly technology but also because the process can produce oil considered as fuels and chemicals up to 80 wt% at an easily achievable temperature of about 500 °C [8]. The converted products could be integrated in standard petrochemical or petroleum refining industry operation, and the recovered monomer can be used to produce new polymer, fuel and detergent.

Nevertheless, during the entire lifetime of oil issued from pyrolysis of plastics, from when it is first produced in the laboratory or the refinery, until the moment when it is transformed to new polymer or fuel, the problem of fuel instability exists. Since several contaminants are present in these oils, their presence can also affect the oil oxidative properties if they are not removed and their degradation can also cause engine failure and malfunction that affect the engine performance. Low stability can lead to increased maintenance problems and maintenance costs, equipment vulnerability, decreased reliability, and numerous other problems which may result in profit losses [9,10].

The term of liquid stability refers to the general resistance of a liquid to change its properties. Two types of stability exist in this context: “storage stability” which refers to the ability of a liquid to remain in storage over extended periods of time under ambient conditions and without significant deterioration; “thermal stability“, which refers to the ability of a liquid to resist to relatively high temperatures for short periods of time without significant deterioration. This change or degradation in liquids can be seen in a variety of ways, including the change of color (the change occurs as a deepening or darkening in color), change in physical properties (such as viscosity or density that tends to reduce the quality of an oil which then does not comply with the specifications and the standards anymore), change in chemical properties (such as

* Corresponding author.
E-mail address: valerie.vitzthum@univ-lorraine.fr (V. Burklé-Vitzthum).

https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130121
Received 24 August 2023; Received in revised form 11 October 2023; Accepted 14 October 2023
0016-2361/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

formation of peroxides or hydroperoxides), and therefore change in combustion properties (such as autoxidation that leads to changes in burning efficiency, changes in the heat of combustion and ignition qualities of the liquid), change in compatibility with other types of hydrocarbon liquids and fuels, particle formation followed by sediment and deposits (which may solidify in tanks, fuel heaters, plug strainers, and cause pump breakdowns and plug lines), appearance of soluble and/or insoluble gum that may be troublesome in engine performance, and appearance of coke and clogging materials in engine filters [10].

Several researchers have reviewed, studied and investigated fuel stability since the beginning of the 19th century and they confirmed that the stability of fuels depends on factors such as the fuel hydrocarbon composition, source of crude oil, boiling range, type and severity of the refining process, and storage conditions [9–17]. They reported that the stability decreases in the increasing order of paraffins, naphtenes, aromatics, olefins, and diolefins. They also emphasize that there are some conditions that play a key role in fuel stability such as temperature, pressure, oxygen content, storage time, light intensity and wavelength, and type of storage. Low stability will then result from high temperature, high oxygen content, exposure to light, or extended storage time [10]. These effects justify the existence of regulation regarding these parameters for the use of oil as a fuel. For the induction period, an international standard ASTM 7525 characterizes the stability of gasoline and Diesel fuels. This data is often linked to another standard regarding the total content of hydroperoxides in fuels ASTM D3703 [18].

The influence of the complexity of the recovery process of fuel or liquid oil issued from the pyrolysis of plastics is not negligible. There is not a single explanation for all the phenomena and processes associated with fuel degradation. However, most researchers agree that the instability of fuel is highly linked to the oxidation reactions in the liquid phase. Reactive organic compounds involving sulfur, nitrogen, and oxygen atoms in the feedstock are also responsible for the deterioration and instability. Catalytic effects during the pyrolysis experiment could also lead to degradation of the fuel when the storage time is not negligible.

An overall conceptual process of fuel instability is proposed in Fig. 1 [19].

This article focuses on the study of the stability of liquid oil produced from the pyrolysis of polypropylene (PP), one of the most produced commodity plastics [20]. This choice of polymer is highly supported by the achievement of our previous study which investigated the pyrolysis of PP in a detailed framework with and without reflux [21].

The principle of reflux is to separate the gas mixture in the reflux zone by selectively condensing the liquid and continuously removing heat. Reflux condensation works as described in our previous work [21]. Heavy components are continuously removed from the mixed vapor upstream, and the reflux liquid stream is enriched in these components. The principle of reflux is similar to conventional distillation. When the boiling point of the gas mixture is higher than the temperature of the reflux zone, the gas condenses and the liquid flows downward along the wall of the reactor condensation tube, while the range of light compounds with a boiling point lower than the temperature of the reflux zone remains in the gas phase and escapes from the reactor [21].

Previous pyrolysis results of PP [21] showed that the use of reflux condenser greatly affects the decomposition of PP. Propylene was the main gas detected in all experiments, followed by butadiene. GC-MS/FID characterization of the liquid product showed that when the reflux temperature was 125 °C, the main compounds were the C_9 hydrocarbons, and their fraction was 71.2 wt% of the liquid oil. Characterization of the liquid product by FT-ICR MS showed that hydrocarbons formed by pyrolysis without reflux can reach up to 65 carbons, while hydrocarbons formed by reflux pyrolysis do not exceed 35 carbons and most of them are shorter than 20 carbons. Nevertheless, the Double Bond Equivalent slightly increases by using the reflux.

The stability tests on these oils were achieved with and without stabilizer in a microprocessor-controlled automatic test device called PetroOxy under pure oxygen, then the different liquids obtained were analyzed by GC-MS to identify the components of oxidized liquid oils and an iodometric titration was used to quantify hydroperoxides.

To the best of our knowledge, this article presents the first oxidative study of the stability of hydrocarbons produced by plastics recycling and more specifically by a thermochemical method (pyrolysis of polypropylene).The main objective of this research is to test the stability of the liquid oils issued from the pyrolysis of polypropylene with and without reflux and to find a practical solution to avoid the degradation and the deterioration of the oils by keeping their different properties (chemical, physical, color…).

2. Materials and methods

2.1. Materials

Oil was produced from the pyrolysis of virgin PP [21] which was provided by Total Petrochemicals (PPH9020) in the form of pellets (2–3 mm) and with the following properties: melting point of 165 °C and density of 0.905 g/cm^3. Dichloromethane (DCM) with a purity above 99.8 mol% was used as solvent and was purchased from Fluka. 1-Decanol with a purity above 98 mol% was purchased from Sigma Aldrich and chosen as the internal standard. O_2 provided by Messer (purity above 99.995 mol%) was used to feed the PetroOxy. Butylated hydroxytoluene (BHT), also known as dibutylhydroxytoluene with a purity above 98 mol% was purchased from Sigma Aldrich and chosen as

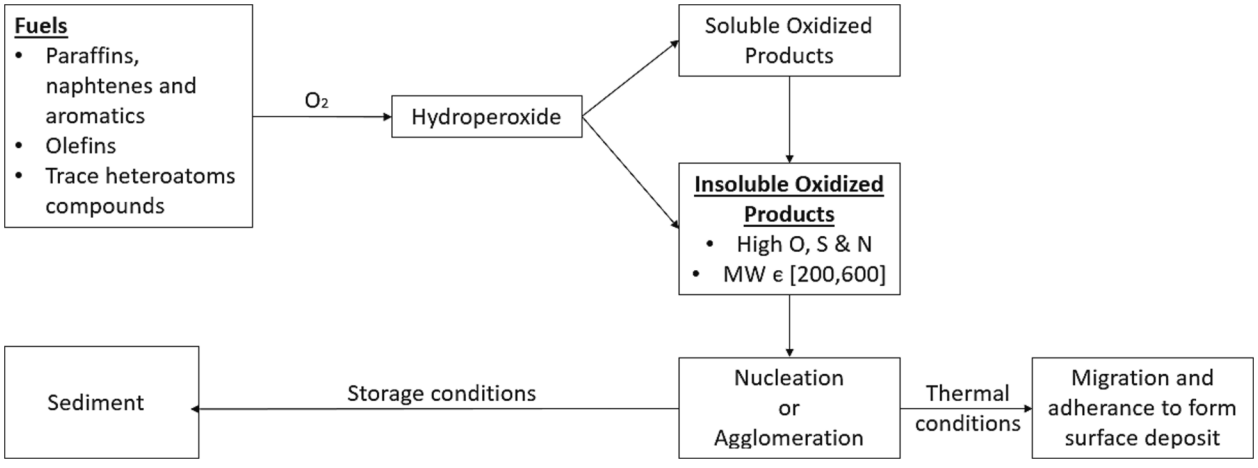


Fig. 1. Overall conceptual process of fuel instability [19].

stabilizer (antioxidant). Liquid kerosene was purchased from Sigma Aldrich. It was used as fuel reference since the boiling points and the composition are similar to those of the pyrolysis oil and it has the following properties: kinematic viscosity of 1.43 cSt (at 40 °C), density of 0.758 g/cm^3 (at 15.6 °C), storage temperature of 2–30 °C and a distillation range between 65 °C and 230 °C. Since the oil without reflux was highly viscous, liquid oils from 1 g to 5 g were mixed with 25 mL of kerosene otherwise the oxidation tests could not be performed for liquid oil without reflux.

Triphenylphosphine used for iodometry (TPP reagent plus 99 mol%) and acetic acid (≥99.8 mol%) were purchased from Sigma Aldrich. n-Decane used as the solvent of the titrant was purchased from ACROS Chemicals.

2.2. Experimental apparatus and procedure

2.2.1. PetroOxy

PetroOxy, a RSSOT (Rapid Small-Scale Oxidation Test) device developed over the last few decades as an alternative to traditional oxidation stability testing methods, based on reflectance and less accelerated oxidation (45 °C) for long time period (ASTM D6468), was used (Fig. 2). It is a microprocessor-controlled automatic batch reactor for the rapid and reliable measurement of the oxidation. The experimental apparatus has been described in detail previously by Zabarnick et al [9,22,23]. It measures the induction period of fuels under accelerated oxidation conditions with an uncertainty of 10 %. A typical test is carried out with a small sample volume of 5 ± 0.01 mL which is introduced into a test chamber charged with oxygen at 700 ± 3 kPa at a starting temperature of 25 °C. The measurement begins by heating the test chamber to 130 ± 1 °C and lasts until the endpoint is reached, which is defined as a pressure drop of 10 % below the maximum test pressure. The induction period is specified as the time from the start of the test chamber heating procedure to the endpoint (P_{max} − 10 %), which is usually measured in minutes and a good representative indicator of the fuel stability.

2.2.2. Experimental parameters and conditions

Each PetroOxy experiment was carried out at least three times and the result expressed in this study is the average with standard deviation. The experiment 1, which was also called « experiment without reflux », was performed with the oil obtained by pyrolysis with a reflux zone heated at the same external temperature than the feedstock zone [21]; this experiment consisted of 5 sub-experiments with different no-reflux (NR) liquid oil masses that have been mixed with 25 mL of kerosene to study its effect as an additive. These experiments were performed in order to analyze and study the effect of the mixture of different masses of the liquid oil and the kerosene on the induction time of the oxidation tests. It should be noticed that the no-reflux liquid oil is too viscous to be used pure in the PetroOxy device. The experiment 2 consisted of 2 g of liquid oil obtained by pyrolysis with reflux at 200 °C (AR_2g) and mixed with 25 mL of kerosene. This experiment was performed in order to study and compare the influence of the reflux over the oxidation stability of the produced oil, and especially when the oil is used as an additive in the kerosene. The experiment 3 was performed with oil obtained by pyrolysis with a reflux temperature of 200 °C in order to see the influence of the reflux on the yielded oil stability.

The experiment 4 which is also called “reference experiment” was performed using kerosene model to compare its stability with the oil produced from the pyrolysis of PP. The experiments 5, 6, 7 and 8 were performed with BHT stabilizer to visualize its influence during the oxidation tests and to be compared with the experiments 1, 2, 3 and 4 (Table 1).

The BHT was chosen as a stabilizer because it is widely used to prevent free radical-mediated oxidation in organic fluids (e.g. fuels, oils) and other materials, and it is recognized as safe and noncarcinogenic. Moreover, BHT is proved to be the more effective antioxidant during PetroOxy test compared to other antioxidants such as 2,4,6-tris isopropylbenzoic hydrazide and benzoic hydrazide [24]. For reference, 500 ppm of BHT was used for all PetroOxy tests with antioxidant.

2.3. Analytical methods after PetroOxy tests

2.3.1. Analysis of liquid oil by GC-MS

After oxidation tests, liquid oils were analyzed using a GC-MS and were dissolved in DCM. Other solvents were tested, but the extracted oil was soluble only in DCM [25]. The internal standard was 1-decanol because it is a linear carbon chain alcohol that cannot be produced by polyolefins and comes out halfway through the GC-MS analysis. Therefore, it could be easily distinguished in the chromatogram.

For the qualitative analysis, a GC-MS was used to identify unknown

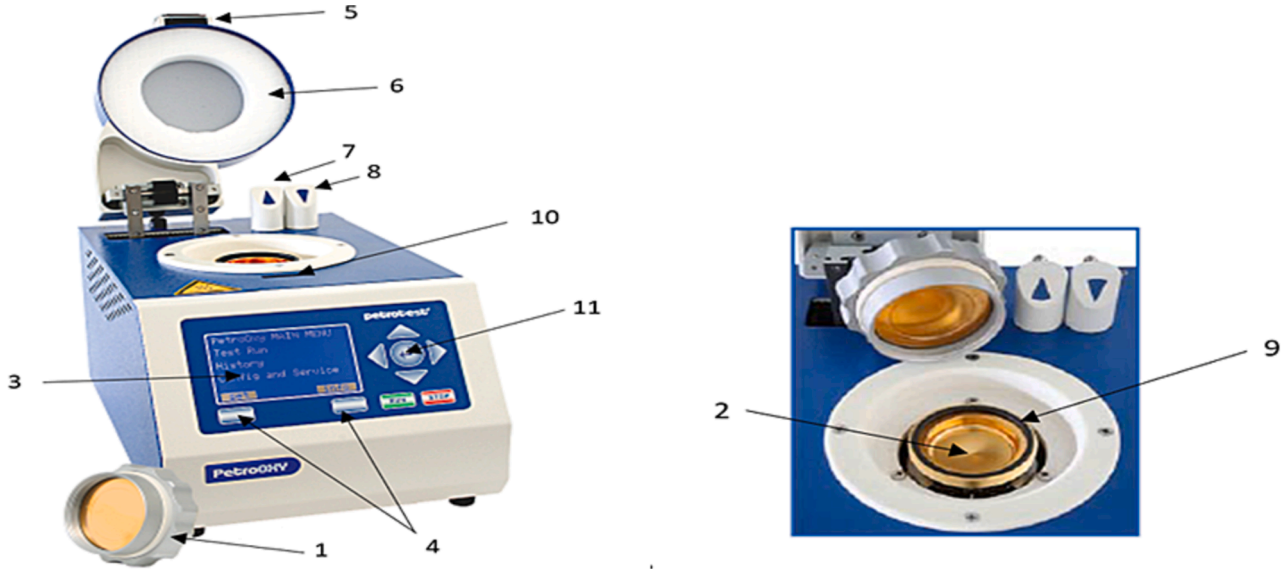


Fig. 2. Front and top view of the PetroOxy [42]. (1) Screw cap for closing the test chamber; (2) Test chamber; (3) Display; (4) Softkeys; (5) Latch to lock/ unlock the safety hood; (6) Insulated safety hood; (7) Oxygen outlet; (8) Oxygen inlet; (9) Oxygen inlet/outlet of the test chamber; (10) Locking latch for the safety hood; (11) Enter key and arrow keys

Table 1
Description of the oxidation experimental tests.

Use of antioxidant	Name of the experiment		Description of the experiment
No BHT	Experiment 1	NR_1g NR_2g NR_3g NR_4g NR_5g	Different masses of oil without reflux and with kerosene
	Experiment 2	AR_2g	2 g of oil with reflux at 200 °C and with kerosene
	Experiment 3	AR	Oil with reflux (200 °C)
	Experiment 4	Kero	2 g of kerosene
With BHT	Experiment 5	NR_2g_BHT	2 g of oil without reflux and with kerosene
	Experiment 6	AR_2g_BHT	2 g of oil with reflux at 200 °C and with kerosene
	Experiment 7	AR_BHT	Oil with reflux (200 °C) with BHT
	Experiment 8	Kero_BHT	2 g of kerosene with BHT

compounds in the liquid products. Shortly, the experimental conditions of the GC-MS method for the pyrolysis products were similar to our work for polypropylene (PP) [21]. An Agilent 7890A Gas Chromatography system coupled to an Agilent 5975C TAD (Triple-Axis Detector) Series GC/MSD (Mass Selective Detector) system was used. The solution was injected with a split ratio of 50 into an Agilent HP-5MS (diphenyl 5 %, dimethylpolysiloxane 95 %, non-polar, 30 m × 250 µm × 0.25 µm) column. The GC oven temperature was stabilised at 50 °C for 5 min, then increased with a 5 °C/min ramp to 320 °C and held at this temperature for 10 min. Different previous research studies provide also more details for this section [26,27].

2.3.2. Analysis of the liquid oil by titration method

The total hydroperoxide content of oxidized liquids was determined by iodometric titration, with triphenylphosphine in n-decane titrant, [28] and the titration endpoint was measured with a G10S Compact potentiometric titrator (Mettler Toledo).

The reaction between ROOHs and iodide is widely known since this reaction is the basis of the ASTM D3703 method [18]. The iodine liberated from the reaction of ROOHs with iodide ions was titrated with a standardized TPP solution thanks to the equations below.

$$ROOH + 2H^+ + 2I^- \rightarrow ROH + I_2 + H_2O \quad (1)$$

$$TPP + I_2 \rightarrow [TPPI]^+[I]^- \quad (2)$$

The titration method used in this study is a potentiometric method that is known to be more precise and more effective for the detection of ROOHs than other titration methods [28,29]. The total ROOH concentration in the samples was then calculated. The uncertainty of the hydroperoxide concentration through this method is 9 % of the final result, corresponding to 95 % of the confidence interval [29].

The experimental protocol observed in Fig. 3 consisted in heating the solvent mixture including solid potassium iodide in the presence of acetic acid for 5 min at a temperature of 68 °C to get a saturated solution of iodide ions. Then, without cooling, 1 mL of the sample containing the ROOHs was added and was kept at a temperature of 68 °C for 15 min. At this stage, the reaction of ROOHs with iodide ions was complete and iodine was released. The amount of iodine released is equal to the stoichiometric amount of ROOHs present in the sample, and the iodine was titrated with TPP solution. It is predicted that a colorless charge transfer (CT) complex $[TPPI]^+$ $[I]^-$ is formed from titration of the produced iodine with TPP as given below.

The proposed titration method had a clear endpoint, and the type of potentiometric endpoint detection was based on the visible changes of the potential of the solution by the complex formation.

3. Results and discussion

3.1. Oxidation stability tests results

The kerosene and the oils issued from the pyrolysis of PP are composed of a wide range of hydrocarbons; during their oxidation tests, the reactions proceed via a free radical chain reaction mechanism [9,22,30], leading to the formation of a mixture of ROOHs and oxygenated hydrocarbon derivatives (alcohols, ketones, carboxylic acids…) via radical termination pathways [9,22,30].

In the first series of measurements shown in Table 2, the effect of the addition of different quantities of liquid oil, produced without reflux, to kerosene was investigated. Then an oxidative test of liquid oil produced with reflux was performed to compare the influence of the reflux on the stability of these oils. An additive concentration of 2.2 mmol/kg was chosen for BHT. This concentration corresponds to approximately 500 ppm. BHT was then added in a series of further tests to point out the relevance of the antioxidant effect.

Under the investigated conditions and without BHT, the oil produced by pyrolysis with reflux (AR) presented the lowest induction period of 12.2 min. Also, experiment 2, where 2 g of AR is added to the kerosene, showed a low induction period of 60.6 min compared to the experiment 1.2 (2 g of NR blended with the kerosene, IP of 157.9 min) and all the sub-experiments of the experiment 1.

Based on these results, we can conclude that the liquid oils obtained by pyrolysis with reflux are less stable than liquid oils obtained without reflux. Also, using kerosene as solvent mixed with liquid oils obtained with and without reflux can help to stabilize these oils and increase their oxidation stability.

Oils issued from plastics pyrolysis do not contain any antioxidants

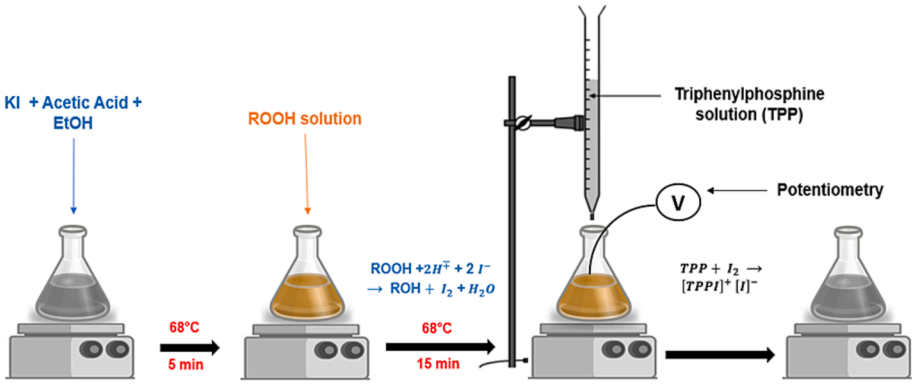


Fig. 3. Scheme of the iodometric method using triphenylphosphine solution and potentiometry [22].

Table 2
Results of oxidative analysis by PetroOxy tests and triphenylphosphine iodometric titration.

Use of antioxidant	Name of the experiment		PetroOxy induction period (min)	Concentration of ROOHs (mmol/L)
No BHT	Experiment 1	NR_1g	170.5 ± 6.7	87.8 ± 12.7
		NR_2g	157.9 ± 8.4	66.4 ± 9.8
		NR_3g	127.4 ± 5.2	67.4 ± 9.4
		NR_4g	106.9 ± 4.1	61.9 ± 8.7
		NR_5g	90.9 ± 3.9	56.8 ± 8.1
	Experiment 2	AR_2g	60.6 ± 2.7	90.5 ± 12.9
	Experiment 3	AR	12.2 ± 1.7	174.2 ± 18.5
	Experiment 4	Kero	150.5 ± 5.9	81.8 ± 11.8
With BHT	Experiment 5	NR_2g_BHT	681.6 ± 13.8	57.7 ± 7.3
	Experiment 6	AR_2g_BHT	650.8 ± 12.1	31.3 ± 3.4
	Experiment 7	AR_BHT	71.9 ± 2.2	10.3 ± 1.1
	Experiment 8	Kero_BHT	1011.2 ± 12.6	36.2 ± 5.5

and therefore they exhibit a poor stability towards oxidation. This effect can be explained through the composition of the pyrolysis oils. Indeed, the plastic pyrolysis oils contain a large amount of linear carbonated chains with an average number of C_{10}, and the literature shows that these hydrocarbons are stable [30]. However, the presence of alkenes drastically changes the oxidation chemistry of these oils. The reactions between alkenes and oxygen are easier than those for linear alkanes, which leads more rapidly to the formation of unstable compounds such as ketones and aldehydes [31]. So, when an oxidative stress occurs, the oil is less stable than the kerosene since the kerosene composition is mainly alkanes which are known to be rather stable products. Moreover, the pyrolysis oil obtained with reflux exhibits a higher Double Bond Equivalent (DBE) than without reflux [21], which explains the lower stability of oil obtained with reflux than that obtained without reflux. Indeed, without reflux, most compounds have a DBE of 2, whereas with reflux, the DBE of most compounds is between 2 and 4, with a high proportion of DBE of 3 and 4. Note that the DBE of the $C_cH_hO_o$ ions has been calculated according to the general formula 1 + c – h/2, and the molecular formulas have been previously determined by GC-MS/FID and FT-ICR MS [21].

Fig. 4 show the effect of the addition of NR oil on kerosene model on the induction period and on the ROOH content of the aged fuel blend.

The results in Fig. 4 showed that mixing a low quantity of plastic pyrolysis oil can increase the oxidation stability of the pure kerosene model since its IP increased from 150.5 min to 170.5 min and 157.9 min when we mixed it with 1 g and 2 g of NR liquid oils respectively. However, the addition of high quantities of plastic pyrolysis oil lowered the induction period drastically; the induction period decreased from 170.5 min to 90.9 min when the quantity of NR liquid oil added increased from 1 to 5 g. So, a low quantity has a positive effect on stability, which could be due to the production of stabilized allyl radicals from alkenes, but when the quantity increases the inhibition effect is lost, since alkenes are very sensitive to oxidation.

For comparative purposes, experiment 2 was performed (oil produced by pyrolysis with reflux added to kerosene) and results showed that its IP is the lowest compared to experiment 1 (Fig. 4) and experiment 4 (pure kerosene), although it is better than for pure oil produced with reflux. However, it will be difficult to conclude on the relative stability of the oils with and without reflux by comparing their mixture with kerosene [29].

3.2. Characterization of the oxidized liquid oils

3.2.1. Analysis by GC-MS

The PetroOxy oxidized liquid oils obtained from the pyrolysis of PP were dissolved in dichloromethane and semi-quantitatively analyzed to identify their chemical compositions.

The major compounds identified in some oxidized oils obtained by pyrolysis with and without reflux and antioxidant are presented in the supplementary material. All the oils identified consisted of alkanes, alkenes and small quantities of ketones. No hydroperoxides and carboxylic acids were detected in all the oils analyzed. Since ketones were detected in all oxidized liquid oils except kerosene and kerosene mixed with NR liquid oils, it can be confirmed that the oxidation process was rather advanced in the oxidized oils obtained by pyrolysis with reflux. Nevertheless, the GC-MS could not identify and quantify the hydroperoxides and oxidation compounds due to their fragility.

The major compounds included a range of hydrocarbons from C_6 to C_{10} when the reflux was used, with and without BHT. For kerosene and all NR liquid oils (1, 2, 3, 4 and 5 g) mixed with kerosene, no significant

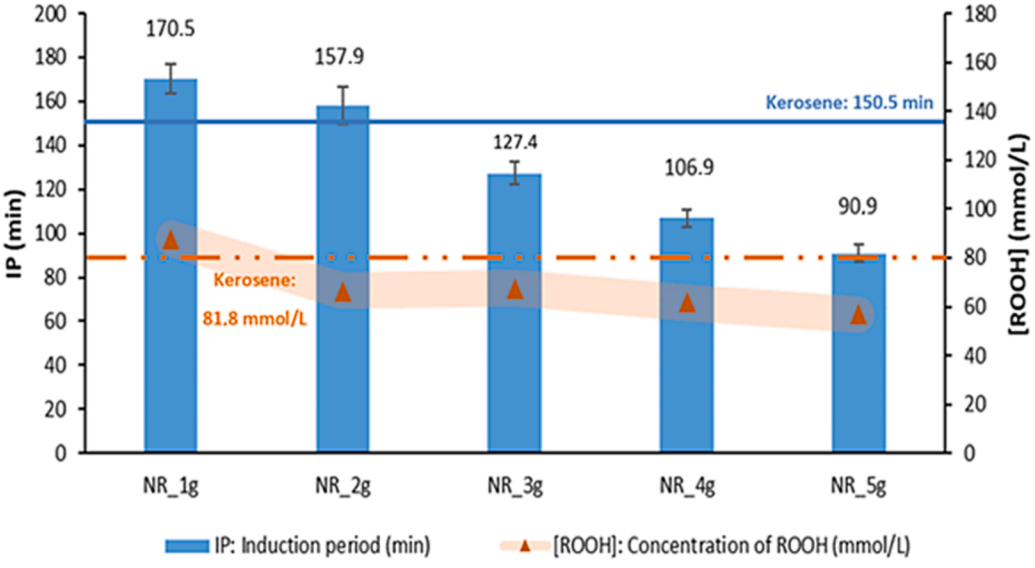


Fig. 4. Influence of the mass of NR liquid oil added to kerosene on the PetroOxy induction period and the concentration of ROOHs (error of [ROOH] represented as orange cloud).

change was noticed, and the major compounds included a range of hydrocarbons from C_6 to C_{14}. Small amounts of ketones and alcohols such as $C_8H_{18}O$, $C_9H_{20}O$, $C_{10}H_{16}O$ and $C_{10}H_{18}O$ were detected in the oxidized oil obtained by pyrolysis with reflux.

Regarding the abundance, it was observed that when the NR oil mass increased from 1 g to 5 g, it drastically decreased between a retention time of 10 to 20 min and it slightly increased between 20 and 35 min, due to the increase of the concentration of hydrocarbons of high molecular weight [21].

To overcome some GC-MS limitation (identification of all the liquid oil compounds in the NIST bibliography and decomposition of ROOHs in the column), a titration method was necessary to determine the hydroperoxide (ROOH) concentration in all the oxidized oils.

3.2.2. *Analysis by titration method*

In order to control the laboratory and industrial production processes of ROOHs, it is required to know their concentration during the oxidation reactions and processes.

As presented in the experimental protocol in Fig. 3 (section 2.3.2), iodometric titration methods for the quantification of ROOHs are simple, rapid, and need only simple laboratory equipment. TPP method was water-free and was suitable for organic ROOH quantification. Iodine released from the reaction of iodide ions with ROOHs was completely soluble in an organic media and formed a charge transfer complex with TPP in an organic solvent [32].

Results of ROOH quantification with TPP iodometric methods using the acetic acid and EtOH as solvent and KI as an iodine source are given in Table 2. The interpretation of ROOH concentration should be done cautiously, since a low ROOH concentration could indicate, either a rather stable oil or an oil in an advanced state of oxidation. Indeed, first ROOHs accumulate and then decompose to produce other oxidized compounds. ROOHs produced from PP pyrolysis oil are particularly unstable since they contain double bonds. So, it could be difficult to compare the concentration of ROOHs produced from kerosene (mostly alkanes), from oil obtained by pyrolysis without reflux, and from oil obtained by pyrolysis with reflux (higher DBE).

Nevertheless, some comments can be proposed. Liquid oil obtained by pyrolysis with reflux (AR) presented the lowest oxidation stability and it showed the highest concentration of ROOHs at the end of the induction period with 174.2 mmol/L. Also, experiment 2 showed that the second highest hydroperoxyde concentration with 90.5 mmol/L compared to the experiment 4 and all the sub-experiments of the experiment 1. Based on these results, we can confirm again that the liquid oils obtained with reflux are less stable than liquid oils without reflux and kerosene model.

Moreover, the results of liquid oils obtained by pyrolysis without reflux showed that mixing high quantities of plastic pyrolysis liquid oil lowered the concentration of ROOHs; it decreased from 87.8 mmol/L to 56.8 mmol/min when the quantity of NR liquid oil added increased from 1 to 5 g. Regarding the oxidative test with only kerosene (experiment 4-Kero), it presented a concentration of 81.8 mmol/L. The oxidation stability got impoverished by unsaturated and polyunsaturated compounds present in NR liquid oil [22]. These compounds tend to initiate a classical free radical chain reaction mechanism (autoxidation) [33].

3.3. *Antioxidant effect of BHT in liquid oils*

The antioxidant effect of BHT depends on the chemical structure of the hydrocarbon oils. During the oxidation of hydrocarbons in the liquid phase, a specific mechanism of formation of hydroperoxides is involved. Le et al. [34] summarized it in Fig. 5. The H-atom abstractions by peroxy radical (ROO•) and alkoxy radical (RO•) represent the main consumption channels of an alkane (RH) in order to yield the main alkyl radical R• that reacts with dissolved O_2 and produces the corresponding peroxy radical ROO•.

Then, the peroxy radical ROO• produces the peroxide ROOH via H-

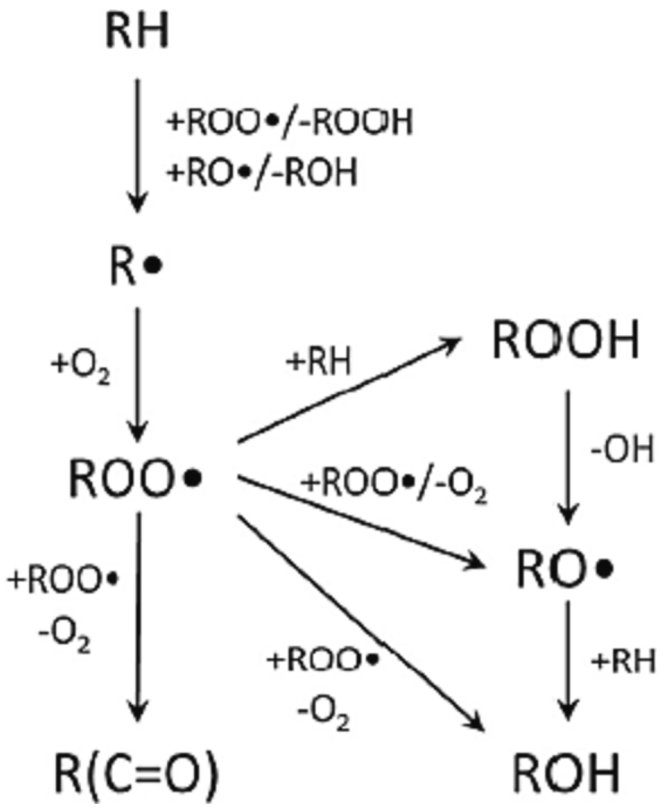


Fig. 5. Simplified reaction pathway of an alkane RH in the liquid phase.

atom abstractions from the reactant in a main consumption reaction and the remaining non-consumed ROO• involves self-reactions (ROO• + ROO•) to produce a ketone (or aldehyde) (R(C═O)) in a termination step by the Russell mechanism and an alcohol (ROH) or two alkoxy radical RO• and O_2 [34–36].

In alkanes, ROOHs are entirely decomposed into a hydroxyl radical OH• and an alkoxy radical RO• that subsequently produce an alcohol ROH by H-atom abstraction from the reactant RH by the alkoxy radical RO•. After that, ROH is oxidized into ketone (or aldehyde) R(C═O) by some successive reactions, which follow a similar scheme to that of the alkanes.

Yehye et al. [37] and Jia et al. [38] had described deeply the influence of the BHT in the thermal oxidation stability of fuels and they confirmed that BHT interrupts the chain propagation of the fuel autoxidation by reacting with peroxy radicals via H-atom abstraction reactions by the hydrogen atom of phenolic group. These reactions are favored as the radicals produced from hindered phenols are relatively stable thanks to the electron delocalization due to the resonance effect.

These reactions are in competition with H-atom abstractions from parent fuel and then slowdown the liquid-phase reactivity.

(R• is an alkyl radical, ROO• a peroxy radical, RO• an alkoxy radical, ROOH a hydroperoxide, ROH an alcohol, and R(C═O) an aldehyde or a ketone) [34].

The PetroOxy tests with BHT showed (Fig. 6) a huge stability compared to all other oxidative tests. However, BHT increased the induction period of 59.7 min (ratio of 5.9) for liquid oils with reflux, 523.7 min (ratio of 4.3) for liquid oils without reflux mixed with kerosene (NR_2g), 590.2 min (ratio of 10.7) for liquid oils with reflux mixed with kerosene (AR_2g) and 860.7 min (ratio of 6.7) for kerosene. Regarding the concentration of ROOHs, it was divided by 16.9 (from 174.2 to 10.3 mmol/L), 2.6 (from 81.8 to 36.2 mmol/L), 2.9 (from 90.5 to 31.3 mmol/L) and 1.2 (from 67.4 to 57.7) for liquid oil with reflux (AR), kerosene (Kero), liquid oil with reflux mixed with kerosene (AR_2g) and no-reflux liquid oil mixed with kerosene (NR_2g) respectively when BHT was

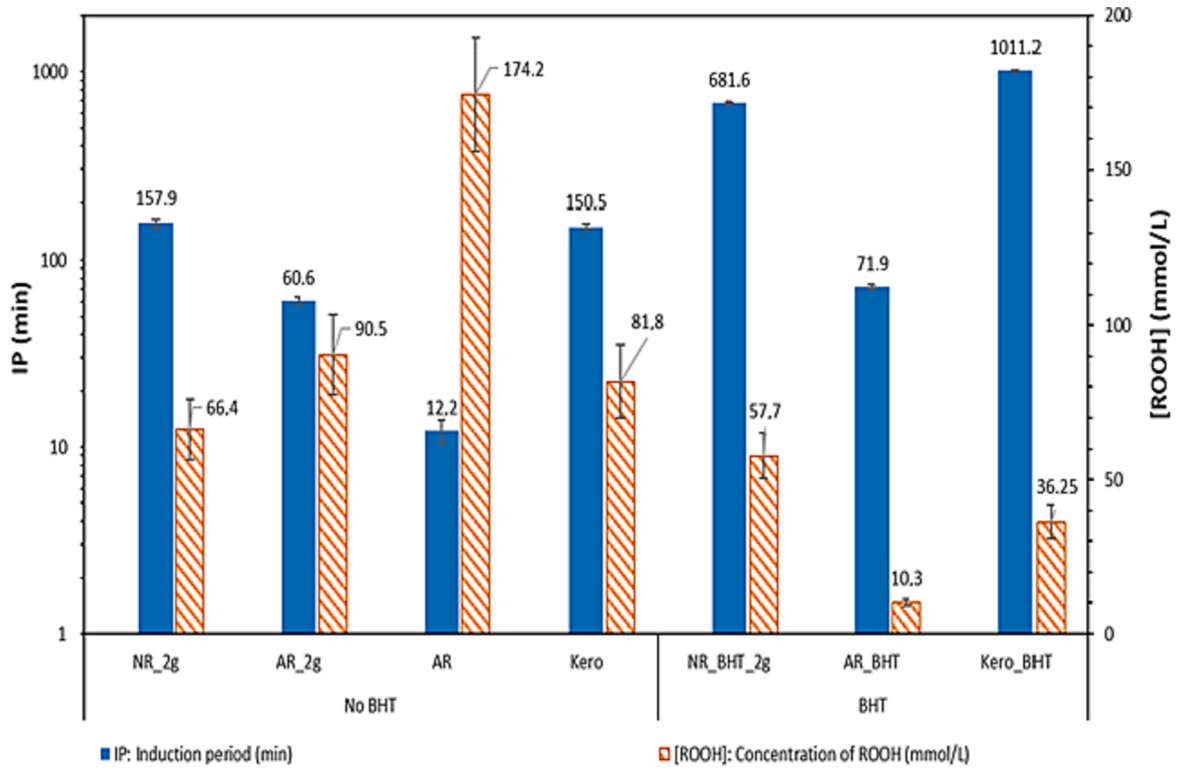


Fig. 6. Influence of BHT on the PetroOxy induction period and the concentration of ROOHs on NR, AR and kerosene liquid oils.

used.

The overall analysis of the results showed significant influence in the stability towards oxidation when BHT was used as an antioxidant. A number of studies showed that oxidation conditions such as temperature and oxygen partial pressure have a substantial impact on the efficiency of antioxidants but whatever the chosen antioxidant, the stability towards oxidation is always highly improved [24,39–41]. Nevertheless, adding BHT to pyrolysis oils mixed with kerosene is less efficient than adding BHT to pure kerosene, although the stability of pure kerosene is about the same or worse than that of kerosene mixed with small amounts of pyrolysis oil obtained without reflux. Developing the detailed mechanism of oxidation in both cases could help to understand these phenomena.

Based on the results it can be confirmed that the addition of a highly effective BHT antioxidant is then strongly recommended to increase long-term stability.

4. Conclusion

The stability of hydrocarbons produced by pyrolysis of PP was investigated in a microprocessor-controlled automatic test device called PetroOxy in an oxygenated environment. This study provides a highlight on the induction period under accelerated oxidation conditions and a quantitative analysis of the concentration of ROOH compounds in all oxidized oils. It has been shown that PP pyrolysis oils are less stable than kerosene, due to the double-bonds they contain, especially for the oils obtained by PP pyrolysis with reflux. Mixing small amounts of oils with kerosene increases their stability towards oxidation. This might be due to the production of stabilized allyl radicals which lead to an inhibition effect, but the inhibition effect is lost when the amounts of alkenes present in the mixture increase, since alkenes are very sensitive to oxidation. Further research is needed to confirm this hypothesis. Moreover, the use of BHT increased the induction period from 12.2 to 174.2 min for oils obtained by pyrolysis with reflux (AR), from 157.9 to 681.6 min for oils obtained without reflux mixed with kerosene (NR_2g), from 60.6 to 650.8 min for oils obtained with reflux mixed with kerosene (AR_2g) and from 150.5 to 1011.2 min for pure kerosene (Kero). Regarding the concentration of ROOHs, it decreased from 174.2 to 10.3 mmol/L, from 81.8 to 36.2 mmol/L, from 90.5 to 31.3 mmol/L and from 67.4 to 57.7 for oil produced with reflux (AR), kerosene (Kero), liquid oil with reflux mixed with kerosene (AR_2g) and no-reflux liquid oil mixed with kerosene (NR_2g) respectively, when BHT was used, although it could be difficult to precisely interpret these results, especially between different types of oil, since a low ROOH concentration could indicate, either a rather stable oil or an oil in an advanced state of oxidation.

Previous experiments had demonstrated that the reflux allows to narrow the molecular weight distribution range of the liquid obtained by PP pyrolysis, yielding interesting molecules corresponding to the naphtha cuts. The present results showed that combining BHT antioxidants to the liquid oils obtained by PP reflux pyrolysis increases a lot their stability, although they remain much less stable than kerosene, for instance. Further research may be useful to improve the stability of these liquid oils. Nevertheless, adding BHT contributes to preserve the narrow molecular weight distribution of the liquid oils obtained by reflux pyrolysis, increases their long-term stability, and contributes to make them compatible for use as fuels.

CRediT authorship contribution statement

Nabil Hassibi: Writing – original draft, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Ryma Benrabah:** Investigation, Formal analysis, Data curation. **Yireth Andrea Vega-Bustos:** . **Baptiste Sirjean:** . **Pierre-Alexandre Glaude:** Writing – review & editing, Methodology, Investigation. **Guillain Mauviel:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis. **Valérie Burklé-Vitzthum:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Conceptualization.

Declaration of Competing Interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: [BURKLE-VITZTHUM Valerie reports financial support was provided by ICEEL. SIRJEAN Baptiste reports financial support was provided by European Research Council.].

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The authors are very thankful to their colleague, Anthony Dufour for his support and help. This work has been funded by CNRS, University of Lorraine and ICEEL. Ryma Benrabah and Baptiste Sirjean acknowledge the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement No 101003318) for the financial support.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130121.

References

[1] Stiftung HB. Plastics Atlas: Facts and figures on the world of synthetic polymers 2020. https://ps.boell.org/en/plastic-atlas [accessed 20 July 2023].
[2] Soni VK, Singh G, Vijayan BK, Chopra A, Kapur GS, Ramakumar SSV. Thermochemical recycling of waste plastics by pyrolysis: a review. Energy Fuels 2021;12763:1280835–935. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01292.
[3] Dogu O, Pelucchi M, Van de Vijver R, Van Steenberge PH, D'hooge DR, Cuoci A, Mehl M, Frassoldati A, Faravelli T, Van Geem KM. The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions. Prog Energy Combust Sci 7 2021:100901–84. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100901.
[4] Sharuddin SDA, Abnisa F, Wan Daud WMA, Aroua MK. A review on pyrolysis of plastic wastes. Energy Convers Manag 2016;115:308–26. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037.
[5] Jha KK, Kannan TTM. Recycling of plastic waste into fuel by pyrolysis - a review. Mater Today: Proc 2021;37:3718–20. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.181.
[6] Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. Waste Manag 2009;29:2625–43. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004.
[7] Panda AK, Singh RK, Mishra DK. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. Renew Sustain Energy Rev 2010;14:233–48. https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.005.
[8] FakhrHoseini SM, Dastanian M. Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model. J Chem 2013;487676. https://doi.org/10.1155/2013/487676.
[9] Zabarnick S, West ZJ, Shafer LM, Mueller SS, Striebich RC, Wrzesinski PJ. Studies of the role of heteroatomic species in jet fuel thermal stability: model fuel mixtures and real fuels. Energy Fuels 2019;33:8557–65. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02345.
[10] Batts BD, Fathoni AZ. A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil. Energy Fuels 1991;5:2–21. https://doi.org/10.1021/ef00025a001.
[11] Thompson RB, Druge LW, Chenicek JA. Stability of fuel oils in storage: effect of sulfur compounds. Ind Eng Chem 1949;41:2715–21. https://doi.org/10.1021/ie50480a016.
[12] Thompson RB, Chenicek JA, Druge LW, Symon T. Stability of fuel oils in storage - effect of some nitrogen compounds. Ind Eng Chem 1951;43:935–9. https://doi.org/10.1021/ie50496a043.
[13] Walker AC, Stanton JP. Examine fuel oils with microscope. Pet Refiner; (United States) 1954;33:11.
[14] Bannister CD, Chuck CJ, Bounds M, Hawley JG. Oxidative Stability of Biodiesel Fuel. In: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Proc Inst Mech Eng Pt D J Automobile Eng 2011;225:99–114. Doi: 10.1243/09544070JAUTO1549.
[15] Pasel J, Samsun RC, Peters R, Thiele B, Stolten D. Long-term stability at fuel processing of diesel and kerosene. Int J Hydrog Energy 2014;39:18027–36. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.148.
[16] Miyata I, Takei Y, Tsurutani K, Okada M. Effects of bio-fuels on vehicle performance: degradation mechanism analysis of bio-fuels. SAE Technical Paper 2004.
[17] Rawson PM, Webster RL, Evans D, Abanteriba S. Contribution of sulfur compounds to deposit formation in jet fuels at 140 °C using a quartz crystal microbalance technique. Fuel 2018;231:1–7. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.084.
[18] Standard - Standard Test Method for Hydroperoxide Number of Aviation Turbine Fuels, Gasoline and Diesel Fuels ASTM D3703 - Swedish Institute for Standards, SIS. n.d.
[19] Taylor W, Frankenfeld J. Chemistry and mechanism of distillate fuel stability. In: Proceedings, 2nd International Conference on Long Term Storage Stabilities of Liquid Fuels, San Antonio TX, 1986, p. 260–71.
[20] Plastics Europe (Association of Plastics Maufacturers). Plastics – the Facts 2022 An analysis of European plastics production, demand and waste data 2022. https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/ [accessed 15 July 2023].
[21] Hassibi N, Quiring Y, Carré V, Aubriet F, Vernex-Loset L, Mauviel G, et al. Analysis and control of products obtained from pyrolysis of polypropylene using a reflux semi-batch reactor and GC-MS/FID and FT-ICR MS. J Anal Appl Pyrol 2023;169:105826. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105826.
[22] Zabarnick S. Studies of jet fuel thermal stability and oxidation using a quartz crystal microbalance and pressure measurements. Ind Eng Chem Res 1994;33:1348–54. https://doi.org/10.1021/ie00029a034.
[23] El-Sayah Z, Glaude P-A, Fournet R, Sirjean B. Comparison of the effects of different biofuels on the oxidation stability of a hydrocarbon fuel. SAE Powertrains Fuels Lubricants Meet 2020. https://doi.org/10.4271/2020-01-2101.
[24] Bär F, Hopf H, Knorr M, Krahl J. Rancimat and PetroOxy oxidation stability measurements of rapeseed oil methyl ester stabilized with hydrazides and antioxidants. Fuel 2018;232:108–13. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.095.
[25] Costa PA, Pinto FJ, Ramos AM, Gulyurtlu IK, Cabrita IA, Bernardo MS. Kinetic evaluation of the pyrolysis of polyethylene waste. Energy Fuels 2007;21:2489–98.
[26] de Saint Laumer J-Y, Cicchetti E, Merle P, Egger J, Chaintreau A. Quantification in gas chromatography: prediction of flame ionization detector response factors from combustion enthalpies and molecular structures. Anal Chem 2010;82:6457–62.
[27] de Saint Laumer J-Y, Leocata S, Tissot E, Baroux L, Kampf DM, Merle P, et al. Prediction of response factors for gas chromatography with flame ionization detection: Algorithm improvement, extension to silylated compounds, and application to the quantification of metabolites. J Sep Sci 2015;38:3209–17. https://doi.org/10.1002/jssc.201500106.
[28] Roohi H, Rajabi M. Iodometric determination of hydroperoxides in hydrocarbon autoxidation reactions using triphenylphosphine solution as a titrant: A new protocol. Ind Eng Chem Res 2018;57:6805–14. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05403.
[29] Le MD, El Sayah Z, Benrabah R, Warth V, Glaude P-A, Privat R, et al. An experimental and detailed kinetic modeling of the thermal oxidation stability of n-decane as a jet fuel surrogate component. Fuel 2023;342:127754. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127754.
[30] Chatelain K, Nicolle A, Ben Amara A, Catoire L, Starck L. Wide range experimental and kinetic modeling study of chain length impact on n-alkanes autoxidation. Energy Fuels 2016;30:1294–303. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02470.
[31] Emanuel NM. The problem of the control of the chain reactions taking place in the liquid-phase oxidation of hydrocarbons. In: Emanuel NM, editor. The oxidation of hydrocarbons in the liquid phase. Pergamon; 1965. p. 1-31. Doi: 10.1016/C2013-0-01795-1.
[32] Zhang YR, Aronson S, Mennitt PG. Ionic dissociation in complexes of iodine with triphenylphosphine and triphenylamine. Can J Chem 1992;70:2394–7. https://doi.org/10.1139/v92-303.
[33] Flitsch S, Neu PM, Schober S, Kienzl N, Ullmann J, Mittelbach M. Quantitation of aging products formed in biodiesel during the rancimat accelerated oxidation test. Energy Fuels 2014;28:5849–56. https://doi.org/10.1021/ef501118r.
[34] Le MD, Matrat M, Amara AB, Foucher F, Moreau B, Yu Y, Goussougli M, Fournet R, Sirjean B, Glaude P-A. Antioxidant effect of 2–4 xylenol on fuel oxidation in liquid and gas phase over a wide temperature range. Fuel Process Technol 2022;236. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107414.
[35] Howard JA, Ingold KU. Self-reaction of sec-butylperoxy radicals. Confirmation of the Russell mechanism. J Am Chem Soc 1968;90:1056–8. https://doi.org/10.1021/ja01006a037.
[36] Le MD, Warth V, Giarracca L, Moine E, Bounaceur R, Privat R, et al. Development of a detailed kinetic model for the oxidation of n-butane in the liquid phase. J Phys Chem B 2021;125:6955–67. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c02988.
[37] Yehye WA, Rahman NA, Ariffin A, Abd Hamid SB, Alhadi AA, Kadir FA, et al. Understanding the chemistry behind the antioxidant activities of butylated hydroxytoluene (BHT): A review. Eur J Med Chem 2015;101:295–312. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.06.026.
[38] Jia T, Zhang X, Liu Y, Gong S, Deng C, Pan L, et al. A comprehensive review of the thermal oxidation stability of jet fuels. Chem Eng Sci 2021;229:116157. https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116157.
[39] Burton GW. Antioxidant action of carotenoids. J Nutr 1989;119:109–11. https://doi.org/10.1093/jn/119.1.109.

[40] Brewer MS. Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. Compr Rev Food Sci Food Saf 2011;10:221–47. https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2011.00156.x.

[41] Réblová Z. The effect of temperature on the antioxidant activity of tocopherols. Eur J Lipid Sci Technol 2006;108:858–63. https://doi.org/10.1002/ejlt.200600091.

[42] Petro Test – Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)- A new Method for the Determination of the Oxidation Stability. https://laboaragon.com/docs/marcas/petrotest/Oxidation%20Stability%20-%20PetroOXY.pdf [accessed 10 June 2023].

CHAPITRE 6:

A Novel Kinetic Modeling Framework for the Pyrolysis of Polypropylene Using Monte Carlo simulation

Abstratct

1. Introduction
2. Reaction configuration and materials
   2.1. Experimental apparatus and procedure
   2.2. Simulation parameters and conditions
3. Kinetic mecanism
   3.1. Reduced kinetic scheme
   3.2. Pyrolysis rate functions
4. Model developments
   4.1. Model of the method of moments
   4.2. Model of Monte Carlo
      4.2.1.Stochatic modeling
      4.2.2.Calculation of Monte Carlo properties
5. Results and discussion
6. Conclusion
7. Acknowledgement
8. References

La modélisation mathématique combinée à des simulations informatiques est un outil qui a été traditionnellement mis en œuvre pour décrire l'évolution des systèmes réactifs et, en ce sens, contribuer à la compréhension des phénomènes fondamentaux (dans le cas des modèles phénoménologiques) et/ou fournir une capacité de prédiction sur des indices clés d'intérêt, en termes de conditions de processus.

Plusieurs techniques ont été proposées pour la résolution numérique des systèmes à plusieurs phases (liquide et gazeuse majoritairement), en vue de calculer l'évolution des compositions lors de la pyrolyse de polymères, les propriétés clés des espèces produites, telles que les masses moléculaires moyennes ou les distributions complètes. Parmi elles, l'une des approches les plus couramment employées pour réduire la taille du système tout en conservant le maximum d'informations est la cinétique de Monte Carlo. Le terme Monte Carlo (MC) décrit un ensemble de méthodes basées sur les probabilités, dont le nom évoque directement les jeux de hasard (par le biais du célèbre casino de Monaco), où tout événement est considéré comme imprévisible, mais les moyennes sur de nombreux événements peuvent être considérées comme certaines.

La méthode MC est particulièrement adaptée à la description des systèmes multiphasiques à évolution dynamique, caractérisés par des transitions d'état stochastiques et une relative complexité dans la définition des éléments constitutifs du système. Ces caractéristiques sont typiques des systèmes de pyrolyse batch dans lesquels les produits formés présentent une complexité structurelle, telle que non-linéarité, multifonctionnalité, etc.

Un avantage significatif de la formulation MC, par rapport aux approches déterministes couramment utilisées (telles que la formulation par la méthode des moments), est que les différentes caractéristiques des espèces sont suivies en détail, pour chaque espèce, évitant ainsi la nécessité d'utiliser des expressions approximatives ou des simplifications pour calculer les propriétés d'intérêt. À tout moment de la réaction, il est possible de déduire des informations détaillées sur la masse molaire de toute molécule présente dans le système, grâce au suivi de la taille et du type de chaîne (c'est-à-dire de l'unité terminale).

En effet, toute expression des masses molaires moyennes, basée sur une telle approche déterministe ne peut être qu'approximative. Ce problème n'existe pas dans le cas de la formulation MC où la taille de la chaîne et la structure des molécules participantes sont disponibles tout au long de la réaction.

L'algorithme cinétique de Monte Carlo permet de suivre l'évolution de la distribution complète de la masse moléculaire (MWD) des espèces macromoléculaires, contrairement à la formulation des moments.

Dans le présent travail, un nouveau cadre de modélisation mathématique est proposé pour la pyrolyse du polypropylène, sous température et pression contrôlées. Le modèle proposé est basé sur un schéma cinétique général de la littérature qui est formulé en termes de système de dépolymérisation classique, en tenant compte de la taille de la chaîne des différentes espèces qui participent aux réactions. Les

vitesses de réactions des différentes espèces sont exprimées dans une perspective d'équilibre de la population. Grâce à la dérivation des équations du modèle, les limites et les avantages de l'approche de Monte Carlo et de la méthode des moments sont clairement démontrés pour ce système. La cinétique de Monte Carlo a été démontrée la plus appropriée et donc elle est mise en œuvre pour la prédiction de l'évolution de la pyrolyse dans différentes conditions de réaction, pour lesquelles des données expérimentales étaient disponibles et comparées à ces dernières.

A Novel Kinetic Modeling Framework for the Pyrolysis of Polypropylene Using Monte Carlo simulation

Nabil Hassibi[1], Dimitrios Meimaroglou[1*], Guillain Mauviel [1], Valérie Burklé-Vitzthum[1*]

[1] Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000, Nancy, France

[*]Corresponding author:

E-mail adress:

- dimitrios.meimaroglou@univ-lorraine.fr (D. Meimaroglou)
- valerie.vitzthum@univ-lorraine.fr (V. Burklé-Vitzthum)

Keywords: Pyrolysis ; Kinetic modeling; Kinetic of Monte Carlo; Method of moments ; Free-radical; Molecular weight distribution; Long-chain branching; Polypropylene.

Abstract

The kinetics of the pyrolysis reactions of polyolefins have made the subject of numerous studies, due to their importance in several industrial sectors. The present work, a novel mathematical modeling framework is proposed for the pyrolysis of polypropylene, under controlled temperature and pressure to promote the formation of hydrocarbons with a narrow distribution of light molecular weight (MW) compounds which are more highly valuable. The proposed model is based on a reduced kinetic scheme that is formulated in terms of a classical depolymerization system, considering the chain length of the various species that participate in the reactions. The rate functions of the different species are expressed within a population balance perspective. Two different numerical approaches are presented, namely a deterministic one, on the basis of the method of moments, and a stochastic Monte Carlo (MC) algorithm. Through the derivation of the model equations, the limitations and the advantages of these two approaches are clearly demonstrated for this system, and the most suitable one which is the MC approach was implemented for the prediction of the evolution of the pyrolysis under different reaction conditions, for which experimental data were available.

1. Introduction

Pyrolysis is an economical and environmental promising route for the upgrading of solid wastes to more valuable and energy-dense materials or to high-value feedstocks useful to the chemical industry. Polyolefins and hydrocarbon polymers are the most widespread products of our manufacturing industry, leading them to a significant environmental pollution problem. While active efforts are being made to increase recycling in the form of polymers, they are also a potential source of energy and liquid fuels due to their favourable molecular structure. For instance, polypropylene and polyethylene can be converted into naphtha, which opens the way for plastics to be integrated as a feedstock in oil refineries. Moreover, it is necessary to understand the evolution of side reactions as a function of time, temperature and pressure to be able to explain how it affects the distribution and quality of the product as a function of molecular structure (weak bonds, branching and crystallinity). Process modelling has adopted various approaches, which can be described in terms of three classes: global kinetic models, pseudo-mechanical models with localised species and true mechanistic models. The current work is motivated to address this issue by focusing on the mechanistic models and more especialy the kinetic of Monte Carlo.

Mecanistic models are characterized by detailed reaction mechanisms involving hundreds to thousands of elementary reaction steps and reactive species. Such models allow for detailed product distribution studies based on thermodynamics and kinetics of the underlying reactions, quantifying the short oligomers and small molecules that can be measured experimentally as they are formed from a variety of reaction pathways. It is also possible to track the extent of depolymerization in terms of polymer chain length and molecular weight distribution [1].

Discrete models based on methods such as kinetic Monte Carlo (kMC), is a stochastic kinetic modeling method that takes kinetic parameters and conditions (e.g., concentrations and temperature) as input and predicts the evolution of the system, typically as a function of time or space time, one reaction at a time (Fig 1).

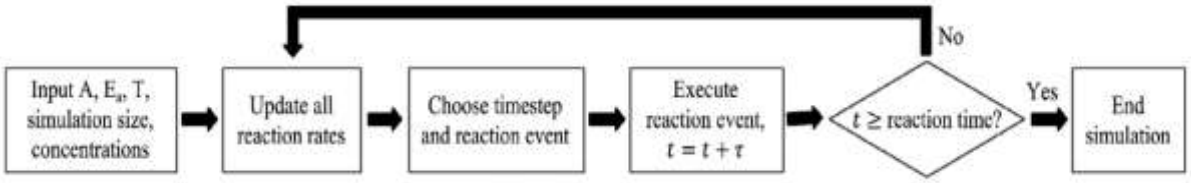


Fig 1. Algorithm of the kinetic of Monte Carlo [2].

Furthermore, kMC enable tracking of every elementary reaction and the reactant and product species at each time-step. However, it can become complex and computationally intensive to build such models for the pyrolysis of polymers with longer chain lengths. Continuous distribution kinetic models involve lumping of polymeric and free-radical species populations that are tracked according to the moments of their distributions and are less computationally expensive. Despite the loss of detailed structural information for degradable polymers, the models can still provide their molecular weight distribution and structural details at the type level of chains that are tracked (e.g., chains with unsaturated groups, chains with weak links, and so on) [1].

In general, the Monte Carlo method can be loosely defined as a technique for the solution numbers of models via the use of random or as a numerical method of solving mathematical problems by random sampling [3]. The present work will be focused mainly on the application of the kMC method to very specific problems related to the polymer science and, in particular, to the fields of thermal pyrolysis in polymer chemistry.

This study proposes a novel mathematical modelling framework for the pyrolysis of polypropylene under controlled temperature and pressure to promote the formation of hydrocarbons with a narrow distribution of low molecular weight (MW) compounds, which are more valuable. The proposed model, considering the chain length of the different species involved in the reactions, is based on a reduced kinetic scheme formulated in terms of a classical depolymerisation system. The rate functions of the different species are expressed

within a population balance view. Two different numerical approaches are presented, namely a deterministic one based on the Method of Moments and a stochastic Monte Carlo based algorithm. By deriving the model equations, the limitations and advantages of these two approaches are demonstrated for this system, and the most suitable one is implemented to predict the evolution of pyrolysis under different reaction conditions for which experimental data were obtained.

2. Reaction configuration and materials

2.1. Experimental apparatus and procedure

The experimental polypropylene (PP) pyrolysis data used during this study have been reported in our previous work [4].The same experimental procedure used to collect that data was employed to gather data without reflux. Briefly, the experiments were performed in a glass semi-batch reactor and an inert environment. Loading of 20 g were studied for reaction times of 210 min. At least three replicates were performed for the experimental reaction for reproductibility reasons. The PP was obtained from Total Petrochemicals (PPH9020) in the form of pellets (2-3 mm) and with the following properties: melting point of 165°C and a density of 0.905 g/cm3.

For the initial characterization of the PP molecular weight characteristics, aqueous size-exclusion chromatography (GPC/SEC) was performed and the results were provided by PeakExpert SAS using TCB (trichlorobenzene) at 150°C as solvent. The calibration was performed on the basis of polystyrene samples of the specific system.

After completion of the reaction, products that were gaseous at room temperature from the PP pyrolysis were analyzed using an online gas chromatography (μ-GC). The remaining liquid products in the collectors were weighed. Then, they were dissolved in a dichloromethane solution (DCM) and analysed by a Gas chromatography–mass spectrometry combined with a flame ionization detector (GC-MS/FID) [4].

2.2. Simulation parameters and conditions

The initial inputs, the appropriate choice of assumptions and the design of the reaction rules determines the accuracy of the simulation results. This model considers both chemical mechanism and cost of mathematical solution. Once the mechanism is established, a consistent design should be followed to avoid overly complex reaction networks and time-consuming calculations. Most of the studies focus on the detailed rules of elementary reactions or the mathematical model like the artificial neural network, while there are few studies on the determination of reaction rules to achieve cost-saving solution as well as to keep the basic chemical mechanism information.

In this work about PP pyrolysis, the plastic was assumed to form, gas and liquid oil. The approach was to group the compounds produced based on their chain legth or carbon number.

In order to suppose that the reactot is a semi-batch, it was considered that the molecule with one and two chain length (CL) escaped from the reactor as gas compounds and the rest of the molecules (CL between 3 and 10) were considered as liquid oil compounds. PP used in the study embraced following properties: 20g of feedstock, molecular weight of the monomer 42.08 g/mol, approximate PP density of 900 g/l, experimental Mn and Mw of the initial molecular weight disribution of 71729 g/mol and 188723 g/mol respectively and a pyrolysis temperature of 480°C.

3. Kinetic mecanism

3.1. Reduced kinetic scheme

The following comprehensive kinetic mechanism was employed to describe the pyrolysis of polyvinyl polymers such as PS, PP, and PE is a liquid phase chain radical mechanism, at least at temperatures higher than 200 °C on the basis of the previous thermal degradation and pyrolysis models [5]–[7]. The thermal degradation of plastics is conveniently described in terms of intrinsic kinetics, in which heat and mass transfer limitations are not included.

Polyvinyl polymers PE, PP and PS decompose according to a simple depolymerization process, which just involves the cleavage of the chain backbone, whilst the side groups do not significantly react. It is important to highlight the fact that the same reaction steps, or rather the same reaction classes, help explain the pyrolysis process of the three different polymers.

The reduced kinetic scheme that will serve for a simple kinetic MC modeling framework is represented below. In this sense, mid-unit entities are not possible, i.e., only complete monomer units are considered to be present in the chains. This is an initial kinetic approach that can be refined later in amore detailed-topological MC approach.

- Overall Chain Fission /Scission Reactions
    - General Chain Fission:

$$D_n \xrightarrow{k_f} R_m + R_{n-m} \quad (1.1)$$

    - Allyl Chain Fission:

$$D_n \xrightarrow{k_{fa}} R_1 + R_{n-1} \quad (1.2)$$

    - Mid-chain β-Scission:

$$P_n \xrightarrow{k_{\beta P}} R_m + DD_{n-m} \quad (1.3)$$

    - End-chain β-Scission:

$$R_n \xrightarrow{k_{\beta R}} R_{n-1} + DD_1 \quad (1.4)$$

- Transfer Reactions
    - Backbiting (end-chain, positions -1, -2):

$$R_n \xrightarrow{k_{bb}} P_n \quad (1.5)$$

    - Internal Backbiting (mid-chain, positions -1, -2):

$$P_n \xrightarrow{k_{bbt}} P_n \quad (1.6)$$

    - End-Chain H-Abstraction:

$$R_n + D_m \xrightarrow{k_{he}} D_n + P_m \quad (1.7)$$

- Mid-Chain H-Abstraction:

$$P_n + D_m \xrightarrow{k_{hm}} D_n + P_m \quad (1.8)$$

- Overall Termination Reactions
  - Combination:

$$R_n + R_m \xrightarrow{k_{tc}} D_{n+m} \quad (1.9)$$

  - Disproportionation:

$$R_n + R_m \xrightarrow{k_{td}} D_n + DD_m \quad (1.10)$$

  - Radical Addition:

$$R_n + DD_m \xrightarrow{k_{ra}} P_{n+m} \quad (1.11)$$

Where the symbols D_n, R_n, P_n and DD_n denote dead polymer of chain length n, end-chain radical of chain length n, mid-chain radical of chain length n and dead polymer of chain length n with a terminal double bond, respectively. n refers to the number of monomer units.

Although the allyl reaction is already covered by 1.1, it is added to account for the increased reaction rate of radical production.

The above kinetic mechanism is sufficiently general and includes a number of reaction steps, namely, chain scission reactions, transfer reactions and terminaison reactions as well as reactions leading to the formation of specific end-groups. This mechanism is simplified compared with the one presented in a previous works [5]–[7]. In addition, the kinetic rate parameters (see Table 1) were reduced in number by considering equal reactivity of the chain transfer reactions.

Table 1. Reference rate constants for the main classes of reactions in thermal decomposition of polypropylene

Reaction type	Frequency Factor, A (s-1 or L mol-1 s-1)	Activation Energy (kcal mol-1)
Initiation and fission reactions		
General chain fission	2×10^{16}	82
β-Scission (mid-chain reaction)	9.4×10^{14}	28
β-Scission (end-chain reaction)	9.4×10^{14}	28
Allyl chain fission	5.5×10^{13}	71
Transfert reactions		
Backbiting		
End-chain Backbiting (position 1)	2×10^{14}	23.5
End-chain Backbiting (position 2)	1×10^{11}	10.5
Mid-chain Backbiting (position 1)	5×10^{12}	25
Mid-chain Backbiting (position 2)	2×10^{9}	12
H-Abstraction		
End-chain H-Abstraction	1×10^{8}	10.5
Mid-chain H-Abstraction	0	0
Termination reactions		
Combination	1×10^{11}	2.3
Disproportionation	1×10^{10}	2.3
Radical addition (inverse β -Scission)	1.5×10^{7}	6.1

Initiation radical reactions generally occured with random-scission reactions to form terminal radicals to stabilize, decompose or isomerize. All radicals undergo transfer and propagation reactions through fission, β-scissions, H- abstractions, backbiting, and termination by radical addition, disproportionation or recombination [8].

General chain fission and β -Scission reaction are considered to be the main mechanisms responsible for the formation of the final chain branches in free-radical kinetic [9], [10]. Polymer chains with double bonds, formed by β-scissions, transfer reactions and termination reactions, can react with « live » polymer chains to produce long-chain branches according to the kinetic scheme in section 3.1.

3.2. Pyrolyse rate functions

Let R_n, P_n, and D_n be the concentrations of end-chain and mid-chain radicals which are considered as “live” polymer chains, and “dead” polymer chains having a degree of polymerization “n,” respectively. Let also r_{Rn}, r_{Pn}, and r_{Dn} be the corresponding net rates of production of the respective “live” and “dead” polymer chains. Based on the postulated kinetic mechanism (equations (1.1)–(1.11)), it is possible to derive the following rate functions for r_{Rn}, r_{Pn}, and r_{Dn} by combining the individual kinetic rate functions of the various reaction steps:

- Net production rate of « live » polymer chains of length n

  - End-Chain Radicals

$$r_{Rn} = 2.(k_f + k_{fa}) \cdot \sum_{x=n+1}^{\infty}[D_x] + (k_{\beta R} + k_{\beta P}) \cdot \sum_{x=n+1}^{\infty}[P_x] - k_{bb} \cdot [R_n] - k_{he} \cdot [R_n] \cdot \sum_{x=0}^{\infty}[D_x] - (k_{tc} + k_{td} + k_{ra}) \cdot [R_n] \cdot \sum_{x=0}^{\infty}[R_x] \quad (1.12)$$

  - Mid-Chain Radicals

$$r_{Pn} = (k_{bbt} - k_{\beta P}) \cdot [P_n] + k_{bb} \cdot [P_n] - [P_n] \cdot (k_{hm} \cdot \sum_{x=0}^{\infty}[D_x]) + [D_m] \cdot (k_{he} \cdot \sum_{x=0}^{\infty}[R_x] + k_{hm} \cdot \sum_{x=0}^{\infty}[P_x]) \quad (1.13)$$

- Net production rate of « dead » polymer chains of length n

$$r_{Dn} = -(k_f + k_{fa}) \cdot (n-1) \cdot [D_n] + k_{\beta R} \cdot [D_n] + k_{\beta P} \cdot \sum_{x=n+1}^{\infty}[P_x] - (k_{he} + k_{ra}) \cdot [D_n] \cdot \sum_{x=n+1}^{\infty}[R_x] + k_{he} \cdot [R_n] \cdot \sum_{x=n+1}^{\infty}[D_x] - k_{hm}[D_n] \cdot \sum_{x=n+1}^{\infty}[P_x] + k_{hm} \cdot [P_n] \cdot \sum_{x=n+1}^{\infty}[D_x] + 0.5 \cdot k_{tc} \cdot [D_n] \cdot \sum_{x=1}^{n-1}[R_x][R_{n-x}] + k_{td} \cdot [R_n] \cdot \sum_{x=1}^{\infty}[R_x] \quad (1.14)$$

4. Model developments

4.1. Model of the method of moments

Application of the fundamental dynamic mass conservation equation to the various molecular species (e.g., “live” and “dead” polymer chains) in a semi-batch system commonly results in an infinite system of differential equations with respect to the chain length. The method of moments can be employed to recast the infinite system of dynamic molar species balance equations into a low-order system of differential equations for the leading moments of the “live” and “dead” number-chain-length distributions (NCLDs) that can be easily resolved. The method of moments is based on the statistical representation of the average molecular properties of the polymer chains in terms of the leading moments of their NCLD [10].

To recast this system of ODEs in the form of moments, there are several options:

1. The moments of liquid and gas-phase species are separated (i.e $\mu_k = \sum_{n=L}^{\infty} n^k [D_n]$, for the liquid phase, and $\nu_k = \sum_{n=0}^{L} n^k [D_n]$, for the gas phase). This formulation presents the inconveniences of difficult-to-handle summations (due to the low bound of liquid phase moments), necessitating assumptions. In addition, to take into account the existence of both species types, the form of the kinetic scheme must include unnatural double counting of several reactions and artifact consideration of the respective kinetic rate constants.

2. The overall moments can be considered (i.e. $\mu_k = \sum_{n=L}^{\infty} n^k [D_n]$) and the moments of the gas phase can be calculated as a fraction of these (i.e., always $\nu_k = \sum_{n=0}^{L} n^k [D_n]$). In this case, it is possible to reduce the kinetic scheme to overall reactions but the respective rate functions must be corrected with corrective terms, to account for the probability of formation of species with lower/higher number of monomer units than L (i.e., multiplication by the term n/L), which will result to negative moments. The so-called moment closure problem will always be present because some terms of the rate function expressions create a dependency of a moment of order k on a moment of order k+1.

To overcome all these difficulties and close the mass balances of the system, the Monte Carlo method can be used. This will allow to consider overall reactions for the kinetic scheme and to track all the species with respect to their chain length (or molar mass), which will permit tracking of liquid/gas phase molecules for any value of L. Eventually, a specific loss rate can also be defined for the volatile molecules, which would be more realistic. The factor n_f can also be easily adopted. Where $(n-n_f)$ is the number of possible chain fissions and nf is the number of bonds which cannot decompose (such as chain ends) because of their higher activation energy. In this study we adopted $n_f=0$.

4.2. Model of Monte Carlo

4.2.1. Stochastic modeling

An alternative to the implementation of any deterministic approach, such as the method of moments, for the modeling of reactive systems, is to implement a stochastic modeling approach. Monte Carlo (MC) techniques provide this alternative by using random sampling.

Overall, MC method provides a high-performance approach for modelling complex multi-components systems that goes from the particular toward the general, as it can describe and track the evolution of a set of properties of each unit of the system through a series of stochastically occurring system states. The applicability of MC methods to polymer science is particularly profound, as the chemical architecture and geometrical structure of the polymer macromolecules, combined with the large variability of their physical properties and the extreme spread of length and time scale involved in their study.

Characteristic applications concern the study of the structural, thermodynamic, conformational, and topological properties of polymers. In this regard, a specific category of MC methods have been established for dynamically evolving reactive systems to describe the influence of the reaction conditions on the properties and characteristics of the final product. In the case of polymerization or depolymerization systems, two principal approaches exist that are

respectively based on the pioneering developments of Gillespie and Tobita [3], [10], [11] .In the present study, a kinetic MC algorithm, on the basis of Gillespie's stochastic simulation algorithm, is implemented for the simulation of the PP depolymerization under different conditions. According to the proposed MC approach, at each instant of the simulation that corresponds to a specific time instant of the semi-batch depolymerisation system, the complete chain length or molecular weight information spectrum is known for the totality of the depolymerization system via the tracking of their chain length and type (i.e., end-unit). Hence, the extraction of the common polymerization indexes (i.e., dynamic conversion of a species) and polymer molecular properties (i.e., average molecular weights and complete molecular weight distribution) is a straightforward, rather trivial task. The analytical expressions of the instantaneous rates of the different chemical reactions of the kinetic scheme according to the kMC approach, as transformed on the basis of the previously established rate functions (section 3.2) are presented as following in table 2.

Table 2. MC algorithm and rate functions for the chain fission, scission, transfer and termination reactions.

Reaction type	**Instantaneous rate function**
Overall Chain fission/ Scission reactions	
General chain fission	$k_f^{MC} \cdot \sum[D_n\ bonds]$
Allyl Chain Fission	$k_{fa}^{MC} \cdot \sum[\ D_n\ molecules\ with\ TDB\ and\ n > 2]$
Mid-chain β-Scission	$k_{\beta P}^{MC} \cdot \sum[\ P_n\ molecules]$
End-chain β-Scission	$k_{\beta R}^{MC} \cdot \sum[\ R_n\ molecules\ with\ n > 1]$
Transfer reactions	
Backbiting (end-chain, positions -1, -2)	$k_{bb}^{MC} \cdot \sum[\ R_n\ molecules]$
Internal Backbiting (mid-chain, positions -1, -2)	$k_{bbi}^{MC} \cdot \sum[\ P_n\ molecules]$
End-Chain H-Abstraction	$k_{he}^{MC} \cdot \sum\{Avaible\ D_n\ bonds\ \} . \sum\{\ R_n\ molecules\ \} **$
Mid-Chain H-Abstraction	$k_{hm}^{MC} \cdot \sum[Available\ D_n\ bonds] \cdot \sum[\ P_n\ molecules] **$
Overall Termination reactions	

Combination	k_{tc}^{MC} . $\sum[R_n\ molecules]$. $\sum[R_n\ molecules - 1]$
Disproportionation	k_{td}^{MC} . $\sum[R_n\ molecules]$. $\sum[R_n\ molecules - 1]$
Radical addition	k_{ra}^{MC} . $\sum[R_n\ molecules]$. $\sum[D_n\ molecules\ with\ TDB]$

**Hypothesis that only one H^+ can be transferred per monomer unit of Dn.

The most trivial reactions, in terms of their rate expression and their MC simulation algorithm, are presented in Table 2. The rate function of these reactions is simply calculated on the basis of the product of the relevant kinetic rate constant with the variables that express the instantaneous size of the population of the reactants. Note that a unit-correcting factor is implemented when necessary in order to render the units of these terms compatible (i.e., convert the kinetic rate constant units to molecular population compatible units.

$$f_c = \frac{1}{N_{av}\,V}$$

Special care must be taken to avoid that the random selection of a unit from a given population leads to a physical impossibility, such as the depropagation of a unit radical [10]. Specific care is also required in expressing rate constants of chemical reactions in which identical reactive species combine to produce a single polymer chain or a single polymer chain to two individual chains. In these cases, the rate expression should be based on the total number of unique pairs that may be combined or produced, in terms of the chemical reaction, rather than on the total number of possible combinations [10].

The commonly employed formulation of Gillespie to model radical polymerization systems is algorithmically based on the implementation of tables (i.e., vectors or matrices) that allow following the chain length (and any other characteristic of choice) of every single macromolecular reacting species in the system. In other words, the standard implementation of a kMC algorithm includes the manipulation of vectors of the form X, in which each element, x_i, corresponds to the chain length of the ith chain of the species X (e.g., X=R for the radicals).

Alternative approaches have also been proposed for specific systems in an attempt to render MC algorithms more efficient [12].

In the pyrolysis system under study, a major drawback in the implementation of such a kMC formulation is related to the vast difference in the kinetic rates of the chain fission reaction with respect to the rest of the reactions of the kinetic scheme. To achieve a correct statistical representation of the system by the simulation sample, it is necessary to include a high number of polymer chains in the initial sample. However, this resulted in computational problems related to the storage capacity of the CPU and the simulation time that inreased exponentially with the number of monitored chains. Accordingly, to overcome this limitation, a novel formulation is proposed in this work that allows for an efficient handling of the dead polymer chains without being affected by the size of the sample.

In fact, since the maximum chain length of the polymer chains, maxCl, is imposed by the initial MWD of the polymer (i.e., around $3x10^3$ monomer units for the system under study), the handling of this species was based on an inverse formulation. More specifically, two tables were implemented in the algorithm: a dummy vector, DCl, ranging from 1 to maxCl, and a second vector, DN, of the same size, in which the number of chains corresponding to a chain length of DCl were monitored. A third auxilliary vector, monitoring the ids of each chain was also employed to facilitate the random selection of chains for the reactions. Evidently, these vectors could be combined into a single matrix without any impact to the efficiency of the algorithm. The same procedure was followed for the dead polymer chains possessing a terminal double bond while rest of the species were monitored according to the classical formulation.

4.2.2. Calculation of Monte Carlo properties

A significant advantage of the MC formulation, over commonly useddeterministic approaches, is that the different properties of the various species are tracked in detail. This becomes

apparent, for example, when calculating of the average molecular weights, which are derived directly from their definition expressions:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{N_{MM}} MM_i}{N_{MM}} \quad ; \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^{N_{MM}} {MM_i}^2}{\sum_{i=1}^{N_{MM}} MM_i}$$

where MM_i is the exact molecular weight of molecule 'i', and N_{MM} is the total number of molecules considered for the calculation of the corresponding property.

As a result, any expression of the average molecular weights, based on such an approach can only be approximate. This problem does not exist in the case of the MC formulation where the detailed chain length and structure of the participating molecules are available throughout the course of the reaction. The kinetic MC algorithm also offers the possibility to track the evolution of the full molecular weight distribution (MWD) of the macromolecular species, in contrary to the method of moments. For the reconstruction of the complete MWD by the MC algorithm, the moecular weight domain of the different species must initially be discretized into a number of discretization bins, β_i [11]. In the present study, the following discretization rule is used:

$$\beta_i = M_{min}\, 2^{\frac{(i-1)}{q}} \quad ; \quad i=1,..,N_e$$

Where M_{min} refers to the minimum value of the molar mass considered and q represents the choosen discretization parameter. The total number of discretization bins, Ne, can be calculated as a function of the length of the considered molecular weight domain, [M_{min},M_{max}], and the parameter, q, as follows :

$$N_e = Int\left(1 + q.\frac{\ln(\frac{M_{max}}{M_{min}})}{\ln 2}\right) + 1$$

where 'Int' represents the integer part of value. In the present study, the considered molecular weight domain are extended from M_{min} = 100 g.mol^{-1} to M_{max} = 2.10^6 g.mol^{-1} and the value of

the parameter q was set to 3.2. Ultimately, another advantage of the MC approach is that there is no requirement for a closure technique.

5. Results and discussion

In this section the predictive properties of the proposed kinetic model are demonstrated by directly comparing the model predictions with experimental measurements. In Table 1, the numerical values of all the kinetic rate constants used in the present model simulations are reported. Following the experimental conditions (see section 2.1 and 2.2), the sampling factor f_{sample} ($f_{sample}= \frac{M_{intial\ of\ PP}}{M_{sample}}$) of the MC simulations was composed of various types of molecules. A typical size of this sample, for the simulations presented here, was equivalent to 1.7×10^4 initial polymer units. This sample size was sufficient for the generation of all the results presented in this section on the basis of a single simulation run. Finally, the program was developed in Matlab and the corresponding simulation time was of the order of 3 min and without any code parallelization. The initial MWD was simulated according to a stochastic reconstruction of a gamma distribution, possessing the same characteristics as the the ones of the experimentally measured MWD.

Fig 2 shows the comparison of the predictions of the model on the mass yield of products composition with the respective experimental data, for the reactions carried out at 480°C and 210 min of final pyrolysis time. It can be seen that the MC simulations are in good agreement with the experimental measurements since the overall integration error in relative mass was 0.3 %.

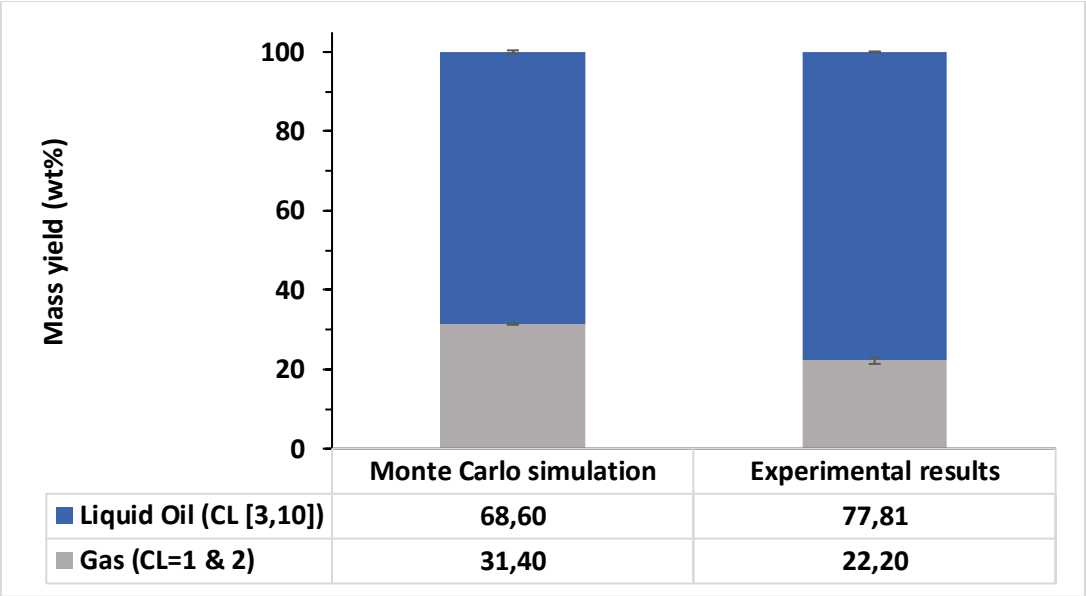


Fig 2. Comparison between mass yield of kMC model predictions and experimental data, for the pyrolysis carried out at 480 °C and for 210 min.

Fig 3. illustrates the comparison of the liquid oil compounds between experimental measurements and the MC method predictions for the pyrolysis carried out at 480 °C and for 210 min. It can be observed that the accuracy of the MC predictions is very good and within the experimental error for all compounds except for hydrocarbons with 7 to 10 carbons (C_7-C_{10}) and hydrocarbons with 21 to 30 carbons (C_{21}-C_{30}). This can be explained by the fact that the kinetic model does not scissor enough during the simulation pyrolysis reactions due to the over or under-estimation of the rate constants of the chain fission and the termination reactions. It shoud be noted that a manual change in this rate constants can lead to non-sense MC predicted results since pyrolysis rate functions depends on the frequency of chain scissoring.

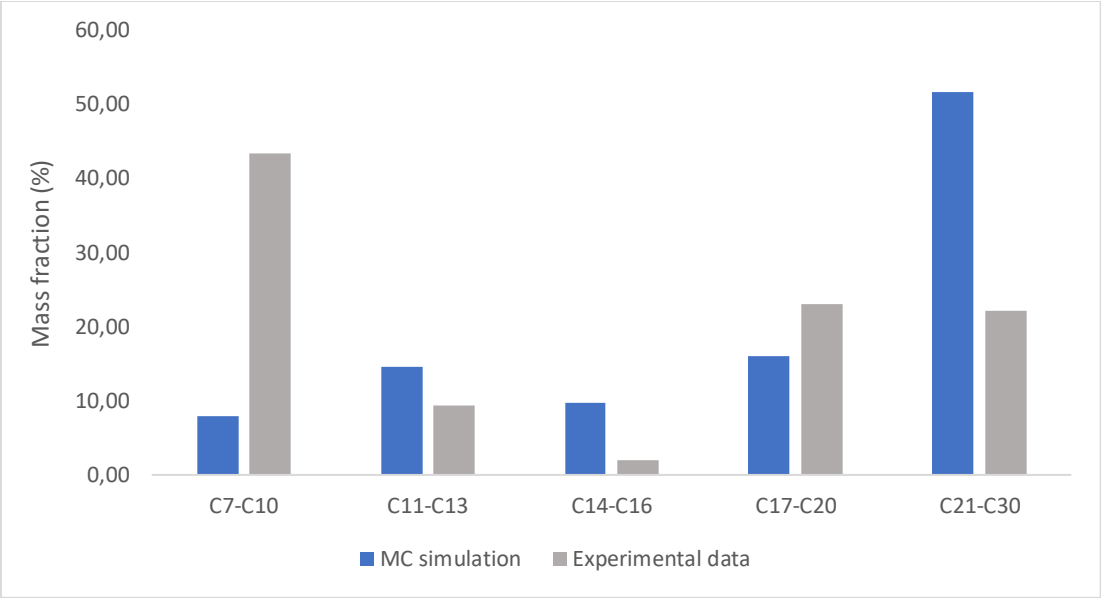


Fig 3. Comparison of the liquid oil compounds between experimental measurements and the MC method predictions for the pyrolysis carried out at 480 °C and for 210 min.

As discussed in Section 4.2, the proposed kinetic MC modeling framework allows for the monitoring of individual indexes and characteristics of interest of the monomers participating in the reaction. For example, Fig 4 shows the temporal evolution of the cumulative mass of the hydrocarbons molecules with a chain length 1 and 2 (CL=1 and CL=2) for the pyrolysis carried out at 480 °C and for 210 min.

The implementation of the MC method, in contrast to the method of moments, provides the additional advantage of tracking the analytical chain-length and structural characteristics of the hydrocarbons molecules participating in the reacting mixture. In this respect, it is possible to infer directly the molecular weight distribution (MWD) of the complete population, at any given moment of the reaction. As example, Fig 5 depicts weight and number average molecular weight (Mw & Mn) of the pyrolysis reaction at 480 °C and for 210 min.

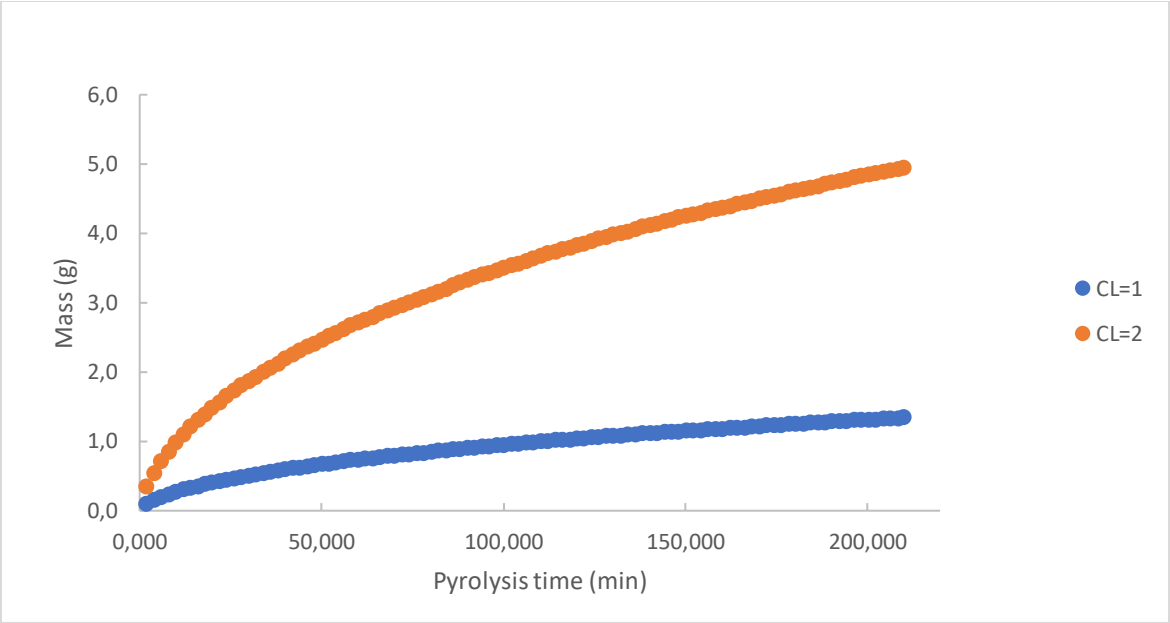


Fig 4. Cumulative mass of the hydrocarbons molecules with a chain length 1 and 2 (CL=1 and CL=2) for the pyrolysis carried out at 480 °C and for 210 min.

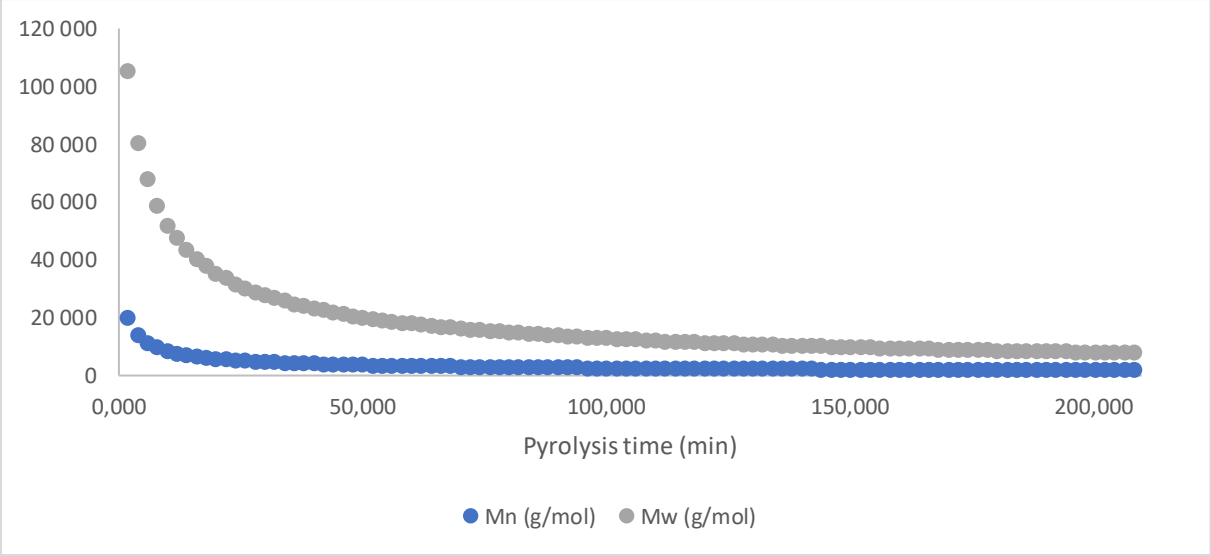


Fig 5. Weight and number average molecular weight of the pyrolysis reaction at 480 °C and for 210 min.

The kinetic MC algorithm is capable of simulating the overall behavior of the mixture with very good accuracy, except for hydrocarbons with 7 to 10 carbons (C_7-C_{10}) and hydrocarbons with

21 to 30 carbons (C_{21}-C_{30}) that are over or under-predicted. Thus, demonstrating the predicting capabilities of the MC method and the validity of the developed mathematical model.

6. Conclusion

In the present study, a novel kinetic modeling framework was proposed for the pyrolysis system of polypropylene. The developed model was based on an reduced kinetic scheme, which was established following the previous classical pyrolysis models.

For the formulation of the mathematical model equations, a stochastic kinetic Monte Carlo approach was implemented. This approach choice was mainly retained due to the limitation of other prediction methods such as the well-known moment closure problem of the method of moments; leading to the incapacity to predict the complete molecular weight distribution developments.

The predictions of the kinetic MC algorithm were compared against a series of experimental data, generated at a pyrolysis reaction temperature of 480°C. These comparisons demonstrated the capacity of the proposed model to predict, with very good, the evolution of the complete molecular weight distributions of the produced hydrocarbons monomers, the cumulative mas of hydrocarbons with a chain length of 1 and 2 and the list of different compounds in the predicted liquid oil (accuracy except for hydrocarbons with 7 to 10 carbons and hydrocarbons with 21 to 30 carbons) ; even though a reduced set of only eleven kinetic rate constants was adopted.

7. Acknowledgment

This work has been funded by CNRS, University of Lorraine and ICEEL.

8. References

[1] R. E. Harmon, G. SriBala, L. J. Broadbelt, et A. K. Burnham, « Insight into Polyethylene and Polypropylene Pyrolysis: Global and Mechanistic Models », *Energy Fuels*, vol. 35, nº 8, p. 6765-6775, 2021.

[2] M. W. Coile, R. E. Harmon, G. Wang, G. SriBala, et L. J. Broadbelt, « Kinetic Monte Carlo Tool for Kinetic Modeling of Linear Step-Growth Polymerization: Insight into Recycling of Polyurethanes », *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 31, nº 2, p. 2100058, 2022.

[3] D. Meimaroglou et C. Kiparissides, « Review of Monte Carlo Methods for the Prediction of Distributed Molecular and Morphological Polymer Properties », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, nº 22, p. 8963-8979, 2014.

[4] N. Hassibi *et al.*, « Analysis and control of products obtained from pyrolysis of polypropylene using a reflux semi-batch reactor and GC-MS/FID and FT-ICR MS », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 169, p. 105826, 2023.

[5] A. Marongiu, T. Faravelli, et E. Ranzi, « Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of vinyl polymers », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 78, nº 2, p. 343-362, 2007.

[6] T. M. Kruse, O. S. Woo, H.-W. Wong, S. S. Khan, et L. J. Broadbelt, « Mechanistic Modeling of Polymer Degradation: A Comprehensive Study of Polystyrene », *Macromolecules*, vol. 35, nº 20, p. 7830-7844, 2002.

[7] T. M. Kruse, H.-W. Wong, et L. J. Broadbelt, « Mechanistic Modeling of Polymer Pyrolysis: Polypropylene », *Macromolecules*, vol. 36, nº 25, p. 9594-9607, 2003.

[8] A. Locaspi, M. Pelucchi, M. Mehl, et T. Faravelli, « Towards a lumped approach for solid plastic waste gasification: Polyethylene and polypropylene pyrolysis », *Waste Management*, vol. 156, p. 107-117, 2023.

[9] P. Pladis et C. Kiparissides, « A comprehensive model for the calculation of molecular weight–long-chain branching distribution in free-radical polymerizations », *Chemical Engineering Science*, vol. 53, nº 18, p. 3315-3333, 1998.

[10] D. Meimaroglou, P. Pladis, et C. Kiparissides, « Dynamic Monte Carlo Simulation of the l,l-Lactide Ring-Opening Polymerization », *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 11, nº 1, p. 1600039, 2017.

[11] D. Meimaroglou, S. Hoppe, et B. Boit, « A Novel Kinetic Modeling Framework for the Polycondensation of Sugars Using Monte Carlo and the Method of Moments », *Processes*, vol. 9, nº 5, 2021.

[12] A. L. T. Brandão, J. B. P. Soares, J. C. Pinto, et A. L. Alberton, « When Polymer Reaction Engineers Play Dice: Applications of Monte Carlo Models in PRE », *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 9, nº 3, p. 141-185, 2015.

CHAPITRE 7:

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

7.1. Conclusions des travaux menés

Ces travaux ont pu explorer différents moyens et aspects du recyclage de plastiques. Ils s'inscrivent également dans une problématique économique et environnementale de gestion des déchets plastiques par pyrolyse en vue d'en récupérer et d'en valoriser les produits.

Des efforts particuliers ont été portés sur la mise en place d'un nouveau pilote de pyrolyse avec reflux, afin d'en étudier l'influence sur la distribution des produits. Un dimensionnement ainsi qu'une étude approfondie ont été réalisés et présentés en annexe.

Au début de cette thèse, des méthodes thermiques classiques telles que la thermogravimétrie (ATG) et l'analyse élémentaire (CNHS/O) ont été utilisées. Les expériences d'ATG ont été conduites afin d'étudier les effets de certains paramètres tels que la température finale et la vitesse de chauffage. Elles ont également permis de déterminer les paramètres de fonctionnement et de régulation requis pour le pilote de pyrolyse. Les résultats ont confirmé que la dégradation du PP et PS s'effectue principalement entre 350 °C et 500 °C. Ces mesures ont aussi permis d'estimer la température de régulation nécessaire pour le réacteur de pyrolyse, soit environ 500 °C.

Des expériences de pyrolyse de PP avec et sans reflux ont été réalisées dans le pilote de pyrolyse à des températures de régulation du reflux allant de 150 °C à 200 °C et une température finale de pyrolyse mesurée de 480°C. La pyrolyse de PP a conduit à deux types de produits : les gaz non condensables, les condensats liquides. Les gaz ont été analysés et quantifiés en ligne à l'aide d'un micro-chromatographe en phase gazeuse (μ-GC), ce qui a permis d'établir leurs profils temporels. Le propylène et le butadiène étaient les gaz majoritaires. En plus de ces gaz, le butène et le propadiène ont été produits lorsque le reflux a été utilisé.

Les condensats liquides ont été caractérisés et quantifiés par une chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID) et par spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (FT-ICR MS) en utilisant une ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) en collaboration avec le laboratoire de chimie et de physique approche multi-échelles des milieux complexes (LCP-A2MC) à Metz.

En utilisant le reflux, le produit liquide majoritaire était le C_9.

La FT-ICR MS n'a pas seulement fourni une caractérisation détaillée de la composition chimique, elle a aidé également à compléter la GC-MS/FID en donnant accès aux plus gros composants de l'huile liquide. Ceci est crucial pour évaluer l'efficacité du reflux afin de contrôler la composition du produit. La FT-ICR MS a démontré et confirmé que lorsque le reflux était utilisé, les composés liquides majoritaires étaient principalement des coupes de naphta léger (C_5-C_7) et naphta lourd (C_8-C_{12}), alors que sans reflux, ils étaient principalement des composés lourds allant jusqu'à des hydrocarbures à 70 carbones. Les composés lourds (au-delà de C_{35}) sont totalement absents en utilisant le reflux.

Dans le même réacteur, il a été étudiée l'influence du reflux sur la pyrolyse du PS. Les résultats ont montré qu'il est possible d'améliorer la récupération du monomère de styrène et des BTEX, par rapport aux résultats de la littérature. Pour ce faire, une série d'expériences a été réalisée avec et sans reflux. La température de régulation du reflux était comprise entre 200°C et 400°C en fonction de la puissance de chauffage à la paroi du condenseur. L'utilisation du reflux a permis de déterminer ses effets sur les rendements ainsi que sur la distribution des principaux produits désirés qui sont le styrène, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le xylène (BTEX). La présente étude a montré l'impact significatif de la présence du reflux sur les rendements en liquide et en gaz.

Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser les condensats liquides et les gaz non condensables. Les gaz non condensables ont été analysés et quantifiés à l'aide d'un microchromatographe en phase gazeuse (μ-GC) hors ligne, tandis que les condensats ont été quantifiés par chromatographie en phase gazeuse (GC/MS-FID) afin d'analyser la composition complexe des composants issus de la décomposition pyrolytique du PS.

La fraction massique du monomère de styrène liée à l'huile analysée par GC-MS/FID a atteint un maximum de 81,2 % en poids avec une température de reflux optimale de 200 °C, alors que le styrène ne représentait que 59,3 % en poids lorsque le reflux n'était pas utilisé. Dans la littérature, des fractions massiques de styrène de 79 et 50,1% ont été obtenues à 600 °C (une température de 120 °C plus élevée que dans cette étude) dans un réacteur à lit fluidisé et un CSBR (conical spouted bed reactor), respectivement. Cependant, il est plus intéressant d'utiliser le reflux, car un rendement très élevé en styrène peut être obtenu sans devoir chauffer le réacteur à plus de 500 °C.

L'huile liquide contenait également une fraction élevée de toluène, de α-méthylstyrène et d'autres composés aromatiques. Les gaz non condensables étaient composés de H_2 et d'hydrocarbures C_2-C_3. Il y avait trois gaz principaux : l'éthylène (C_2H_4), le propène (C_3H_6) et l'acétylène (C_2H_2) lorsque le reflux était utilisé. Leurs fractions massiques correspondantes étaient supérieures à 5 % lorsque le reflux a été utilisé.

L'étude de la pyrolyse du PP a été completée par l'analyse de la stabilité de l'huile liquide produite à partir de la pyrolyse du polypropylène (PP), avec et sans reflux. Les tests de stabilité ont été réalisés avec et sans antioxydant (stabilisant) dans un dispositif de test automatique commandé par

microprocesseur appelé PetroOxy, en mettant en évidence la période d'induction dans des conditions d'oxydation accélérée. Les huiles oxydées obtenues ont ensuite été analysées par GC-MS pour identifier leurs composants et par une méthode de titrage iodométrique à la triphénylphosphine pour quantifier les concentrations de ROOH. Cette étude a montré que les huiles produites par pyrolyse, en particulier en utilisant le reflux, sont très peu stables en raison du grand nombre de doubles liaisions qu'elles contiennent. Cette partie avait non seulement pour but d'étudier la stabilité de l'huile liquide issue de la pyrolyse de plastiques, mais aussi de contribuer à trouver une solution pour éviter sa dégradation en préservant ses différentes propriétés (chimiques, physiques, couleur...) sur le long terme. Sur la base des résultats obtenus, on peut conclure que l'ajout d'un antioxydant hautement efficace tel que le BHT, contribue à l'amélioration de la stabilité des huiles issues du recyclage de plastiques.

La dernière partie de cette thèse présente et propose un nouveau cadre de modélisation mathématique pour la cinétique de pyrolyse du polypropylène, sous température et pression contrôlées. Le modèle proposé est basé sur un schéma cinétique général qui est formulé en termes de système de dépolymérisation classique, en tenant compte de la taille de chaîne des différentes espèces qui participent aux réactions. Les vitesses de réactions des différentes espèces sont exprimées dans une perspective d'équilibre de la population. Deux approches numériques différentes ont été présentées, la méthode des moments d'une part, et un algorithme stochastique de Monte Carlo d'autre part. En raison des limites de la méthode des moments, principalement liées au problème de fermeture des moments, il a été considéré que l'approche la plus adaptée à la modélisation de notre système était celle de l'algorithme cinétique de Monte Carlo. L'algorithme cinétique de Monte Carlo permet de suivre l'évolution de la distribution complète de la masse moléculaire (MWD) des espèces macromoléculaires, contrairement à la formulation des moments. La cinétique de Monte Carlo a été donc été mise en œuvre pour la prédiction de l'évolution de la composition du système lors de la pyrolyse dans différentes conditions de réaction, pour lesquelles des données expérimentales étaient disponibles et comparées à ces dernières.

À la lumière du travail accompli, cette thèse mène à la conclusion finale suivante : l'utilisation du reflux lors de la pyrolyse permet d'améliorer la dépolymérisation des polyoléfines (PP-PS), d'augmenter la quantité de molécules d'intérêt et devrait limiter les post-traitements en cas d'application industrielle. Cette thèse pose les bases d'une potentielle mise à l'échelle semi-industrielle puis industrielle, mais a aussi mis en évidence la faible stabilité des huiles produites et a permis de proposer des pistes pour l'améliorer. Ce travail contribue à la mise au point d'une technologie qui pourrait être alors appliquée en masse pour réduire de manière significative l'enfouissement et l'incinération des déchets plastiques.

7.2. Perspectives

Les résultats et les observations obtenus dans ces travaux de thèse ouvrent la porte sur plusieurs perspectives et projets dans le but d'améliorer certains points et de compléter cette étude. En voici quelques uns :

- Travailler à échelle semi-industrielle en continu en dimensionnant un réacteur à reflux approprié pouvant pyrolyser une plus grande quantité de polymères afin d'industrialiser progressivement ce procédé.
- Etendre l'étude de la pyrolyse thermique à des mélanges de polymères plus complexes (PP, PE, PS, PET …) et à des déchets réels afin d'étudier l'effet des contaminants sur la quantité et la qualité de l'huile et du gaz de pyrolyse obtenus.
- Pour une augmentation de la production de la gamme diesel (C_{10}-C_{28}), ajouter de l'hydrogène dans la réaction pour saturer les hydrocarbures. L'hydrogénation peut améliorer de manière significative la qualité du produit en vue de son utilisation dans les transports. De nombreuses raffineries de pétrole appliquent ce procédé pour convertir les alcènes en alcanes afin d'obtenir des huiles plus stables.
- Réaliser une analyse technico-économique pour évaluer la rentabilité du projet à l'échelle industrielle et à long terme. Une analyse de l'impact environnemental du procédé serait nécessaire également.
- Considérer les équilibres thermodynamiques lors du changement de phase liquide-gaz dans la zone de reflux afin d'améliorer les résultats de la modélisation cinétique par la méthode de Monte Carlo.
- Construire le modèle complet du réacteur et y intégrer le modèle cinétique.

Annexes

Table des annexes

Annexe 1: Protocole d'utilisation du réacteur semi-fermé de pyrolyse à reflux.

Annexe 2: Principaux composants de l'huile liquide issue de la pyrolyse des plastiques.

Annexe 3 : Dimensionnement de la colonne à reflux au sein du pilote de pyrolyse

Annexe 4 : Quantification des condensats par GC-MS/FID en utilisant la méthode de Saint Laumer.

Annexe 5: Quantification des gaz non condensables par µ-GC.

Annexe 6: Application de l'APCI couplés au spectromètre FT ICR-MS à l'étude des produits du PP.

Annexe 1 : Protocole d'utilisation du réacteur semi-fermé de pyrolyse à reflux.

Les expériences de pyrolyse ont été réalisées dans un réacteur semi-batch en verre (hauteur 30 cm, diamètre interne 5 cm). Dans un premier temps, une quantité fixe de plastique (20 g) a été introduite dans le fond du réacteur à température ambiante, puis des granulés de SiC* de 2 mm de diamètre ont été introduits comme éléments de garnissage dans la zone de reflux afin d'augmenter la surface de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse, améliorant ainsi les échanges entre les phases dans la zone de reflux. A l'aide d'une tige métallique et d'une grille, les granulés de garnissage sont dans la zone de reflux et ne tombent pas dans le mélange réactionnel de plastiques situé dans la zone basse du réacteur.

Dès que ces étapes ont été réalisées, on met un joint graphite au niveau de la collerette du réacteur puis on ferme le réacteur. Par la suite, on ouvre la vanne d'azote et on vérifie que le débit d'entrée et de sortie du système sont similaires afin d'éviter les fuites. Ensuite, on chauffe le système à l'aide de fils chauffants de 2 mm de diamètre jusqu'aux températures de consigne souhaitées. La partie basse du réacteur est chauffée à une température de consigne de 500°C, la zone de reflux est chauffée en fonction des conditions de l'expérience souhaitée (entre 200 et 400°C) et la zone de sortie des gaz est chauffée à une température plus élevée que la partie supérieure du reflux (50°C de plus que la partie supérieure du reflux) afin d'éviter la solidification des cires qui pourraient obstruer cette zone à des températures plus basses. Un capteur de pression différentielle a été utilisé pour détecter les engorgements de la zone de reflux pendant le processus de pyrolyse. Un capteur de pression absolue et une soupape de sécurité ont été utilisés pour éviter une augmentation de la pression absolue pouvant conduire à une explosion du réacteur.

Les températures ont été contrôlées à l'aide de thermocouples de type K. Le thermocouple principal T_0 a été utilisé pour mesurer la température de l'échantillon de PP (qui devient liquide à plus de 165°C), trois thermocouples (T_1 -T_2 -T_3) ont également été insérés à 3 positions différentes pour contrôler la température du reflux longitudinal ; à la même position que T_2, un autre thermocouple (T_5) a été posé au niveau de la paroi externe afin de mesurer T_5 et par la suite déterminer le gradient de température radial ($T_5 - T_2$) et le dernier (T_4) a été utilisé pour mesurer et contrôler la température à la sortie du gaz. Évidemment, trois thermocouples de régulation dans 3 zones de chauffage différentes (T_{r1}-T_{r2}-T_{r3}) ont également été utilisés et ont été contrôlés par des régulateurs PID externes.

** Pour les expériences de pyrolyse du PS, des billes de verre les billes de SiC de 2mm et des billes de verres avec un diamètre inférieure à 6mm généraient des pertes de charge trop importantes et entrainaient des bouchages et engorgements excessifs dans la zone de reflux ; des billes de verres de 6 mm ont alors été utilisées comme éléments de garnissage.*

L'échantillon a été maintenu à la température souhaitée jusqu'à la fin de la réaction. Le moment de la fin de la réaction a été noté lorsqu'il n'y avait plus d'huile liquide s'écoulant dans les collecteurs de liquide et qu'il n'y avait plus de gaz détecté dans le µ-GC et aussi quand les capteurs de pression affichaient une chute de pression lorsque la pyrolyse est finie. Le temps de l'expérience était d'environ 210 minutes. Les produits gazeux ont traversé la zone de reflux, maintenue à une température inférieure. Ainsi les composés plus légers s'échappent de la colonne de reflux et pénètrent dans trois collecteurs de liquide (le premier à température ambiante, le second à 0°C en utilisant de la glace et le troisième à -40°C en utilisant de l'azote liquide et du propanol). L'utilisation d'un troisième collecteur était nécessaire pour condenser tous les hydrocarbures hautement volatils et en particulier les BTEX (dans le cas de la pyrolyse du polystyrène). Le schéma du réacteur est fourni dans la figure 1 ci-dessous.

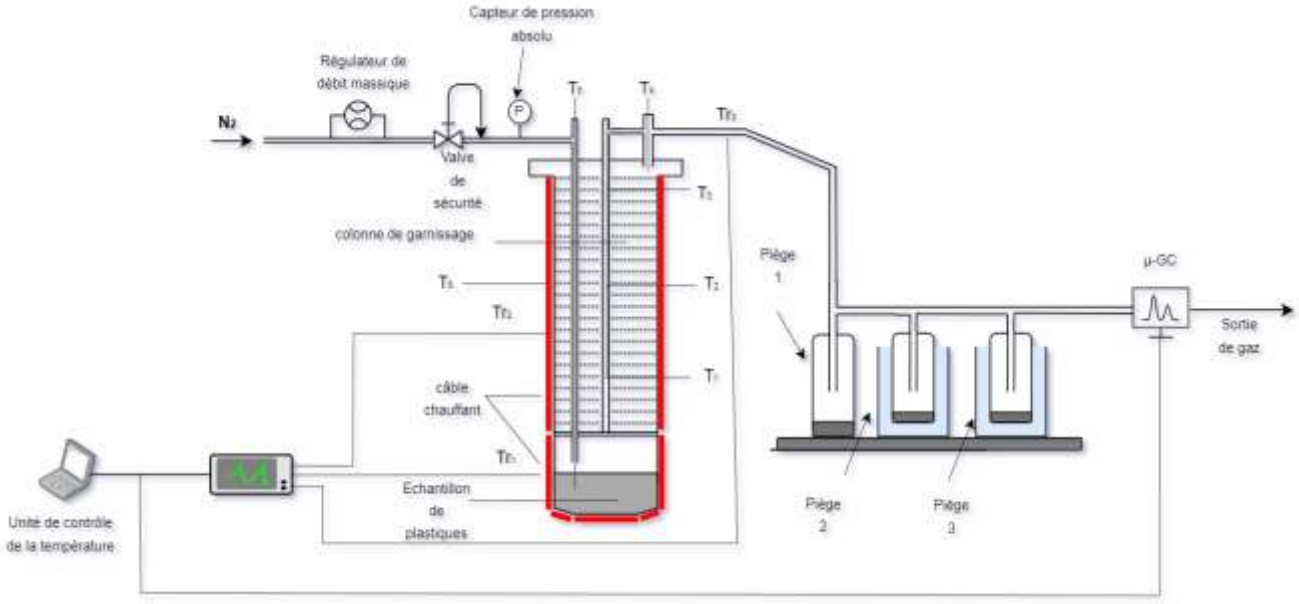


Figure 1. Représentation du système de pyrolyse avec une zone de reflux.

Thermocouples de mesure : T_0 à T_5

T_0 : température de l'échantillon ; T_1 : température de la position basse du reflux ; T_2 : température de la position moyenne du reflux ; T_3 : température de la position haute du reflux ; T_4 : température de sortie des gaz ; T_5 : température de la paroi externe du réacteur.

Thermocouples de régulation : T_{r1} à T_{r3}

T_{r1} : température de régulation de la zone d'alimentation (température de régulation de la pyrolyse).

T_{r2} : température de régulation de la zone de reflux.

T_{r3} : température de régulation de la zone de sortie des gaz.

Après la fin de la réaction, les produits liquides restés dans les collecteurs de liquide ont été pesés de manière à déterminer les rendements en huiles. Ils ont ensuite été dissous dans du DCM et analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID). Le réacteur a été refroidi à la température ambiante et le résidu a également été recueilli et pesé pour déterminer le rendement en résidu solide. Les gaz non condensables ont été analysés et quantifiés en ligne à l'aide d'un micro-chromatographe en phase gazeuse (μ-GC), ce qui a permis d'établir leurs profils temporels. Parfois, ils ont été simplement collectés dans une poche à gaz pour être analysés hors ligne.

Annexe 2 : Principaux composants de l'huile liquide issue de la pyrolyse des plastiques

PET [1]	PEHD [2]	PEBD [3]	PP [2]	PS [4]
1-Propanone	1-Methylcyclopentène	Hydrocarbones (C_4–C_{13})	2-Méthyl-1-Pentène	Benzène
Acide benzonoïque	3-Methylcyclopentène	Hydrocarbones (>C_{14})	3-Méthylcyclopentène	Toluène
Biphényle	1-Hexène	Xylène	1-Heptène	Xylène
Diphenylméthane	Cyclohexène	Diméthylebenzène	1-Octène	Ethylbenzène
4-Acide Ethylbenzoïque	1-Heptène	Triméthylbenzène	Hydrocarbones (C_4–C_{13})	Styrène
4-Acide vinylbenzoïque	1-Octène	Indane	Hydrocarbones (>C_{14})	Cumène
Fluorène	1-Nonène	Indène	Benzène	Propylbenzène
Benzophénone	1-Decène	Méthylindènes	Toluène	2-Ethyltoluène
4-Acide acétylbenzoïque	1-Undecène	Naphtalène	Xylène	Naphtalène
Anthracène	1-Tridecène	Méthylnaphtalènes	Ethylbenzène	Diphenylméthane
Acide Biphényle-4-carboxilique	Hydrocarbones (C_4–C_{13})	Ethylnaphtalène	Indène	Anthracène
1-Butanone	Hydrocarbones (>C_{14})	Diméthylnaphtalène	Biphényle	1,2-Diphenyléthane
m-Terphényle	Benzène	Acénaphtylène		2,2-Diphenylpropane
	Toluène	Acénaphtène		1,3-Diphenylpropane
	Xylène	Triméthylnaphtalènes		Phenylnaphtalène
		Fluorène		Diphénylbenzène
		Tetraméthylnaphtalène		Triphénylebenzène

Annexe 3 : Dimensionnement de la colonne à reflux au sein du pilote de pyrolyse

Dans cette partie, sont présentées les principales étapes du dimensionnement de la colonne à reflux utilisée au sein du pilote de pyrolyse. C'est une colonne garnie, le liquide ruisselle par gravité sur la surface de garnissage. Le gaz en phase continue, circule à contre-courant dans les interstices du milieu poreux formé par le garnissage. Le garnissage favorise les échanges entre les phases en accroissant leur surface de contact et empêche les mouvements de convection longitudinale dans le gaz, ce qui permet de conserver les gradients de concentration au sein du gaz entre les extrémités de la colonne. Ces écoulements peuvent être considérés comme étant des écoulements pistons parfaits car la dispersion axiale des deux phases est très faible et peut être négligée dans la modélisation de l'hydrodynamique des écoulements liquide et gaz. On utilise une méthode dans laquelle le débit de gaz et le débit de liquide sont constants au sein de la colonne. Cela peut être le cas dans des colonnes de distillation adiabatique (hypothèse Constant Molar Overflow), mais c'est sans doute différent dans le cas de notre colonne à reflux qui n'est pas isolée (ce qui permet d'ailleurs de condenser une partie des vapeurs).

1. Caractéristiques du garnissage

Le garnissage utilisé est un garnissage en vrac sous forme de pastilles de SiC ayant un diamètre nominal de 2 mm, achetés auprès de ACM Advanced Ceramics-Materials GmbH.

Après empilement, une colonne de reflux à garnissage peut être caractérisée par sa porosité ε qu'on suppose égale à 0.5 et son diamètre nominal d_{nom}. Le facteur de garnissage, F_p, représente une grandeur calculée ou bien déterminée expérimentalement en fonction du diamètre du garnissage choisie. Cette grandeur caractérise la capacité maximale de la colonne, c'est-à-dire la vitesse maximale du gaz avant engorgement.

2. Estimation des caractéristiques hydrodynamiques

Dans le but de dimensionner la colonne de reflux, il convient de savoir estimer les caractéristiques opératoires de l'installation et notamment la perte de charge linéique et les débits spécifiques menant à l'engorgement. Ces grandeurs dépendent fortement de la géométrie de garnissage, des caractéristiques physico-chimiques des fluides et des débits spécifiques appliqués.

2.1. Engorgement et perte de charge linéique

Plusieurs corrélations ont été proposées afin de relier la perte de charge linéique et les conditions d'engorgement des colonnes garnies à leurs caractéristiques géométriques ainsi qu'aux caractéristiques physico-chimiques des fluides et aux conditions opératoires.

Parmi ces corrélations, la GPDC acronyme signifiant « general pressure drop correlation » est la représentation adimensionnelle graphique la plus utilisée. Elle est dérivée du diagramme de Lobo et d'Eckert et elle permet de relier la perte de charge linéique et l'engorgement des colonnes à garnissage. Les relations de Trambouze et Euzen [5] mettant en équation les courbes GPDC d'Eckert, sont tracées sur la Figure 2. La définition des nombres adimensionnels utilisés ainsi que les expressions des corrélations de l'engorgement et de la perte de charge linéique sont consignées dans le Tableau 1.

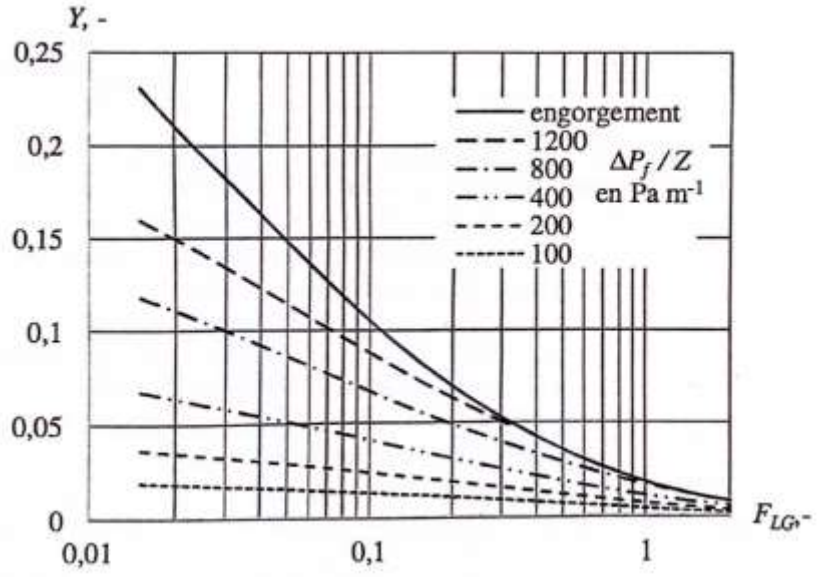


Figure 2. GPDC : engorgement et perte de charge linéique des garnissages en vrac [5].

En abscisse de la GPDC est tracé le facteur de débit, F_{LG} défini comme la racine carrée du rapport des énergies cinétiques du liquide et du gaz. En ordonnée, il est représenté un nombre adimensionnel de capacité, désigné par Y, qui permet de comparer les forces inertielles du gaz aux forces de gravité.

Tableau 1. Expressions des corrélations de l'engorgement et de la perte de charge linéique.

Sachant que F_p est le facteur de garnissage (packing factor) en m^{-1}

[1] Y peut être interprété comme le carré d'un nombre de Froude, corrigé par un terme de viscosité.

[2] $\frac{\Delta P_f}{Z}$ permet de mettre en équation des courbes d'iso-perte de charge linéique du diagramme d'Eckert (figure 2)[5].

[3] Cette corrélation (A_1, A_2) permet d'estimer la perte de charge linéique. Or, des déviations importantes entre cette estimation et la mesure peuvent être observées dans certains cas.

Paramètre	Expression et commentaire
Courbe d'engorgement de la GPDC [5]	$Y_{eng} = \exp(0.1117 - 4.012\ F_{LG}^{0.25})$
Facteur de débit	$F_{LG} = \sqrt{\frac{\dot{v}_L^2\ \rho_L}{\dot{v}_G^2\ \rho_G}} = \frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_G}\sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} = \frac{\dot{M}_L}{\dot{M}_G}\sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}}$
Nombre de capacité[1]	$Y = (\frac{\dot{V}_G}{A})^2\ \frac{\rho_G}{\rho_L}\ \frac{F_p}{g}\ (\frac{\mu_L}{\mu_{eau\ (20°C)}})^{0.2}$
Perte de charge linéique selon la GPDC[2,3]	$\frac{\Delta P_f}{Z} = 98\ \frac{Y}{Y_{eng}}\left(A_1 + A_2\ \frac{Y}{Y_{eng}}\right)$ $A_1 = 21.79 - 36.19\ F_{LG}^{0.25} + 16.6\ F_{LG}^{0.5}$ $A_2 = 7.06 + 10.30\ F_{LG}^{0.25} - 10.36\ F_{LG}^{0.5}$

2.2. Importance du facteur de garnissage

Le facteur de garnissage F_p apparait dans le nombre de capacité Y et se détermine expérimentalement en fonction du type et du diamètre de garnissage utilisé. Plus la valeur du facteur de garnissage est faible, plus la vitesse du gaz conduisant à l'engorgement du système est élevée.

Le facteur de garnissage constitue ainsi une échelle de classement des garnissages par leur capacité. Ce facteur intervient dans le calcul de la vitesse d'engorgement et de la perte de charge. Les facteurs de garnissage pour quelques garnissages en vrac usuels sont donnés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Caractéristiques des garnissages en vrac usuels (d dimension du garnissage, a surface volumique, e épaisseur de paroi, F facteur de garnissage, ε porosité, N nombre d'éléments par unité volume, ρ masse volumique apparente) [6].

	d (m)	0,006 35	0,012 7	0,015 9	0,019 1	0,025 4	0,038 1	0,050 8	0,076 2	0,088 9	0,101 6
	d (in)	1/4	1/2	5/8	3/4	1	1 1/2	2	3	3 1/2	4
	Anneaux *Raschig*										
Céramiques	e (m)	0,001 6	0,002 4		0,002 4	0,003 2	0,004 8	0,006 4	0,009 5		0,009 5
	a (m^2 m^{-3})	710	370		240	190	120	92	62		46
	F (m^2 m^{-3})	5 250	2 000		840	510	310	215	120		
	ε	0,62	0,64		0,72	0,74	0,68	0,74	0,75		0,8
	N (m^{-3})	3,02- 106	378 000		109 000	47 700	13 500	5 800	1 700		700
	ρ (kg m^{-3})	960	880		800	670	740	660	590		589
Acier	e (m)				0,001 6	0,001 6	0,001 6	0,001 6	0,001 6		
	a (m^2 m^{-3})				245	185	130	95	66		
	F (m^2 m^{-3})				730	450	270	187	105		
	ε				0,8	0,86	0,9	0,92	0,95		
	N (m^{-3})				111 000	46 300	14 100	5 900	1 800		
	ρ (kg m^{-3})				1 500	1 140	785	590	400		
	Anneaux *Pall*										
Céramiques	e (m)					0,003 1	0,004 6	0,005 1		0,007 6	
	a (m^2 m^{-3})					220	154	125		75	
	F (m^2 m^{-3})					278	158	112		58	
	ε					0,73	0,76	0,78		0,8	
	N (m^{-3})					47 700	13 500	5 800		1 500	
	ρ (kg m^{-3})					640	575	545		480	
Acier	a (m^2 m^{-3})			341		205	130	115		92	
	F (m^2 m^{-3})			230		157	92	66		53	
	ε			0,92		0,94	0,95	0,96		0,97	
	N (m^{-3})			210 000		49 600	13 000	6 040		1 170	
	ρ (kg m^{-3})			592		480	415	385		270	
Plastiques	a (m^2 m^{-3})			340		205	130	100		85	
	F (m^2 m^{-3})			310		170	105	82		52	
	ε			0,87		0,9	0,91	0,92		0,92	
	N (m^{-3})			214 000		50 100	13 600	6 360		1 170	
	ρ (kg m^{-3})			116		88	76	72		68	
	Selles de *Berl*										
Céramiques	a (m^2 m^{-3})	900	465		285	250	150	105			
	F (m^2 m^{-3})	2 950	790		555	360	215	150			
	ε	0,60	0,62		0,66	0,68	0,71	0,72			
	N (m^{-3})	3 780 000	590 000		176 500	77 000	22 800	8 800			
	ρ (kg m^{-3})	900	865		785	720	640	625			
	Selles *Intalox*										
Céramiques	a (m^2 m^{-3})	984	625		335	255	195	118	92		
	F (m^2 m^{-3})	2 380	660		475	320	170	130	70		
	ε	0,75	0,78		0,73	0,77	0,8	0,79	0,8		
	N (m^{-3})	4 150 000	730 000		199 000	84 000	25 000	9 400	1 870		
	ρ (kg m^{-3})	865	720		705	675	670	760	590		



Anneaux Raschig



Anneaux Pall



Selles de Berl



Selles intalox

3. Méthodologie de dimensionnement des colonnes à reflux à garnissage

La méthodologie et les étapes de dimensionnement des colonnes à reflux à garnissage pour avoir un design acceptable sont représentés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Méthodologie de dimensionnement des colonnes à garnissage

Étape	Détails du calcul
1. Choix du garnissage	Le choix du garnissage dépend de l'application. On choisit un garnissage en SiC afin d'augmenter la surface d'échange entre la phase liquide et la phase gaz sans oublier d'éviter un gradient de température transverse.
2. Fixer le taux d'engorgement	Le taux d'engorgement, t_e est le rapport entre le débit nominal d'utilisation et le débit qui conduirait à l'engorgement. Comme pour les colonnes à plateaux : $0{,}6 \leq t_e = \frac{\dot{V}_{G-nom}}{\dot{V}_G - eng} \leq 0{,}7$ Dans notre cas on suppose que $t_e = 0{,}6$
3. Aire et diamètre de la colonne	On détermine l'aire de la colonne en utilisant une corrélation d'engorgement. Connaissant la valeur du facteur de débit $F_{LG,}$ on calcule la capacité de la colonne d'engorgement. On peut utiliser la GPDC qui permet d'estimer le nombre Y (voir Tableau 1) à l'engorgement. Connaissant la valeur de F_p on estime en partant de la définition de Y, la vitesse superficielle du gaz menant à l'engorgement, $(\frac{\dot{V}_G}{A})_{eng}$. L'aire de la colonne est fixée de manière à ce que la vitesse superficielle nominale soit inférieure à la vitesse superficielle menant à l'engorgement. La valeur du taux d'engorgement conduit à l'aire de la colonne : $(\frac{\dot{V}_G}{A})_{nom} = (\frac{\dot{V}_G}{A})_{eng}\, t_e$ soit $A = \frac{\dot{V}_G}{(\frac{\dot{V}_G}{A})_{eng}\, t_e}$
4. Perte de charge linéique et totale	Connaissant les vitesses des fluides, la perte de charge linéique est évaluée par corrélation. La perte de charge totale est le produit entre la hauteur de la colonne et la perte de charge linéique. Si la perte de charge totale est une contrainte majeure, la vitesse du gaz peut être fixée afin de l'imposer. Dans ce cas, on travaille en dessous du point de charge.

4. Application numérique du dimensionnement du réacteur à reflux

Dans notre cas on suppose les hypothèses suivantes :

- La zone de reflux est supposée bien isolée thermiquement (pas de perte de chaleur). Cela correspondrait à une colonne fonctionnant avec des débits de gaz et liquide invariants. Ce n'est pas le cas dans la réalité. On risque donc de surestimer la perte de charge réelle, ce qui ne constitue pas un gros risque.

- On suppose que l'écoulement s'effectue entre deux phases (phase gaz et phase liquide) et il est à contre-courant.

- On suppose que notre garnissage en SiC (diamètre du garnissage=2 mm) est proche d'anneaux Raschig, même si ce n'est pas tout à fait le cas (absence de trous au centre des particules cylindriques).

- On suppose que le taux engorgement est de 0,6.

- On suppose que la pression différentielle est $\Delta P_{nom} = 100\ Pa$.

- Suite au calcul de la puissance utile (J/s) et en connaissant l'enthalpie de vaporisation (J/mol), la masse molaire (g/mol) et la densité des polymères(g/cm^3), on estime que la somme du débit d'azote, ainsi que le débit de vapeurs généré sont de l'ordre de 2,2 10^{-4} m^3/s.

Par la suite, le calcul indiquerait que l'on doit déterminer une hauteur du réacteur pour laquelle la pression différentielle est raisonnable. Cela est approximativement réaliste pour une pression différentielle de l'ordre de 100 Pa.

Le tableau 4 résume le détail des calculs réalisés lors du dimensionnement du réacteur à reflux.

Tableau 4. Paramètres de dimensionnement du réacteur à reflux

Paramètres de dimensionnement	
F_p	30000
F_{LG}	0.102
Y_{eng}	0.116
$(V_g/A)_{eng}$ en m/s	0.008
$(V_g/A)_{nom}$ en m/s	0.005
Y_{nom}	0.042
A_1	6.637

A_2	9.572
Δ_p/z (Pa/m)	355.7
Hauteur du réacteur Z (m)	0.281
Débit volumique de vapeur (m^3/s)	$2.2\ 10^{-4}$
A (m^2)	$4.2\ 10^{-2}$
Diamètre d (cm)	0.047

Suite aux calculs, on choisit un diamètre de 5 cm et une hauteur de 30 cm pour concevoir le réacteur.

5. Détails schématiques de l'installation de pyrolyse

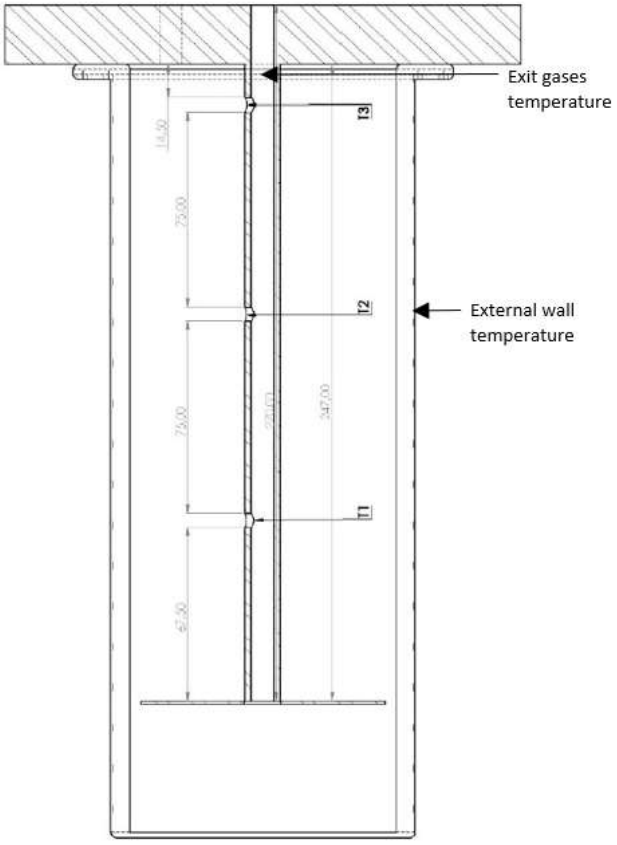


Figure 3.1. Position des thermocouples de reflux en mm

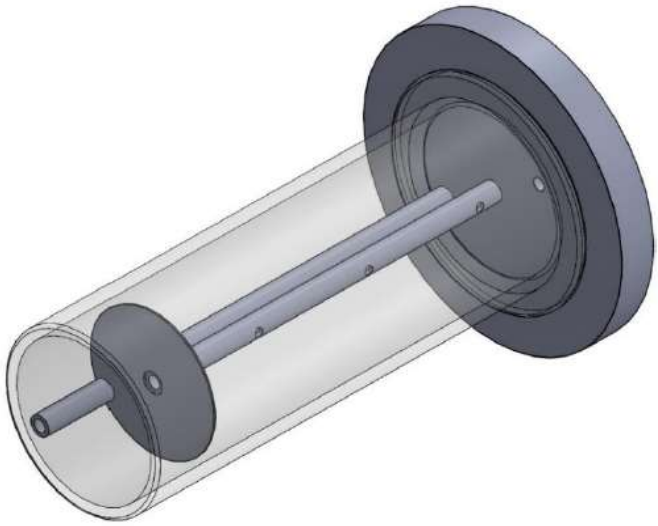


Figure 3.2. Vue isométrique du réacteur

Annexe 4 : Quantification des condensats par GC-MS/FID en utilisant la méthode de Saint Laumer [7], [8]

Une colonne HP-5MS (diphényl -5% - diméthylpolysiloxan -95%, non polaire) a été connectée à un FID et un MS (en parallèle) qui permettent la quantification sur le FID et l'identification sur le MS par la même injection.

Sur la FID, la surface du produit i (A_i) divisée par la surface d'1-décanol ($A_{1\text{-décanol}}$), l'étalon interne, est proportionnelle au rapport molaire entre le produit i et le 1-décanol ($\alpha i/\alpha_{1\text{-décanol}}$ est le facteur de réponse relatif) :

$$n°_i/n°_{1\text{-decanol}} = (\alpha_i/\alpha_{1\text{-decanol}}) \,.\, A_i/A_{1\text{-decanol}} \qquad \text{Eq. (1)}$$

Deux solutions de nonane et d'hexadécane ont été préparées. Tous les produits chimiques ont été achetés chez Sigma-Aldrich. 1 µL de 1-décanol a été dopé dans chaque solution au moyen d'une seringue. 1 µL de solution a été injecté dans le GC au moyen d'un échantillonneur automatique avec un rapport de division de 50. Sur le FID, les aires du nonane et de l'hexadécane ont été mesurées.

Le facteur expérimental de réponse relatif du 1-décanol ($\alpha_i/\alpha_{1\text{-decanol}}$) a été calculé en traçant le rapport des surfaces ($A_i/A_{1\text{-decanol}}$ mesurée dans la FID) en fonction du nombre de moles de i préparées avec une balance de haute précision (une pureté de 100 % a été considérée) dans des solutions étalons.

De Saint Laumer et al. ont développé une méthode pour prédire le facteur de réponse relatif de toute molécule sur un FID en se basant sur son enthalpie de combustion. Parmi les variantes développées par ces auteurs, nous avons choisi de travailler avec le modèle prédictif suivant :

$$n_{S\text{-}L\ i}/n_{S\text{-}L\ j} = (\alpha_i/\alpha_j) \quad ; \quad \text{donc} \quad n_{S\text{-}L\ i}/n_{S\text{-}L\ 1\text{-decanol}} = (\alpha_i/\alpha_{1\text{-decanol}}). \qquad \text{Eq. (2)}$$

$$n_{S\text{-}L\ i}=1/((-0{,}071+(0{,}000857(11{,}06+(103{,}51\ n_{C\text{-}i})+(21{,}85\ n_{H\text{-}i})-(48{,}18\ n_{O\text{-}i})))+(0{,}127\ n_{ar\text{-}i})))$$

Eq. (3)

Avec $n_{C\text{-}i}$, $n_{H\text{-}i}$ and $n_{O\text{-}i}$ sont le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, $n_{ar\text{-}i}$ est le nombre de cycles aromatiques sur la molécule (la formule complète comprend d'autres éléments). $n_{S\text{-}L\ i}$ est le nombre de de Saint Laumer du composé i. Ainsi, le facteur de réponse ($\alpha_i/\alpha_{1\text{-decanol}}$) peut être calculé en connaissant la composition atomique et le nombre de cycles aromatiques de la molécule, si le 1-décanol et la molécule i ont été mesurés sur le même FID. Afin de mesurer le facteur b, le facteur de réponse prédit ($n_{S\text{-}L\ i}/n_{S\text{-}L\ 1\text{-decanol}}$) a été comparé au facteur de réponse expérimental ($n^0_{S\text{-}L\ i}/n^0_{S\text{-}L\ 1\text{-decanol}}$) /($A_i/A_{1\text{-decanol}}$). La figure 4 montre les valeurs expérimentales par rapport aux valeurs prédites. Un accord satisfaisant est observé.

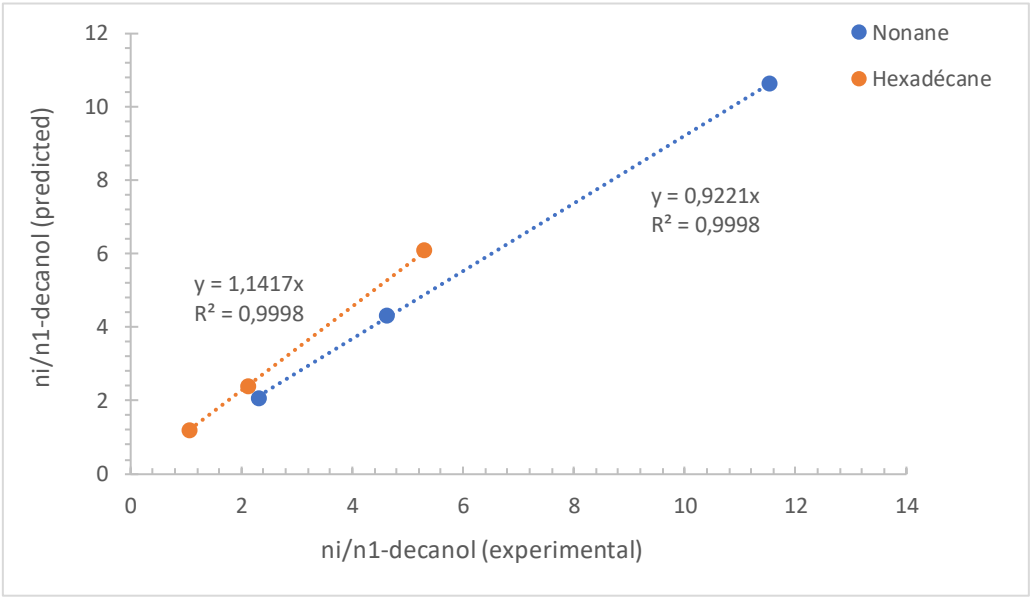


Figure 4. Comparaison entre les facteurs de réponse expérimentaux et ceux prédits par la méthode de De Saint Laumer et le facteur de correction expérimental "b".

Annexe 5 : Quantification des gaz non condensables par µ-GC

Annexe 5.1 : Quantification des gaz non condensables par µ-GC (paramètres de µ-GC)

Colonne	**MS5A**	**PoraPLOT U**	**Alumina**
Longueur (m)	10	8	14
Epaisseur du film (µm)	12	30	5
Gaz porteur	Ar	He	He
Température d'entrée de l'échantillon (C°)	90	90	90
Température de l'injecteur (°C)	90	90	90

Température de la colonne (°C)	70	55	70
Temps de balayage de la pompe (s)	20	20	20
Temps de balayage (s)	20	20	20
Temps d'injection (ms)	50	50	50
Temps de rétrobalayage (s)	15		
Pression (psi)	25	25	25
Détecteur	TCD	TCD	TCD

Annexe 5.2: Compositions des bouteilles d'étalonnage utilisées pour le µ-GC (% molaire)

Composition de la bouteille 1

Propylène : 0.049%
Méthylacétylène : 0.244%
Propadiène 1,2 : 0.294%
Éthane : 0.297%
Acétylène : 0.496%
Méthane : 0.499%
Ethylène : 0.993%
Diazote : 97.128%

Composition de la bouteille 2

Propylène : 0.294%
méthylacétylène : 0.049%
Propadiène 1,2 : 0.098%
Éthane : 0.049%
Acétylène : 0.992%
Méthane : 0.998%
Ethylène : 0.497%
Diazote : 97.022%

Composition de la bouteille 3

Propylène : 0.157%
Méthylacétylène : 0.117%
Propadiène 1,2 : 0.049%
Éthane : 0.149%
Acétylène : 4.466%
Méthane : 5.995%
Ethylène : 6.958%
Diazote : 82.107%

Annexe 6 : Application de l'APCI couplés au spectromètre FT ICR-MS à l'étude des produits du PP.

Les mesures de masse à ultra-haute résolution des produits liquides ont été effectuées en mode ion positif avec un spectromètre de masse FT-ICR de 7 T (Figure 5 ; Solarix 2XR, Bruker Daltonics, Bremen, Allemagne). L'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) a été employée comme source d'ionisation [9]–[11]. En effet, cette source d'ions a démontré sa capacité à ioniser des composés saturés tels que les fractions pétrolières n-paraffiniques par mécanisme d'abstraction d'hydrure en utilisant un alcane à chaîne courte comme solvant/réactif [12]–[16]. Pour étudier les produits de pyrolyse du PP par APCI FT-ICR MS, l'heptane a été choisi comme solvant/réactif. Avant l'analyse, chaque échantillon a été centrifugé pendant 10 min à 13 000 g et seul le surnageant a été recueilli et dilué dans de l'heptane avec un facteur de dilution de 1000.

Les paramètres de l'APCI et de l'instrument ont été optimisés par le logiciel FTMS-Control V2.3.0 (Bruker Daltonics). Le spectromètre de masse a été réglé et étalonné extérieurement en utilisant un mélange de 50 $mg.L^{-1}$ d'alcanes C_{10}, C_{20}-C_{40} (dans de l'heptane - Sigma Aldrich). Les spectres de masse ont été acquis sur la plage 115 - 1000 m/z avec un domaine temporel de 4 mégawords (le mégaword est une unité de stockage ou de capacité égale à 10^6 (ou 2^{20}) mots) en mode 2XR (transitoire de 1,12 s), et 50 balayages ont été accumulés. Un balayage correspondait à un temps d'accumulation des ions de 25 ms. Le pouvoir de résolution en masse est d'environ 500 000 à m/z 300. Chaque échantillon dilué a été nébulisé dans la chambre du vaporisateur chauffée à 370 °C avec un débit de 15 $\mu L.min^{-1}$ et un gaz de nébulisation supplémentaire réglé à 2 bars. L'entrée du MS a été balayée avec une température de gaz de séchage à 220 °C et un débit de 3,5 $L.min^{-1}$, respectivement. L'aiguille corona est réglée à 4000 nA.

Le logiciel DataAnalysis 5.2 (Bruker, Daltonics) a été utilisé pour la calibration interne avec $[M\text{-}H]^+$ des alcanes. Seuls les pics de masse dont le rapport signal/bruit est supérieur à 4 ont été conservés dans la liste de masse. Le logiciel Composer (Sierra Analytics, Modesto, CA) a été utilisé pour l'assignation des ions avec les critères de recherche suivant :

$C_{1-100}H_{1-100}N_{0-2}O_{1-30}S_{0-1}$ –en formule globale, 0,5 ppm d'erreur de tolérance, et un équivalent de double liaison (DBE) allant de 0 à 40. Les DBE neutres représentent le nombre de doubles liaisons et de cycles dans une formule moléculaire neutre donnée et peuvent être calculés par l'équation suivante pour la formule élémentaire $C_cH_hN_nO_oS_s$:

$$neutral\ DBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1$$

Les hydrocarbures purs (HC) sont la principale famille contribuant au signal MS et les deux ions $M^{+\bullet}$ et $[M\text{-}H]^+$ sont pris en compte pour la comparaison de la teneur en HC entre les échantillons. Les graphiques de l'équivalent de double liaison neutre (DBE neutre) en fonction du nombre de carbones

(#C) sont tracés par un logiciel interne. Il permet d'afficher un point pour chaque composition élémentaire avec une taille et une couleur dépendant de son abondance dans le spectre de masse.



Figure 5. FT ICR-MS utilisé au LCP-A2MC à Metz.

Références

[1] Ö. Çepelioğullar et A. E. Pütün, « Utilization of two different types of plastic wastes from daily and industrial life », *Journal of Selcuk University Natural and Applied Science*, vol. 2, nº 2, p. 694-706, 2013.

[2] S.-H. Jung, M.-H. Cho, B.-S. Kang, et J.-S. Kim, « Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor », *Fuel Processing Technology*, vol. 91, nº 3, p. 277-284, 2010.

[3] P. T. Williams et E. A. Williams, « Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 51, nº 1, p. 107-126, 1999.

[4] J. A. Onwudili, N. Insura, et P. T. Williams, « Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 86, nº 2, p. 293-303, 2009.

[5] *Trambouze, P . et Euzen, J.P.* « Les réacteurs chimiques de la conception à la mise en œuvre». *Paris : Editions TECHNIP, 2022.*

[6] A. Cloteaux, « Conception, modélisation et réalisation d'un procédé d'élimination du formaldéhyde dans l'air intérieur », Université de Lorraine, 2015.

[7] J.-Y. de Saint Laumer, E. Cicchetti, P. Merle, J. Egger, et A. Chaintreau, « Quantification in gas chromatography: prediction of flame ionization detector response factors from combustion enthalpies and molecular structures », *Analytical chemistry*, vol. 82, nº 15, p. 6457-6462, 2010.

[8] J.-Y. de Saint Laumer *et al.*, « Prediction of response factors for gas chromatography with flame ionization detection: Algorithm improvement, extension to silylated compounds, and application to the quantification of metabolites », *Journal of Separation Science*, vol. 38, nº 18, p. 3209-3217, 2015.

[9] M. P. Barrow, K. M. Peru, et J. V. Headley, « An Added Dimension: GC Atmospheric Pressure Chemical Ionization FTICR MS and the Athabasca Oil Sands », *Anal. Chem.*, vol. 86, nº 16, p. 8281-8288, 2014.

[10] W. Buss, J. Hertzog, J. Pietrzyk, V. Carré, C.L. Mackay, F. Aubriet et O. Mašek, « Comparison of pyrolysis liquids from continuous and batch biochar production—influence of feedstock evidenced by FTICR MS ». *Energies*, vol.14, n° 1, p. 9, 2020.

[11] Y. Cho, A. Ahmed, A. Islam, et S. Kim, « Developments in FT-ICR MS instrumentation, ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics », *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 34, nº 2, p. 248-263, 2015.

[12] N. Hourani et N. Kuhnert, « High molecular weight non-polar hydrocarbons as pure model substances and in motor oil samples can be ionized without fragmentation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry », *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 26, nº 19, p. 2365-2371, 2012.

[13] N. Hourani *et al.*, « Structural Level Characterization of Base Oils Using Advanced Analytical Techniques », *Energy Fuels*, vol. 29, nº 5, p. 2962-2970, 2015.

[14] L. V. Tose *et al.*, « Analyzes of hydrocarbons by atmosphere pressure chemical ionization FT-ICR mass spectrometry using isooctane as ionizing reagent », *Fuel*, vol. 153, p. 346-354, 2015.

[15] L. V. Tose *et al.*, « APCI (+) FT-ICR MS Analysis of Hydrocarbons Using Isooctane as Ionizing Reagent-A Comparison with HTGC-FID, GC× GC-MS and NMR », *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 30, p. 997-1009, 2019.

[16] R. Moulian *et al.*, « Chemical Characterization Using Different Analytical Techniques to Understand Processes: The Case of the Paraffinic Base Oil Production Line », *Processes*, vol. 8, nº 11, 2020.