

Le recyclage des matériaux, une des clés pour une économie circulaire

Cas des polymères

Jean-François GERARD

Institut de Chimie CNRS

Ingénierie des Matériaux Polymères – UMR CNRS 5223

jean-francois.gerard@cnrs-dir.fr

jean-francois.gerard@insa-lyon.fr



Colloque Chimie Durable

Une journée dédiée aux enjeux de la chimie de demain.



29 septembre 2023 - CNAM (Paris)

PLAN DE LA PRESENTATION

1.- INTRODUCTION – CIRCULARITE & MATERIAUX : UN CHEMIN IMPORTANT A PARCOURIR ...

... LA MOBILISATION DE LA RECHERCHE ACADEMIQUE AU SEIN D'UN
PEPR* 'RECYCLAGE? RECYCLABILITE & RE-UTILISATION DES MATIERES
DE FRANCE 2030

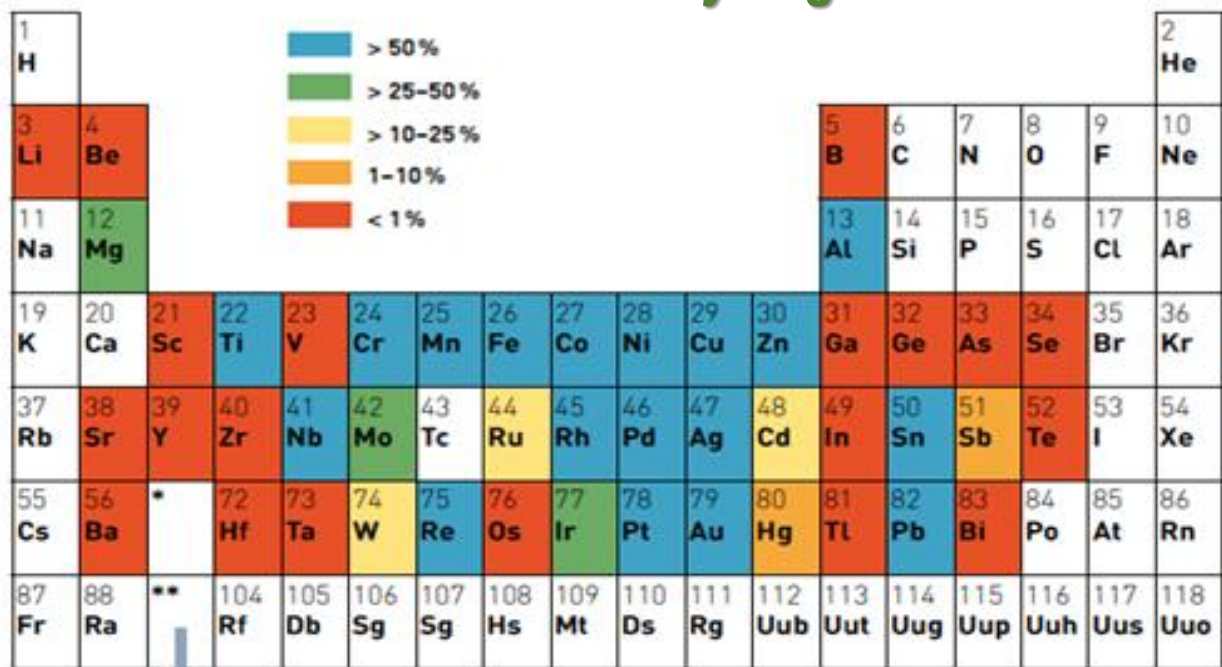
2.- LE RECYCLAGE : UNE CONTRIBUTION A LA CIRCULARITE DES MATERIAUX POLYMERES



INTRODUCTION – Métaux stratégiques & terres rares



Taux de recyclage



* Lanthanides

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

** Actinides

89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------

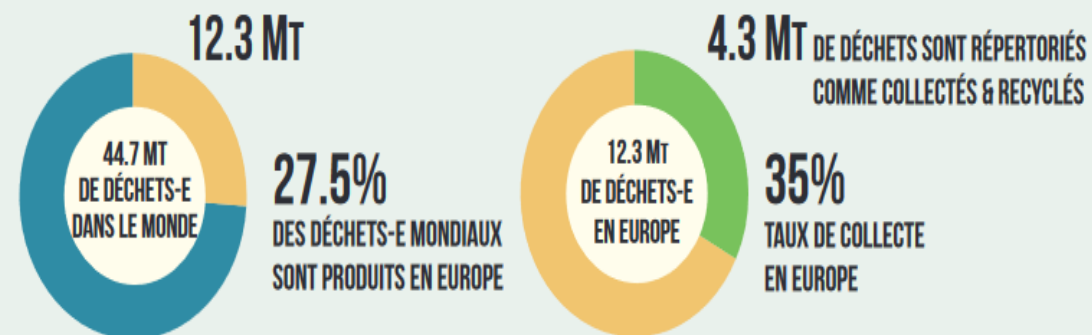
Présence dans gisements:

- DEEE Déchets Electronique & Electroménager IoT, plastronique, etc
- NTE Nouvelles technologies de l'énergie (PV, H₂, éolien)
- Batteries

40 PAYS EN EUROPE

0.7 MILLIARD D'HABITANTS

16.6 KG DE DÉCHETS-E PAR HABITANT



Electrical and electronic equipment waste generated in 2016 in Europe [Baldé, 2017]

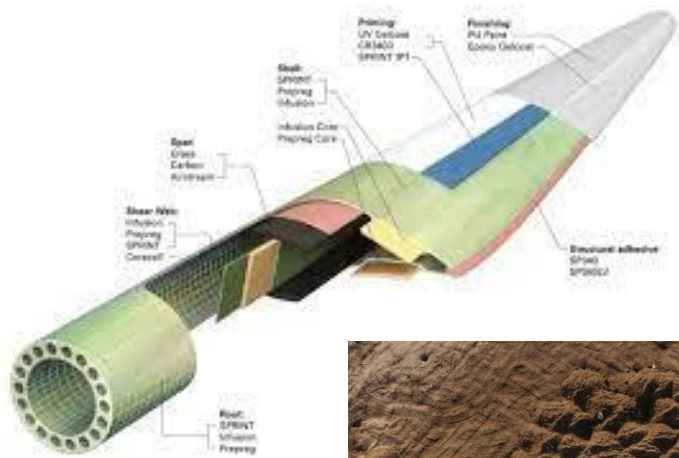


Chimie . Hydrométallurgie
 . Chimie analytique
 . Procédés

INTRODUCTION – Matériaux composites: Des gisements croissants



- Chimie**
- . Procédés séparation composants (ex. SC CO₂, LI)
 - . Dépolymérisation matrice (svt. thermodurcissable)
 - . Séparation fibres pour leur ré-utilisation
 - . Re-conception pour recyclabilité



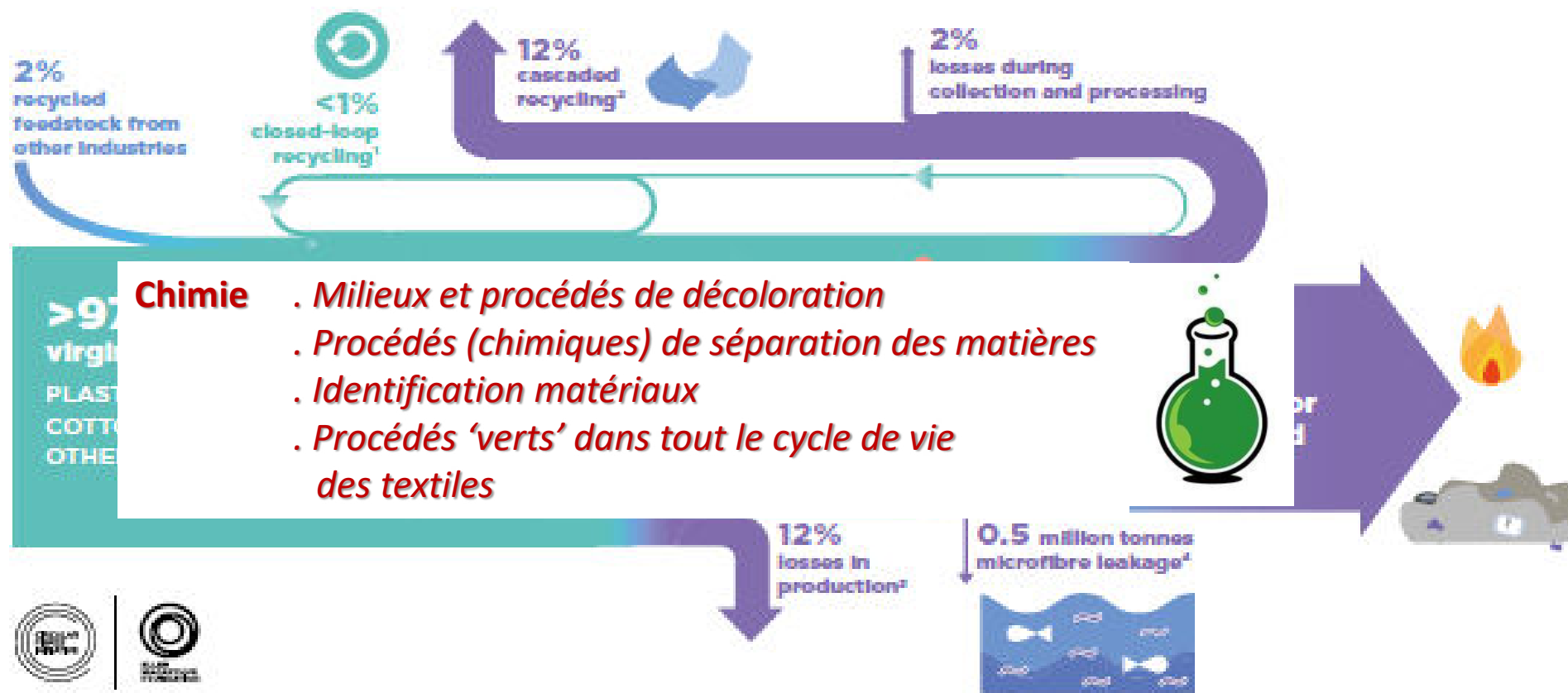
Présence dans gisements:

- Eolien
- Aéronautique
- Automobile

⇒ Valorisation fibres (FC, FV), matrices



INTRODUCTION – Les textiles: Encore très peu de valorisation matière ...



- 1 Recycling of clothing into the same or similar quality applications
- 2 Recycling of clothing into other, lower-value applications such as insulation material, wiping cloths, or mattress stuffing
- 3 Includes factory offcuts and overstock liquidation
- 4 Plastic microfibres shed through the washing of all textiles released into the ocean

Global material flows for clothing textiles in 2015 [Circular Fibres Initiative analysis, 2015]



INTRODUCTION – Les papiers/cartons: Un recyclage important mais ...



Consumption, net balance, and recycling rate (1998 - 2018) for papers and cardboards [Copacel, 2019]

Chimie . *Procédés séparation, lavage/blanchiment dé-encrage, etc moins impactants / 'verts'*
. *Extraction de composés de haute valeur ajoutée (ex. CW) pour up-cycling*



Le recyclage en chiffres:

62% de consommation de fibres via fibres issues recyclage
(92% dans packaging, 71% dans journaux, 38% dans papier toilette)

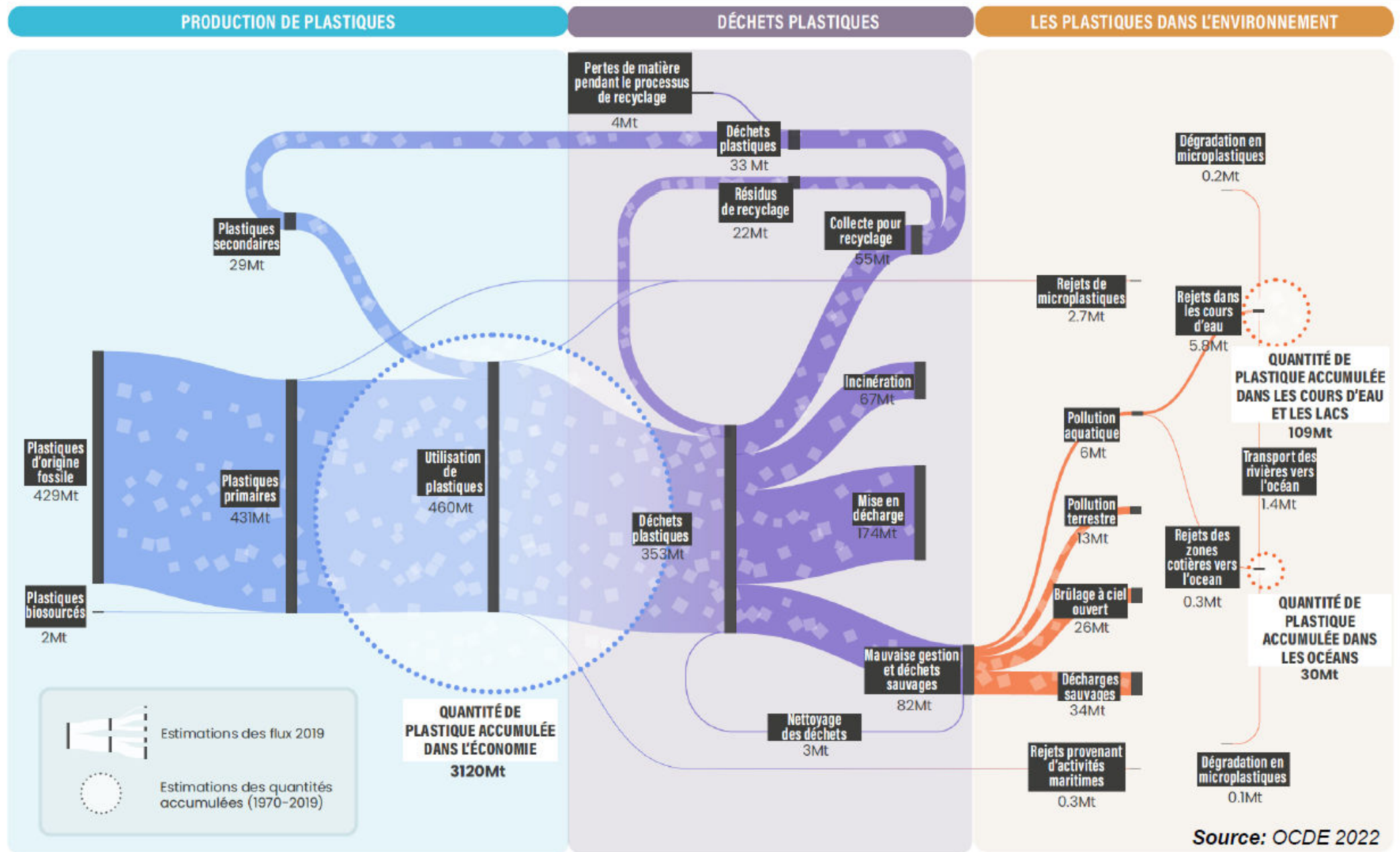
L'industrie papetière aux fortes spécificités:

- Forts investissements et coûts d'exploitation industriels (OPEX et CAPEX)
- Faible retour financier
- Fort impact environnemental et énergétique
- Matériaux de recyclage ré-intégrés dans produits de faible valeur ajoutée (downcycling)



INTRODUCTION – Les polymères

INSA INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES LYON



Source: OCDE 2022

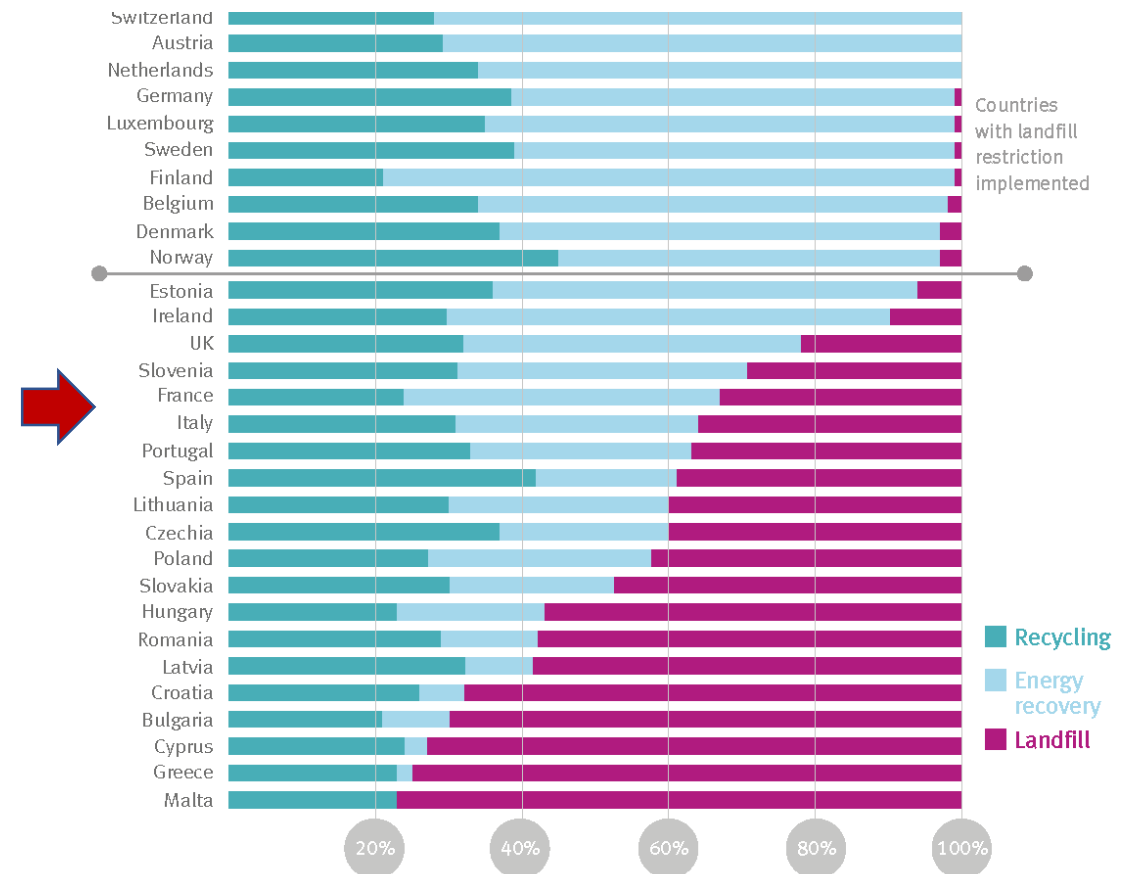


INTRODUCTION – Les polymères

Quelle situation actuelle pour le recyclage des polymères ?



Part méthodes de recyclage /pays EU (2020)



SOURCE: Conversio Market & Strategy GmbH



PLAN DE LA PRESENTATION

1.- INTRODUCTION – CIRCULARITE & MATERIAUX : UN CHEMIN IMPORTANT A PARCOURIR ...

**... LA MOBILISATION DE LA RECHERCHE ACADEMIQUE AU SEIN D'UN
PEPR* 'RECYCLAGE? RECYCLABILITE & RE-UTILISATION DES MATIERES
DE FRANCE 2030**

2.- LE RECYCLAGE : UNE CONTRIBUTION A LA CIRCULARITE DES MATERIAUX POLYMERES



*** Programme d'Equipements Prioritaires et de Recherche**



---- STRATEGIES D'ACCELERATION ----

Stratégies nationales lancées par le Gouvernement (PEPR /stratégie)



Hydrogène décarboné



Recyclages et réincorporation de matériaux recyclés



Produits biosourcés - Carburants durables



Biothérapie et bioproduction des thérapies innovantes



5G et futures technologies de réseaux de télécommunications



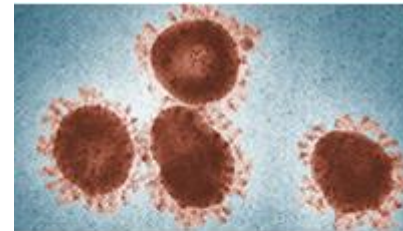
Cybersécurité



Technologies quantiques



Intelligence artificielle



Maladies infectieuses émergentes - menaces nucléaires radiologiques biologiques et chimiques



Digitalisation et décarbonation des mobilités



Technologies quantiques



Cloud

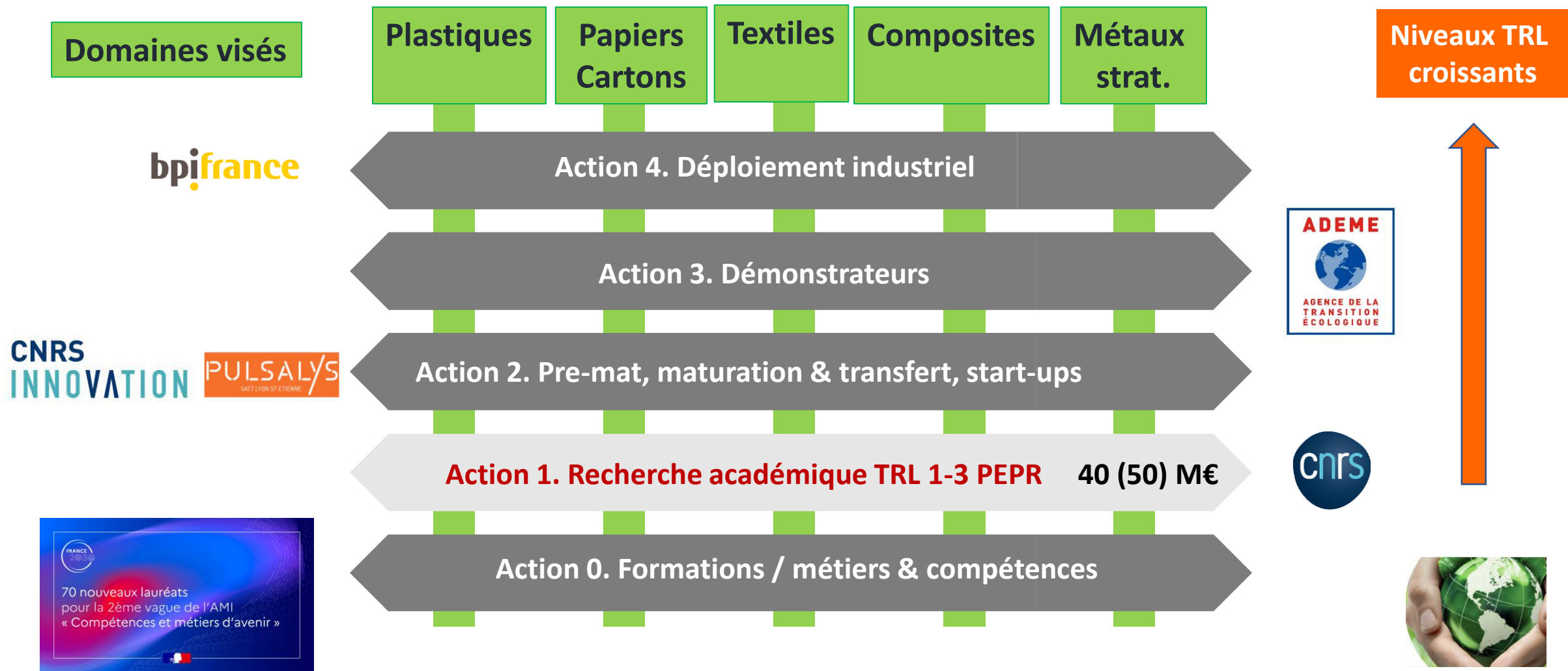


Santé numérique





---- STRATÉGIE D'ACCÉLÉRATION RECYCLABILITÉ, RECYCLAGE ET RÉINCORPORATION DE MATÉRIAUX --



---- Action #1. Soutenir la recherche académique sur les technologies et les enjeux socio-économiques de recyclage (PEPR) -----

Objectifs principaux

Production scientifique et technique (TRL1-3)

- Elargir et approfondir les connaissances fondamentales
- Comprendre et maîtriser les phénomènes qui sous-tendent les méthodes et procédés de recyclage
- Lever les verrous scientifiques liés au recyclage. .
- Dynamiser le domaine et de stimuler l'élaboration de nouveaux projets ambitieux et interdisciplinaires.

Mobilisation des acteurs de la Recherche concernés pour des études en recherche fondamentale, dirigée ou partenariale, focalisées vers :

- *Les enjeux du recyclage*
- *Le transfert technologique vers les entreprises (start-up, PME ou grandes entreprises).*

Rendre visible et valoriser le potentiel de recherche français afin de :

- *Contribuer à assurer la compétitivité technologique de l'industrie du recyclage à moyen-long terme ;*
- *Contribuer à éclairer les acteurs économiques et politiques sur les enjeux et les impacts socio-économiques du recyclage.*





---- L'ENSEMBLE DES DISCIPLINES SCIENTIFIQUES MOBILISEES -----

- *Spécificité des différentes classes de matériaux de part leur nature, leurs procédés d'élaboration et de mise en forme (matériaux organiques vs. métaux vs. papiers/cartons vs. textiles vs. composites), etc très différents.*

Sciences de la matière / Sciences de l'Ingénieur

Distinction des matériaux par classes/filières





---- L'ENSEMBLE DES DISCIPLINES SCIENTIFIQUES MOBILISEES -----

- Sciences mises en jeu communes quelque soit la classe de matériaux dans le périmètre du PEPR

Outils de tri: spectroscopies, robotique, analytique

Numérique dont traitement des données en masse

Toxicologie: de la collecte et traitement à la ré-utilisation, analytique

Analyse du Cycle de Vie – Life Cycle Engineering

Economie : maîtrise approvisionnements/gisements (sécurisation des approvisionnements amont et aval), flux (cartographie, modélisation), outils d'analyse, pertinence économique, analyse systémique

Droit: mises en place et effets des réglementations, normalisation

SHS: perception citoyen, politiques publiques et leurs effets

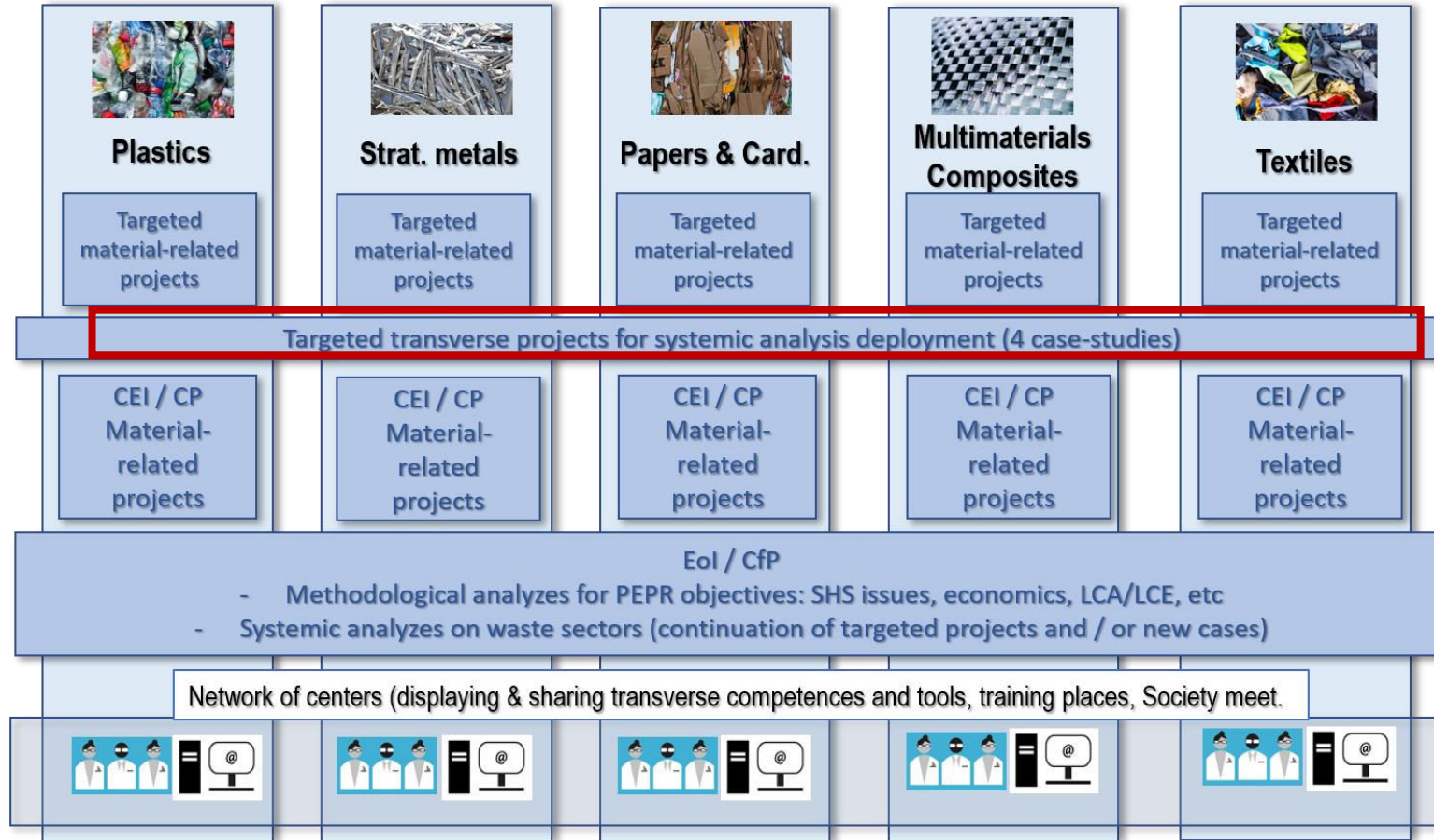
**Mise en commun et développement de connaissances et méthodologies
transverses**





---- STRUCTURE GENERALE PEPR ----

Projets d'axes ciblés cas d'école pour développement d'approches systémiques



- Batteries
- Nouvelles Technologies pour l'Energie (photovoltaïque, piles/électrolyseurs/stockage/transport de l'hydrogène, aimants permanents -éolien-)
- DEEE (équipements électriques et électroniques)
- Déchets ménagers -hors organiques & verre- (emballages, textiles, etc).

+ Axe 'SHS' 'Society of Re-Use & Recycling'



PLAN DE LA PRESENTATION

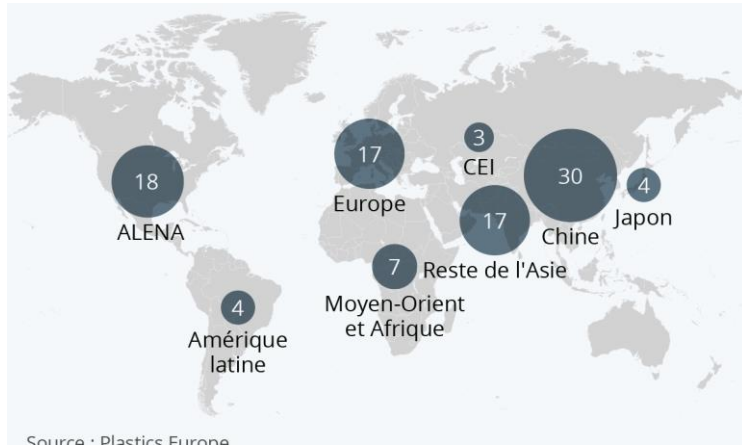
1.- INTRODUCTION – CIRCULARITE & MATERIAUX : UN CHEMIN IMPORTANT A PARCOURIR ...

... LA MOBILISATION DE LA RECHERCHE ACADEMIQUE AU SEIN D'UN
PEPR* 'RECYCLAGE? RECYCLABILITE & RE-UTILISATION DES MATIERES
DE FRANCE 2030

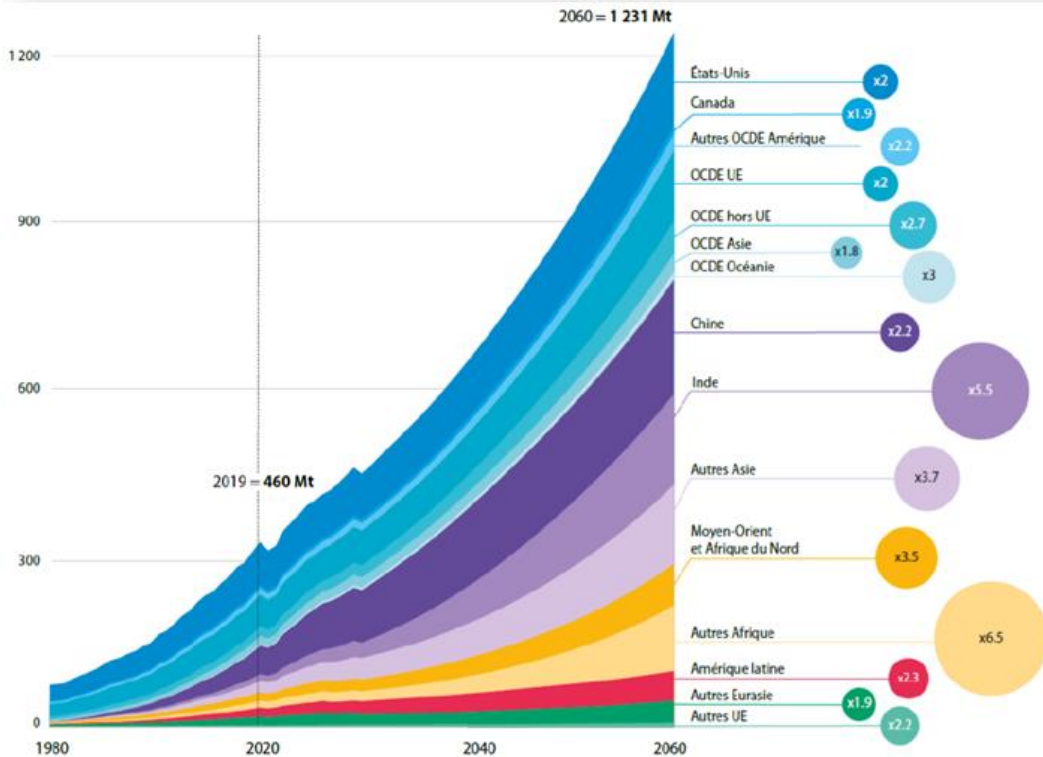
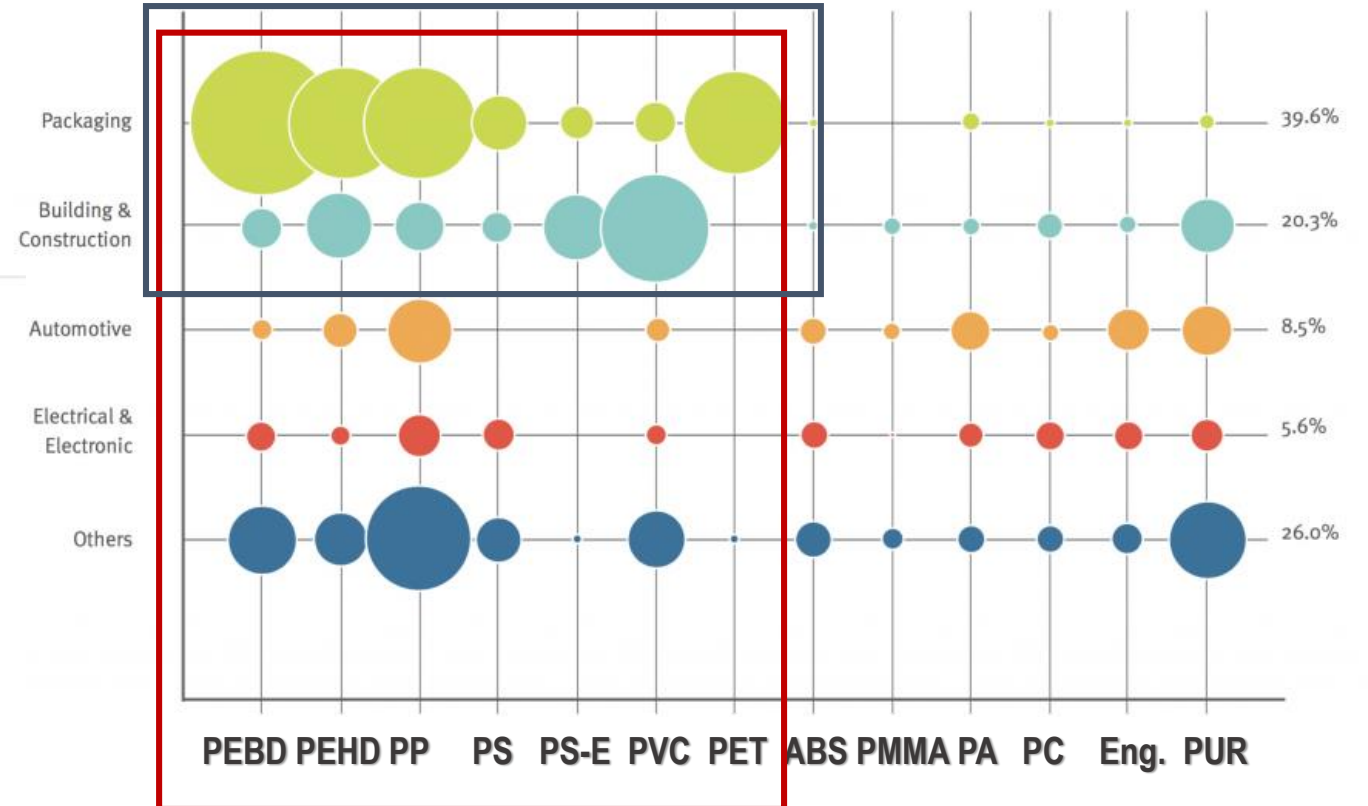
2.- LE RECYCLAGE: CONTRIBUTION A LA CIRCULARITE DES MATERIAUX POLYMERES



POLYMERES & RECYCLAGE



Le packaging, la construction et l'automobile les trois principaux marchés des polymères



European plastics demand* by segment and polymer type 2013

Source: PlasticsEurope (PEMRG) / Consultic / ECEBD

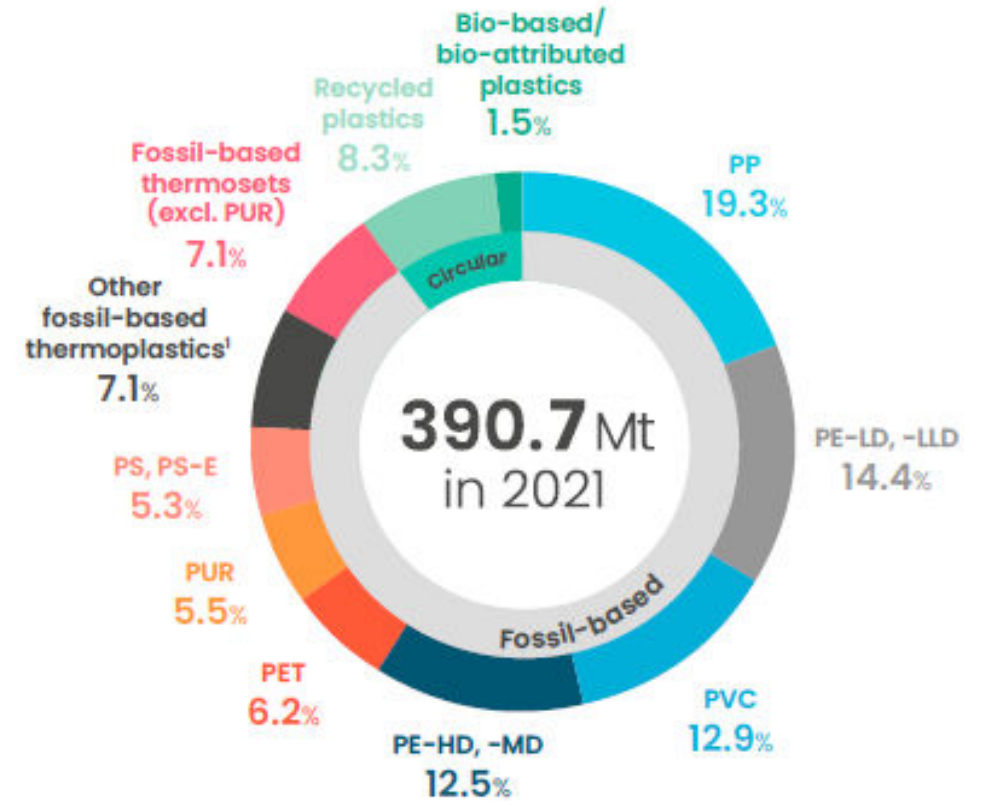
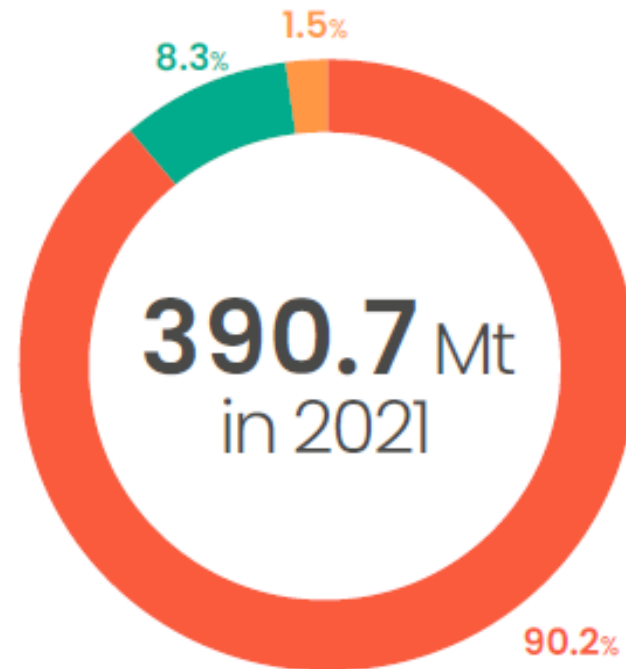
* EU-27+NO/CH



POLYMERES & RECYCLAGE

Seulement 8.3% post-consommateur
et 1.5% biosourcé

90,2% source fossile



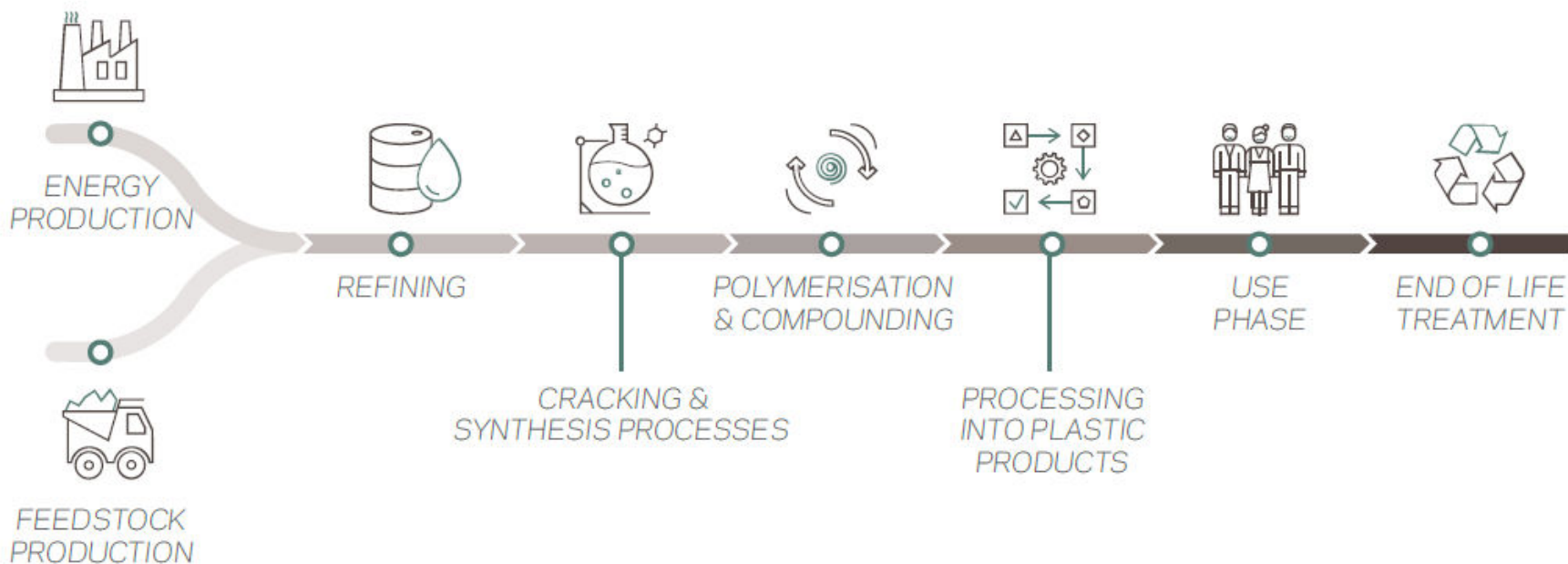
- Fossil-based plastics
- Post-consumer recycled plastics
- Bio-based/bio-attributed plastics¹

Source: Plastics Europe. Plastics the facts. Oct. 2022



CIRCULARITE & MATERIAUX POLYMERES

Economie 'linéaire' vs. économie 'circulaire'



mass

CO₂ emissions



ECONOMIE CIRCULAIRE & MATERIAUX

Principe 1

Préserver et restaurer le capital naturel en contrôlant les stocks de ressources limitées et en équilibrant

Leviers ReSOLVE : Régénérer, Dématérialiser, Echanger



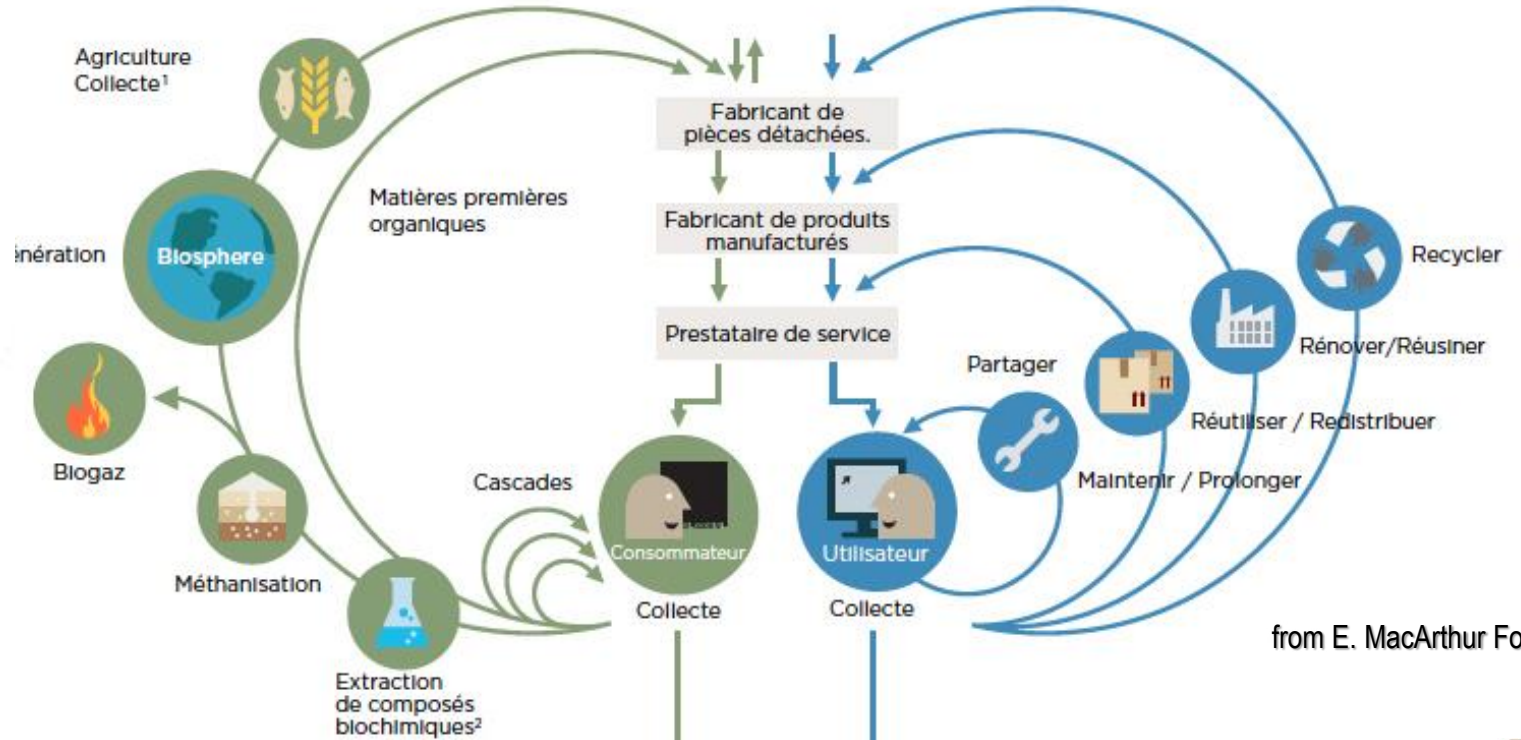
Gestion des flux renouvelables

Gestion des stocks

Principe 2

Optimiser le rendement des ressources en favorisant la circulation des produits, des composants et des matériaux à leur niveau de fonctionnalité maximal à tout moment au cours des cycles techniques et biologiques

Lever ReSOLVE : Régénérer, Partager, Optimiser, Cycler



from E. MacArthur Foundation

Principe 3

Favoriser l'efficacité du système en décelant et en éliminant les externalités négatives

Tous les leviers ReSOLVE

Minimiser les fuites systématiques et les externalités négatives



CIRCULARITE & MATERIAUX

Economie 'linéaire' vs. économie 'circulaire'

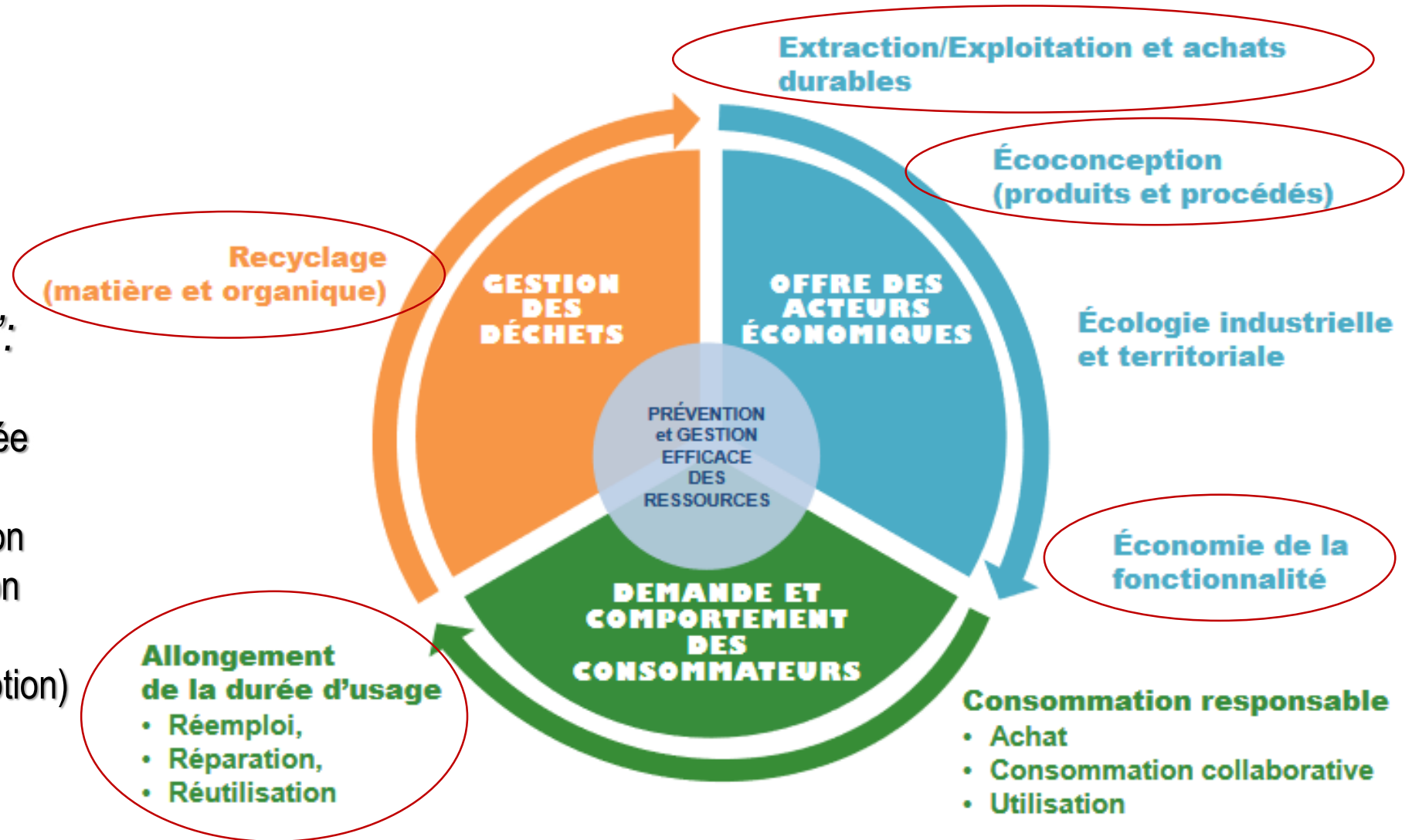


Contributions 'matériau'
à l'économie circulaire

Matériaux 'responsables':

Contribuent via:

- Sources à empreinte limitée et/ou renouvelables
- Recyclabilité via conception matière et/ou intégration dans produits (permettant éco-conception)
- Réparabilité



ECONOMIE CIRCULAIRE & POLYMERES

Contribution à l'économie circulaire / Matériaux responsables

Pouvoir être ré-utilisé

- . sous sa forme initiale
- . sous d'autres formes pour d'autres usages (avec l'empreinte la plus faible)

Reconcevoir des polymères

- . à base de ressources renouvelables
- . intégrant les étapes de fin de vie
- . Intégrant leur analyse du cycle de vie



Repenser leurs procédés de formulation et mise en forme

- . économes en énergie et matières (sans solvants)
- . assemblage
- . permettant agilité/personnalisation

Etre capable de s'auto-réparer

- . pouvoir se réparer sous un stimulus externe
- . savoir s'auto-réparer

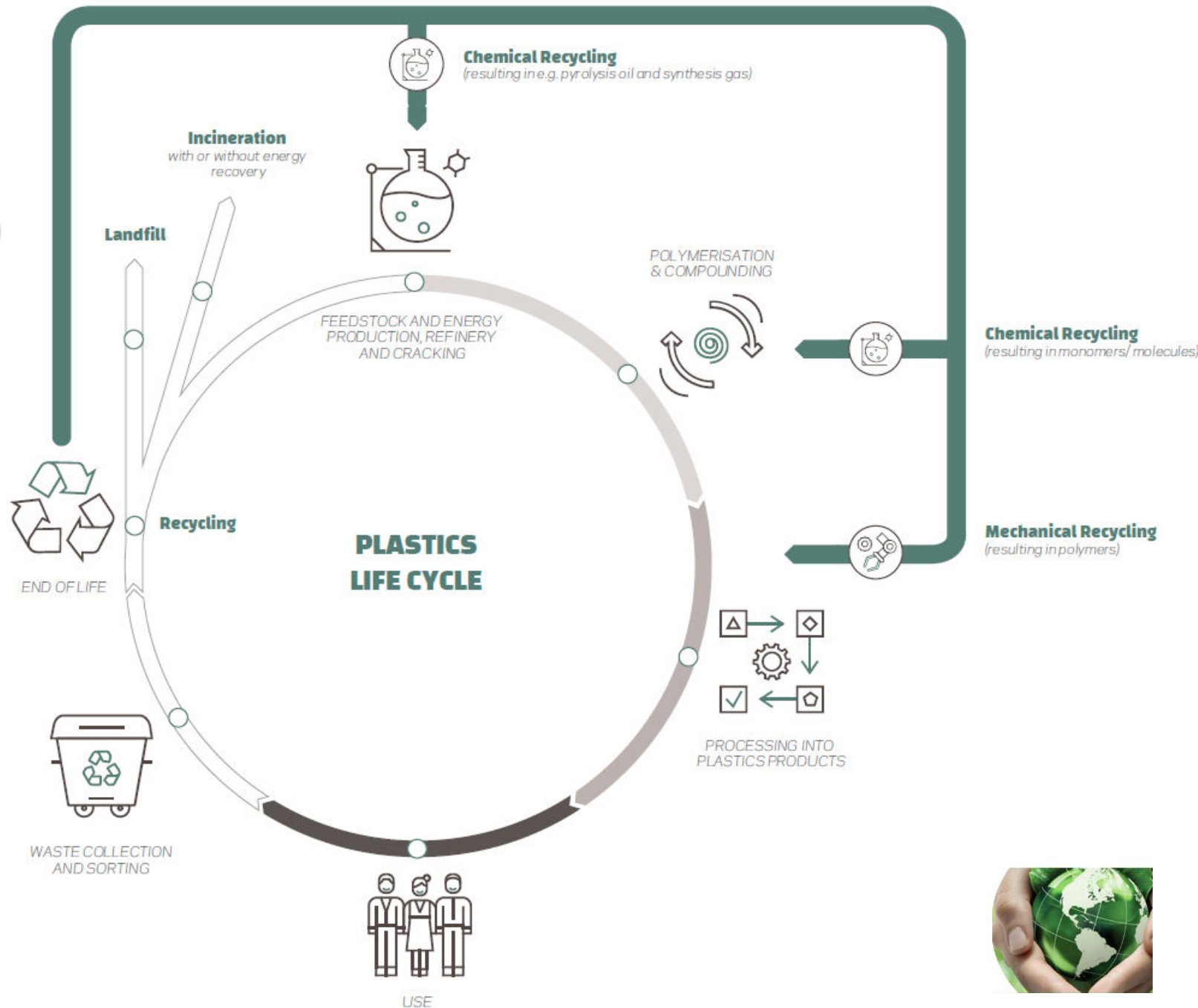
Répondre spécifiquement à un usage

- . intégrer une multifonctionnalité
- . répondre à des stimuli externes



CIRCULARITE DES MATERIAUX POLYMERE

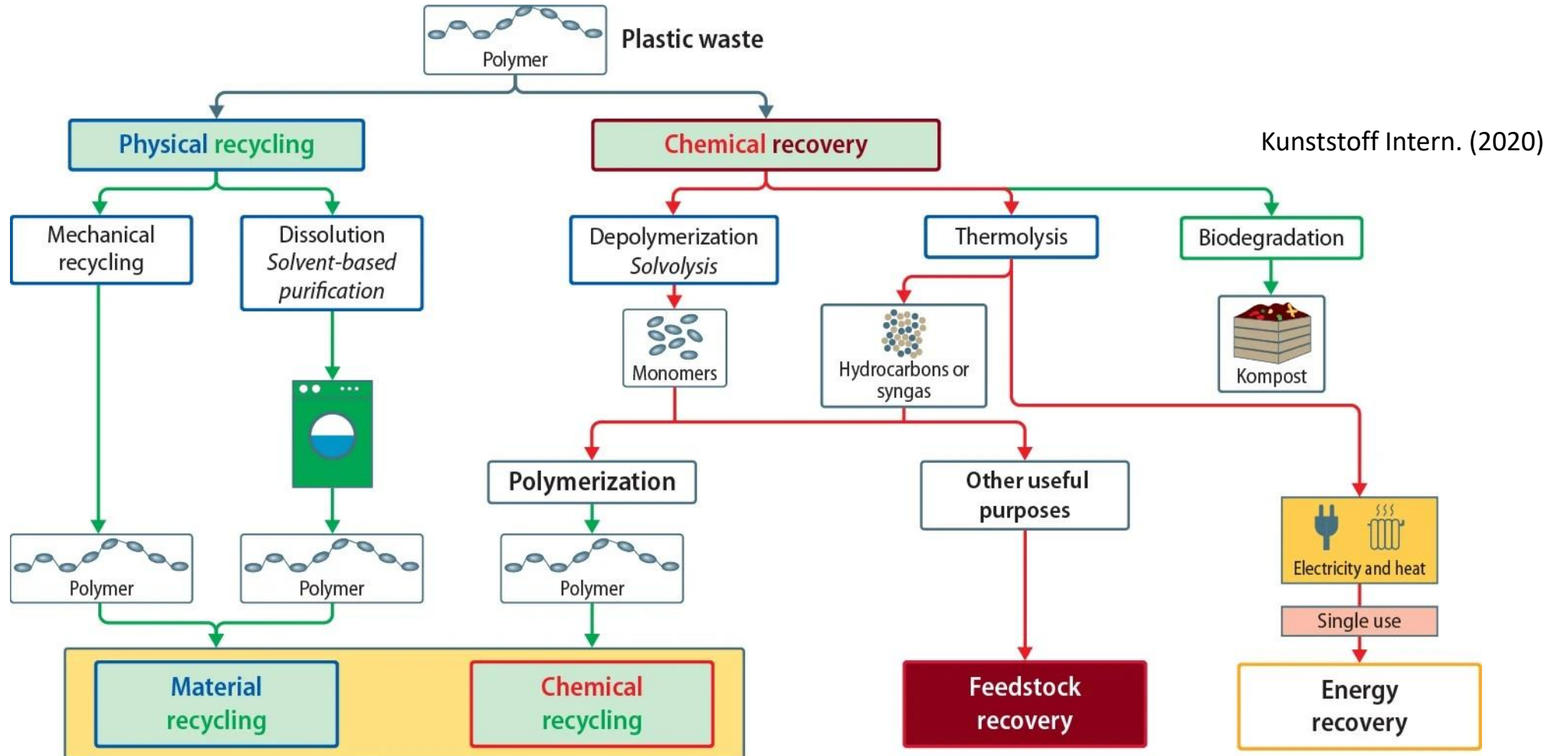
La contribution 'matériau' (polymère) à l'économie circulaire





LES DIFFERENTES VOIES DE RECYCLAGE/VALORISATION DES POLYMERES

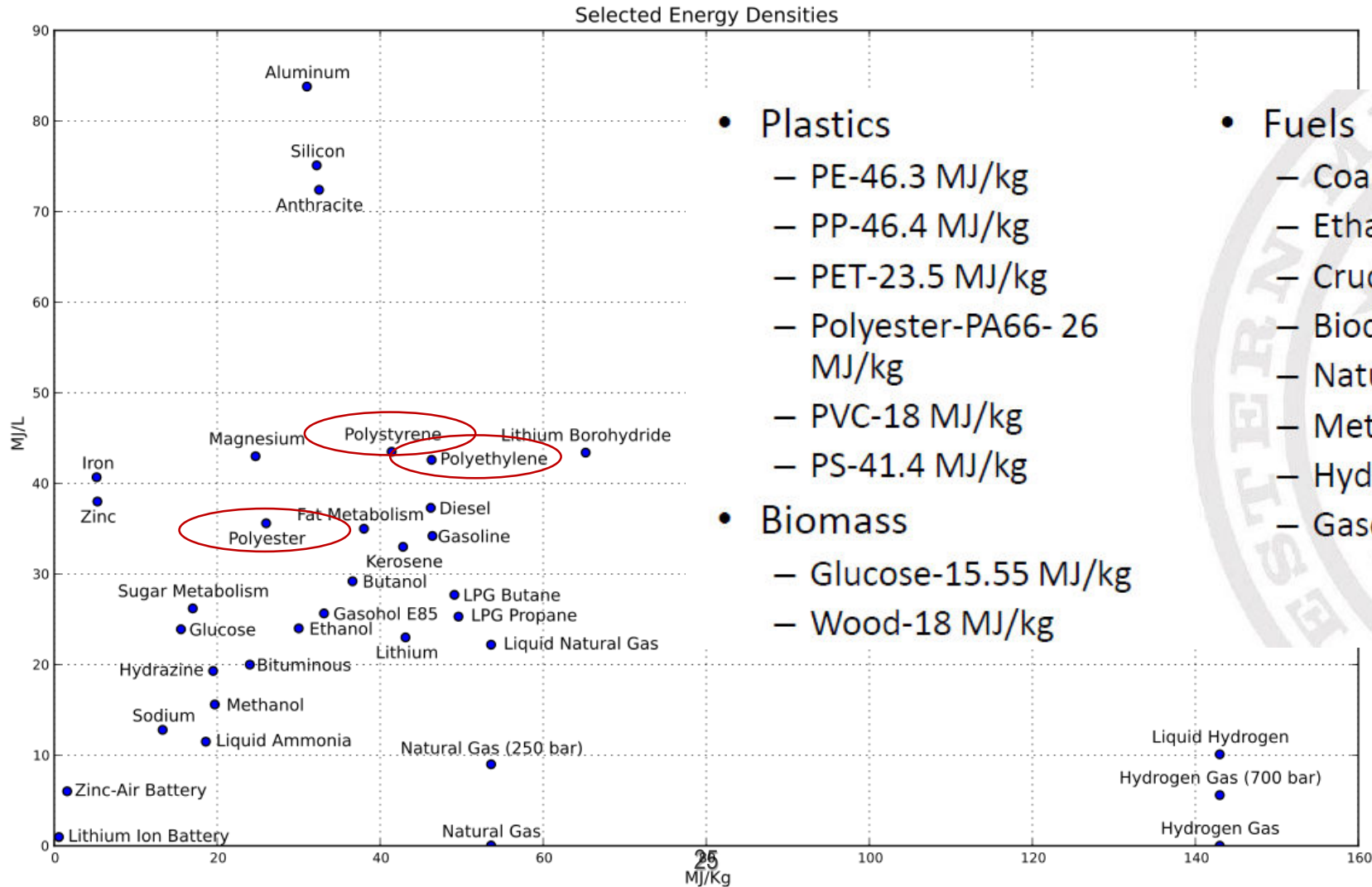
... peuvent être en compétition suivant considérations et usage





LES DIFFERENTES VOIES DE RECYCLAGE/VALORISATION DES POLYMERES

Recyclage vs. valorisation énergétique ...



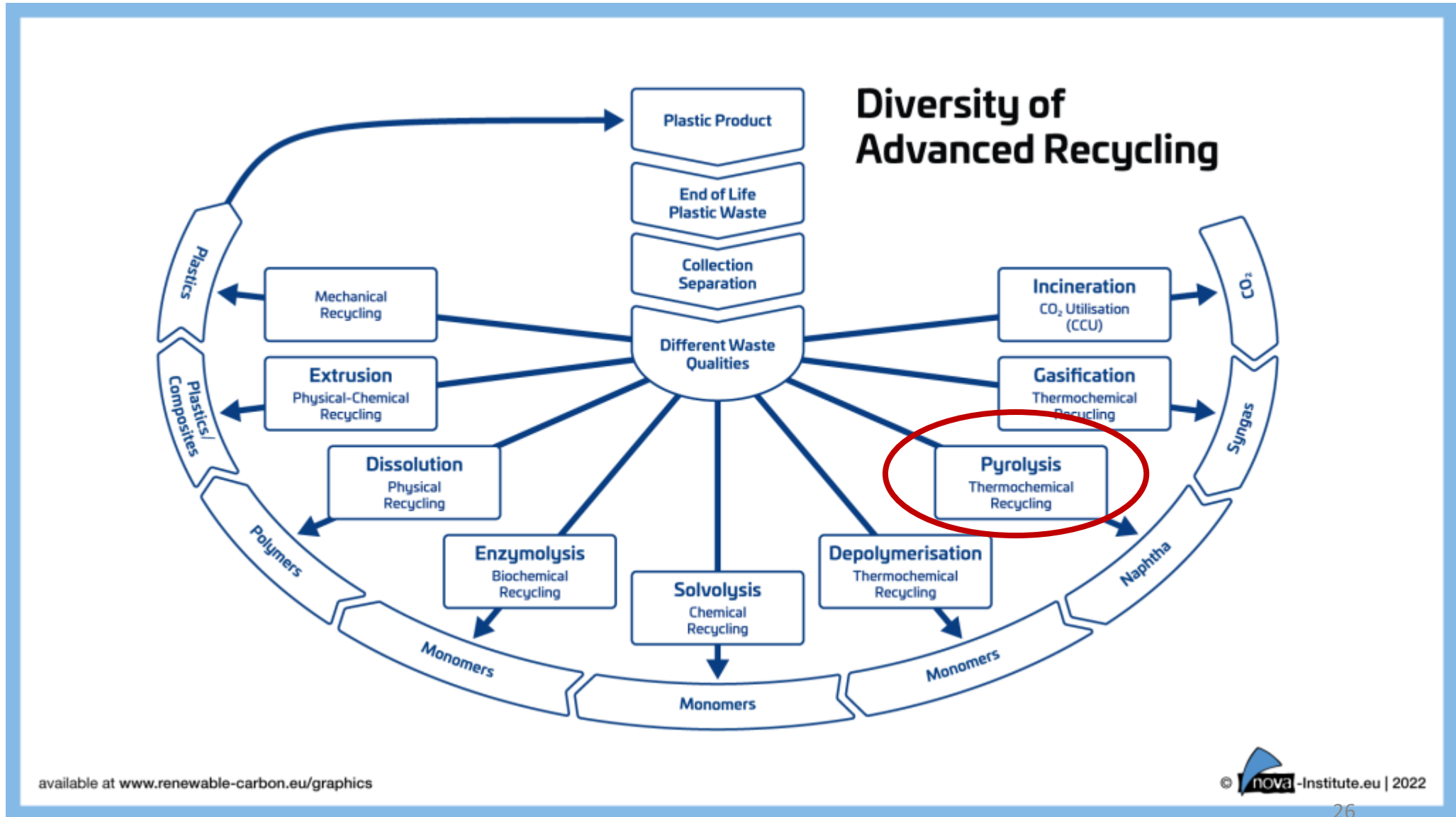
- **Plastics**
 - PE-46.3 MJ/kg
 - PP-46.4 MJ/kg
 - PET-23.5 MJ/kg
 - Polyester-PA66- 26 MJ/kg
 - PVC-18 MJ/kg
 - PS-41.4 MJ/kg

- **Fuels**
 - Coal-32.5 MJ/kg
 - Ethanol-30 MJ/kg
 - Crude Oil-46.3 MJ/kg
 - Biodiesel- 42.2 MJ/kg
 - Natural Gas- 53.6 MJ/kg
 - Methane-55.6 MJ/kg
 - Hydrogen Gas- 143 MJ/kg
 - Gasoline- 46.4 MJ/kg

- **Biomass**
 - Glucose-15.55 MJ/kg
 - Wood-18 MJ/kg



LES DIFFERENTES VOIES DE RECYCLAGE DES POLYMERES



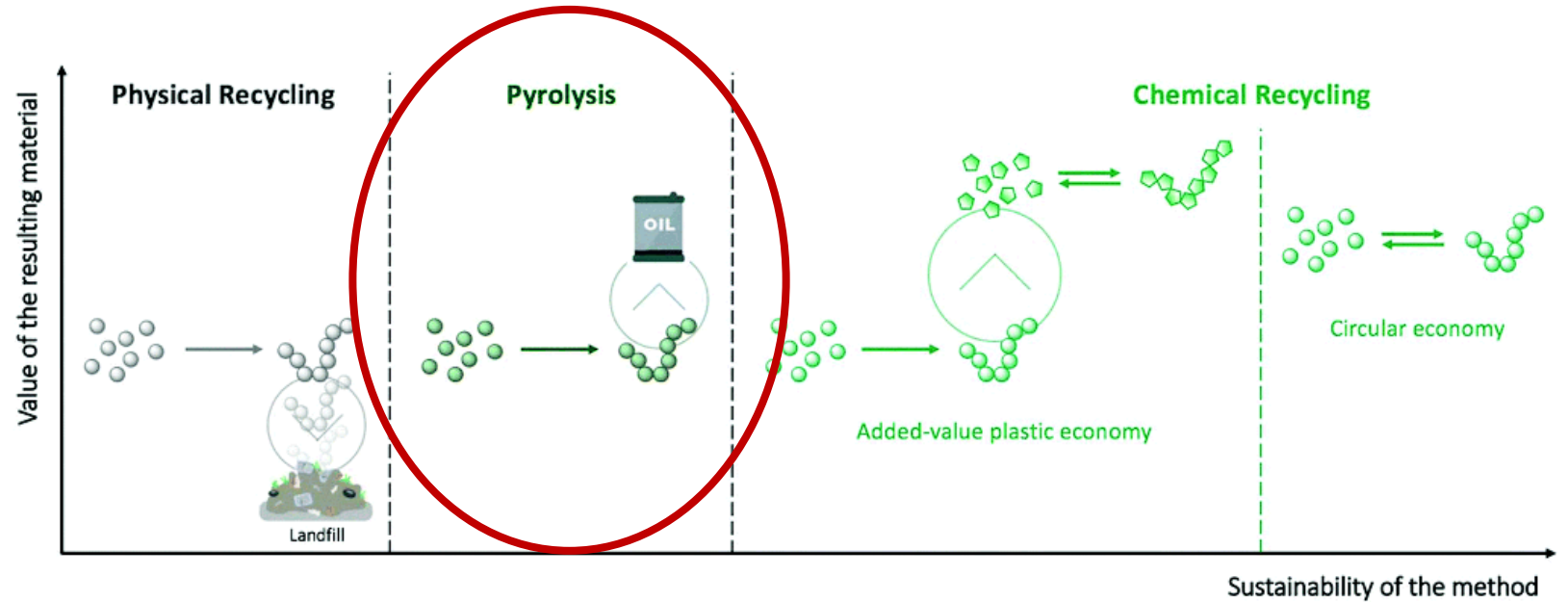


RECYCLAGE DES POLYMERES PAR PYROLYSE

Procédés de pyrolyse

f(% gaz, % huile, %coke)

- Craquage thermique non cat.
- Craquage thermique cat.
- Vapograquage
- Hydrocraquage (hydrogénolyse)



Type of waste	Pyrolysis conditions	Typical products
Polyethylene, polypropylene	Inert atmosphere, 700 – 800 °C	High-BTU gas (e.g. 9000 kcal/Nm ³); Hydrocarbon gas like Methane and ethylene. Liquid hydrocarbon like benzene and toluene.
Aromatic polymer, carbonous substances, carbohydrates like wood in addition to the polymers above.	Air, steam atmosphere, above 1000 °C	Low-BTU gas (e.g. 800-1800 kcal/Nm ³); Hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and nitrogen. Methane formation increases the heating value to give medium-BTU gas.

Cf. Higher heating value: hydrogen 3050 kcal/Nm³ (0°C, 1atm).



RECYCLAGE DES POLYMERES PAR PYROLYSE

Valorisation par décomposition thermique

Mode of thermal decomposition of different thermoplastics and products.



Resin	Mode of thermal decomposition	Low temperature products	High temperature products
Polyethylene	Random chain rupture (involves random fragmentation of polymer along polymer length, results in both monomers and oligomers)	Waxes, paraffin oil, α -olefins	Gases and light oils
Polypropylene	Random chain rupture	Vaseline, olefins	Gases and light oils
Polyvinyl chloride	Chain-stripping (Side chain reactions involving substituents on the polymer chain i.e. elimination of reactive substituents or side groups (HCl) on the polymer chain, chain dehydrogenation and cyclization)	HCl (<300 °C), Benzene	Toluene (>300 °C)
Polystyrene	Combination of unzipping and chain rupture, forming oligomers	Styrene and its oligomers	Styrene and its oligomers
Polymethyl methacrylate	Unzipping (Cracking is targeted at chain ends first, and then successively proceeds down the polymeric length, results in monomer formation)	Monomer Methyl methacrylate	Less Methyl methacrylate, More decomposition
Polytetrafluoro ethylene	Unzipping	Monomer tetrafluoro ethylene	
Polyethylene terephthalate	β -Hydrogen transfer, rearrangement and decarboxylation	Benzoic acid and vinyl terephthalate	
Polyamide 6	Unzipping	Caprolactum	



RECYCLAGE DES POLYMERES PAR PYROLYSE

Valorisation par décomposition thermique: Pyrolyse

Table 4. Fluidized-bed pyrolysis of plastics and biopolymers.

Polymer ^{a)}	Temperature [°C]	Gas [wt.%]	Oil [wt.%]	Residue [wt.%]	Others [wt.%]
PE	760	55.8	42.4	1.8 C	-
PP	740	49.6	48.8	1.6 C	-
PS	580	9.9	24.6	0.6	64.9 Styrene
Polyester	768	50.8	40.0	7.1	2.1 H ₂ O
ABS ^{b)}	740	6.9	90.8	1.1	1.2 HCN
PC	710	26.5	46.4	24.6	2.5 H ₂ O
PMMA	450	1.25	1.4	0.15	97.2 MMA ^{c)}
PVC	740	6.8	28.1	8.8	56.3 HCl
Phenol/Formaldehyde	780	14.4	28.1	49.5	8.0 H ₂ O
SBR ^{d)}	740	25.1	31.9	42.8	0.2 H ₂ S
Lignin	500	3.4	29.9	49.3	17.4 H ₂ O
Cellulose (from bark)	700	47.1	23.0	18.6 C	11.3 H ₂ O

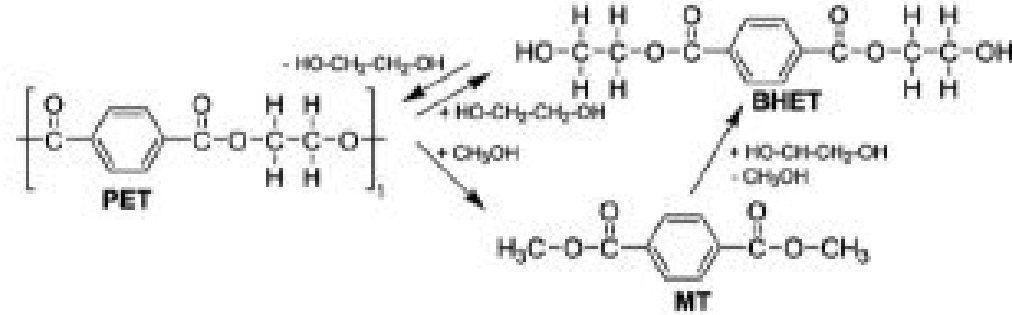
^{a)} Data from W. Kaminsky, University of Hamburg (W. Kaminsky, H. Sinn in G. Menges, W. Michaeli, M. Bittner, eds., *Recycling von Kunststoffen*, Carl Hanser Publishers, Munich 1992, p. 248) ^{b)} ABS: poly(acrylonitrile-co-styrene-co-butadiene) ^{c)} MMA: methyl methacrylate monomer ^{d)} SBR: poly(styrene-co-butadiene) rubber; reproduced with permission.^[120] 2019, Wiley.



RECYCLAGE DES POLYMERES PAR PYROLYSE

Valorisation par
décomposition
thermique:
Pyrolyse

PET



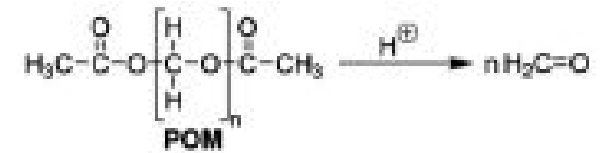
PU



PMMA



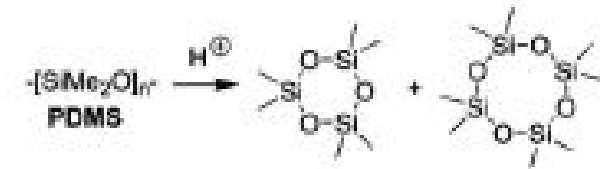
POM



HDPE



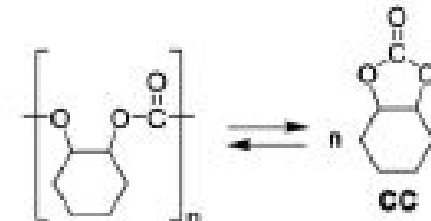
PDMS



PTHF



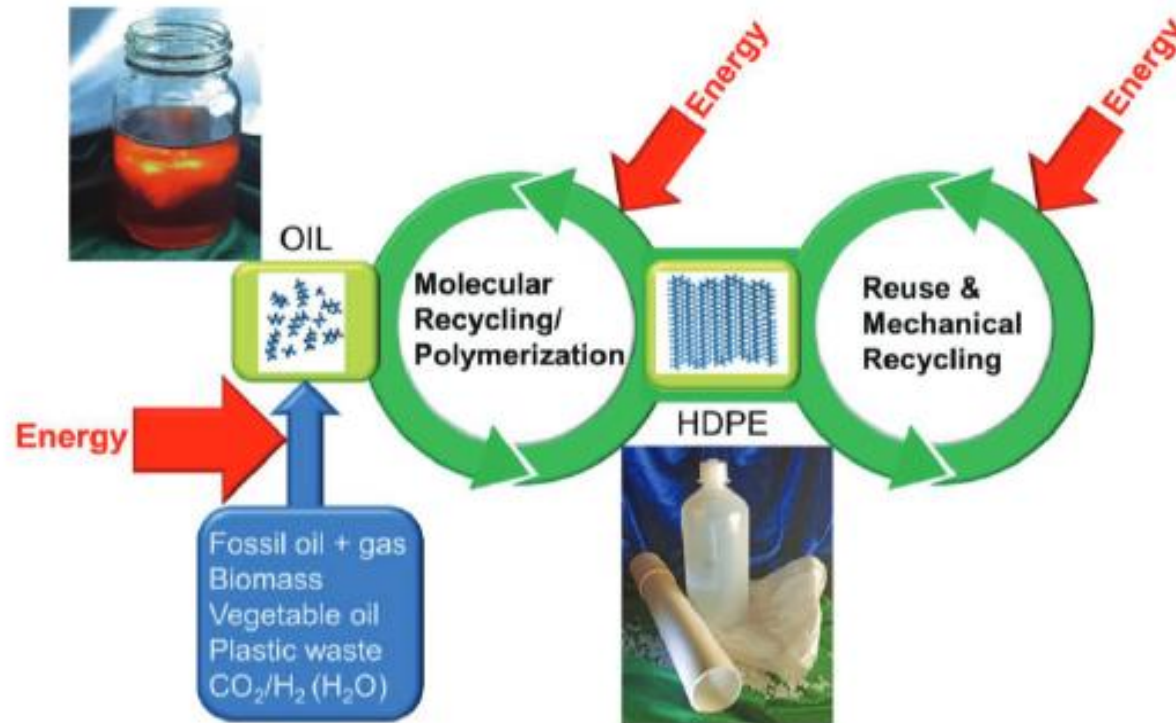
PI





RECYCLAGE DES POLYMERES PAR PYROLYSE

Cas des polyoléfines



Réacteur multizones de polymérisation en phase gaz (Hyperzone PE Plant LyondellBasell (2022))

RECYCLAGE DES POLYMERES PAR PYROLYSE

Cas du polystyrène

Pyrolyse PS et EPS (PS expansé) → Styrène monomère

Rendement faible pyrolyse sèche 470-600°C (haut taux carbonisation)

Solutions alternatives

* par pré-dissolution dans huiles

Marsh et al, Chem. Engng. Comm.(1994)

PS complètement décomposé à 400°C

<i>Monomère styrène</i>	52 %	(en pds)
<i>Méthyl-styrène</i>	19,5 %	
<i>Toluène</i>	13,6 %	
<i>Ethyl-benzène</i>	11,7 %	
<i>Cumène</i>	3,3 %	

* par utilisation catalyseurs acides ou basiques (350°C)

Zhang et al, Ind. Eng. Chem. Res. (1995)

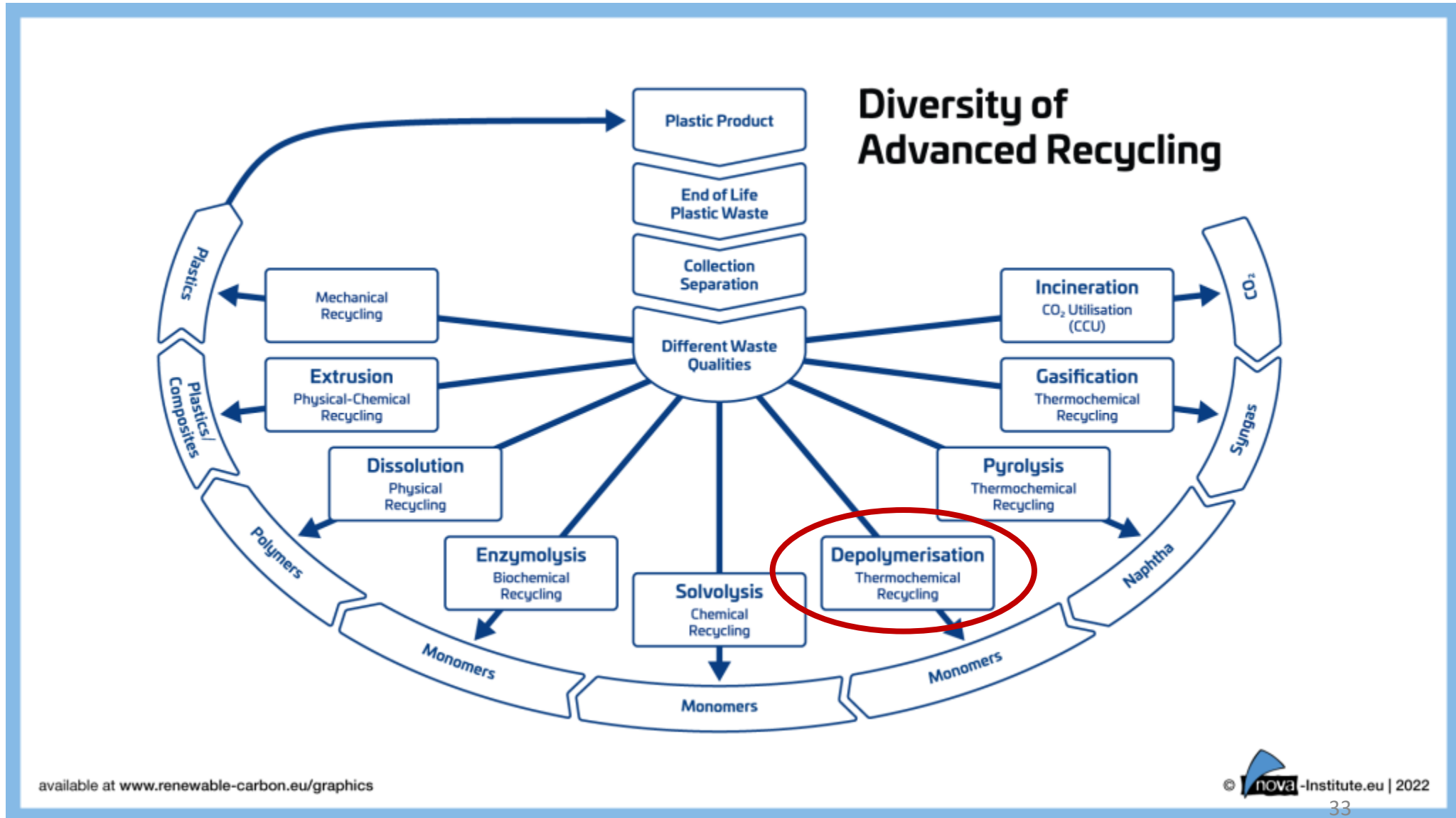
base comme BaO : dépolymérisation 90%

monomères et dimères du styrène

⇒ **Dispersion BaO dans PS pour faciliter futur recyclage chimique**

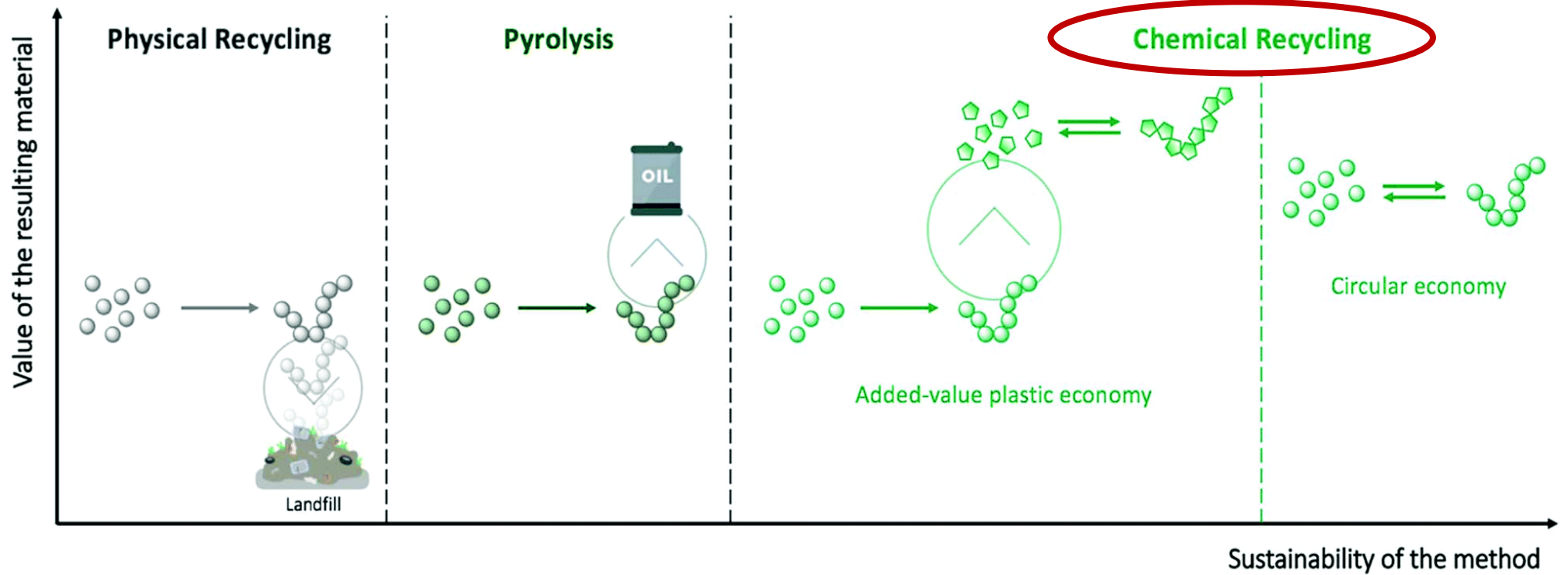


LES DIFFERENTES VOIES DE RECYCLAGE/VALORISATION DES POLYMERES



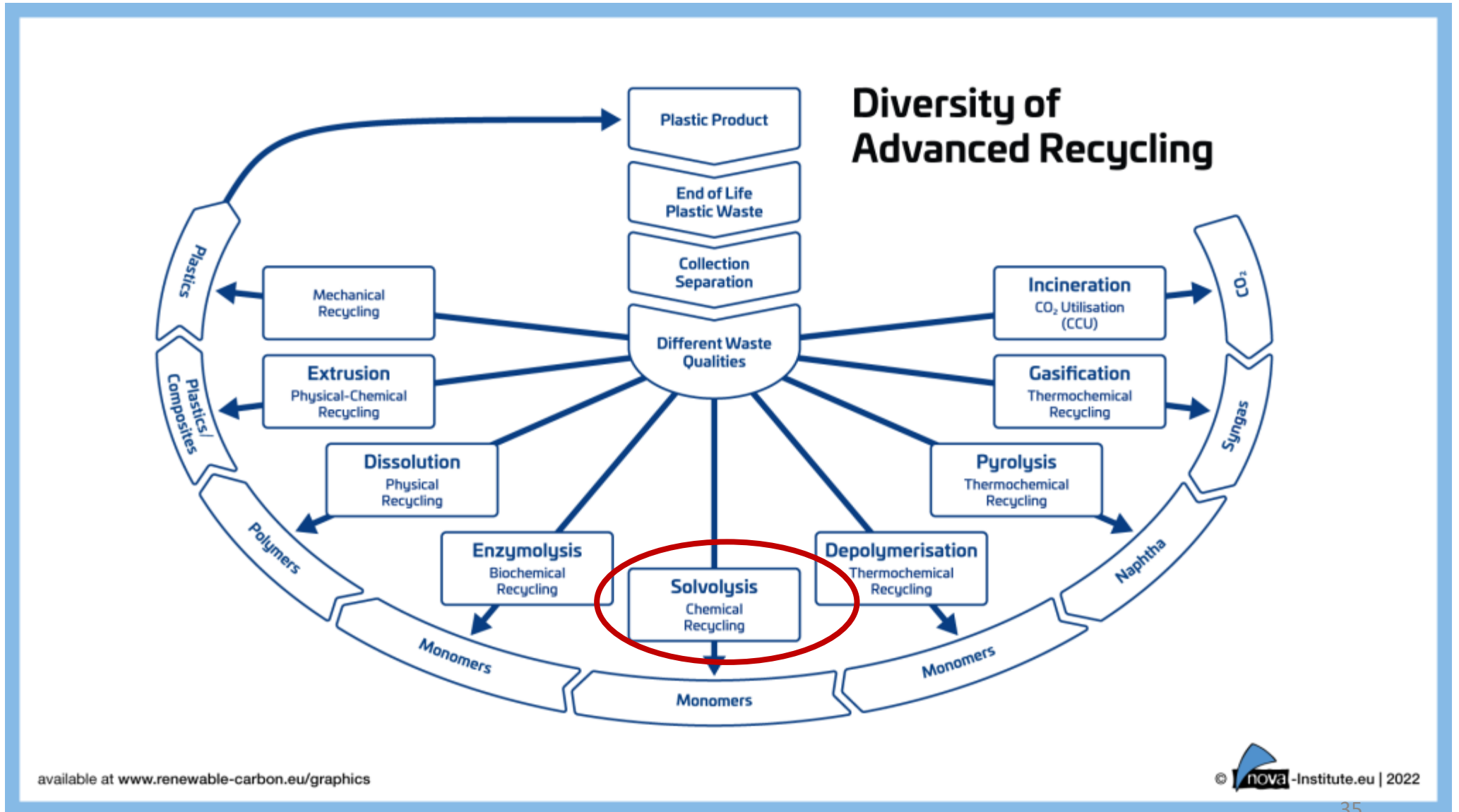


RECYCLAGE CHIMIQUE DES POLYMERES





RECYCLAGE DES POLYMERES PAR SOLVOLYSE



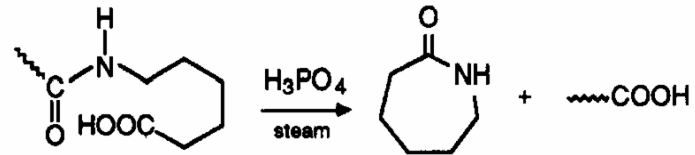


RECYCLAGE DES POLYMERES PAR SOLVOLYSE

Cas du polyamide (PA6)

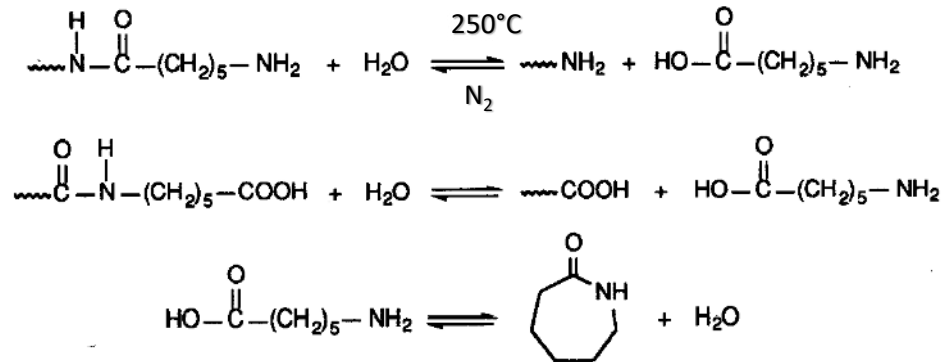
Plusieurs modes de recyclage chimique possibles compte tenu structure chimique des polyamides
→ Retour monomère caprolactame

Acidolyse



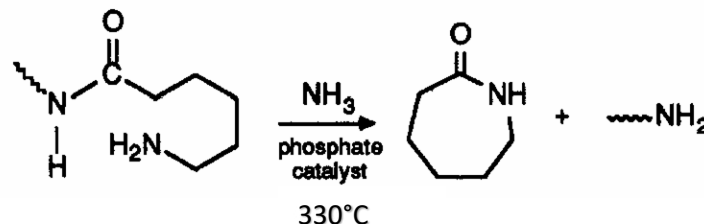
- ☺ Rendement intéressant
- ☹ Présence charges/fibres: consommation catalyseur
- ☹ Prix catalyseur
- ☹ Traitement eau

Hydrolyse



- ☺ Rendement intéressant 60-70 %
- ☺ Pas nécessité catalyseur
- ☹ Coût distillation eau: caprolactame
- ☹ Investissement réacteur sous pression

Aminolyse

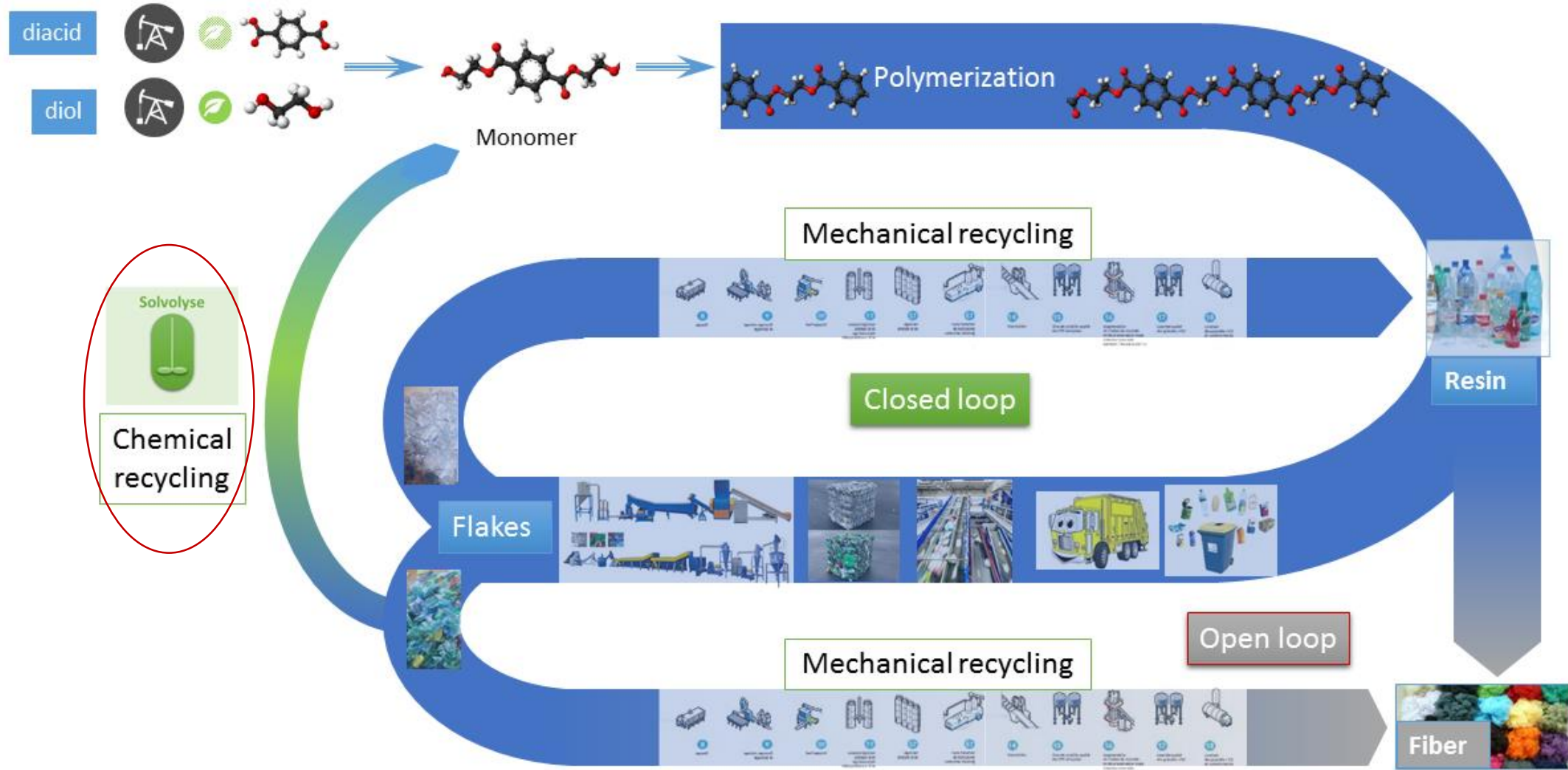


- ☹ Pureté HMDA (>99,8%)
- ☹ Pas pureté PA entrée
- ☹ Impuretés: aminométhylcyclopentylamine tétrahydroazépine



RECYCLAGE DES POLYMERES PAR SOLVOLYSE

Cas du polyéthylène téréphtalate (PET)





RECYCLAGE DES POLYMERES PAR SOLVOLYSE

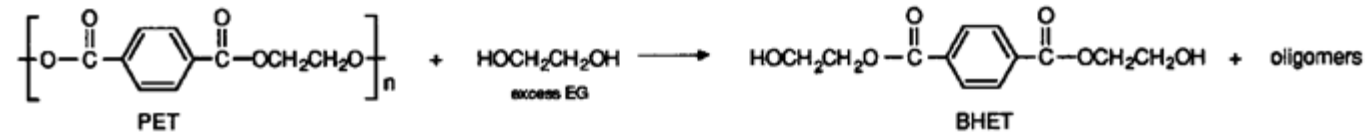
Cas du polyéthylène téréphtalate (PET)

Plusieurs modes de recyclage chimique possibles compte tenu sensibilité PET à l'hydrolyse et température

Glycolyse

Milieu éthylène glycol EG

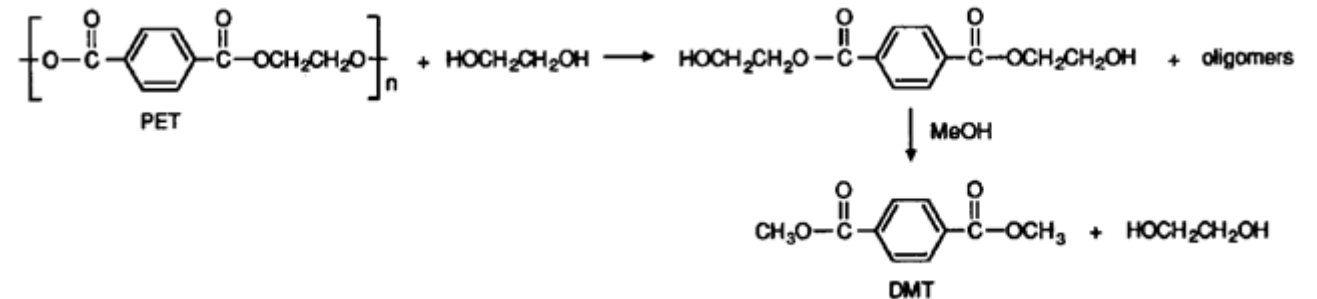
Produit bis-(hydroxyéthyl) téréphtalate BHET
polyols de faibles masses



Méthanolyse

Milieu méthanol

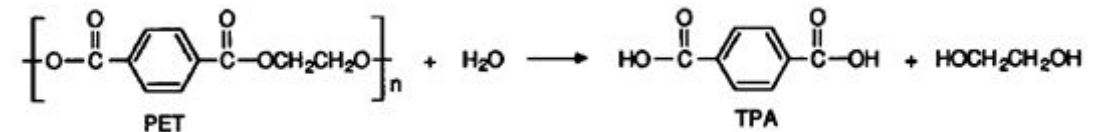
Produit diméthyltéréphtalate DMT
éthylène glycol



Hydrolyse

Milieu eau

Produit acide téréphtalique TPA
éthylène glycol





RECYCLAGE CHIMIQUE DES POLYMERES

Cas du polyéthylène téréphtalate (PET)

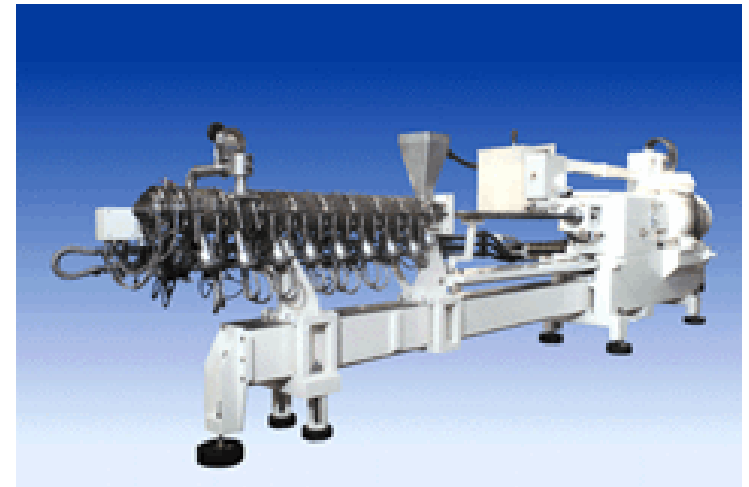
Hydrolyse par extrusion reactive (procédé continu ... sans solvant)

Hautes pressions et températures
Atteintes dans extrudeuse double-vis

Procédé continu (réacteur continu)

***Vapeur sous haute pression contre
haute contre-pression dans extrudeuse***

***Température: 300° C
Vitesse rotation: 10 rpm
H₂O / PET = 1 : 1***



Kamal et al. , Proc. ANTEC'94 (1994)

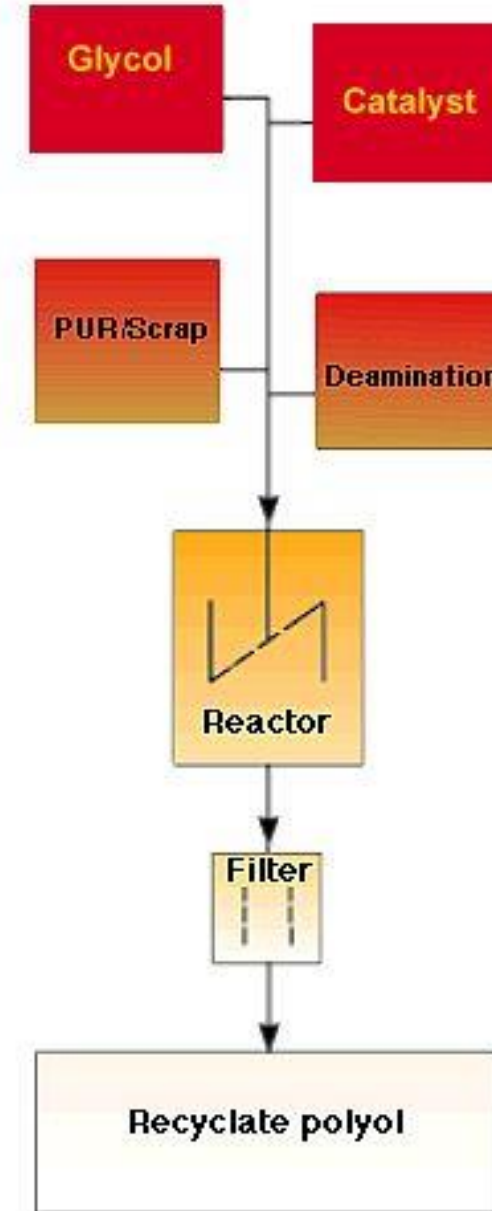
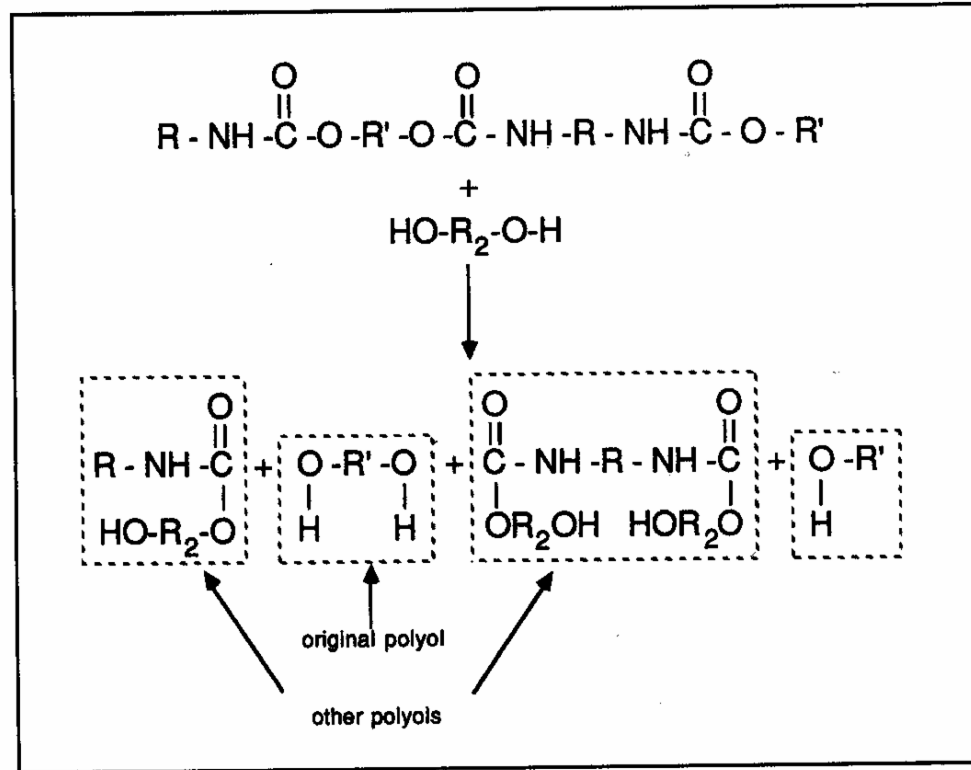


RECYCLAGE CHIMIQUE DES POLYMERES

Cas d'autres polycondensats

Polyuréthanes

Glycolyse le plus souvent





RECYCLAGE CHIMIQUE DES POLYMERES

Cas du polycarbonate (PC)

Dépolymérisation du PC par alcools et diols

Liaisons carbonate plus stables hydrolyt. que esters

1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)
1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD)

Méthanolyse - Rdt. > 96%
(i.e. BPA et dimethyl carbonate (DMC))
DMC solvant @ 75 °C
2 mol% TBD.

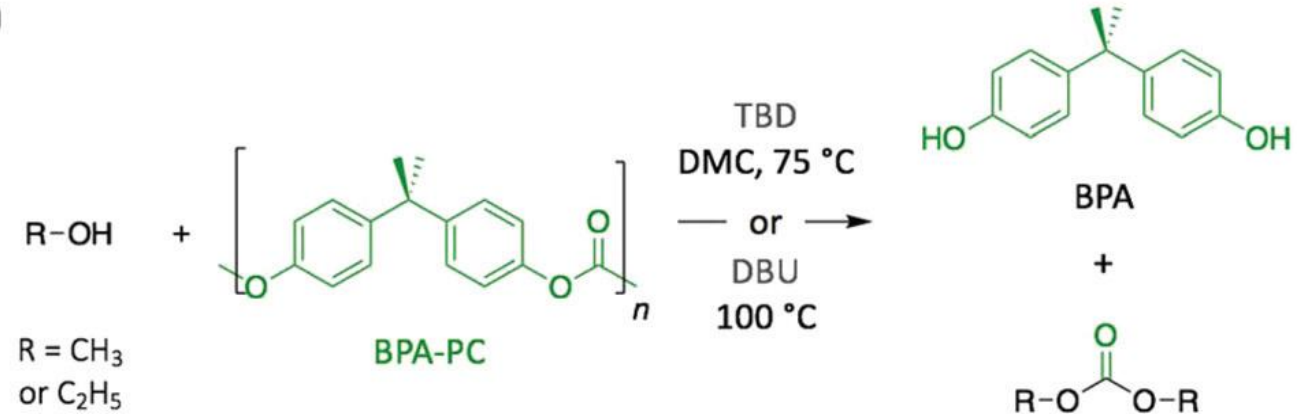
INSA INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES
APPLIQUEES
LYON

CNRS

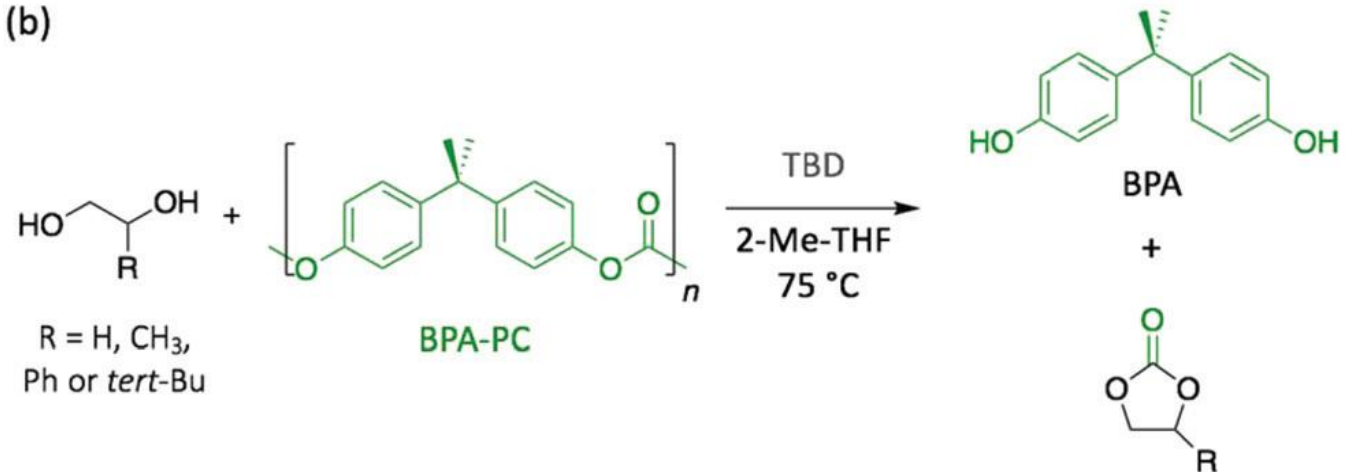
IMP
Ingénierie des Matériaux Polymères

Organocatalysis for depolymerisation
C. Jehanno et al., Polym. Chem. 2019

(a)



(b)





RECYCLAGE CHIMIQUE DES POLYMERES

Cas du polyéthylène

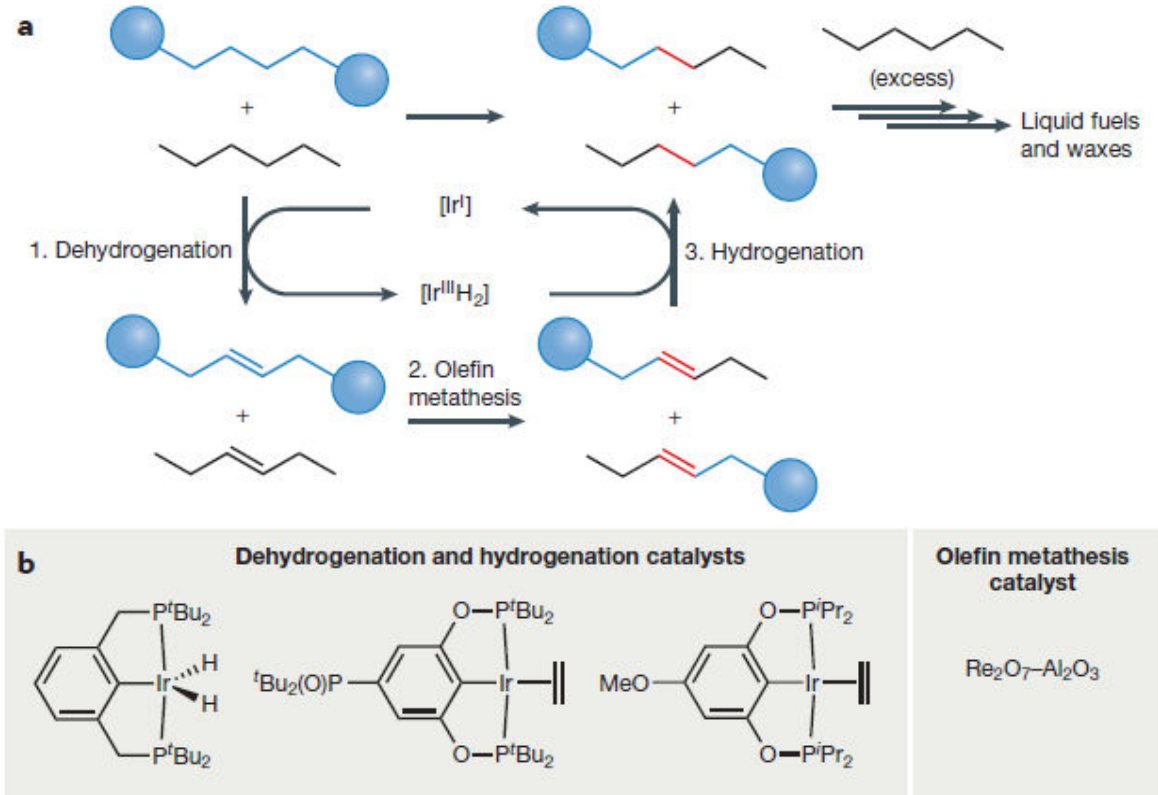
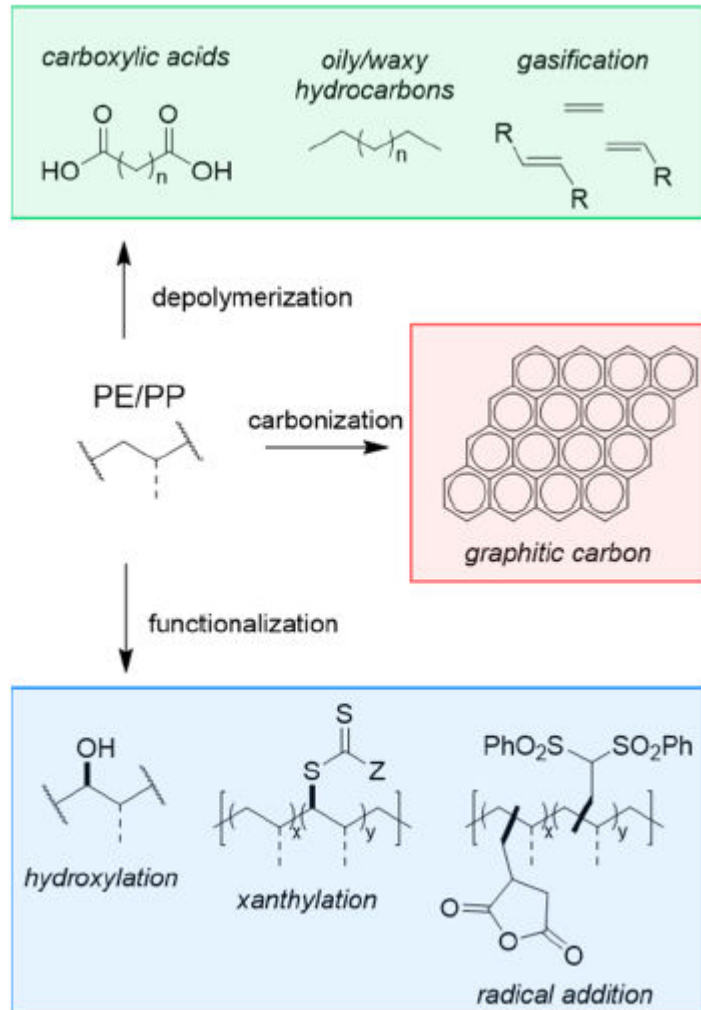
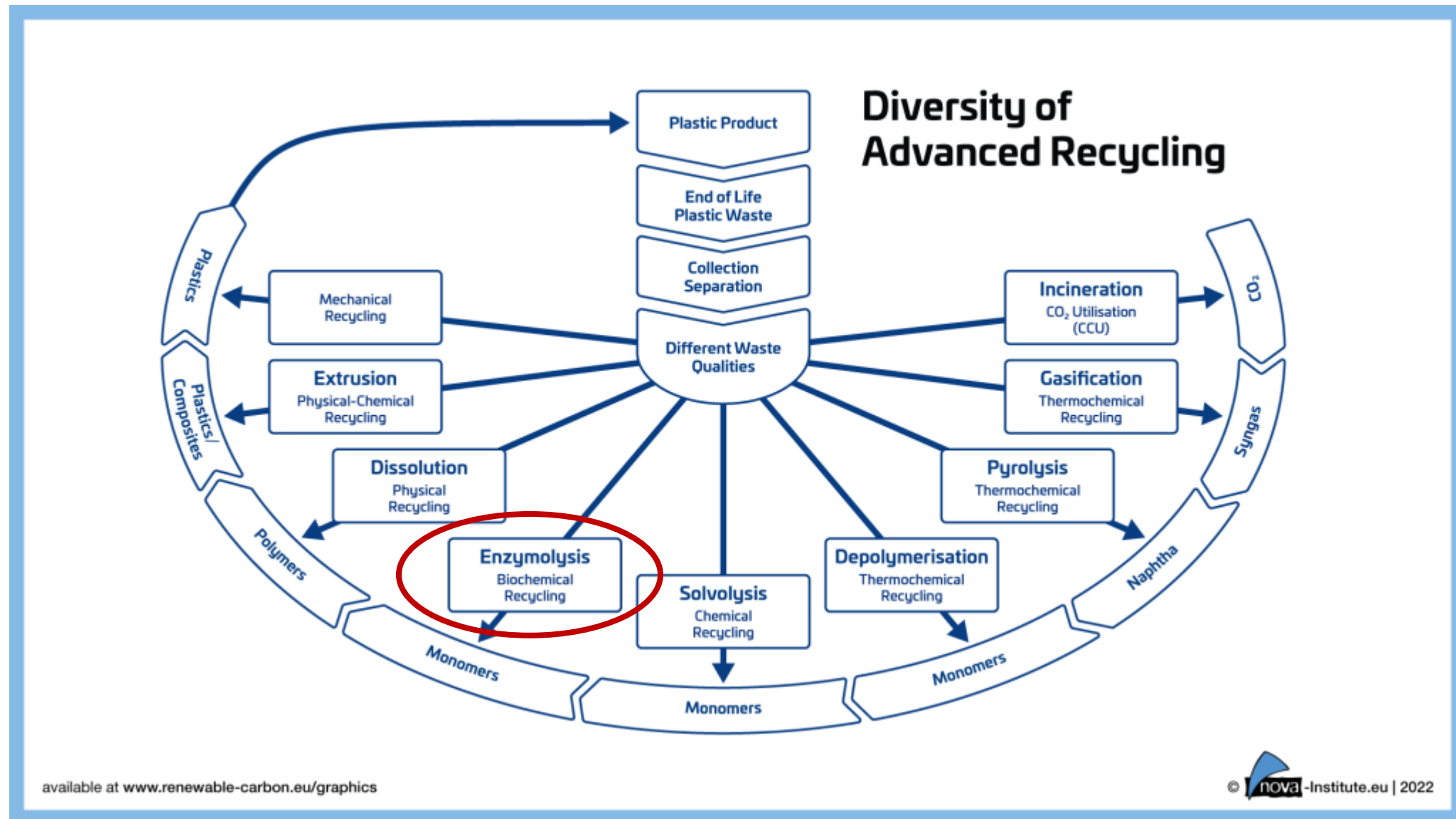


Figure 3 | **Depolymerization of polyethylene.** In the presence of short-chain alkanes, such as *n*-hexane, depolymerization of polyethylene occurs through dehydrogenation, alkene metathesis and hydrogenation. The overall result of these three reactions is cross alkane metathesis. **a** | Dehydrogenation of polyethylene and *n*-hexane affords a long-chain olefin and hexene. Cross olefin metathesis results in the scission of the polyethylene chain into shorter chains, which are hydrogenated to give back saturated products. Multiple cycles of the reaction sequence result in the conversion of polyethylene to short alkanes appropriate for use as transportation oil⁴⁴. **b** | The iridium pincer complexes catalyse both the dehydrogenation and hydrogenation steps. Olefin metathesis is carried out by the mixed oxide catalyst $Re_2O_7-Al_2O_3$.



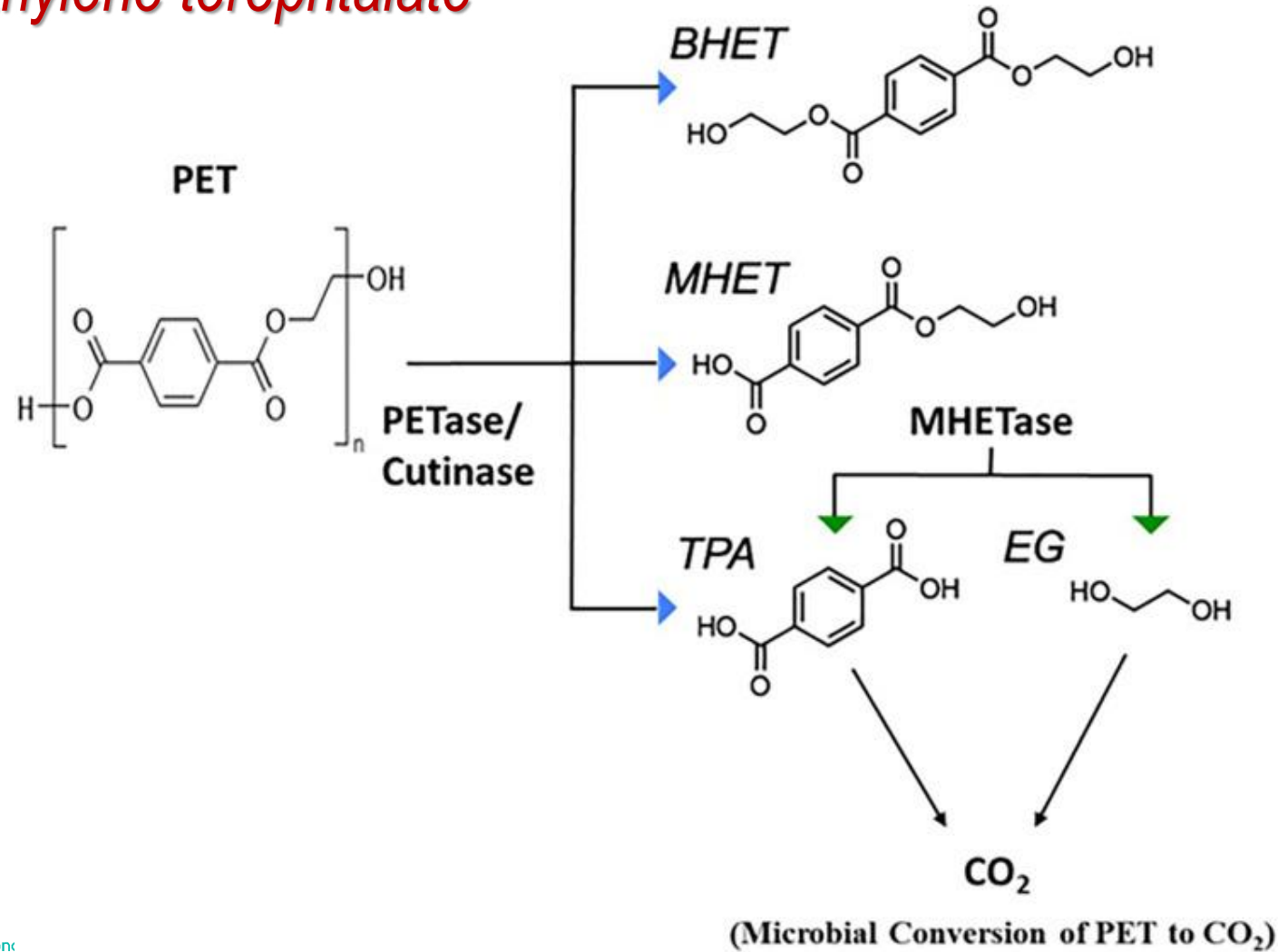
RECYCLAGE CHIMIQUE DES POLYMERES PAR ENZYMOLYSE





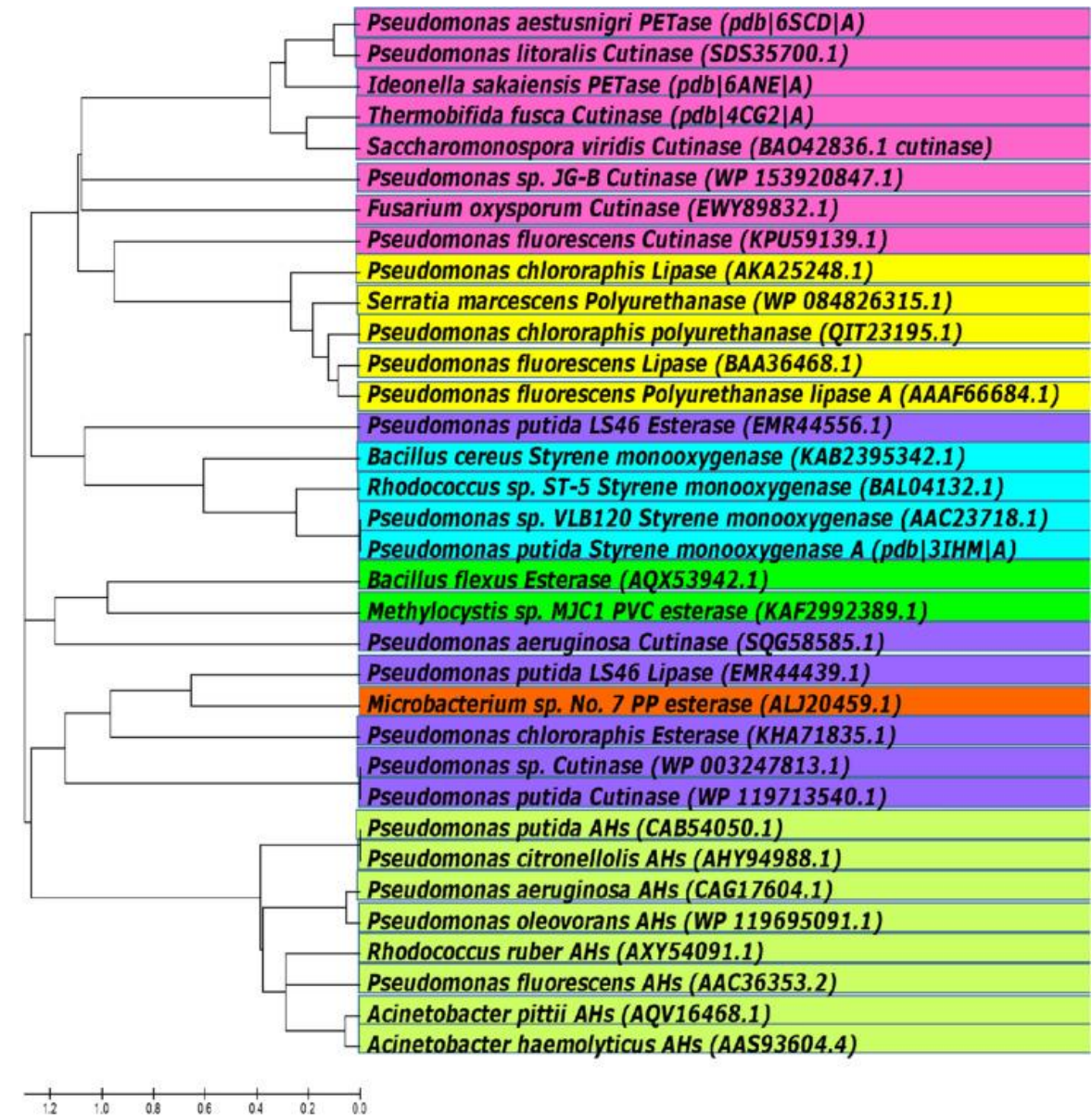
RECYCLAGE CHIMIQUE DES POLYMERES PAR ENZYMOLYSE

Cas du polyéthylène téréphtalate (PET)





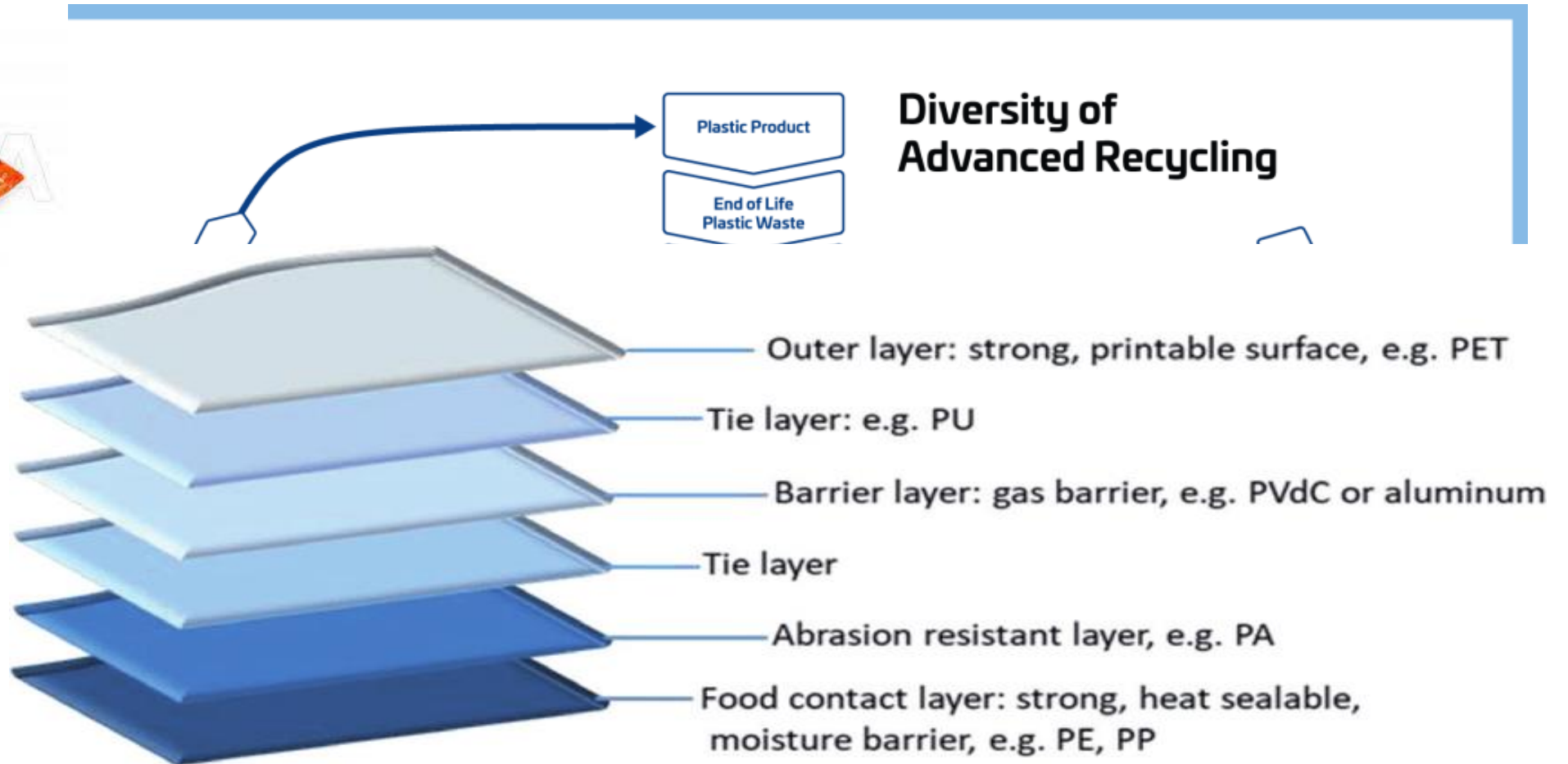
RECYCLAGE CHIMIQUE DES POLYMERES PAR ENZYMOLYSE



N. Mohanan, Front Microbiol. 2020



RECYCLAGE 'CHIMIQUE' DES POLYMERES PAR DISSOLUTION SELECTIVE



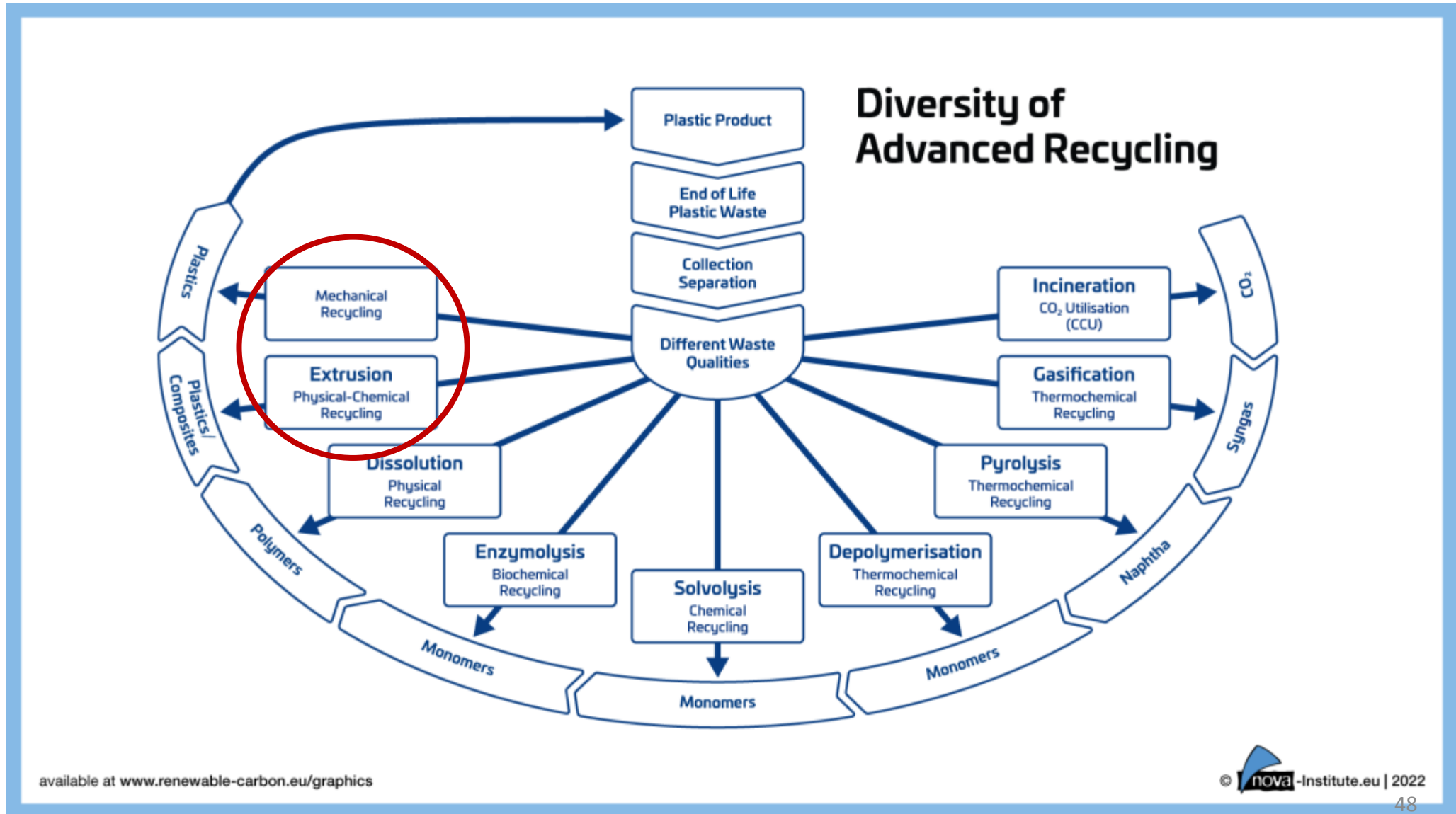
available at www.renewable-carbon.eu/graphics

© NOVA-Institute.eu | 2022

(*) Shuye Environmental Technol. (RPC)



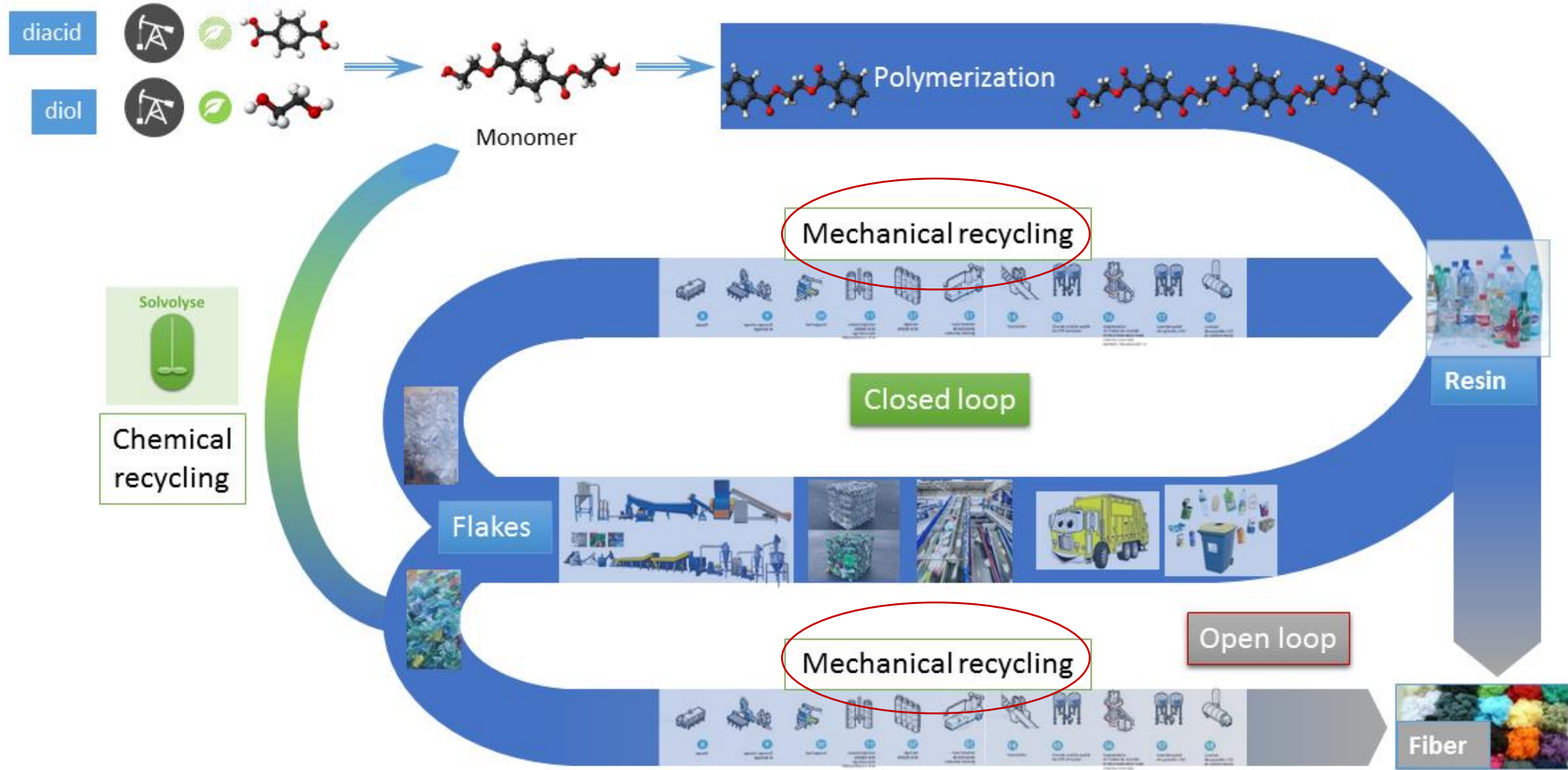
RECYCLAGE MECANIQUE DES POLYMERES





RECYCLAGE DES POLYMERES PAR SOLVOLYSE

Cas du polyéthylène téréphtalate (PET)





RECYCLAGE MECANIQUE DES POLYMERES

Cas du polyéthylène téréphtalate (PET)

Collecte bouteilles usagées



PET bottles

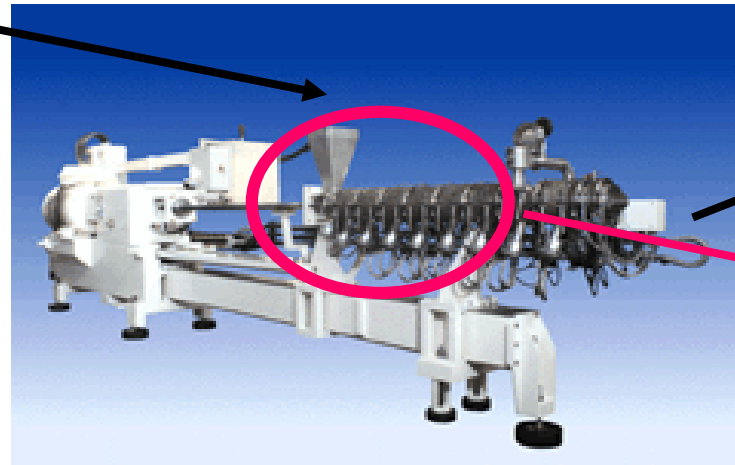


Soufflage bouteilles
'blow-molding'



Extrusion/ Filtration fondu

Paillettes
Séchage



SSP

Injection
pré-formes

Intervention
chimie



RECYCLAGE MECANIQUE DES POLYMERES

Cas du polyéthylène téréphtalate (PET)

Dégradation thermique déjà présente lors de la polycondensation (280 / 300°C)



Masses molaires relativement faibles (15 000 à 25 000 g/mol)

Mécanismes de dégradation: Scission aléatoire de chaînes

- Polycondensation (transestérification du BHET)
- Esterification
- Dégradation des groupements terminaux diester
- Formation d'acétaldehyde
- Réaction des groupements terminaux vinyle
- Formation de groupements terminaux cont. diéthylène glycol
- Formation eau



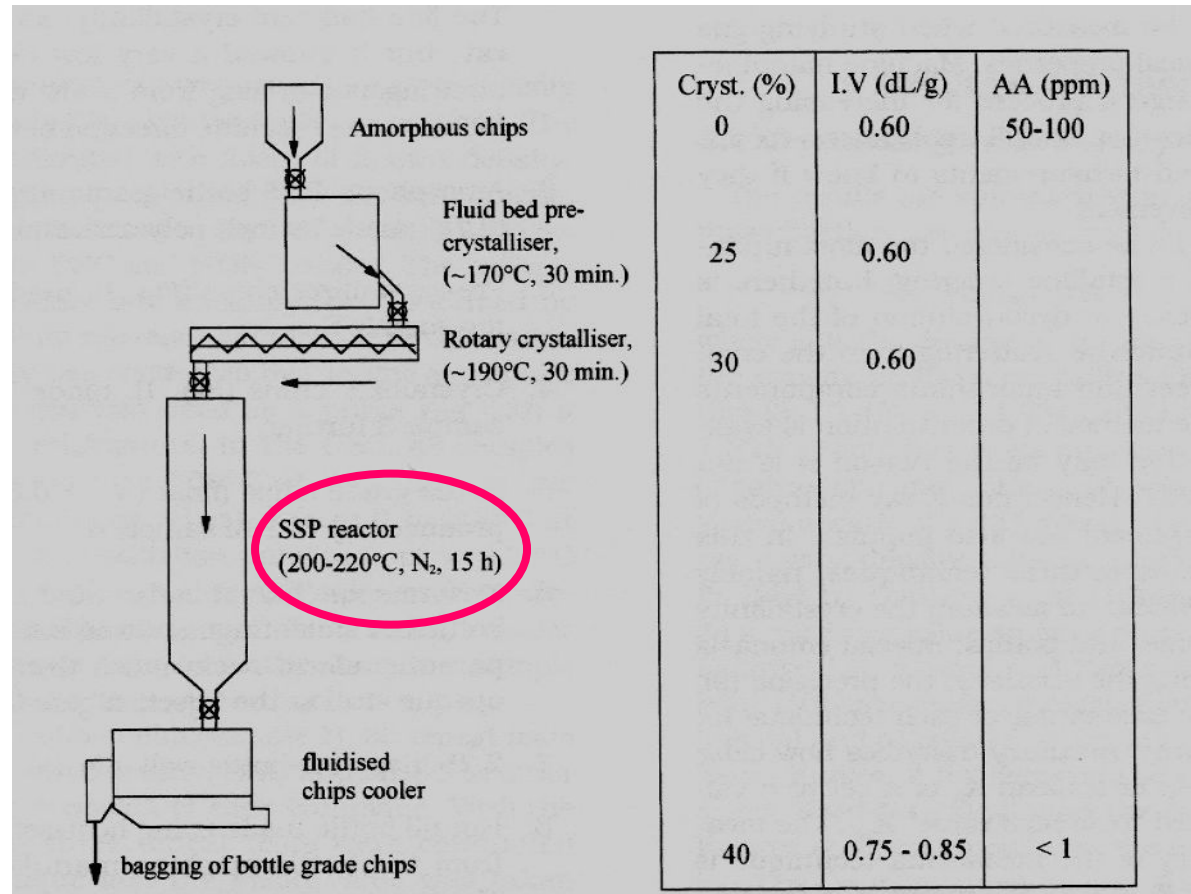
Formation acétaldéhyde, CO₂ et fins de chaînes -COOH



RECYCLAGE 'MECANIQUE' DES POLYMERES

Cas du polyéthylène téréphtalate (PET)

Deuxième étape nécessaire: Processus SSP Solid-State Polymerization



Ré-augmentation
des masses
molaires

I.V.
Indice de viscosité

Svt procédé sous vide
(déplact équilibre)

Nucycle[®]
Supercycle[®]

Bashir et al.,
Polym. Engng. Sci. (2000)

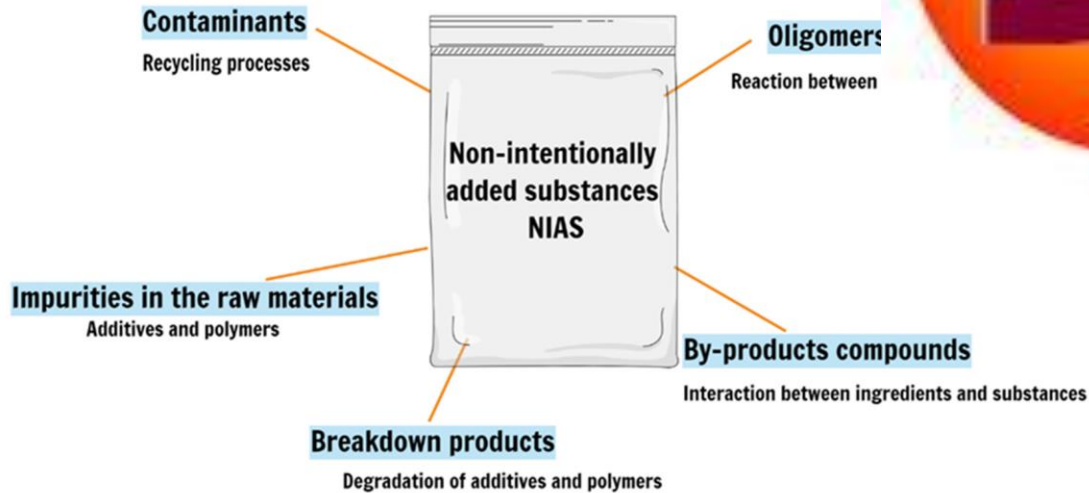


RECYCLAGE 'MECANIQUE' DES POLYMERES

Cas du polyéthylène téréphtalate (PET)

Circularité ... mais NIAS (Non-Intentionally Added Substances) présentes

Main NIAS in plastic FCM



Py-GC/MS

Plastic Additives

Safety of Plastic Food Packaging: The Challenges about Non-Intentionally Added Substances (NIAS) Discovery, Identification and Risk Assessment. L. S. Kato et al., Polymers 2021



ECONOMIE CIRCULAIRE & POLYMERES

Contribution à l'économie circulaire / Matériaux responsables

Pouvoir être ré-utilisé

- . sous sa forme initiale
- . sous d'autres formes pour d'autres usages (avec l'empreinte la plus faible)

Etre capable de s'auto-réparer

- . pouvoir se réparer sous un stimulus externe
- . savoir s'auto-réparer

Reconcevoir des polymères

- . à base de ressources renouvelables
- . intégrant les étapes de fin de vie
- . Intégrant leur analyse du cycle de vie

Repenser leurs procédés de formulation et mise en forme

- . économes en énergie et matières (sans solvants)
- . assemblage
- . permettant agilité/personnalisation

Répondre spécifiquement à un usage

- . intégrer une multifonctionnalité
- . répondre à des stimuli externes





POUR TOUTES LES VOIES DE CIRCULARITE DES POLYMERES DONT LE RECYCLAGE (NON UNIQUE!)

- Intervention de processus chimiques
- Nécessité de retours aux principes de la chimie verte pour les différentes étapes tout au long du cycle de vie (composés, 'conception' pour recyclabilité, procédés, durabilité)
 - photocatalyse, milieux supercritiques et/ou LI, bioressources/solvants verts, procédés électrolytiques avec électricité issue d'énergies renouvelables*
- Analyse du cycle de vie du matériau ... mais surtout des produits

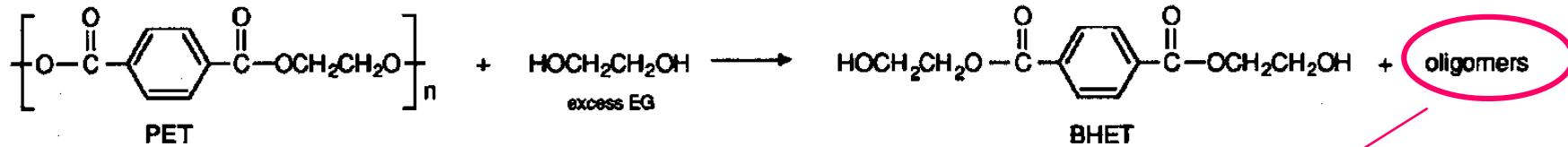
SOLVOLYSE

Cas du Poly(éthylène téréphthalate) PET

Glycolyse

Premier brevet 1965 et plus nombreux vers 1980
Shell Polyester RePete™ (applications injection/soufflage)

France: TBI Vertaizon (63)



Oligomères du
BHET (n=2 à 10)

Température: 190-240°C , N₂ (oxydation polyols)
Éthylène glycol: réactif et catalyseur
Catalyseurs < 250°C : composés Zn

Baliga et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. (1989)

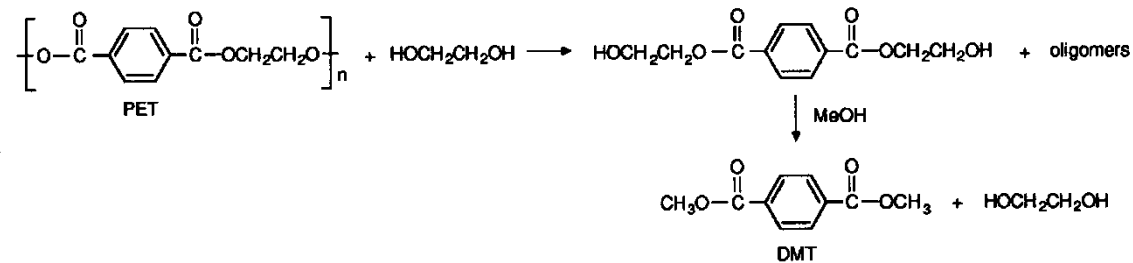
- ☺ Procédé intégrable dans unité production PET et/ou pour mousses PU
- ☹ Non-élimination des colorants / pigments
- ☹ Produits non définis précisément (BHET cire)

SOLVOLYSE

Cas du Poly(éthylène téréphthalate) PET

Méthanolyse

Premier brevet 1957 DuPont et plus nombreux vers 1960



Alcoolyse (glycolyse = alcoolyse partielle)

2 étapes: 1/ Dissolution/ Réaction glycolyse partielle (à 200°C et haute pression)

*Eastmann Co (1991): dissolution dans PET partiellement glycolisé
et introduction MeOH vapeur*

2/ Méthanolyse: DMT et EG

☺ **Facilité purification DMT (par rapport BHET): pureté non requise PET source**

☺ **Ré-utilisation éthylène glycol et méthanol**

☹ **Procédé coûteux (par rapport glycolyse)**

☹ **Produits autres que DMT nombreux**

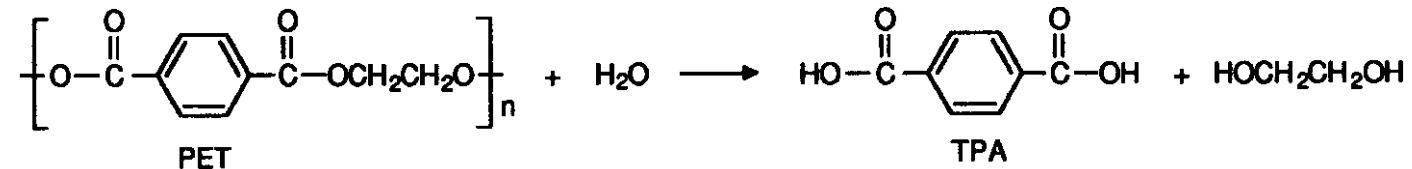
SOLVOLYSE

Cas du Poly(éthylène téréphthalate) PET

Hydrolyse

Premier brevet 1962 Eastman Kodak Co.

France expérimentation TREDI



Catalyse acide ou basique (NaOH) / procédé RECOPET™ (100°C / 1atm. / < 1h)

**Purification nécessaire pour obtenir acide téréphthalique pour synthèse PET
(recristallisation dans acide acétique)**

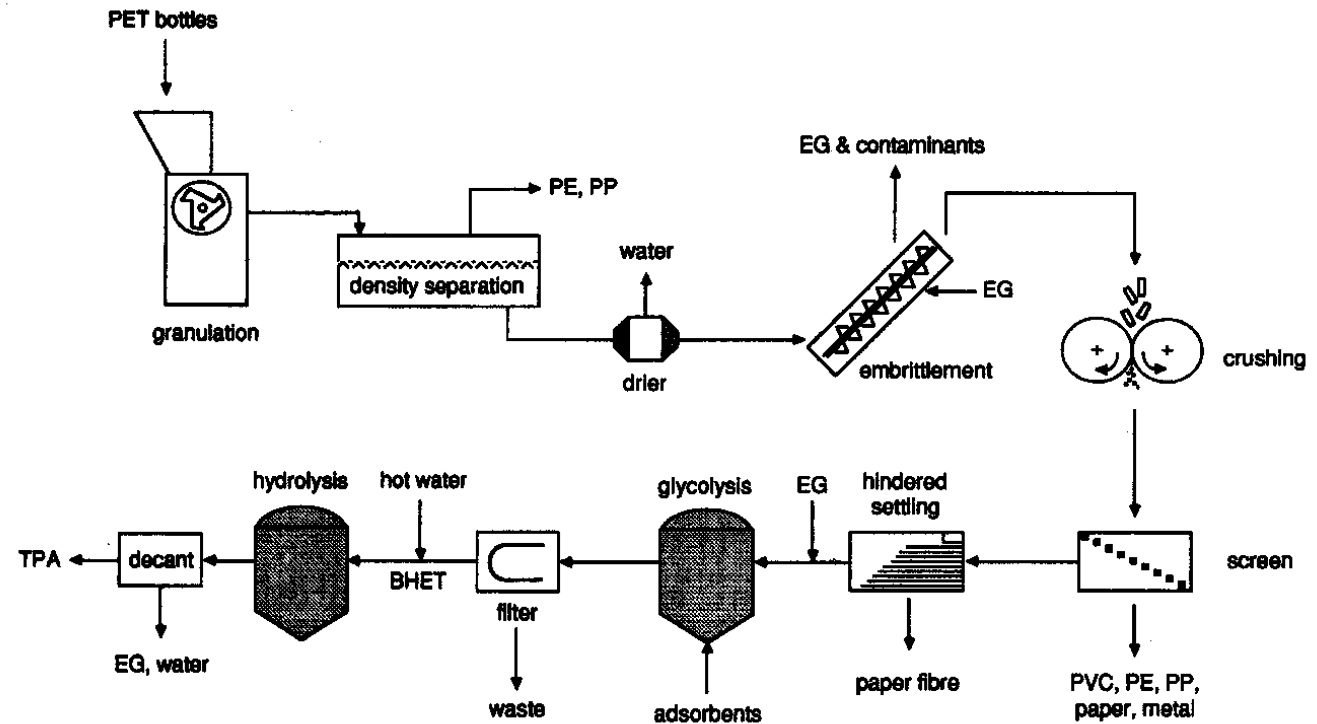
- ☺ *Pureté non requise PET source*
- ☹ *Difficulté purification TPA (mélange faible solubilité et tension vapeur) - coût*
- ☹ *Procédé NaOH: nécessité neutralisation acide fort (H₂SO₄) pour obtention TPA
résidus neutralisation, pollution polymère ions Na*
- ☹ *Procédé long*

SOLVOLYSE

Cas du Poly(éthylène téréphthalate) PET

Méthodes mixtes (glycolyse / hydrolyse)

Procédé Renew™ (1993)



😊 Pureté non requise PET source : possibilité obtention PET qualité alimentaire

Pas de réactifs additionnels => Coût