



**HAL**  
open science

## **Recyclage chimique du polyéthylène par pyrolyse catalytique : désactivation et régénération des zéolithes ZSM-5**

Vivien Daligaux, Romain Richard, Marin Gallego Mylène, Marie-Hélène Manero

### ► **To cite this version:**

Vivien Daligaux, Romain Richard, Marin Gallego Mylène, Marie-Hélène Manero. Recyclage chimique du polyéthylène par pyrolyse catalytique : désactivation et régénération des zéolithes ZSM-5. 18ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Nov 2022, Toulouse, France. <hal-04823851>

**HAL Id: hal-04823851**

**<https://hal.science/hal-04823851v1>**

Submitted on 6 Dec 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

# Recyclage chimique du polyéthylène par pyrolyse catalytique : désactivation et régénération des zéolithes ZSM-5

Vivien DALIGAUX<sup>1</sup>, Romain RICHARD<sup>1</sup>, Mylène MARIN-GALLEGO<sup>1</sup>, Marie-Hélène MANERO<sup>1</sup>

Affiliation : <sup>1</sup> Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INP, UPS, Toulouse, France.

## La pyrolyse comme procédé de revalorisation des déchets plastiques

Dans le contexte actuel d'une augmentation constante de l'utilisation des plastiques dans notre vie quotidienne, la nécessité de développer des procédés de recyclage est apparue comme une nécessité absolue au cours des dernières années. Parmi les méthodes de recyclage chimique, la pyrolyse apparaît comme un procédé prometteur permettant la valorisation de plastiques en huiles à fort potentiel énergétique ou en molécules chimiques de base. L'ajout de catalyseurs tels que les zéolithes acides influence la pyrolyse en diminuant la température nécessaire pour l'obtention du craquage des molécules tout en impactant les fractions gaz/liquide/solide et la nature des produits (Miandad, et al. 2016). Des travaux ont été menés (López, et al. 2011) pour étudier l'influence de la matière plastique, du catalyseur ainsi que des paramètres opératoires (température, temps d'exposition,...). Les publications du domaine s'accordent sur l'intérêt de la catalyse hétérogène pour obtenir des huiles de meilleure qualité. Néanmoins, une importante formation de dépôt carboné, appelé « coke », sur les catalyseurs entraîne leur désactivation et la baisse rapide des performances catalytiques.

Dans le cadre de nos travaux, nous étudions la pyrolyse catalytique du polyéthylène en présence de zéolithes. L'objectif de cette communication est d'apporter une meilleure compréhension de la formation de coke sur les catalyseurs au cours de la pyrolyse et d'étudier l'impact de cette désactivation sur les performances catalytiques. L'ozonation est ici utilisée comme méthode de régénération afin de recycler les catalyseurs et étudier l'évolution de leur activité après plusieurs cycles de réaction/régénération (Figure 1).

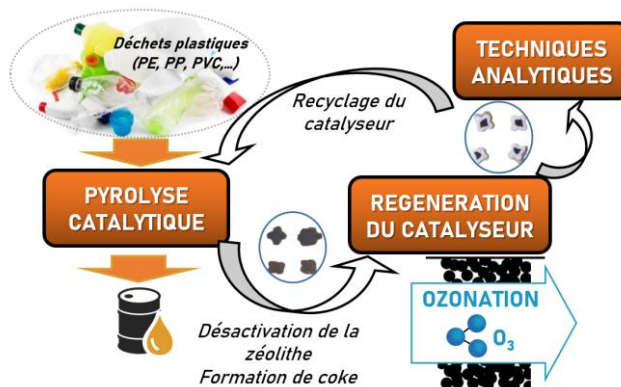


Figure 1. Représentation schématique du sujet de recherche (Daligaux, et al. 2021).

## Etude de l'activité catalytique et de la formation de coke au cours de la pyrolyse

Dans le cadre de cette étude, la pyrolyse du polyéthylène (PE) en présence de zéolithe ZSM-5 (fraîche, cokée ou régénérée) est effectuée dans un réacteur semi-batch. Le mélange de PE / ZSM-5 (ratio massique 10:1) est exposé à une température entre 400°C et 500°C (durant 30 minutes). La fraction liquide des produits de pyrolyse est récupérée après condensation. Les huiles et cires obtenues sont analysées par GC-MS afin d'obtenir leur nature et composition. Les catalyseurs sont caractérisés par différentes techniques analytiques permettant d'observer l'évolution du coke. Le pourcentage de carbone (%C) et d'hydrogène (%H) est obtenu par analyse élémentaire, donnant la teneur en coke du catalyseur et permettant d'avoir une première information sur sa nature (ratio H/C). L'analyse de

surface par adsorption N<sub>2</sub> permet de suivre l'évolution structurale des catalyseurs due au dépôt de coke (porosité, surface BET, volume des pores). Enfin, des analyses supplémentaires, comme l'IR-TF ou la <sup>13</sup>C RMN, sont utilisées pour déterminer plus précisément la nature du coke ou autres espèces adsorbées sur la surface catalytique.

Les résultats obtenus démontrent l'influence de la formation de coke sur les performances catalytiques de la zéolithe ZSM-5. La fraction de cire obtenue, soit la fraction lourde, est plus importante avec le catalyseur coké comparé au catalyseur frais. De plus, moins d'aromatiques sont obtenus dans les huiles, témoignant de la plus faible capacité du catalyseur à reformer les molécules produites lors du craquage. Néanmoins, après régénération par ozonation, la composition et la nature des produits est similaire à ceux obtenus avec les zéolithes fraîches, montrant une bonne efficacité de cette méthode pour restaurer l'activité catalytique. De la même manière que pour une régénération classique à l'oxygène (Kassargy, et al. 2019), une évolution des produits de pyrolyse est tout de même observée après plusieurs cycles de régénération. La caractérisation des catalyseurs au cours des différentes étapes de ces cycles permet de mettre en parallèle l'activité catalytique avec la formation de coke. Une corrélation apparaît entre la teneur en carbone %C et les caractéristiques de surface : une forte teneur en carbone signifie un blocage plus important de la porosité, entraînant une circulation difficile des réactifs et donc une baisse de performance catalytique. Les conditions opératoires de pyrolyse ont aussi un impact sur la nature du coke obtenu : un coke « lourd » (ratio H/C petit, molécules polyaromatiques) est obtenu à 500°C alors qu'un coke plus « léger » (ratio H/C plus grand, plus de molécules aliphatiques) apparaît à 400°C. L'observation des catalyseurs au MEB permet d'avoir une représentation texturale et visuelle du phénomène. L'utilisation de l'IR-TF montre la présence après régénération d'intermédiaires réactionnels d'oxydation du coke par l'ozone ainsi que des espèces oxygénées adsorbées à la surface.

### **L'ozonation comme alternative pour la régénération des catalyseurs cokés**

Alors que la régénération de catalyseurs cokés est aujourd'hui principalement conduite par oxydation sous air ou oxygène (400-600°C), nous avons décidé d'utiliser l'ozonation (oxydation sous ozone). Cette méthode alternative a fait l'objet de premiers travaux qui ont permis de démontrer l'intérêt de ce mode de traitement et des premières compréhensions (Khangkham, et al. 2013; Richard, et al. 2017). Grâce au fort pouvoir oxydant de l'ozone, la réactivité du coke par ozonation peut être obtenue dans des conditions plus douces (100-200°C). La réutilisation des catalyseurs régénérés pour une réaction de pyrolyse permet ainsi d'étudier l'efficacité de régénération de ce procédé en quantifiant la restauration de l'activité catalytique sur plusieurs cycles de réaction/régénération.

### **Références bibliographiques :**

Daligaux, V.; Richard, R.; Manero, M.-H. (2021). Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts Used in Pyrolysis of Plastic Wastes—A Process and Analytical Review. *Catalysts*. **11**, 770.

Kassargy, C.; Awad, S.; Burnens, G.; Upreti, G.; Kahine, K.; Tazerout, M. (2019). Study of the effects of regeneration of USY zeolite on the catalytic cracking of polyethylene. *Applied Catalysis B: Environmental*. **244**: 704-708.

Khangkham, S., C. Julcour-Lebigue, S. Damronglerd, C. Ngamcharussrivichai, M.-H. Manero, H. Delmas (2013). Regeneration of coked zeolite from PMMA cracking process by ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental* **140-141**: 396-405

López, A., I. de Marco, B. M. Caballero, A. Adrados and M. F. Laresgoiti (2011). Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wastes. *Waste Management* **31**(8): 1852-1858.

Miandad, R.; Barakat M. A.; Aburiazaiza A. S.; Rehan M.; Nizami A. S. (2016). Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection* **102**: 822-838.

Richard, R., C. Julcour and M. Manéro (2017). Towards a New Oxidation Process Using Ozone to Regenerate Coked Catalysts. *Ozone: Science & Engineering*. **39**: 366 - 373.