

Étude expérimentale de la pyrolyse de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) : caractérisation fine des produits et de leur cinétique de formation

Asma Dhahak

▶ **To cite this version:**

Asma Dhahak. Étude expérimentale de la pyrolyse de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) : caractérisation fine des produits et de leur cinétique de formation. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0219 . tel-02529704

HAL Id: tel-02529704
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02529704

Submitted on 11 Jan 2022

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.

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 : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

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

Université de Lorraine
LRGP-NANCY
THÈSE

Présentée à l'Université de Lorraine

École Doctorale SIMPPÉ :
Sciences et Ingénieries des Molécules, des Produits, des Procédés et de l'Energie

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS)
Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE
Spécialité : « Génie des Procédés, des Produits et des Molécules »

par

Asma DHAHAK

Etude expérimentale de la pyrolyse de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) : Caractérisation fine des produits et de leur cinétique de formation

Soutenue publiquement le 19 Décembre 2019 devant la Commission d'Examen

Membres du jury

Rapporteurs :	Prof. Thomas Rogaume	Université de Poitiers, Poitiers
	Prof. Gaëlle Fontaine	Université Lille 1, Lille
Examinateurs :	Prof. Alain Durand	Université de Lorraine, Nancy
	Prof. Jean-François Brilhac	Université de Haute Alsace, Mulhouse
	Dr. Valérie Burklé-Vitzthum (HDR)	Université de Lorraine, Nancy
	Prof. Guillain Mauviel	Université de Lorraine, Nancy

Avec tous mes sentiments de respect, d'amour et de gratitude, je dédie ce modeste travail,

A mon cher mari Hatem,

A mes chers parents, Chedli et Zakia,

A mes chères sœurs, Amani et Amal,

A mes beaux-frères Jalloul et Omrane,

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, toutes mes Amies : Amira, Sabrine, Chaima, Asma, Maroua, Zola

Asma.

Avant-propos

Cette thèse, qui a été financée par l'université de Lorraine, est le fruit d'une collaboration de deux équipes GCR et GREENER du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP)-CNRS-Nancy. Deux collaborations scientifiques ont également participé à l'avancement de cette thèse : une collaboration avec le laboratoire de Chimie et de Physique Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) avec Fréderic AUBRIET et Vincent CARRE et une collaboration avec l'Institut de Chimie Analytique de l'université de Rostock en Allemagne avec l'équipe de Ralf ZIMMERMANN, notamment avec Thorsten STREIBEL et Martin SKLORZ.

J'adresse tout d'abord mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Madame Valérie BURKLE-VITZTHUM, Maitre de conférences à l'université de Lorraine, pour sa confiance, sa disponibilité et ses conseils qui m'ont permis de progresser tout au long de cette thèse, ainsi qu'à mon co-directeur de thèse Guillain MAUVIEL, Professeur à l'université de Lorraine, pour ses conseils constructifs et son soutien.

J'exprime également ma plus profonde gratitude et ma reconnaissance envers les deux laboratoires LCP-A2MC et le laboratoire de chimie analytique à l'université de Rostock pour leur accueil chaleureux et leur aide. J'adresse mes remerciements particulièrement à Fréderic AUBRIET et Vincent CARRE, ainsi qu'à Thorsten STREIBEL, Martin SKLORZ et leurs doctorants Christoph GRIMMER et Anika NEUMANN et le post-doctorant Christopher RÜGER de l'université de Rostock. Je remercie l'université de Lorraine pour le financement de ces collaborations, ainsi que le *Trans National Access* (TNA) pour le cofinancement de la collaboration avec l'université de Rostock.

Je remercie sincèrement les membres de jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux de recherche. Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Monsieur Thomas ROGAUME, Professeur de l'université de Poitiers, et Madame Gaëlle FONTAINE, Professeur de l'université de Lille 1 pour l'acceptation d'en être les rapporteurs. Je remercie également Messieurs Alain DURAND de l'Université de Lorraine et Jean-François BRILHAC de l'Université de Haute Alsace pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie particulièrement Monsieur Guillaume HILD et Monsieur Mathieu ROUAUD, stagiaires à l'école Européenne d'ingénieurs en Génie de Matériaux. C'est avec un grand plaisir que j'ai eu l'opportunité de les encadrer et un grand merci pour l'excellent travail qu'ils ont fourni.

Je tiens à remercier Emilien GIROT, Hélène LICHERE, Hélène POIROT, Yann LEBRECH, Maxime HERVY et Philippe ARNOUX, pour m'avoir appris à utiliser les diverses techniques de caractérisation à LRGP. Je remercie également Caroline HUSSARD et Sarah BENA, techniciennes à LRGP, qui m'ont aidé lors de mes expérimentations. Un merci aux membres de l'atelier de mécanique, spécialement Charly KOENIG. 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 ses précieux conseils. Je remercie également le Professeur René FOURNET pour son aide en apportant son expertise sur les réactions chimiques.

Un grand merci à l'ensemble des stagiaires, doctorants et chercheurs du laboratoire LRGP : Imene, Maroua, Perizat, Omrane, Salima, Bilel, Sarah, Rabeb, Sylvain, Felipe, Zahraa, Camilo, Aleix, Batoukhan, Mohamed, Albert...

Mes remerciements s'adressent également à mes parents Zakia et Chedli, mes sœurs Amani et Amal, mes beaux-frères Jalloul et Omrane. Un merci tout spécial à Amal pour son aide et son soutien scientifique et moral.

Enfin, je remercie mon cher époux Hatem du fond du cœur pour son appui indéfectible, sa compréhension et son aide pendant ces trois années de thèse.

Liste des symboles

Lettres latines

a: Diffusivité thermique du PET/ *Thermal diffusivity of PET* (m^2/s)

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

d: Diamètre (mm)

e : Demi-hauteur (mm)

E : Energie d'activation

EI : Energie d'ionisation (eV)

Fo: Nombre de Fourier/ *Fourier number*

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

k : Constante de vitesse

k_0 : Facteur pré-exponentiel

Ki : Coefficient de réponse

m : Masse (mg)

MF_i: Débit molaire des espèces i (mol/min/gPET)

MF_{N2} : Débit molaire de N_2 (mol/min)

Mt : Million de tonnes

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

n_i: Quantité de matière du composé i

P : Pression (Pa)

Q_{N2} : Débit d'azote en (m^3/min)

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

T : Température (K ou ° C)

t : Temps /*time*.

Vp : Potentiel de piégeage/ *Voltage trapping*

wt% : Fraction massique

X : Coefficient de conversion

x, x% : Fraction molaire

%Résidu : Pourcentage de résidu carboné à la fin de l'expérience.

Lettres grecques

β : Vitesse de chauffage/ *heating rate (°C/min)*

θ : Rendement en produit de phase condensée

ρ : Masse volumique de PET/ *PET density* (kg/m^3)

δT: Tolérance en température

ΔHm : Enthalpie de fusion (J/g)

ΔH^0 : Enthalpie de fusion d'un échantillon complètement cristallin (J/g)

Liste des abréviations

A. Benz : Acide benzoique

ADC : Convertisseur analogique-numérique/ *Analog to Digital Converter*

Ac-DNPH : Acetaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone

APCI : Ionisation chimique à pression atmosphérique/ *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*

ATG/TGA: Analyse thermogravimétrique; *Thermogravimetric analysis*

ATR-DI : Réflectance totale atténuée au diamant/ *Diamond attenuated total reflectance*

BHET: Bis(2-Hydroxyethyl) téréphtalate

DBE : Nombre d'insaturations / *Double Bond Equivalent*

DET : Téréphtalate de diéthyl

DMT : Téréphtalate de diméthyle

DNPH : 2,4-dinitrophénylhydrazine

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage/ *Differential scanning calorimetry*

DTG : Dérivé thermogravimétrique

DTGS : Détecteur deutéré de triglycine sulfate/ *Deuterated triglycine sulfate*

DVT : Téréphtalate de divinyle

EG : Ethylène glycol

EPS : Polystyrène expansé

ESI : Ionisation par électrospray/ Electrospray ionisation

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*

HACA : H- abstraction ; acétylène- addition

HAP/PAH : Hydrocarbures aromatiques polycliques/ *Polycyclic aromatic hydrocarbons*

HPLC : Chromatographie liquide haute performance/ *High performance liquid chromatography*

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier/ *Fourier Transform-Infrared Spectroscopy*

LCP-A2MC : Laboratoire de Chimie et de Physique Approche Multi-échelles des Milieux Complexes

LDI : Ionisation désorption laser/ *Laser desorption ionisation*

MCP : Détecteur à plaques microcanaux / *a microchannel plate detector*

MEB : Microscopie électronique à balayage

MVT : Acide 4-[(vinyloxy)carbonyl] benzoïque

MSD: *Mass Selective Detector*

Nd: YAG : *neodymium-doped yttrium aluminium garnet*

PA : Polyamides

PC : Polycarbonate

PE : Polyéthylène

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

PI : photoionisation

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PUR : Polyuréthane

PVC : Polychlorure de vinyle

Py-GC/MS : Pyrolyse couplée à la Spectrométrie de Masse/ *Pyrolysis – Gas Chromatography/Mass Spectrometry*

REMPI : Ionisation multi-photonique résonnante/ *resonance enhanced multiple photon ionization*

RF : Potentiel de radiofréquence/ Radiofrequency

SATVA: *Sub-Ambient Thermal Volatilization*

SBR: Lit fluidisé à jet /*Spouted-Bed Reactor*

SPI : Ionisation à un seul photon/ *Single-photon ionization*

SWIFT: Stored Wave Inverse Fourier Transform

TAD: *Triple-Axis Detector*

TCD : Détecteur de conductivité thermique / *Thermal conductivity detector*

TIC: Total ion chromatograms

TOF : Analyseur à temps de vol/*Time of flight*

TPA : Acide téréphtalique / *Terephthalic acid*

TVA : Volatilisation thermique

VUV : Ultraviolets sous vide/ Vaccum Ultra-Violet

Table de matières

Introduction générale 1
Chapitre I : État de l'art sur la pyrolyse de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) 9
I. Généralités sur les polymères 11
II. Généralités sur le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) 12
II.1 - Définition et structure 12
II.2 - Historique 12
II.3 - Propriétés du PET 13
II.4 - Synthèse du PET 14
II.5 - Domaines d'applications du PET 17
III. Etudes expérimentales de la pyrolyse de PET 20
III.1 - Pyrolyse de PET 20
III.2 - Facteurs influençant la pyrolyse de PET 21
III.2.1- Effet de la température 22
III.2.2- Effet du type de réacteur 24
III.2.3- Effet de la vitesse de chauffage 29
III.3 - Etude cinétique de la pyrolyse de PET 30
IV. Mécanismes de dégradation thermique de PET 34
IV.1 - Mécanisme moléculaire de la dégradation de PET 35
IV.2 - Mécanisme radicalaire de la dégradation de PET 42
V. Conclusion 48
Références 50
Chapitre II: Méthodes expérimentales et caractérisations analytiques 61
I. Réacteurs de pyrolyse 63
I.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) 63
I.2. Réacteur tubulaire 65
II. Caractérisations hors ligne 68
II.1. Analyse calorimétrique (DSC) 68
II.2. Analyse élémentaire 69
II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 69
II.4. Chromatographie liquide haute performance (HPLC) 70
II.5. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID) 72
II.6. Spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (FT ICR-MS) 73
II.6.1. Principe de l'ionisation par électrospray (ESI) 73
II.6.2. Principe de l'ionisation par désorption laser (LDI) 75

II.6.3. Principe de FT ICR-MS 75
II.6.4. Application de l'ESI et de la LDI couplés au spectromètre FT ICR à l'étude des produits du PET. 77
III. Caractérisation en ligne 79
III.1. Réacteur tubulaire couplé à un micro-chromatographe en phase gazeuse (µ-GC) 79
III.2. Analyse thermogravimétrique couplée à une spectrométrie de masse 81
III.2.1. Analyse thermogravimétrique couplée à une photoionisation (PI) -TOF MS 82
III.2.2. Analyse thermogravimétrique couplée à une ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) - FT ICR-MS. 84
IV. Conclusion 87
Référence 89
Chapitre III: Slow pyrolysis of Polyethylene Terephthalate: Online monitoring of gas production and quantitative analysis of waxy products 93
Abstract 97
1. Introduction 98
2. Experimental 101
2.1. Materials 101
2.2. Thermogravimetric analysis 101
2.3. Pyrolysis setup 102
2.4. Characterization of pyrolysis products 104
3. Results and discussion 106
3.1. Thermogravimetric analysis results 106
3.2. Pyrolysis setup results 112
3.3. Characterization of pyrolysis products 115
4. Conclusions 128
References 129
Supplementary Material 137
Chapitre IV: Analysis of products obtained from slow pyrolysis of Polyethylene Terephthalate by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry coupled to Electrospray Ionization (ESI) and Laser Desorption Ionization (LDI) 143
Abstract 147
Introduction 148
Experimental section 150
Results and discussion 153
Analysis of waxy products by (-) ESI-FT-ICR MS 154
Analysis of solid residue by (+) LDI FT–ICR MS 162
Conclusion 167
References 169

Supplementary materials 174
Chapitre V: Real time monitoring of slow pyrolysis of Polyethylene Terephthalate (PET) by different Mass Spectrometric techniques 179
Abstract 183
1. Introduction 184
2. Materials and methods 189
3. Results and discussion 192
3.1. Evolved gas analysis by Single-photon ionization (SPI) mass spectrometry 192
3.2. Evolved gas analysis by Resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) mass spectrometry 195
3.3. Evolved gas analysis by TGA-APCI FT-ICR MS 198
3.4. Possible reaction pathways for PET degradation 203
4. Conclusion 210
References 211
Supplementary materials 222
Conclusion et perspectives 237
Référence 244
Annexes 245

Liste des Figures

Figure 1: Demande européenne en plastiques par types de polymères en 2017 (PlasticsEurope, 2018). ... 1
Figure 2: Production mondiale de plastiques primaires et de déchets primaires (en millions de tonnes métriques) en 2015 selon le type de polymère/additif (Geyer et al., 2017). ... 2
Figure 3: L'économie circulaire et les voies de traitements des déchets (PlasticsEurope, 2018). ... 3
Figure I. 1: Structure des thermoplastiques, b) Structure des thermodurcissables (Briand, 2014). ... 11
Figure I. 2: Structure de PET. ... 12
Figure I. 3: Morphologie d'une sphérolite (Riande et al., 1999). ... 13
Figure I. 4:a) la polymérisation par étapes, b) exemple de polymérisation en chaine (polyéthylène). ... 15
Figure I. 5: Réactions de formation de PET adapté de (Pang et al., 2006). ... 16
Figure I. 6: Capacité mondiale pour la production de PET en 2017 selon les régions. ... 18
Figure I. 7: Illustration schématique d'une volatilisation thermique TVA. ... 22
Figure I. 8: Présentation schématique du réacteur à lit fluidisé à jet (spouted-bed reactor SBR) utilisé par *(Artetxe et al., 2010)*. ... 25
Figure I. 9: Illustration schématique d'un lit fixe utilisé par (Martín-Gullón et al., 2001) pour une pyrolyse rapide de PET. ... 28
Figure I. 10: Dégradation primaire de PET d'après (Zimmerman, 1984). ... 36
Figure I. 11: Dégradation primaire de PET d'après (Giorgio Montaudo et al., 1993). ... 37
Figure I. 12: Dégradation primaire de PET par (Turnbull et al., 2013). ... 38
Figure I. 13: Structures des dimères et trimères cycliques de PET. ... 38
Figure I. 14: Voies réactionnelles de la dégradation de PET selon la position de rupture : a) au milieu de la chaine, b) extrémité hydroxyle , d'après (Khemani, 2000). ... 40
Figure I. 15 : Dégradation thermique d'un modèle d'extrémité hydroxyle, «benzoate de 2-hydroxyéthyle », proposée par (Buxbaum, 1968). ... 41
Figure I. 16: Réactions primaires de formation des acides téréphtaliques, téréphtalate de divinyle et l'acide 4-[vinyloxy)carbonyl]benzoique (Hujuri et al., 2013). ... 42
Figure I. 17: Voies réactionnelles radicalaires de la dégradation thermique de PET développées par (McNeill and Bounekhel, 1991). ... 43
Figure I. 18: Formation de CO et CO_2 lors de la pyrolyse de PET (McNeill and Bounekhel, 1991). ... 45
Figure I. 19: Voies réactionnelles de la dégradation de l'acide téréphtalique et l'acide benzoïque (Elmas Kimyonok and Ulutürk, 2016). ... 46
Figure I. 20: Formation de biphényle à partir de : a) terminaison carboxyles et vinyles, b) anhydride (Edge et al., 1996; Eskay et al., 1997). ... 47
Figure I. 21: Quelques exemples de formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, par le mécanisme HACA (Frenklach et al, 1984). ... 48
Figure II. 1 : Les configurations d'ATG les plus courantes : en porte-à-faux (a), en suspension (b) à chargement par le haut (c) (Blasio, 2019) ... 64
Figure II. 2: Analyseur thermogravimétrique utilisé au LRGP (STAR^e Mettler Toledo) (en haut) et celui utilisé à l'Institut de Chimie Analytique-Rostock (Netzsch) (en bas). ... 65
Figure II. 3: Schéma du montage expérimental. ... 66
Figure II. 4 : Calorimètre différentiel à balayage (Mettler Toledo STAR^e System). ... 69
Figure II. 5: Spectromètre IRTF de type Bruker alpha-P. ... 70
Figure II. 6: Réaction de dérivatisation des carbonyles par la DNPH (Uchiyama et al., 2011). ... 71
Figure II. 7 : Chromatographie liquide haute performance (HPLC). ... 71
Figure II. 8: Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID). ... 73

Figure II. 9: Principe de l'ionisation électrospray ESI (Schimadzu, 2018) 74
Figure II. 10: Représentation schématique d'une ionisation par LDI 75
Figure II. 11: Principe de FT ICR-MS. 76
Figure II. 12 : L'interface schématique de FT ICR-MS couplée à : a/ ESI, b/ LDI. 78
Figure II. 13: Représentation schématique du processus d'ionisation REMPI et SPI (Dorfner et al., 2004). 82
Figure II. 14: Principe de TOF MS avec réflectron (Schimadzu, 2018). 84
Figure II. 15: Représentation schématique de l'ionisation chimique à pression atmosphérique montrant certaines voies d'ionisation (ici positive) par transfert de charge (A) ou de proton (B). 85
Figure II. 16: FT ICR-MS 7 T utilisé au laboratoire de Chimie Analytique en Rostock. 86
Figure III. 1: Experimental pyrolysis setup. 102
Figure III. 2: Derivatization reaction of carbonyls with 2,4-dinitrophenylhydrazine. 103
Figure III. 3: Effect of final pyrolysis temperature on TGA (left) and reversed DTG (right) curves, at 5 °C/min and 50 mL/min. 107
Figure III. 4: Effect of heating rate on TGA (left) and reversed DTG (right) profiles at 200 mL/min. ... 109
Figure III. 5: Effect of nitrogen flow rate on TGA (left) and reversed DTG (right) profiles at 10 °C/min. 110
Figure III. 6: TG and reversed DTG curves with and without lid at 50 mL/min and 10 °C/min. 110
Figure III. 7: Influence of nitrogen flow rate and crucible state on residual mass at various temperatures at heating rate of 10 °C/min. 112
Figure III. 8: Temporal evolution of sample temperature and its derivatives. 113
Figure III. 9: Effect of final temperature on product yields. 114
Figure III. 10: Typical example of HPLC chromatogram. 115
Figure III. 11: Temporal evolutions of gas during the PET pyrolysis. 117
Figure III. 12: Comparison of DTG curves with the gas profiles. 119
Figure III. 13: a) Yields of gas at various temperatures. b) Evolution of mass ratio CO/CO2 as a function of final temperature. 120
Figure III. 14: FT-IR spectra of PET and waxy products. 122
Figure III. 15: GC/MS-FID results: a) FID signals of waxy products at 480°C. b) Yields of major products identified by GC/MS-FID at various temperatures. 125
Figure III. 16: Some proposed reaction pathways during PET pyrolysis. 127
Figure IV. 1: Experimental pyrolysis setup. 151
Figure IV. 2: Mass spectrum of the waxy products obtained by (–) ESI FT–ICR MS in respect with the final pyrolysis temperature. The detected ions are relative to the deprotanated [M–H]– of CxHyOz PET pyrolysis products. 155
Figure IV. 3: Possible structures of the main ions detected by (–) ESI FT ICR–MS. 157
Figure IV. 4: DBE vs carbon number plots obtained by (–) ESI FT–ICR MS for the different final pyrolysis temperature. The size of the dots and the color (from dark blue to dark red) are proportional to the relative abundance of the considered compound. 159
Figure IV. 5: H/C vs O/C Van-Krevelen plots obtained by (–) ESI FT–ICR MS of waxy products formed at different PET pyrolysis final temperature. The size of the dots and the color (from dark blue to dark red) are proportional to the relative abundance of considered compound. 160
Figure IV. 6: Class distribution of waxy products obtained by (–) ESI FT–ICR MS. 162
Figure IV. 7: Spectra of solid residue obtained by (+) LDI FT–ICR MS at different final PET pyrolysis temperatures. 163
Figure IV. 8:DBE vs carbon number and H/C vs O/C Van-Krevelen plots obtained by (+) LDI FT–ICR MS of PET pyrolysis residues for different final temperatures. The size of the dots and the color (from dark blue to dark red) are proportional to the relative abundance of the considered compound. 166

Figure V. 1: Ionization energies of selected molecules identified in PET pyrolysis (adapted from refs (Hanley and Zimmermann, 2009; Jia et al., 2016)). 189
Figure V. 2: Schematic of the instrumental setup of: a) TGA-REMPI/SPI-TOF-MS; b) TGA-APCI FT-ICR MS (adapted from refs (Rüger et al., 2018; Rüger et al., 2015)). 192
Figure V. 3: TGA-SPI TOF-MS results: a) TGA, DTG, TIC curves, b) Average mass spectra of the products at various temperatures, c) thermal evolution profiles of major m/z. 193
Figure V. 4: TGA-REMPI TOF-MS results: a) TGA, DTG, TIC curves, b) Average mass spectra of the products at various temperatures, c) thermal evolution profiles of major m/z. 197
Figure V. 5: TGA-APCI FT-ICR MS results: a) Double bond equivalent (DBE) vs carbon number plot, b) Van Krevelen plot (H/C vs O/C), c) Pie chart representing the compound class distribution. In a) and b), the size of the dots is proportional to the abundance. 200
Figure V. 6: Average APCI FT-ICR MS spectrum of pyrolysis products of PET. 201
Figure V. 7: Intramolecular possibilities in PET degradation. 203
Figure V. 8: Proposed reaction pathways for the degradation of: a/ vinyl end groups, b/ carboxyl end groups. 204
Figure V. 9: Proposed reaction pathways for the degradation of: a/cyclic dimer, b/ cyclic anhydride.... 206
Figure V. 10: Proposed reaction pathways for the degradation of: a/benzene end groups, b/ hydroxyl end groups. 207
Figure V. 11: Formation of ethylene. 207
Figure V. 12: Proposed reaction pathways for the degradation of major products. 209

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Quelques propriétés mécaniques, physiques et thermiques pour un PET amorphe et semi cristallin. 14
Tableau I. 2: Tableau récapitulatif des différents travaux expérimentaux réalisés sur la pyrolyse de PET. 26
Tableau I. 3: Tableau récapitulatif de différentes études thermogravimétriques..... 30
Tableau I. 4: Paramètres cinétiques obtenus dans un réacteur à lit fluidisé à jet (SBR), en fonction de taille de particule de PET. 32
Tableau I. 5: Paramètres cinétiques de la dégradation de PET proposés par (Li and Stoliarov, 2013)..... 34
Tableau II. 1: Tableau récapitulatif des appareils analytiques utilisées pour la caractérisation de produits dans cette étude..... 88
Table IV. 1: Pyrolysis product yields of PET for the different final pyrolysis temperature (E stands for the standard deviation). 153

Introduction générale

Introduction

Les dernières décennies ont été marquées par des progrès technologiques remarquables et par une urbanisation rapide. Cependant, ces développements mettent à rude épreuve l'environnement. Pour assurer un développement durable, nos sociétés doivent établir des stratégies efficaces, parmi lesquelles la gestion des déchets issus des industries et des ménages. Dans ce contexte, plusieurs solutions ont été proposées et testées pour valoriser les déchets plastiques.

Tout d'abord, bien qu'il existe un très grand nombre de substances plastiques, seulement sept d'entre elles sont majoritairement utilisées, à savoir, le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyuréthane (PUR), le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), le polystyrène (PS) et le polystyrène expansé (EPS). Grâce à leur polyvalence et à leurs qualités, la production mondiale de résines de polymères et de fibres a atteint 382 millions de tonnes métriques en 2015 (Geyer et al., 2017). Ces matériaux sont utilisés dans des secteurs stratégiques tels que l'emballage, le bâtiment et la construction, les transports, les énergies renouvelables, les dispositifs médicaux, etc. D'après la Fédération de la Plasturgie et des Composites (Poivey, 2015), le domaine agroalimentaire et produits ménagers utilise 19% de matières plastiques, suivi par le secteur automobile avec 17% et celui de la construction avec 12%. La demande européenne par type de polymère, en excluant les fibres, est représentée sur la Figure 1 en 2017 (PlasticsEurope, 2018). Le PE (LDPE (*low density polyethylene*) et HDPE (*high density polyethylene*) inclus) représente 29,8% de la demande européenne, suivi par le PP et le PVC avec 19,3% et 10,2% respectivement. Les demandes en PUR, PET et PS sont inférieures à 10% chacun. A l'échelle mondiale, ces polymères sont principalement utilisés dans les secteurs emballages et construction. En 2015, environ 41% de tous les plastiques, sans compter les fibres, ont été utilisés pour l'emballage, composé principalement de PE (23%), de PET (10%) et de PP (8%) (Geyer et al., 2017).

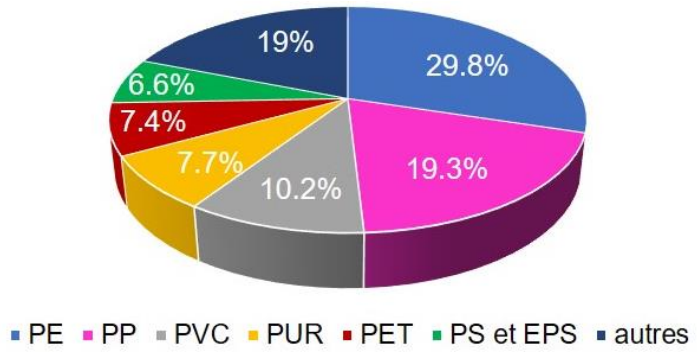


Figure 1: Demande européenne en plastiques par types de polymères en 2017 (PlasticsEurope, 2018).

Introduction

En Europe, la France occupe le troisième rang de consommateur de plastiques avec environ 5 million de tonnes, fibres exclues, après l'Allemagne et l'Italie en 2017 (PlasticsEurope, 2018). 91% de cette quantité est d'origine fossile (François-Michel Lambert, 2019). Entre 4 et 6% des ressources fossiles extraites sont utilisées dans la production mondiale des plastiques (PlasticsEurope, 2017), soit 17 millions de barils de pétrole chaque année. Selon les estimations, ce chiffre pourrait atteindre 20% en 2050 (Zerowastefrance, 2018). Une consommation excessive de matières plastiques pose de véritables enjeux économiques et environnementaux, tels que l'épuisement des ressources fossiles et l'augmentation de la quantité des déchets qui polluent les sols et les eaux. En effet, la plupart d'entre eux ne sont biodégradables que sur des échelles de temps longues : entre 100 et 1000 ans (Zerowastefrance, 2018). De 2006 à 2016, la quantité de déchets plastiques a augmenté de 9 % en France et 11% en Europe (PlasticsEurope, 2018). Environ 150 millions de tonnes par an sont déversées dans les océans (World Economic Forum, 2016), causant ainsi la mort de 100 000 animaux marins chaque année (Zerowastefrance, 2018).

Dans ce contexte, l'histogramme présenté sur la Figure 2, montre les quantités de plastiques primaires, qui sont fabriqués à partir de matériaux vierges, et les déchets produits en 2015 (Geyer et al., 2017). Tout d'abord, les fibres sont principalement constituées en Polyester, Polyamide et Acrylique (PP & A). Le polyester, principalement du PET, représente 70% de la production de fibres de PP & A. Le PE est le polymère le plus utilisé mondialement avec 116 millions de tonnes métrique, soit 30,3% de la production mondiale de résines, suivi par le PET (fibres incluses) avec 19,4% et le PP avec 17,8%. Les déchets majoritairement produits dérivent de ces trois polymères. En effet, les déchets en PE, PET et PP représentent 34%, 21% et 19%, respectivement, de la totalité des déchets (Geyer et al., 2017).

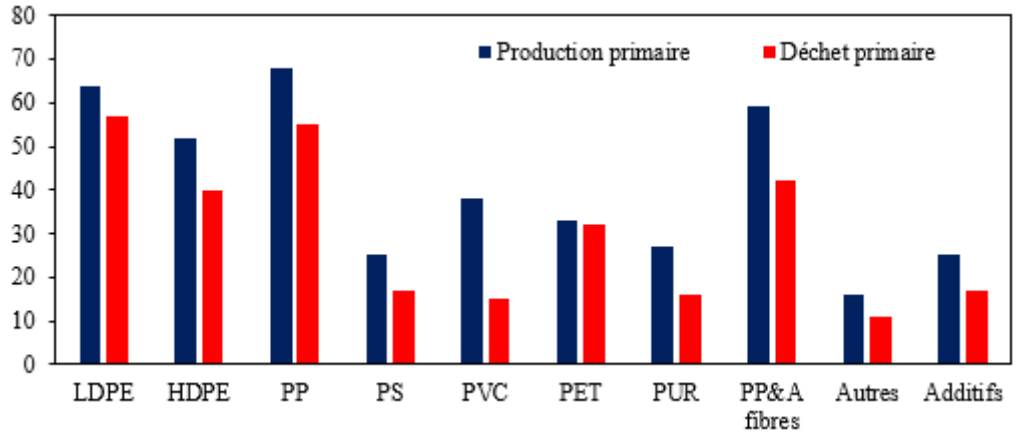


Figure 2: Production mondiale de plastiques primaires et de déchets primaires (en millions de tonnes métriques) en 2015 selon le type de polymère/additif (Geyer et al., 2017).

Pour résoudre les problèmes liés à l'utilisation de matières plastiques et valoriser les déchets résultants, plusieurs technologies sont envisageables comme l'indique la Figure 3. En effet, les matières plastiques jouent un rôle clé dans l'économie circulaire en préservant les ressources à chaque étape de production (PlasticsEurope, 2017).

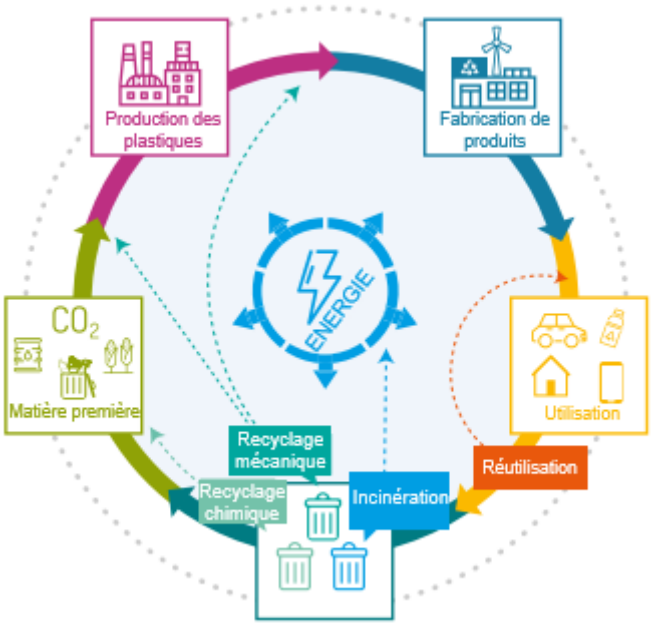


Figure 3: L'économie circulaire et les voies de traitements des déchets (PlasticsEurope, 2018).

À la fin de leur vie, les plastiques constituent toujours des ressources précieuses qui peuvent être transformées en matières premières ou en énergie. La valorisation matière consiste à utiliser un déchet pour la production de nouveaux produits. Il s'agit d'opérations de réutilisation, de recyclage mécanique, de recyclage chimique et d'incinération :

Le recyclage mécanique transforme un déchet en des granulés après une série de traitements tels que le tri, la séparation des déchets, le lavage en vue de l'élimination de la saleté et des contaminants, le broyage et le concassage. Ce type de recyclage est simple, mais il entraîne une détérioration des propriétés des polymères à chaque cycle.

Le recyclage chimique implique la transformation de polymères par la chaleur ou par des agents chimiques en hydrocarbures pouvant être utilisés dans la production de nouveaux polymères ou comme matières premières chimiques. À ce jour, les procédés chimiques utilisés sont la dépolymérisation (glycolyse, méthanolyse, hydrolyse et aminolyse) ou des procédés thermochimiques tels que la pyrolyse, l'hydrocraquage et la gazéification (Sinha et al., 2010).

L'incinération implique la récupération d'énergie lors de la combustion d'un déchet (Al-Sabagh et al., 2016). Généralement, cette méthode est la plus utilisée pour les déchets plastiques post-consommation dans l'Union Européen. Cependant, elle contribue notablement aux émissions mondiales de gaz à effet de serre. En effet, 400 millions de tonnes par an de CO_2 sont émises dans l'atmosphère par l'incinération de déchets plastiques dans le monde (Zerowastefrance, 2018).

Les traitements des déchets en PE et PP, les polymères les plus utilisés, sont largement étudiés soit à l'échelle industrielle soit à l'échelle des laboratoires. Le PET fait l'objet d'une grande attention à cause de sa haute utilisation dans plusieurs secteurs, notamment les emballages alimentaires et le domaine textile. Dans le domaine de l'emballage, le PET peut être présent sous forme de film ou sous forme de bouteille. Ses bonnes propriétés mécaniques (grande rigidité et résistance à la déchirure), ses excellentes propriétés de barrière aux gaz, ainsi que sa bonne stabilité chimique en font un matériau de choix dans ce secteur (Thomas et Visakh, 2011).

Le PET, comme toutes les substances plastiques, concentre de nombreux enjeux environnementaux, liés à l'utilisation des ressources fossiles pour sa fabrication, à la production de déchets et à l'émission de CO_2. D'une part, 1,9 kg de pétrole brut sont nécessaires pour produire 1 kg de PET (KRONES-MetaPure, 2018). Pour la production des fibres en polyester, ce polymère consomme environ 70 millions barils de pétrole par an (Wedressfair, 2018). D'autre part, l'incinération de 1 kg de PET produit 1,72 kg de CO_2, alors que le recyclage de la même quantité de PET évite l'émission de 2,7 kg de CO_2 (Institut bruxellois pour la gestion de l'environnement (IBGE), 2008). Par conséquent, le recyclage semble être la meilleure voie de valorisation qui respecte l'environnement (Lazarevic et al., 2010). Néanmoins, cette méthode n'est applicable que sur des déchets propres, non dégradés et homogènes, ce qui limite son utilisation. Bien que ces plastiques puissent être réparés ou réutilisés plusieurs fois, ils finissent par devenir des déchets non recyclables, ouvrant ainsi la boucle de l'économie circulaire. Les procédés thermochimiques constituent une autre voie de valorisation des déchets plastiques. Contrairement au recyclage matière, ces procédés peuvent être utilisés même si le PET est impur (mélanges avec d'autres polymères, charge minérale).

Pour respecter l'environnement, réduire les émissions gazeuses à effet de serre et réaliser une bonne économie, il faut trouver la meilleure solution de gestion des déchets, y compris le PET. Pour ce faire, il est nécessaire de comprendre le comportement du PET au cours de la dégradation thermique et les voies de formation de ses différents produits tout en assurant une caractérisation détaillée de ces derniers. Dans ce contexte, cette thèse s'intéresse à l'étude de la pyrolyse de PET,

qui constitue l'étape primaire de toutes les transformations thermochimiques. Comparé à la pyrolyse d'autres polymères comme le PE et le PP, peu d'études ont été réalisées sur la pyrolyse de ce polymère à cause de sa grande complexité et à la facilité de récupération des déchets pour les recycler. Des techniques analytiques classiques, notamment la Chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (GC/MS), ont été utilisées dans ces études, permettant une caractérisation qualitative des produits de pyrolyse de faible masse moléculaire. Cependant, une caractérisation fine des produits ne peut pas être effectuée via ces techniques. Cette méconnaissance peut freiner le développement de technologies appropriées au traitement de ce polymère et leurs applications à l'échelle industrielle. C'est dans ce cadre que se situe ce travail. Ces objectifs principaux sont de caractériser non seulement les produits légers de la pyrolyse de PET, mais aussi les produits lourds, tandis que l'on cherchera à déterminer leurs cinétiques de formation. Avec des techniques très performantes, la description complète de ces produits peut être envisagée. Ces observations doivent permettre d'identifier les voies réactionnelles de dégradation mises en jeu et de faciliter, à terme, l'écriture d'un modèle cinétique mécanistique de la pyrolyse de PET.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le chapitre I est consacré à l'état de l'art des études expérimentales et des mécanismes réactionnels de la pyrolyse de PET proposés dans la littérature. Le chapitre II décrit les dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail pour la pyrolyse de PET et les méthodes de caractérisation de produits émis. L'étude expérimentale de la pyrolyse de PET et l'analyse des produits obtenus par différentes techniques fera l'objet des chapitres III et IV. Le chapitre V présente le suivi en ligne de la cinétique de formation des espèces volatiles.
L'état de l'art (chapitre I) et le chapitre matériel et méthodes (chapitre II) sont rédigés en français alors que les trois derniers chapitres sont présentés sous forme de publications en anglais.

Références

Al-Sabagh, A.M., Yehia, F.Z., Eshaq, G., Rabie, A.M., ElMetwally, A.E., 2016. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. Egypt. J. Pet. 25, 53–64. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001

François-Michel Lambert, 2019. Stop aux pollutions plastiques.

Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. Sci. Adv. 3, 25–29. https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782

Institut bruxellois pour la gestion de l'environnement (IBGE), 2008. Avenant bilan CO2 de la gestion des déchets.

KRONES-MetaPure, 2018. PET recycling system MetaPure.

Lazarevic, D., Aoustin, E., Buclet, N., Brandt, N., 2010. Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective. Resour. Conserv. Recycl. 55, 246–259. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.09.014

PlasticsEurope, 2018. An analysis of European plastics production, demand and waste data [WWW Document]. URL https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/619-plastics-facts-2018 (accessed 4.10.19).

PlasticsEurope, 2017. Analysis of European plastics production, demand and waste data. [WWW Document]. URL https://www.plasticseurope.org/fr/resources/publications/plastics-facts-2017 (accessed 4.10.19).

Poivey, F., 2015. Panorama de la plasturgie 2015.

Sinha, V., Patel, M.R., Patel, J. V., 2010. Pet waste management by chemical recycling: A review. J. Polym. Environ. 18, 8–25. https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7

Thomas, S., Visakh, P.. (Eds.), 2011. Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics, Volume 3: Polyethers and Polyesters, Scrivener Publishing LLC. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004

Wedressfair, 2018. Le polyester, un textile synthétique [WWW Document]. URL https://www.wedressfair.fr/blog/le-polyester-un-textile-synthetique (accessed 10.3.19).

World Economic Forum, 2016. The new plastics economy: rethinking the future of plastics.

Zerowastefrance, 2018. Déchets plastiques : actualité et enjeux [WWW Document]. URL https://www.zerowastefrance.org/wp-content/uploads/2018/08/201806_note-zwf-enjeux-et-actualite-autour-du-plastique.pdf (accessed 6.10.19).

Chapitre I

État de l'art sur la pyrolyse de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET)

Sommaire

I. Généralités sur les polymères 11
II. Généralités sur le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) 12
II.1 - Définition et structure 12
II.2 - Historique 12
II.3 - Propriétés du PET 13
II.4 - Synthèse du PET 14
II.5 - Domaines d'applications du PET 17
III. Etudes expérimentales de la pyrolyse de PET 20
III.1 - Pyrolyse de PET 20
III.2 - Facteurs influençant la pyrolyse de PET 21
III.3 - Etude cinétique de la pyrolyse de PET 30
IV. Mécanismes de dégradation thermique de PET 34
IV.1 - Mécanisme moléculaire de la dégradation de PET 35
IV.2 - Mécanisme radicalaire de la dégradation de PET 42
V. Conclusion 48
Références 50

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, quelques généralités sur les polymères. En deuxième lieu, nous détaillons le polyester choisi qui est le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) en présentant sa structure, ses propriétés, sa synthèse et ses domaines d'applications. Ensuite, nous nous intéressons à la pyrolyse de PET. Une partie est consacrée aux études expérimentales rapportées dans la littérature et nous présentons, à la fin du chapitre, les mécanismes proposés dans la littérature sur la décomposition thermique de ce polymère.

I. Généralités sur les polymères

Un polymère est une macromolécule constituée par un grand nombre d'unités identiques appelés motifs. On distingue trois grandes familles de polymères : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères (Zweben, 2015).

a- Thermoplastiques : ces polymères sont constitués de polymères essentiellement linéaires ou ramifiés (Figure I. 1.a)). Ils ont la particularité d'être fondus et mis en forme sous l'effet de la chaleur et ils se solidifient sous l'effet d'un refroidissement. Cette opération peut être répétée sans aucune modification chimique (Callister and Rethwisch, 2007). Dans cette catégorie, on trouve: le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), les polyamides (PA), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polycarbonate (PC), le polystyrène (PS) (Bourban et al., 2004).

b- Thermodurcissables : ces polymères contiennent des nœuds entre les chaînes macromoléculaires. Ils ont une structure tridimensionnelle comme le montre la Figure I. 1.b) (Diagram Group, 2006). La particularité de ce type de polymères est son passage irréversible de l'état liquide à l'état solide (Berthelot, 1999).

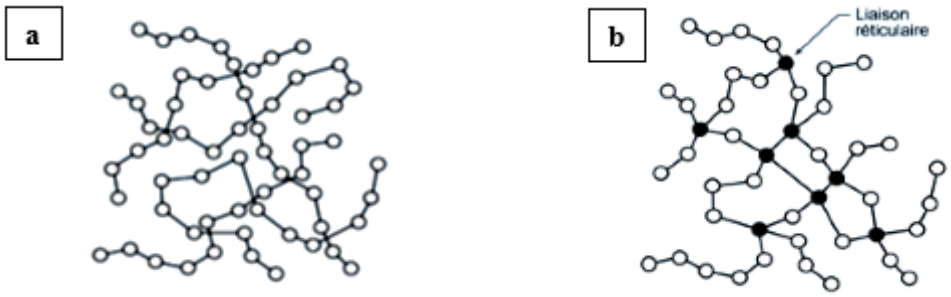


Figure I. 1: a) Structure des thermoplastiques, b) Structure des thermodurcissables (Briand, 2014)

c- Elastomères : ces polymères sont faiblement réticulés. Ils sont également connus par le nom « caoutchouc ». Ils sont caractérisés par leur élasticité : ils peuvent être étirés plusieurs fois et reprennent leur forme initiale sans rupture.

II. Généralités sur le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET)

II.1 - Définition et structure

Le PET ou poly(téréphtalate d'éthylène) $(C_{10}H_8O_4)_n$ est un polymère linéaire de la famille des thermoplastiques. Il est composé d'unités répétitives comme représenté sur la Figure I. 2 (Mark, 2007). Cette unité monomère est composée de deux groupes esters placés en para d'un cycle aromatique. Chaque unité possède une longueur physique d'environ 1,079 nm (Mark, 2007). Le cycle aromatique couplé à une chaîne aliphatique rend le polymère plus rigide que d'autres polymères aliphatiques tels que les polyoléfines ou le polyamide (Awaja and Pavel, 2005; Venkatachalam et al., 2012).

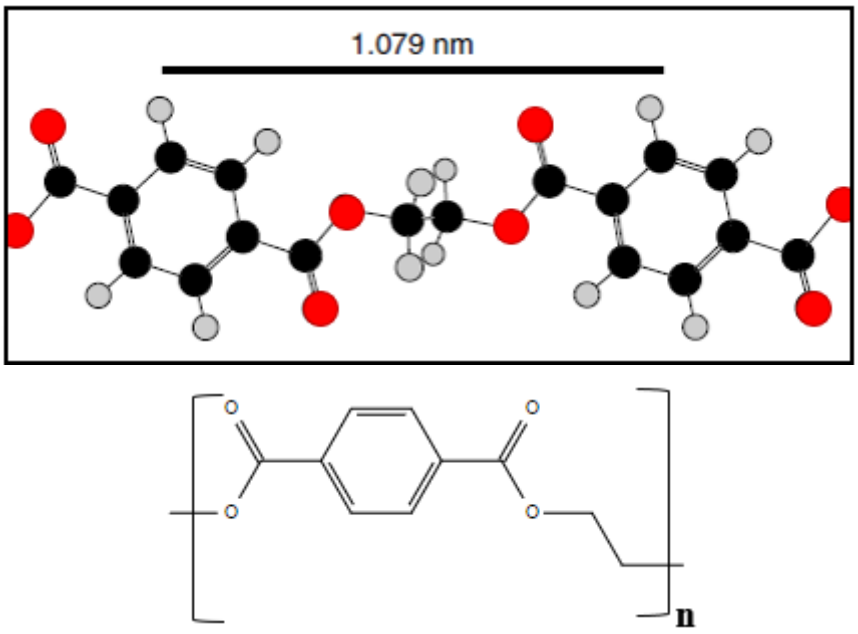


Figure I. 2: Structure de PET.

II.2 - Historique

Les polyesters linéaires ont d'abord été synthétisés par Carothers et ses collègues (Carothers, 1931). Cependant, la fibre synthétisée présentait l'inconvénient d'avoir un faible point de fusion et une faible stabilité hydrolytique (Rahman, 2012; Ravindranath et Mashelkar, 1986). Plus tard, deux chimistes John Rex Whinfield et James Tennant Dickson ont amélioré les propriétés de la fibre et ils ont obtenu un brevet pour la première fois en 1941 au Royaume-Uni (Olab and Adewale, 2016). Cette fibre de polyester appelée Térylène a été commercialement fabriquée en 1949 par Imperial Chemical Industries (ICI) au Royaume-Uni. En 1950, une autre société appelée Du Pont aux États-Unis a synthétisé une autre fibre de

polyester plus solide et résistante aux plis, appelée "Dacron" (Pang et al., 2006). Du Pont a ensuite développé un film polyester appelé Mylar en 1952. Des années plus tard, la fabrication d'une bouteille en PET a été brevetée par Nathaniel Wyeth, qui est employé de Du Pont, en 1973 (Park and Kim, 2014).

En France, la première société industrielle pour la production des fibres synthétiques, connues sous la marque de «Tergal », a été «Rhodiacéta» en 1954 (Averlant-Dubois, 2009).

II.3 - Propriétés du PET

Le PET peut se trouver sous forme amorphe ou semi-cristalline, en fonction des conditions de synthèse et du traitement thermique appliqué au matériau. En effet, un PET amorphe peut être obtenu par un refroidissement rapide de l'état fondu à l'état solide. Dans ce cas, le polymère est transparent et peut être utilisé comme film dont la transmission de la lumière peut atteindre 85% pour les films d'une épaisseur allant de 12 µm à 125 µm (Thomas and Visakh, 2011). D'autre part, une structure semi-cristalline est obtenue par un refroidissement relativement lent. Dans cet état, le polymère cristallisé a tendance à être opaque en raison de structures sphérolitiques dues à l'apparition des agrégats de cristallites (Jabarin, 1982). La morphologie d'une sphérolite est illustrée sur la Figure I. 3 (Riande et al., 1999).

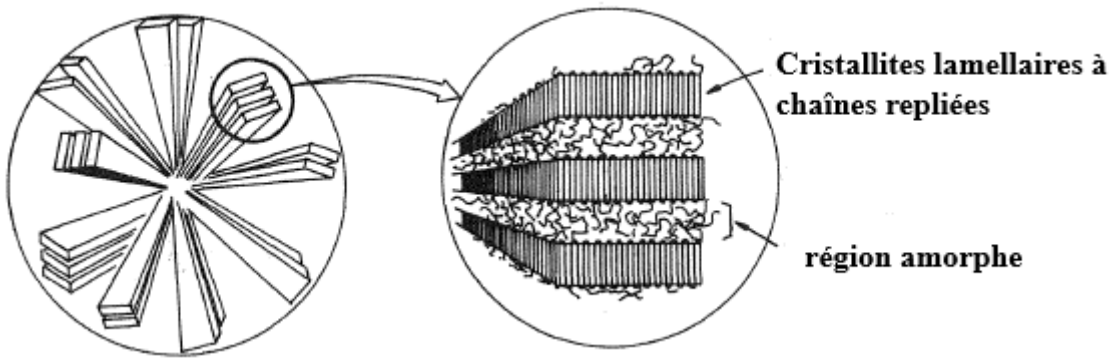


Figure I. 3: Morphologie d'une sphérolite (Riande et al., 1999).

Le taux de cristallinité de PET peut atteindre jusqu'à 40- 50% en volume (Desbonnet and Apchin, 2001). Ce taux de cristallinité influe fortement sur ses propriétés mécaniques (module d'Young, résistance à la traction, allongement à la rupture), et sur ses températures caractéristiques. Le Tableau I. 1 résume quelques propriétés mécaniques, physiques et thermiques pour un PET amorphe et semi cristallin (Thomas and Visakh, 2011; Van-krevelen, 2009). Pour les propriétés mécaniques, un PET semi-cristallin présente un module d'élasticité (ou module d'Young) plus élevé mais il est plus fragile qu'un PET amorphe.

De plus, un PET cristallin présente de bonnes propriétés thermiques et chimiques. La température de transition vitreuse (T_g) varie selon la structure de la chaîne : elle est égale à 69 °C à l'état amorphe et 81 °C à l'état semi-cristallin. Cette cristallinité du PET lui confère une bonne résistance à la plupart des acides, bases, alcools, graisses et huiles. Elle lui offre aussi d'excellentes propriétés de barrière aux gaz (Thomas et Visakh, 2011).

Tableau I. 1: Quelques propriétés mécaniques, physiques et thermiques pour un PET amorphe et semi cristallin.

Propriétés	Amorphe	Semi-cristallin
mécaniques		
Module d'Young (GPa)	2	2.4
Résistance à la traction (MPa)	45	38.5
Allongement à rupture (%)	250	90
Physiques		
Masse volumique (g/cm^3)	1.30-1.34	1.50
Absorption d'eau (24 h, %)	0.16	0.1
Thermiques		
Température de fusion (°C)	280	255
Température vitreuse (°C)	69	81
Conductivité thermique (W/ m K)	0.218	0.272

Les propriétés mécaniques du PET sont aussi liées à sa masse molaire. En effet, une masse molaire entre 15 000 et 25 000 g/mol est suffisante pour les applications textiles et une masse supérieure à 30 000 g/mol pour les applications d'injection et de moulage (Dini et al., 2014).

II.4 - Synthèse du PET

En générale, il existe deux types de polymérisation : une polymérisation par étape (polycondensation) ou en chaîne (polyaddition). Au cours de la polycondensation (Figure I. 4.a)), les groupes fonctionnels des monomères, par exemple -COOH et -OH, réagissent et conduisent à l'élimination d'un sous-produit de faible poids moléculaire, comme H_2O. A l'inverse, la polymérisation en chaîne (Figure I. 4.b)) implique uniquement l'ouverture de liaisons multiples (doubles ou triples liaisons, ou de cycles) sans aucune élimination de sous-produits (Carothers, 1931).

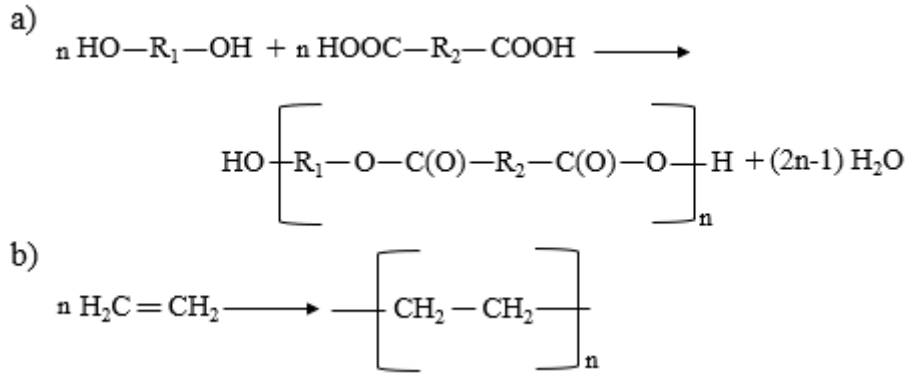


Figure I. 4:a) la polymérisation par étapes, b) exemple de polymérisation en chaine (polyéthylène).

Le cas du PET est un exemple de polycondensation par étapes. En effet, sa synthèse se déroule en deux étapes. La Figure I. 5 résume ses voies réactionnelles (Awaja et Pavel, 2005; Pang et al., 2006). La première étape est la pré-polycondensation qui peut être réalisée par une des deux voies suivantes (Ji, 2013):

- Une réaction de transestérification : elle est réalisée par le téréphtalate de diméthyle (DMT) avec l'éthylène glycol (EG) à une température comprise entre 150 °C et 200 °C sous pression atmosphérique (Padsalgikar, 2017). Cette réaction nécessite des catalyseurs à base des métaux tels que Ti, Mn, Ge, Ca, Zn, Sn... Au cours de la réaction, un sous-produit qui est le méthanol se forme et est éliminé par distillation afin de déplacer l'équilibre de la réaction et augmenter le taux de conversion.

- Une réaction d'estérification : elle est réalisée directement par l'acide téréphtalique (TPA) avec deux molécules de EG à une température comprise entre 240 °C et 260 °C et à une pression comprise entre 300 et 500 kPa (Awaja et Pavel, 2005). Une température relativement haute est nécessaire en raison de la faible solubilité de TPA dans EG. Dans ce cas, le sous-produit formé est l'eau. L'addition du catalyseur n'est pas nécessaire puisque la fonction acide de TPA catalyse elle-même la réaction (Jean-Pierre Quentin, 2004). Généralement, le PET formé par cette voie présente des extrémités acides et/ou hydroxyles (Hujuri et al., 2013; Venkatachalam et al., 2012).

Dans les premières années de la synthèse de PET, la réaction de transestérification était le procédé le plus utilisé en raison de la haute pureté de DMT par rapport à TPA et la facilité d'élimination du méthanol, qui est plus volatil que l'eau (Park et Kim, 2014). Le PET, jusqu'à ce stade, convient à des applications, telles que les fibres, pour lesquelles un poids moléculaire élevé ou une viscosité élevée n'est pas indispensable. A la fin des années 1960, le TPA a été

industriellement synthétisé avec une excellente qualité et une haute pureté. Cela a favorisé son utilisation en tant que la matière première pour la synthèse de PET dans la plupart des industries (Park and Kim, 2014).

Les deux réactions de pré-polycondensation forment le bis- (2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET) qui est le précurseur de la deuxième étape de polycondensation. Cette polycondensation s'effectue à des températures proches de 280°C, sous vide (10-50 kPa) et en présence du catalyseur qui est, principalement, à base d'antimoine Sb (150 à 300 ppm) (Dupont et al., 2016). L'éthylène glycol qui est le sous-produit de cette réaction est formé et éliminé. À ce stade, le PET obtenu présente un degré de polymérisation de l'ordre de 100, c'est-à-dire une masse molaire de l'ordre de 19 200 g/mol et une viscosité intrinsèque comprise entre 0.6-0.65 dL/g (Kil et al., 2003; MacDonald, 2002).

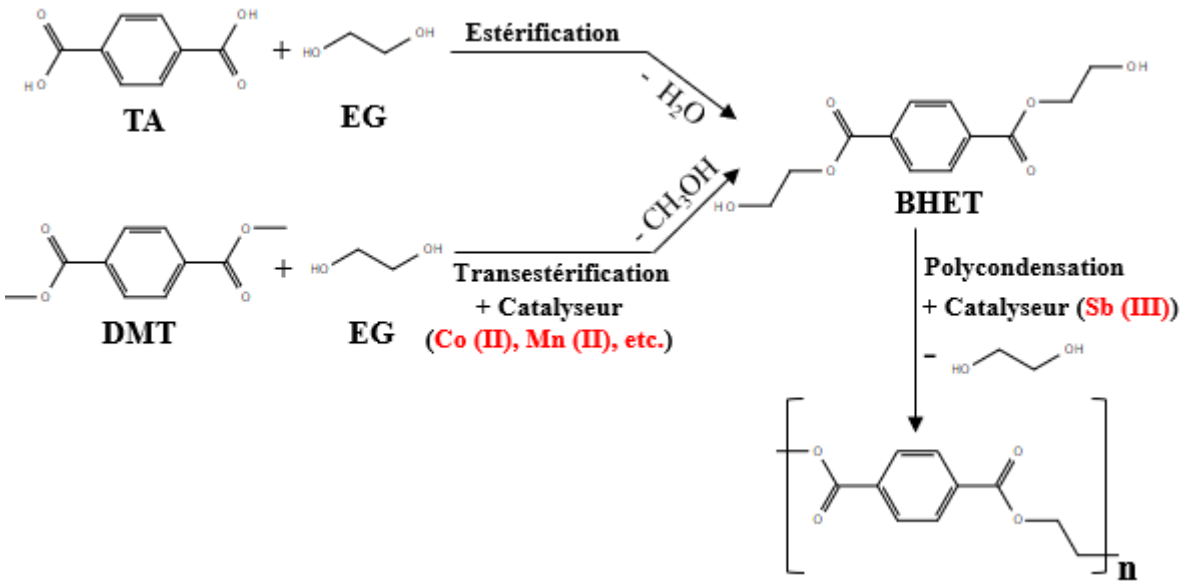


Figure I. 5: Réactions de formation de PET adapté de (Pang et al., 2006)..

Afin d'obtenir un PET avec une masse molaire élevée (> 30 000 g/mol) et une viscosité supérieure à 0,7 dL/g, une étape de polymérisation à l'état solide est donc nécessaire (Kil et al., 2003; Venkatachalam et al., 2012). Cette étape s'effectue entre 220 – 230 °C. La température doit être comprise entre la température de transition vitreuse et la température de fusion afin d'éviter les réactions de dégradation du polymère (Lucas et al., 2007). Le mécanisme principal de la polymérisation est la diffusion de groupes terminaux hydroxyles ou carboxyles et ses réactions d'estérification et de transestérification avec élimination des sous-produits tels que l'eau (ou le méthanol). En effet, la majorité de groupes terminaux dans le PET sont des groupes hydroxyles et carboxyles et dans une moindre mesure, des terminaux vinyliques. Les groupes

terminaux hydroxyles sont plus réactifs en raison de leurs réactivités avec non seulement les groupes terminaux carboxyles, par estérification, mais aussi avec les groupes esters par transestérification (Zhang and Jabarin, 2009). Comme la phase cristalline est hautement ordonnée et que les mouvements possibles sont négligeables, la majeure partie de la réaction a lieu dans le domaine amorphe (Duh, 2006).

Au cours de la formation du PET, certaines réactions dites « secondaires » peuvent avoir lieu. On peut citer la formation des oligomères cycliques, des réactions de groupes terminaux vinyliques engendrant une coloration lors de la dégradation thermique et la formation du diéthylène glycol (Besnoin and Choi, 1989).

II.5 - Domaines d'applications du PET

Vu l'importance de ce polymère dans les vies quotidienne et industrielle, la capacité mondiale de sa production se développe progressivement, atteignant 74,3 millions de tonnes métrique en 2015 (Geyer et al., 2017). Une répartition de production, en 2017, est représentée sur la Figure I. 6 selon les régions (Plastics Insight, 2019). En effet, l'Asie est au premier rang mondial avec 51,8% de la production totale, tirée par la Chine qui y contribue avec environ 30,8%. L'Europe participe avec 14,7 %, alors que l'Afrique a une part faible, d'environ 2,3%. Les trois principales sociétés en 2017 sont : Indorama Ventures (4,2 Mt, Thaïlande), MG Chemicals Ltd (2,7 Mt, Canada) et Zhejiang Yisheng Petrochemical Co. (2,5 Mt, Chine) (Plastics Insight, 2019).

De par sa facilité de production et de mise en forme, sa faible densité et sa grande variété, le PET est principalement utilisé pour le domaine textile sous forme de fibres synthétiques (plus de 60% de la production mondiale de PET) et dans l'emballage alimentaire (sous forme des bouteilles avec environ 30 %, et sous forme de film) (Park and Kim, 2014). En 2018, le marché mondial de la bouteille PET atteint 17,5 Mt, soit une augmentation d'environ 2,3 % entre 2011-2018 (Wood, 2019).

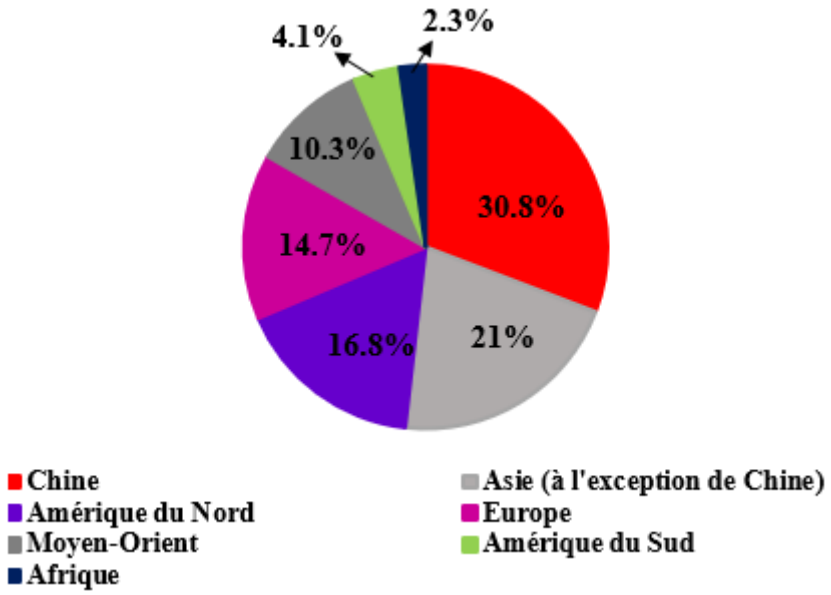


Figure I. 6: Capacité mondiale pour la production de PET en 2017 selon les régions.

L'augmentation de production du PET entraine nécessairement une augmentation de la quantité de déchets. Cela provoque un problème environnemental et économique en raison de leur faible biodégradabilité. Pour résoudre ce problème et valoriser ces déchets, différentes méthodes de recyclage primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires (valorisation énergétique) sont envisagées. Le PET est représenté par le numéro « 1 » comme symbole de recyclage (Hopewell et al., 2009).

Le recyclage primaire est la réintroduction d'un déchet dans une extrudeuse afin d'obtenir un produit utilisé pour les mêmes applications que le plastique d'origine. Cette méthode, appelée recyclage en boucle fermée, ne peut être utilisée qu'avec des déchets quasi-vierges. La production de bouteilles à partir d'un mélange de PET recyclé et de PET vierge est un exemple de recyclage primaire (Rahimi and Garciá, 2017). Cependant, étant donné que divers polymères et autres matériaux tels que le papier, les pigments, les métaux et les adhésifs sont utilisés comme matériaux d'emballage en plastique, le recyclage par ce procédé est difficile. Bien que cette méthode présente les avantages de la simplicité et du faible coût, elle n'est pas une méthode très utilisée (Al-Sabagh et al., 2016).

Le recyclage secondaire est une méthode de recyclage mécanique qui a été commercialisée dans les années 1970. Cette méthode transforme un déchet en des granulés après une série des traitements tels que le tri, la séparation des déchets, le lavage en vue de l'élimination de la saleté et des contaminants, le broyage et le concassage. Ce type de recyclage est simple, mais il entraîne une détérioration des propriétés de polymère à chaque cycle. Par exemple, la ductilité

du PET lors du recyclage mécanique diminue de ~ 310 à ~ 218 % après un cycle et est de 2.9% pour le troisième cycle (Mantia, 2002). Par conséquent, cette méthode de recyclage n'est pas utilisée pour fabriquer des produits exigeant des normes de qualité élevées. Par exemple, la plupart du PET, environ 50 à 77%, est convertie en fibres utilisées pour la production de matériaux mélangés tels que les tapis (Rahimi and Garciá, 2017). Les bouteilles sont généralement fabriquées en PET avec des poids moléculaires relativement élevés et le processus de recyclage, même s'il réduit les longueurs de chaîne, fournit tout de même un matériau de poids moléculaire moyen suffisamment élevé pour la production de fibres.

Le recyclage tertiaire (recyclage chimique) implique la transformation de polymères par la chaleur ou par des agents chimiques en hydrocarbures pouvant être utilisés dans la production de nouveaux polymères ou comme matières premières chimiques. À ce jour, les procédés chimiques utilisés sont la dépolymérisation (glycolyse, méthanolyse, hydrolyse et aminolyse) ou des procédés thermochimiques tels que la pyrolyse, l'hydrocraquage et la gazéification (Sinha et al., 2010). Le recyclage chimique du PET devient moins efficace lorsque le PET est teinté (par exemple, des bouteilles vertes). Dans ce cas, une étape supplémentaire de décoloration et d'élimination des colorants est alors indispensable (Rahimi and Garciá, 2017).

Le recyclage quaternaire implique une récupération d'énergie par incinération. Généralement, cette méthode est la plus utilisée pour les déchets plastiques post-consommation dans l'Union Européen. En 2017, 42% des déchets plastiques sont dégradés par cette voie (PlasticEurope, 2018). Ce traitement peut être facilement utilisé lorsque les processus mécaniques échouent en raison d'une contamination excessive, de difficultés de séparation ou d'une détérioration excessive des propriétés du polymère. Cependant, il est émetteur des gaz à effet de serre tels que les oxydes de carbone en causant des problèmes environnementaux.

Le recyclage primaire semble être la méthode la plus respectueuse de l'environnement (Lazarevic et al., 2010). Néanmoins, ce processus nécessite des déchets propres, non dégradés et homogènes, ce qui limite son utilisation. D'autre part, le recyclage chimique constitue la deuxième meilleure option environnementale, et qui est plus favorable par rapport aux autres procédés en termes de réduction des émissions gazeuses toxiques. Dans cette thèse, nous nous intéressons à la pyrolyse qui est l'étape primaire de toutes les transformations thermochimiques et elle a donc été largement étudiée.

III. Etudes expérimentales de la pyrolyse de PET

III.1 - Pyrolyse de PET

L'étude de la dégradation thermique des polymères est un vaste domaine d'investigation. En effet, examiner les mécanismes et les facteurs qui pourraient affecter la dégradation du polymère est indispensable afin de développer des technologies appropriées au traitement des polymères et leurs applications à l'échelle industrielle. La pyrolyse est une réaction thermique qui est endothermique et elle s'effectue sous une atmosphère exempte d'oxygène. Sous l'effet de la chaleur, elle transforme le polymère en des produits sous différentes phases : liquide, solide et gazeuse. Le PET produit effectivement un résidu solide et des gaz permanents, mais il ne produit pas de liquide lors du refroidissement du gaz de pyrolyse : plusieurs études ont par contre obtenu une poudre qui se dépose sur les parois des condenseurs. Cela rend difficile la collecte et la quantification des produits de pyrolyse (De Marco et al., 2002; Du et al., 2016). Cette poudre contient probablement de l'acide téréphtalique et/ou des produits similaires (De Marco et al., 2002). D'autre part, la plupart des expériences effectuées s'accordent sur le fait que la pyrolyse de PET produit un résidu carboné, contrairement aux autres polymères tels que le polyéthylène, polypropylène et le polystyrène (Brems et al., 2011a). La formation de ce « charbon » augmente avec l'aromaticité du polymère, en raison de la possibilité de substitution des atomes d'hydrogène du cycle aromatique par des réticulations. En outre, l'existence des groupes qui sont capables de réagir avec les atomes d'hydrogène du cycle aromatique, tels que -OH ou =O, favorise la formation de ce résidu (Van-krevelen, 2009).

On distingue principalement deux types de pyrolyse, selon la vitesse de chauffage et le temps de séjour de la matière première : la pyrolyse rapide et la pyrolyse lente. La pyrolyse rapide est caractérisée par une vitesse de chauffage et un temps de séjour du solide variant de 300 à 800 °C/min et de 0,5 à 10 s, respectivement (Al-Salem et al., 2017). La pyrolyse lente favorise la production du charbon et elle est caractérisée par une vitesse de chauffage inférieure à 60 °C/min et un long temps de séjour (> 1h). Dans ce cas, la température maximale est environ 500 °C.

Généralement, la pyrolyse se déroule en deux étapes (Di Blasi, 1993) :

- Une pyrolyse primaire : elle entraine la dégradation du polymère en gaz condensables, non condensables et résidu carboné.

- Une pyrolyse secondaire : elle a lieu lorsqu'il y a des réactions homogènes entre les produits primaires comme le craquage des gaz et/ou des réactions hétérogènes comme les réactions gaz-résidu carboné. Ces réactions peuvent se produire à des températures élevées et à un temps de séjour de ces produits primaires suffisamment long (> 1s).

Dans le cas de PET, une large variété de composés chimiques primaires et secondaires sont produits. Le mélange obtenu contient : des aldéhydes (acétaldéhyde, benzaldéhyde), les oxydes de carbone (CO_2 et CO), des hydrocarbures aliphatiques C_1-C_4 (CH_4, C_2H_4…), des espèces aromatiques (benzène, toluène, styrène), des acides carboxyliques (acides benzoïques et ses dérivés [acide 4-acétylbenzoïque, acide 4-méthylbenzoïque, acide 4-éthylbenzoïque], des acides téréphtaliques et l'acide 4-[(vinyloxy)carbonyl] benzoïque), des esters (téréphtalate de divinyle, benzoate de vinyle), des cétones (acétophénone, benzophénone, 9H-Fluorén-9-one) et d'autres composés tels que des hydrocarbures aromatiques polycycliques (Artetxe et al., 2010; Dzięcioł and Trzeszczyński, 2001; Dzięcioł and Trzeszczyński, 2000; Kumagai et al., 2017; Sophonrat et al., 2017; Yoshioka et al., 2004).

III.2 - Facteurs influençant la pyrolyse de PET

Plusieurs travaux expérimentaux ont été réalisés sur le PET dans différentes configurations, dont la plus répandue est l'analyse thermogravimétrique (ATG) (Brems et al., 2011b, 2011a; Ganeshan et al., 2018; Martín-Gullón et al., 2001). Cette méthode est notamment adaptée pour déterminer la cinétique des réactions des solides, en analysant l'évolution de la perte de masse de l'échantillon. Cependant, le mélange gazeux dégagé n'est en général pas analysé quantitativement en ligne, et la masse des produits est en général très faible ce qui rend difficile leur récupération pour analyse hors-ligne. D'autres types de réacteurs expérimentaux ont été utilisés pour étudier la pyrolyse de PET :

- réacteur à lit horizontal (Çit et al., 2010; Diaz-Silvarrey et al., 2018),
- réacteur à lit fluidisé (Yoshioka et al., 2004),
- Py-GC/MS (Dimitrov et al., 2013),
- réacteur à lit conique (Artetxe et al., 2010),

L'influence de différents paramètres opératoires a été étudiée :

- la vitesse de chauffage : lente, rapide ou intermédiaire (Alongi et al., 2013; Brems et al., 2011b; Diaz-Silvarrey et al., 2018; Masuda et al., 1997),
- différentes atmosphères : inertes, oxydantes… (Botelho et al., 2001; Masuda et al., 1997)

- différentes plages de température (Dzięcioł et Trzeszczyński, 2001; Dzięcioł et Trzeszczyński, 2000).

Ces facteurs influencent la quantité et la qualité des produits de la pyrolyse. Les résultats de la littérature s'accordent relativement bien sur la nature des différents produits de pyrolyse, mais les quantités mesurées varient d'une étude à l'autre. Ces variations peuvent s'expliquer entre autres par des différences de conditions opératoires (plage de température, vitesse de chauffage, type de réacteur...).

III.2.1- Effet de la température

La température est l'un de facteurs les plus importants pour contrôler la décomposition du polymère. De ce fait, (McNeill and Bounekhel, 1991) ont étudié l'effet de ce paramètre sur la caractérisation des produits d'une pyrolyse lente et rapide à l'aide d'une volatilisation thermique (TVA). Cette méthode a été développée par Dr I.C. McNeill et son équipe en 1966 (McNeill, 1966). Un schéma général du système TVA est illustré sur la Figure I. 7 (Turnbull et al., 2013). En effet, le principe de cette méthode repose sur la mesure de pression des espèces volatiles au cours de leurs transferts d'un point à un autre dans un système initialement sous vide (Mcneill, 1967). Cette technique peut être couplée à un système de piège/désorption thermique pour la séparation des produits volatils condensables. Ce couplage s'appelle SATVA (Sub-Ambient Thermal Volatilization).

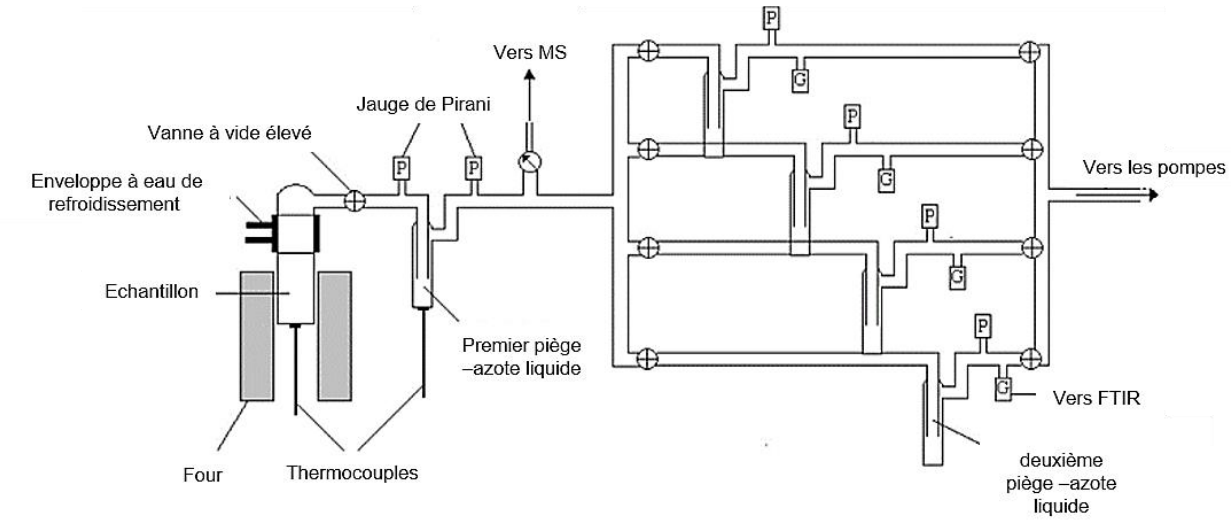


Figure I. 7: Illustration schématique d'une volatilisation thermique TVA.

Les expériences de (McNeill and Bounekhel, 1991) sur le PET ont été réalisées sous deux conditions : pyrolyse lente (500°C- 10 °C/min) et pyrolyse rapide (à 365, 385 et 405 °C pendant 100 min). Dans le premier cas, les produits identifiés sont des gaz non condensables (tels que

CO et des traces de CH_4), des gaz condensables (acétaldéhyde, CO_2, des traces d'éthylène et de cétène), des liquides volatils (1,4-dioxane, des traces de benzaldéhyde, toluène, benzoate de vinyle et d'acide 4-[(vinyloxy)carbonyl] benzoïque) et des produits condensés, qui se condensent dans l'appareil juste au-dessus de la chambre de chauffage avant d'atteindre les pièges froids (acide téréphtalique, des fragments à chaîne courte ayant des terminaisons carboxyles, vinyles ou aldéhydiques et le PET de départ avec quelques fragments à chaîne longue contenant des liaisons anhydrides). Pour les mesures isothermes (pyrolyse rapide), plus de détails sur les températures d'apparition de certaines structures ont été fournis : les structures à extrémités carboxyles sont apparues à 365 °C tandis que des structures anhydrides ont été identifiées à 385 °C et 405°C.

Une étude détaillée sur la distribution des composés (C_5 à C_{44}) en fonction d'une large gamme de température (200 - 600 °C) a été menée par (Hujuri et al., 2013). La pyrolyse est effectuée à l'aide de l'analyse thermogravimétrique à 10 °C/min et les gaz dégagés sont analysés, hors ligne, par une chromatographie en phase gazeuse (GC). Cette étude a montré que des composés de poids moléculaires relativement élevés (C_{12} à C_{44}) ont été formés à faibles températures, entre 200 et 300 °C. Ce mélange peut probablement contenir des oligomères cycliques. Entre 400 et 500°C, le mélange est constitué majoritairement de composés (C_5 à C_{10}) et plus particulièrement : benzène (C_6), toluène (C_7), acide benzoïque (C_7), acide téréphtalique (C_8), benzoate de vinyle (C_9) et acide 4-[(vinyloxy)carbonyl] benzoïque (C_{10}). A partir de 500 °C, la fraction molaire des composés C_5 à C_{10} diminue jusqu'à atteindre des valeurs comparables à celle du mélange C_{12} à C_{30}. Ce dernier peut contenir, à ces hautes températures, des hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP tels que l'acénaphtylène (C_{12}) et l'anthracène (C_{14}) et le pyrène (C_{16}). D'autre part, la production de CO_2 a significativement augmenté à partir de 300 °C. (Du et al., 2016) ont montré qu'à des hautes températures, les acides, issus des réactions de dépolymérisation et de décomposition de PET, subissent des réactions de décarboxylation et par conséquent cela augmente les rendements en CO et CO_2.

(Andel et al., 2009) ont examiné la plage de température idéale à laquelle les produits liquides et solides vont être valorisés. Un mélange d'acides organiques, contenant entre autres l'acide téréphtalique peut être utilisé dans l'industrie chimique et pour la production de PET. D'après cette étude, un mélange riche en acide téréphtalique peut être majoritairement obtenu à des températures comprises entre 420 °C et 450 °C. Dans ces conditions, le résidu carboné convient parfaitement comme coke dans l'industrie de l'acier sans aucune activation. Il peut également être utilisé pour la préparation de charbon actif à l'aide d'une activation à la vapeur

d'eau. Dans le même contexte, (Brems et al., 2011b) ont valorisé le résidu solide issu de la pyrolyse de bouteilles en PET, dans un lit fluidisé entre 420 °C et 450 °C, par une activation à la vapeur à des pressions allant jusqu'à 30 bars. Ce charbon avait une bonne surface spécifique initiale - 286 m^2/g - et, après activation, la surface spécifique atteignait 1012 m^2/g qui est une valeur comparable à celle du charbon actif commercial (700-900 m^2/g).

III.2.2- Effet du type de réacteur

Le Tableau I. 2 illustre quelques études réalisées dans différents types de réacteurs et selon le type de la pyrolyse. Un réacteur à lit fluidisé dense a été souvent utilisé dans la pyrolyse de solide en raison de son mode de fonctionnement isotherme et ses excellentes propriétés de mélange. Généralement, les polymères ont une très basse conductivité thermique et une haute viscosité et cette configuration peut assurer un meilleur transfert de chaleur du réacteur au polymère (Chen et al., 2015). Cela a pour conséquence une vitesse de chauffage très élevée et il est donc utilisé pour décrire l'influence de la température et du temps de séjour sur les produits de pyrolyse (Chen et al., 2015). Avec ce type de réacteur, (Yoshioka et al., 2004) ont réalisé la pyrolyse à 510 °C et 630 °C. La différence des rendements de produits à ces températures est très faible, de l'ordre de 1 à 2%. Les rendements maximum en liquide et en solide atteignent 51% et 12% respectivement à 510 °C. Le rendement en gaz augmente légèrement de 37 % à 39% avec l'augmentation de la température. Dans cette étude, une analyse quantitative des produits a été réalisée. A 510 °C, les composés majoritaires sont CO avec 23% suivi par l'acide benzoïque avec 21% et le CO_2 avec 13%. A 630 °C, les rendements en CO et en acide benzoïque diminuent alors que le rendement en CO_2 augmente de 4%.

Cependant, la pyrolyse du PET en lit fluidisé dense pose d'importantes difficultés telles que les phénomènes de défluidisation (Arena et Mastellone, 2000). En effet, au cours de la réaction, des agrégats composés d'un résidu de carbone collant et de particules de sable se forment et peuvent former des agrégats plus gros et cela cause des difficultés de fluidisation et, donc, d'effondrement du lit. Pour réduire ces problèmes, un lit fluidisé à jet (spouted-bed reactor SBR) devient plus efficace dans ce cas. Malgré les avantages de ce réacteur, peu de recherches sont menées dans ce domaine, citons (Niksiar et al., 2015) pour une étude cinétique et (Artetxe et al., 2010). Dans l'étude de (Artetxe et al., 2010), la pyrolyse rapide est effectuée à 500 °C et 600 °C. Le schéma du lit fluidisé à jet conique est représenté sur la Figure I. 8. Pour éviter les problèmes de défluidisation et assurer un bon mélange dans le lit, il faut des conditions particulières telles que des températures supérieures à 500 °C, un sable grossier (0,63 – 1,18 mm), un débit d'azote élevé (28 L/min, deux fois plus grand que la vitesse

minimale d'écoulement) et des débits de PET < 1,5 g/min. Cependant, une quantité de résidus solides (7% de PET alimenté à 500 °C et 2% à 600 °C) reste dans le réacteur qui recouvre le sable et cela pose des difficultés à récupérer le solide. Le gaz et le liquide atteignent des rendements de 49% chacun à 600 °C. Les composés majoritairement produits sont les CO_2, acide benzoïque et CO avec des rendements respectifs de 30%, 22% et 14%. L'acétaldéhyde a été également identifié et son rendement maximum est de 11% à 500 °C. On constate que ce type de réacteur augmente les rendements en gaz et en produits majoritaires et diminue le résidu carbonisé, en comparaison au lit fluidisé dense.

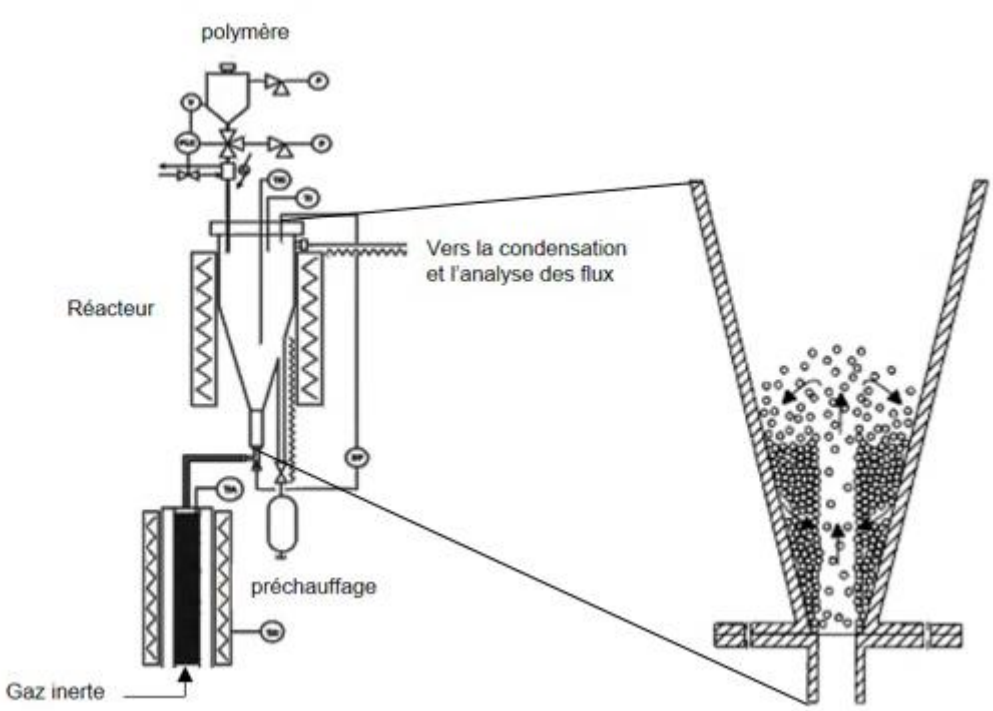


Figure I. 8: Présentation schématique du réacteur à lit fluidisé à jet (spouted-bed reactor SBR) utilisé par *(Artetxe et al., 2010).*

Tableau I. 2: Tableau récapitulatif des différents travaux expérimentaux réalisés sur la pyrolyse de PET.

Réacteur	T (°C)	Taille des particules (mm)	Temps de séjour des gaz (s)	Vitesse de chauffe (°C/min)	Rendement (%)			Rendement des produits (%)								Réf.
					Gaz	Liquide	Résidu	CO_2	CO	CH_4	H_2	C_2H_4	C_6H_6	CH_3CHO	A. Benz*	
Pyrolyse rapide																
Lit fluidisé	510	-	2.6	Très élevée	39	51	12	13	23	0.9	0.1	1.5	0.6	-	21	(Yoshioka et al., 2004)
	630	-	3.6	Très élevée	38	50	11	17	18	2	0.1	1	1.6	-	16	
Lit fluidisé à jets conique	500	-	-	Très élevée	43	50	7	29	10	-	-	3	-	11	27	(Artetxe et al., 2010)
	600	-	-	Très élevée	49	49	2	30	14	-	-	3	-	3	22	
Horizontal	850	< 2 (bouteilles de boisson)	-	Très élevée	-	-	-	24	21	3	-	1.1	11	-	-	(Martín-Gullón et al., 2001)
Autoclave	500	(Bouteilles)	-	Très élevée	73	9	19	-	-	-	-	-	-	-	-	(De Marco et al., 2002)
Pyrolyse lente																

Lit fixe-Horizontal	450	15×15 (déchets)	20	45	35	44	21	19	11	<0.6	0	-	-	-	27	(Diaz-Silvarrey et al., 2018)
	600				38	49	12	17	12	1	0.1	-	-	-	32	
Lit fixe-Horizontal	400	Poudre-vierge	-	10	25	60	15	-	-	-	-	-	-	-	-	(Çit et al., 2010)
	700		-	10	45	42	13	-	-	-	-	-	-	-	-	
Lit fixe-vertical	700	-	25	25	34	41	16	23	-	0.7	0.3	1.4	-	-	-	(Williams et Williams, 1997)
Lit fixe-vertical	500	2 (déchets)	-	6	52	39	9	-	-	-	-	-	-	-	-	(FakhrHoseini and Dastanian, 2013)
				10	60	32	8	-	-	-	-	-	-	-	-	
				14	65	29	6	-	-	-	-	-	-	-	-	
TVA	500	-	-	10	13	82	5	-	-	-	-	-	-	-	-	(McNeill and Bounekhel, 1991)
Lit fixe-vertical	800	1 - 2	-	20	65	29	6	37	23	1.2	0.5	2.3	-	-	-	(Encinar and González, 2008)

* A. Benz : acide benzoique

Les réacteurs à lit fixe ont été très utilisés dans les études en laboratoire en raison de leur facilité de conception. Ils permettent de fournir des informations expérimentales sur les paramètres de la pyrolyse et de ses produits (D.Czajczyńska et al., 2017). Ce type de réacteur se caractérise généralement par un transfert de chaleur moins bon que dans le lit fluidisé. Toutefois, (Martín-Gullón et al., 2001) ont utilisé ce réacteur pour une pyrolyse rapide à 850 °C. Une illustration schématique est représentée sur la Figure I. 9. Lorsque le four est à la température de réaction souhaitée, un mécanisme d'alimentation magnétique déplace le creuset à une vitesse contrôlée de la partie froide du réacteur (sous un couvercle en quartz, où le creuset est chargé) jusqu'au milieu de la deuxième partie, où la réaction a lieu. Cette étude s'intéressait à l'analyse quantitative des composés dégagés. Le CO_2, CO et le benzène sont les composés majoritaires et représentent des rendements de 24%, 21% et 11%, respectivement. D'autres composés aromatiques et polyaromatiques sont également détectés, tels que le toluène (2.5%), le biphenyl (0.8%), le styrène (0.46%) et le p- terphényl (0.16%).

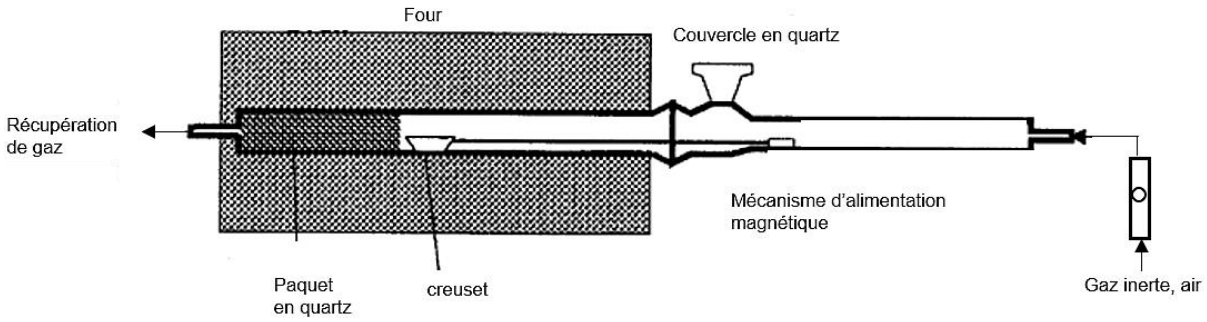


Figure I. 9: Illustration schématique d'un lit fixe utilisé par (Martín-Gullón et al., 2001) pour une pyrolyse rapide de PET.

Dans le cas d'une pyrolyse lente, ce type de réacteur a été utilisé dans plusieurs études (Çit et al., 2010; Diaz-Silvarrey et al., 2018; FakhrHoseini and Dastanian, 2013; Lee et al., 2017; Williams and Williams, 1997), présentées sur le Tableau I. 2. Cependant, très peu d'études ont réalisé des analyses quantitatives des produits de la pyrolyse. Parmi ces études, il existe celles de (Diaz-Silvarrey et al., 2018) dans un lit horizontal à 45 °C/min, (Williams et Williams, 1997) dans un lit vertical à 25 °C/min et (Encinar and González, 2008) dans un lit vertical à 20 °C/min. Leurs résultats s'accordent sur le fait que le CO_2 est le composé majoritaire de la pyrolyse. Ses rendements varient entre 17-37 % à des températures comprises entre 450-800 °C et à des vitesses de chauffage entre 20-45 °C/min. Le CO présente des rendements entre 11-23 %. Le rendement en acide benzoïque passe de 27% à 32% lorsque la température augmente de 450 à 600 °C, pour une vitesse de chauffage de 45 °C/min (Diaz-Silvarrey et al., 2018).

Au vu des résultats du tableau, il n'y a pas d'effet évident entre la pyrolyse lente et la pyrolyse rapide de PET alors que l'on pouvait s'attendre à une réduction du rendement en solide. D'autre part, les rendements en solide ne sont pas comparables d'une étude à une autre. Cela peut être expliqué par la taille des grains de PET ou bien par son hétérogénéité de composition due à des charges, stabilisants, etc. Par exemple, l'étude de (Çit et al., 2010) a utilisé une poudre vierge, alors que (Diaz-Silvarrey et al., 2018) et (FakhrHoseini and Dastanian, 2013) ont utilisé des déchets en PET.

III.2.3- Effet de la vitesse de chauffage

Nombreux sont les travaux qui ont exploré l'effet de la vitesse de chauffage sur les rendements de produits et sur les températures caractéristiques de la pyrolyse, notamment dans les analyses thermogravimétriques. Le Tableau I. 3 résume quelques études ATG. Généralement, la pyrolyse du PET se produit entre 350 °C et 500 °C (Dimitrov et al., 2013; Barry J. Holland and Hay, 2002), mais à des vitesses de chauffe plus élevées, elle peut commencer vers 400 °C. Lorsque la vitesse de chauffage augmente, la température maximale de la décomposition de PET se déplace vers les hautes températures.

De plus, ce paramètre affecte le résidu carbonisé. En effet, (FakhrHoseini and Dastanian, 2013) ont étudié l'effet de la vitesse de chauffage variant entre 6 et 14 °C/min (Tableau I. 2) en utilisant un réacteur à lit fixe. Les rendements en résidu solide sont inférieurs à 10% et diminuent avec l'augmentation de la rampe. Cependant, (Senneca et al., 2002) ont observé que le rendement en résidu est stable quelle que soit la vitesse de chauffe (Tableau I. 3). D'autre part, (Alongi et al., 2013) ont montré qu'à 10 °C/min, le résidu est stable jusqu'à 800 °C , mais à des vitesses de chauffage élevées (100, 200 et 300 °C/min), le résidu devient instable à des températures supérieures à 600 °C. Le rendement en résidu ne présente pas une relation simple avec la vitesse de chauffage à laquelle il est obtenu. Ceci est probablement dû à la concurrence entre différents mécanismes de carbonisation dépendant de la température.

En outre, les caractéristiques des produits liquides sont influencées par la vitesse de chauffage. Dans ce contexte, (Du et al., 2016) ont réalisé une comparaison entre une pyrolyse lente dans un lit fixe à 5 °C/min et une pyrolyse rapide dans un microréacteur à 1000 °C/s des fibres de tapis usagées. Dans les deux cas, le rendement des hydrocarbures augmente linéairement avec la température. La vitesse de chauffage n'a pas modifié le rendement en hydrocarbures mais elle influe la sélectivité des produits oxygénés. En effet, des quantités plus

élevées de composés oxygénés, principalement des acides, ont été produites par pyrolyse rapide, tandis que par pyrolyse lente, les réactions de désoxygénation sont plus favorisées.

Tableau I. 3: Tableau récapitulatif de différentes études thermogravimétriques.

Etude	Rampe (°C/min)	m (mg)	Q_{N2} (mL/min)	T_{finale} (°C)	$T_{début}$ (°C)	T_{max} (°C)	%Résidu (à T_{finale})
(Diaz Silvarrey et Phan, 2016)	5	-	30	700	350	415	12
	20				390	440	18
	40				400	450	18
(Dimitrov et al., 2013)	5	10	100	600	350	435	12
(Giorgi Montaudo et al., 1993)	10	2	60	800	350	430	6
(Alongi et al., 2013)	10	8	60	800	403*	439	13,3
	100	8	60	800	414*	453	1,1
	200	8	60	800	420*	461	5,8
	300	8	60	800	422*	473	4
(Senneca et al., 2002)	20	1-1,5	50	800	380	443	12
	100	1-1,5	50	800	400	467	12
	900	1-1,5	50	800	500	560	12

* $T_{5\%}$= température à laquelle la perte de masse est de 5%.

T_{max}= température à laquelle la vitesse de décomposition atteint son maximum.

$T_{début}$ = Température à laquelle commence la décomposition.

T_{finale}= température à laquelle la décomposition est terminée.

III.3 - Etude cinétique de la pyrolyse de PET

Les modèles cinétiques utilisés dans la littérature peuvent être classés en deux groupes principaux (Zhou, 2014), mais tous sont des modèles globaux empiriques :

(1) Approche homogène : la perte de masse de l'échantillon solide est décrite par une unique réaction de dégradation.

(2) Approche hétérogène : Chaque espèce contribue au mécanisme et à la cinétique de la réaction.

Les paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel du mécanisme de pyrolyse ont été principalement obtenus à l'aide des analyses thermogravimétriques dans des conditions isothermes et dynamiques (Brems et al., 2011a; Das and Tiwari, 2019; Encinar and González, 2008; B.J. Holland and Hay, 2002). Dans la littérature, de nombreuses études ont supposé que la pyrolyse de PET est une réaction de premier ordre (Réaction I.1) et ont exprimé la réaction sous la forme suivante :

$$\text{PET} \rightarrow \text{Produits volatils} \qquad \text{Réaction I.1}$$

$$\frac{dX}{dt} = k\,(1\text{-}X)^n \qquad \text{Eq.I.1}$$

où X est le coefficient de conversion de PET, t est le temps (s), k est le coefficient de vitesse de réaction (s^{-1}), n est l'ordre de la réaction.

Le coefficient de conversion X est définie comme suit :

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \qquad \text{Eq.I.2}$$

où: m_0, m et m_f sont respectivement la masse initiale de PET, la masse au temps t pendant la pyrolyse et la masse finale.

Le coefficient de vitesse k est défini par l'équation d'Arrhenius :

$$k = k_0 \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \qquad \text{Eq.I.3}$$

où k_0 facteur pré-exponentiel, E : l'énergie d'activation, R : la constante des gaz parfaits et T : la température (K).

(Yang et al., 2001) ont constaté que l'énergie d'activation globale de la dégradation thermique d'un polymère dépend principalement de la différence entre les températures $T_{début}$ et T_{max}. L'ordre de la réaction dépend principalement de la différence entre T_{max} et T_{finale}. Ils ont également trouvé que plus la différence entre $T_{début}$ et T_{max} est grande, plus l'énergie d'activation est faible et plus la différence entre T_{max} et T_{finale} est grand, plus l'ordre est grand.

Dans des conditions isothermes, (Diaz Silvarrey and Phan, 2016) ont examiné les paramètres cinétiques à des températures comprises entre 395-520 °C. Les valeurs de E, k_0 et n sont, respectivement, 47,1 kcal/mol, $4{,}84 \times 10^{14}$ USI et 1,1. (Encinar and González, 2008) ont obtenu

une valeur de E de l'ordre de 38,5 kcal/mol et k_0 est $3,85 \times 10^9$ s^{-1} entre 400 °C et 475 °C. Dans une expérience ATG, l'échantillon doit être suffisamment petit pour que les résistances au transfert de chaleur et de masse soient négligeables, de sorte que la dégradation d'un polymère soit contrôlée uniquement par la cinétique (Richter and Rein, 2018). Cependant, peu d'études dans la littérature ont exploré l'effet de la variation de taille des particules en PET sur les paramètres cinétiques. Notons tout de même que (Niksiar et al., 2015) ont étudié la cinétique de dégradation du PET dans un réacteur fluidisé à jets (SBR) dans une plage de températures allant de 450 à 560 °C. Le lit est maintenu dans des conditions isothermes tout au long des essais et le changement de poids des échantillons de PET a été mesuré en continu. Deux tailles de particules ont été testées : 0,1 à 1,0 mm et 1,0 à 3,0 mm. L'approche homogène a été adoptée (Réaction I.1). Les résultats de l'étude de (Niksiar et al., 2015) sont représentés dans le Tableau I. 4. L'énergie d'activation obtenue est 66,0 et 63,1 kcal/mol pour des gammes de tailles de particules de 0,1 à 1,0 mm et de 1,0 à 3,0 mm, respectivement. Ces résultats ont révélé que les paramètres cinétiques ne sont pas affectés par la taille de particules des échantillons. Les limitations de transfert de chaleur et de masse dans les réacteurs à lit à jets peuvent être éliminées dans ces conditions opératoires. Par conséquent, les paramètres cinétiques sont optimisés pour couvrir toute la gamme de tailles de particules (0,1 à 3,0 mm). Les valeurs optimisées sont E = 64,6 kcal/mol et $k_0 = 1,8 \times 10^{16}$ s^{-1}.

Tableau I. 4: Paramètres cinétiques obtenus dans un réacteur à lit fluidisé à jet (SBR), en fonction de taille de particule de PET.

Paramètres cinétiques	Taille des particules (mm)			
	0,1 à 1	1 à 3	0,1 à 3 (optimale)	Erreur (%)
E (kcal/mol)	66	63,1	64,6	2,3
k_0 (s^{-1})	$5, 85 \times 10^{16}$	$5,53 \times 10^{16}$	$1,8 \times 10^{16}$	1,7

Afin d'étudier l'influence de la masse initiale de PET, (Niksiar et al., 2015) ont effectué quelques essais d'ATG avec une masse initiale inférieure à 14 mg. Un faible écart, en particulier à des températures plus élevées, a été observé par rapport aux résultats obtenus avec une masse de 18 mg. Une analyse cinétique a également été effectuée par (Niksiar et al., 2015) à l'aide de l'ATG dans des conditions isothermes (430, 450, 470, 500 et 520 °C). Les résultats ont montré que les paramètres sont mieux corrélés à un modèle de réaction d'ordre n (n = 1,3) et qu'il n'y a aucun effet significatif de la taille des particules sur les paramètres cinétiques.

Dans les conditions dynamiques, la vitesse de la réaction est exprimée par l'Eq.I.4, en appliquant un modèle de premier ordre :

$$\frac{dX}{dT} = \frac{k_0}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1\text{-}X) \qquad \text{Eq.I.4}$$

Avec β est la vitesse de chauffage (°C/min).

(Brems et al., 2011a) ont montré que des modèles cinétiques simples d'ordre 1 ou 2 donnent des résultats identiques pour l'énergie d'activation, à différentes vitesses de chauffage (jusqu'à 120 °C/min). (Barry J. Holland and Hay, 2002) ont estimé les paramètres cinétiques à différentes vitesses de chauffage (1–8 °C/min). Il a été rapporté que l'énergie d'activation pour le PET allait de 40,6 à 59,7 kcal/mol. (Encinar and González, 2008) ont obtenu que lorsque la vitesse de chauffage passe de 5 à 40 °C/min, les énergies d'activation varient de 27,9 jusqu'à 60,9 kcal/mol et les paramètres pré-exponentiels varient de 6×10^{10} jusqu'à 1.3×10^{10} s^{-1}.

Les paramètres cinétiques d'une réaction doivent être indépendants du type de réacteur et des conditions opératoires. La variation de ces paramètres dans les expériences citées précédemment montre que représenter la dégradation d'un polymère par une réaction unique à laquelle on associe des paramètres globaux n'est pas suffisant pour décrire de manière fiable la pyrolyse du polymère et trop simplificateur. Pour mieux représenter le mécanisme de décomposition du PET, des auteurs ont proposés des réseaux de pseudo-réactions plus complexes. Dans ce contexte, (Li and Stoliarov, 2013) ont suggéré trois réactions consécutives de premier ordre pour expliquer la dégradation de PET à des températures allant jusqu'à 950 °C et à 10 °C/min:

$$PET \rightarrow PET_{melt} \qquad \text{(Réaction I.2)}$$

$$PET_{melt} \rightarrow \theta_1\ PET_{int} + Gaz \qquad \text{(Réaction I.3)}$$

$$PET_{int} \rightarrow \theta_2\ PET_{char} + Gaz \qquad \text{(Réaction I.4)}$$

PET_{melt} : PET à la température de fusion (T_m = 252 °C)

PET_{int} : PET en phase condensée intermédiaire.

PET_{char} : le produit final en phase condensée.

k_0 et E :les paramètres d'Arrhenius et θ : le rendement en produit de phase condensée ($\theta_i = \frac{m_i}{m_{i-1}}$; i : numéro de réaction)

Les paramètres cinétiques ainsi que l'enthalpie de décomposition sont résumés dans le Tableau I. 5 suivant :

Tableau I. 5: Paramètres cinétiques de la dégradation de PET proposés par *(Li and Stoliarov, 2013).*

	k_0 (s^{-1})	E (kcal/mol)	θ	Enthalpie de décomposition (kcal/kg)
(Réaction I.2)	$1{,}5 \times 10^{36}$	90,8	1	7,2
(Réaction I.3)	$1{,}6 \times 10^{15}$	56,2	0,18	52,6
(Réaction I.4)	$3{,}53 \times 10^{4}$	22,9	0,72	59,7

Ce modèle n'a pas été utilisé dans d'autres conditions opératoires pour vérifier sa robustesse, et, par ailleurs, il ne permet pas non plus de décrire les produits obtenus. En résumé, ces modèles cinétiques proposés dans la littérature pour décrire la décomposition de PET sont basés généralement sur quelques réactions (une seule réaction globale ou trois réactions consécutives). Par conséquent, ces modèles simplifiés ne peuvent pas décrire les processus réels dans toute leur complexité.

De ce fait, il faudrait envisager des modèles cinétiques mécanistiques. La première étape est de pouvoir décrire les mécanismes impliqués.

IV. Mécanismes de dégradation thermique de PET

L'étude de la dégradation thermique des polymères est un vaste domaine d'investigation. En effet, examiner les mécanismes et les facteurs qui pourraient affecter la dégradation du polymère est indispensable afin de développer des technologies appropriées au traitement des polymères et leurs applications à l'échelle industrielle.

Généralement, la stabilité thermique des polymères dépend principalement des groupes fonctionnels dans leurs unités répétitives. En effet, les polymères d'addition contenant des

motifs aliphatiques présentent une faible stabilité, comparé aux polymères contenant des cycles aromatiques et donc ils se décomposent à des températures plus basses (Carothers, 1931; Montaudo and Puglisi, 1987). Cela est dû à leurs faibles énergies de dissociation et aux transferts d'hydrogène qu'ils contiennent, qui sont faciles. La scission de ces liaisons s'effectue par un mécanisme radicalaire (Beyler and Hirschler, 2002). Plusieurs types des réactions peuvent avoir lieu, telles que amorçage, β-scission, transfert d'hydrogène, isomérisation, recombinaison et dismutation (Marongiu et al., 2007). Dans le cas de polymères aromatiques condensés, les voies réactionnelles sont souvent dominées par la réactivité des groupes fonctionnels au sein de leurs structures (Barner-Kowollik et al., 2012).

Pour les polyesters en particulier, Pohl (Pohl, 1951) a conclu que la présence de groupes esters dans la chaîne principale du polymère réduisait considérablement la stabilité thermique du polymère.

Etant donné que le PET est le premier polyester aromatique de haute fonctionnalité commerciale, beaucoup d'études réalisées se concentrent sur ses voies réactionnelles de décomposition. Le PET se dégrade dans un premier temps au niveau des fonctions esters en formant des chaînes ayant des extrémités carboxyles et vinyles (Pohl, 1951). Des opinions scientifiques différentes ont été adoptées sur la nature de cette rupture. Des chercheurs pensent que la scission se réalise selon un mécanisme moléculaire (Buxbaum, 1968; Giorgi Montaudo et al., 1993) et d'autres suggèrent un mécanisme radicalaire (McNeill and Bounekhel, 1991). Des oligomères cycliques volatils peuvent être générés et ils se décomposent à des températures comprises entre 400 à 500 °C. D'autre part, les produits formés par la scission de chaîne se décomposent en des produits ayant un poids moléculaire relativement faible tels que les oxydes de carbone (CO_2, CO), acétaldéhyde, méthane, éthylène, benzène, benzaldéhyde, formaldéhyde (Bounekhel and McNeill, 1995; Khemani, 2000). Les noyaux aromatiques de PET favorisent la formation d'un résidu carboné caractérisé par un système interconnecté (Barry J. Holland and Hay, 2002).

Ces mécanismes moléculaires et radicalaires proposés en littérature font l'objet des sections suivantes du présent chapitre afin d'expliquer les produits observés expérimentalement.

IV.1 - Mécanisme moléculaire de la dégradation de PET

(Zimmerman, 1984) et (Buxbaum, 1968) ont proposé que le PET est initialement dégradé par un processus moléculaire qui s'effectue par un transfert d'hydrogène lié au carbone situé en position β par rapport au groupe ester. Cette réaction implique un état de transition à six centres.

Ceci conduit à la formation d'oligomères avec des terminaisons vinyliques et carboxyliques. Cette voie est présentée sur la Figure I. 10.

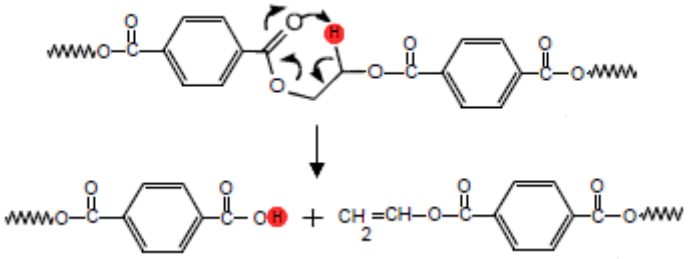


Figure I. 10: Dégradation primaire de PET d'après *(Zimmerman, 1984).*

D'un point de vue cinétique, l'énergie d'activation trouvée pour la pyrolyse d'un ester est d'environ 40 kcal/mol. Théoriquement, une scission en chaîne pure de la liaison ester nécessiterait une énergie d'activation de près de 60 kcal/mol. La valeur inférieure observée indique un mécanisme impliquant probablement un état de transition cyclique (Buxbaum, 1968).

En 1993, (Giorgi Montaudo et al., 1993) ont étudié la réaction dans un pyrolyseur couplé en ligne avec une spectrométrie de masse utilisant une ionisation chimique négative. La température était comprise entre 100 °C et 600 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Les résultats ont montré la formation d'oligomères cycliques au-dessous de 300 °C. La présence d'oligomères cycliques a été observée par spectrométrie de masse en tandem. Cela a prouvé que le principal processus de clivage de ces polyesters s'effectue par une cyclisation intramoléculaire, suivi par un transfert d'hydrogène β – CH qui est considéré comme un mécanisme secondaire. Ces réactions sont illustrées sur la Figure I. 11. Les oligomères cycliques sont formés par l'attaque d'extrémités hydroxyles sur les groupes esters internes de la chaîne de PET à une température inférieure à 300 °C. Ils sont isomères avec les oligomères à chaîne ouverte ayant une terminaison vinyle et carboxyle.

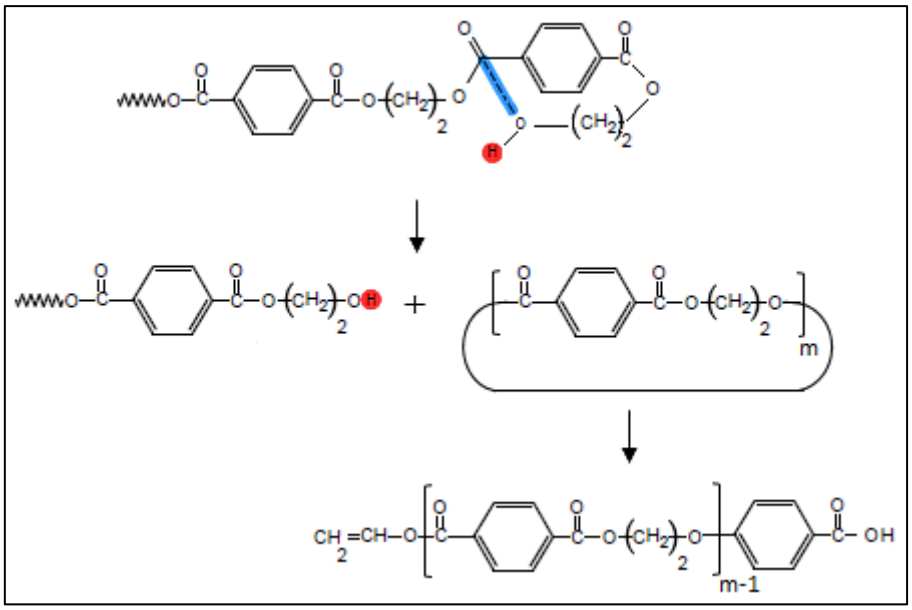


Figure I. 11: Dégradation primaire de PET d'après *(Giorgio Montaudo et al., 1993).*

(Turnbull et al., 2013) ont confirmé les résultats trouvés par (Giorgi Montaudo et al., 1993) en utilisant une volatilisation thermique (TVA). L'analyse des produits volatils condensés a montré l'absence de groupes acides carboxyliques ou vinyliques dans le spectre infrarouge. À la lumière de ces analyses, les auteurs ont pensé que ces oligomères sont des oligomères cycliques et non linéaires. Leur réaction de formation est dominante à des températures comprises entre 288 et 320 °C. La Figure I. 12, adaptée de l'étude de la pyrolyse de poly(éthylène naphtalène), propose la participation d'ions dans le mécanisme de la dégradation primaire de PET. Le groupe hydroxyle possède les caractéristiques d'un donneur de proton lorsqu'il interagit avec les groupes carbonyle dans le PET, qui contient des accepteurs de protons. Le – OH est un groupe fortement activant, une base de Lewis ou un nucléophile, qui attaque le site électrophile de la liaison – O – C = O (Liu et al., 2018). L'ion alcoolate formé attaque le groupe carboxyle de l'ester, afin de former des oligomères cycliques et une chaine à extrémité ionique. Ce dernier subit un transfert d'hydrogène intramoléculaire pour produire de nouveau une terminaison hydroxyle.

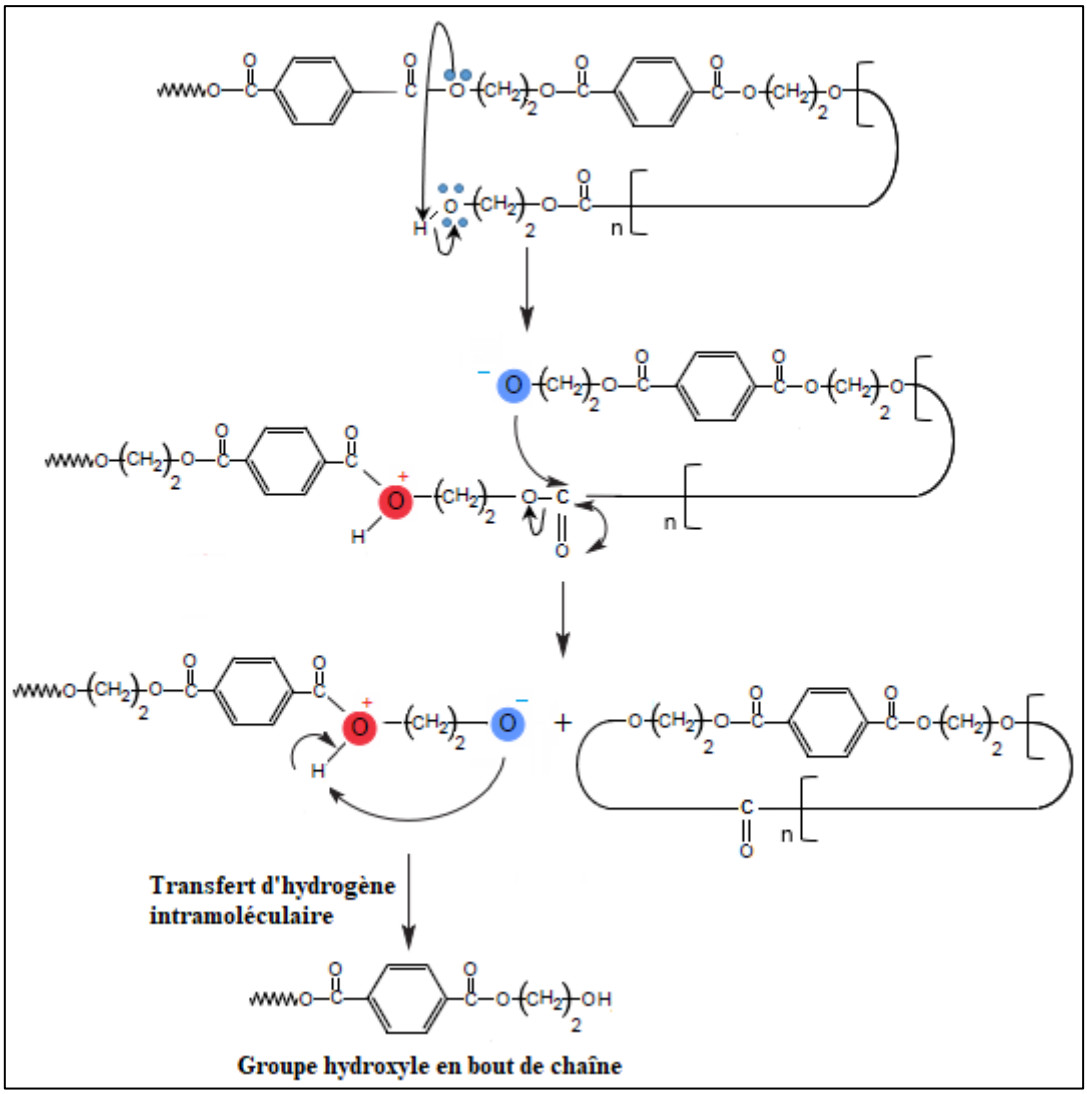


Figure I. 12: Dégradation primaire de PET par *(Turnbull et al., 2013)*.

Les oligomères cycliques majoritairement produits sont les dimères ($C_{20}H_{16}O_8$) et les trimères ($C_{30}H_{24}O_{12}$) (Hujuri et al., 2013). Leurs structures sont illustrées sur la Figure I. 13.

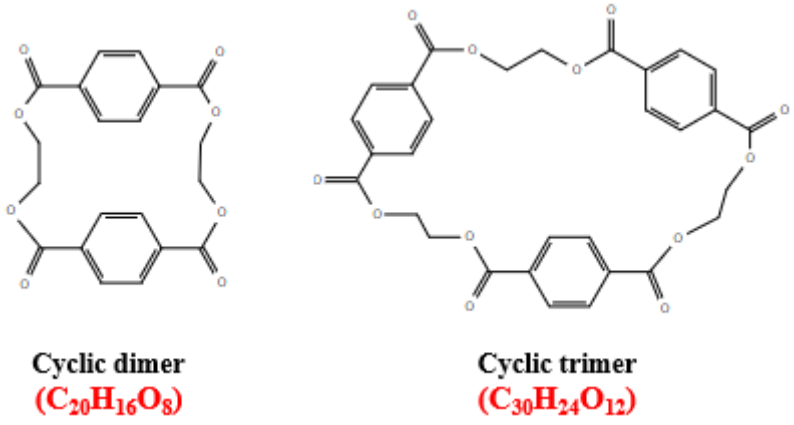


Figure I. 13: Structures des dimères et trimères cycliques de PET.

Ces réactions intramoléculaires réduisent la masse molaire du polymère (Chikh et al., 2007). Elles sont très énergétiques et ne sont rompues qu'à hautes températures (Samperi et al., 2004). (Giorgi Montaudo et al., 1993) ont rapporté que l'ouverture des oligomères cycliques ne se fait qu' à des températures supérieures à 370 °C et que leurs décompositions, tout comme celles des oligomères linéaires, s'effectuent par un mécanisme moléculaire en raison de l'absence de quantités importantes de CO_2 et CO à basses températures (Giorgi Montaudo et al., 1993).

La dégradation de PET peut se faire par une rupture, au milieu (Figure I. 14.a)) et/ou à l'extrémité de sa chaîne (Figure I. 14.b)) (Khemani, 2000). La rupture au milieu de la chaine forme des extrémités carboxyles et vinyles (réaction 1), qui réagissent non seulement entre elles (réaction 4) mais aussi avec les extrémités hydroxyles. Les chaines à extrémités hydroxyles subissent principalement quatre voies réactionnelles. En effet, elles réagissent avec les groupes d'extrémités vinyles par transestérification en régénérant des chaines de PET et de l'acétaldehyde (réaction 3). Cette réaction est particulièrement importante car elle va compenser pendant un certain temps la réduction du poids moléculaire résultant de la dégradation thermique. Lorsque la plupart des groupes terminaux hydroxyles sont consommés, le poids moléculaire de PET diminue considérablement et d'autres mécanismes réactifs impliquant d'autres extrémités peuvent avoir lieu (Levchik and Weil, 2004). D'autre part, les extrémités hydroxyles réagissent avec les extrémités carboxyles par estérification directe (réaction 2), avec l'acétaldéhyde formé (réaction 8) et avec la liaison anhydride formée (réaction 5). Cet anhydride formé est issu de la réaction entre les extrémités vinyles et carboxyles (réaction 4).

Les extrémités vinyles, qui s'accumulent dans le milieu réactionnel après la consommation des extrémités de la chaîne hydroxyle, peuvent interagir ensemble et forment des polyènes et des acides carboxyliques (réaction 6-7).

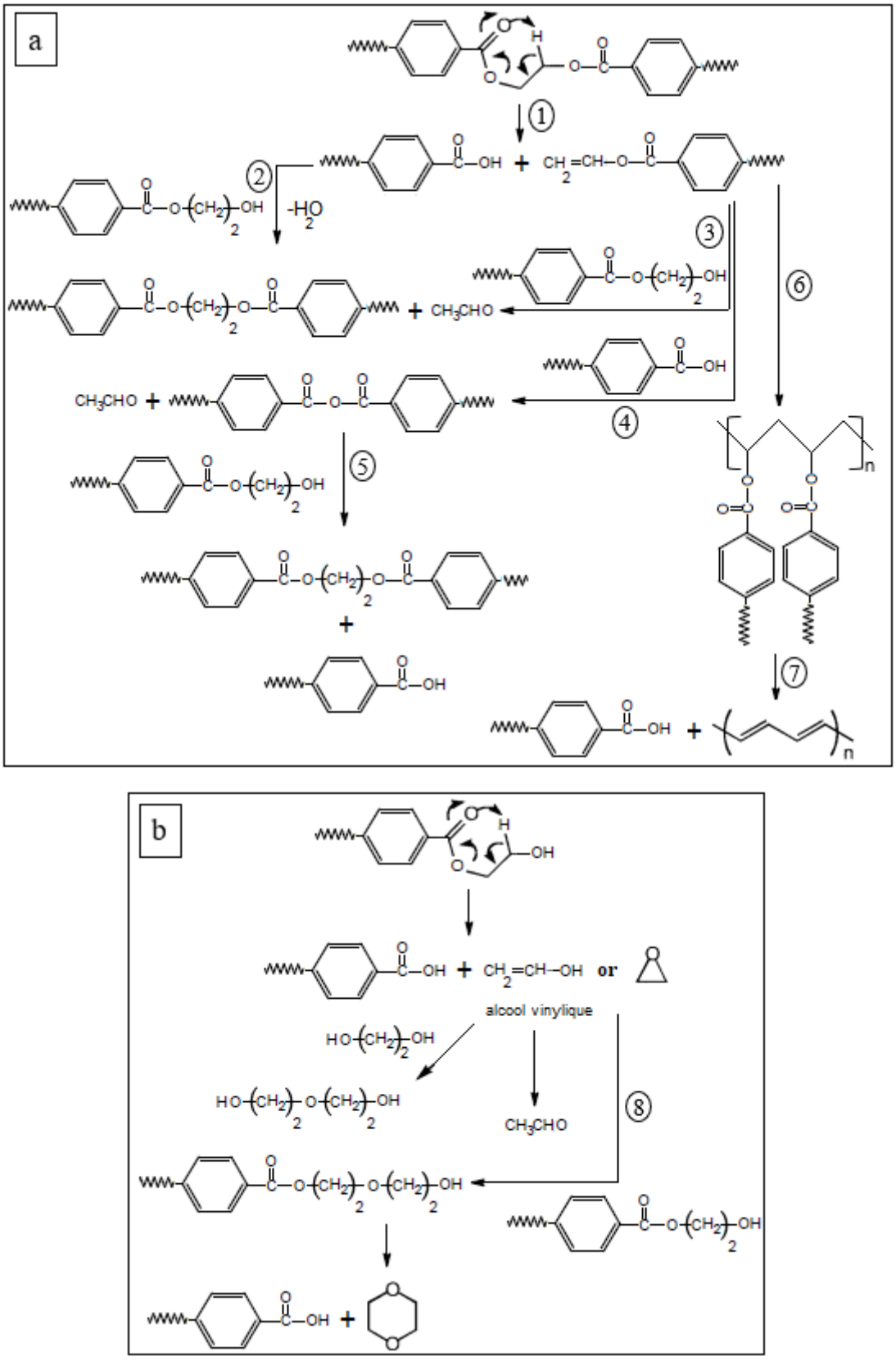


Figure I. 14: Voies réactionnelles de la dégradation de PET selon la position de rupture : a) au milieu de la chaine, b) extrémité hydroxyle , d'après *(Khemani, 2000)*.

Pour les extrémités hydroxyles, (Buxbaum, 1968) suggère un mécanisme différent impliquant un cycle à sept chaînons formé par l'attaque de l'extrémité de la chaîne hydroxyle sur l'ester voisin. La Figure I. 15 présente ce mécanisme pour un modèle d'extrémité hydroxyle, le benzoate de 2-hydroxyéthyle. Cette réaction semble se produire plus rapidement que la scission classique de l'ester, en raison de sa faible énergie d'activation (28 kcal/mol). Elle produit un acide benzoïque et un acétaldéhyde.

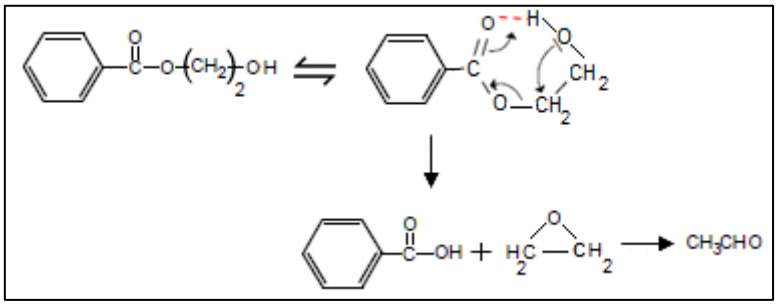


Figure I. 15 : Dégradation thermique d'un modèle d'extrémité hydroxyle, «benzoate de 2-hydroxyéthyle », proposée par *(Buxbaum, 1968).*

Toutes les différentes réactions proposées dans la littérature expliquent la formation des principaux produits, parmi lesquels l'acétaldéhyde, les acides carboxyliques et téréphtaliques. En résumé, l'acétaldéhyde peut être formé principalement par trois voies différentes: (a) du groupe terminal hydroxyle, (b) du groupe terminal vinyle par une transestérification et (c) de la rupture à l'intérieur de la chaîne de polymère (Khemani, 2000; Levchik and Weil, 2004).

Les téréphtalates ayant des extrémités vinyles sont considérés comme des produits primaires de la dégradation de PET et ils peuvent être issus de la décomposition des extrémités carboxyles et vinyles (Bednas et al., 1981), comme illustré sur la Figure I. 16 (Bednas et al., 1981; Hujuri et al., 2013). Les produits A et B subissent un transfert de β-hydrogène en deux positions impliquant un état de transition à six centres. Ils produisent l'acide 4-[(vinyloxy)carbonyl] benzoïque (MVT) ($C_{10}H_8O_4$) et le TPA ($C_8H_6O_4$), à partir de composé A, le téréphtalate de divinyle (DVT) (C_{12} $H_{10}O_4$) et le MVT, à partir de composé B ainsi que des nouvelles chaines avec des extrémités carboxyles (A_1 et A_2) et vinyles (B_1 et B_2).

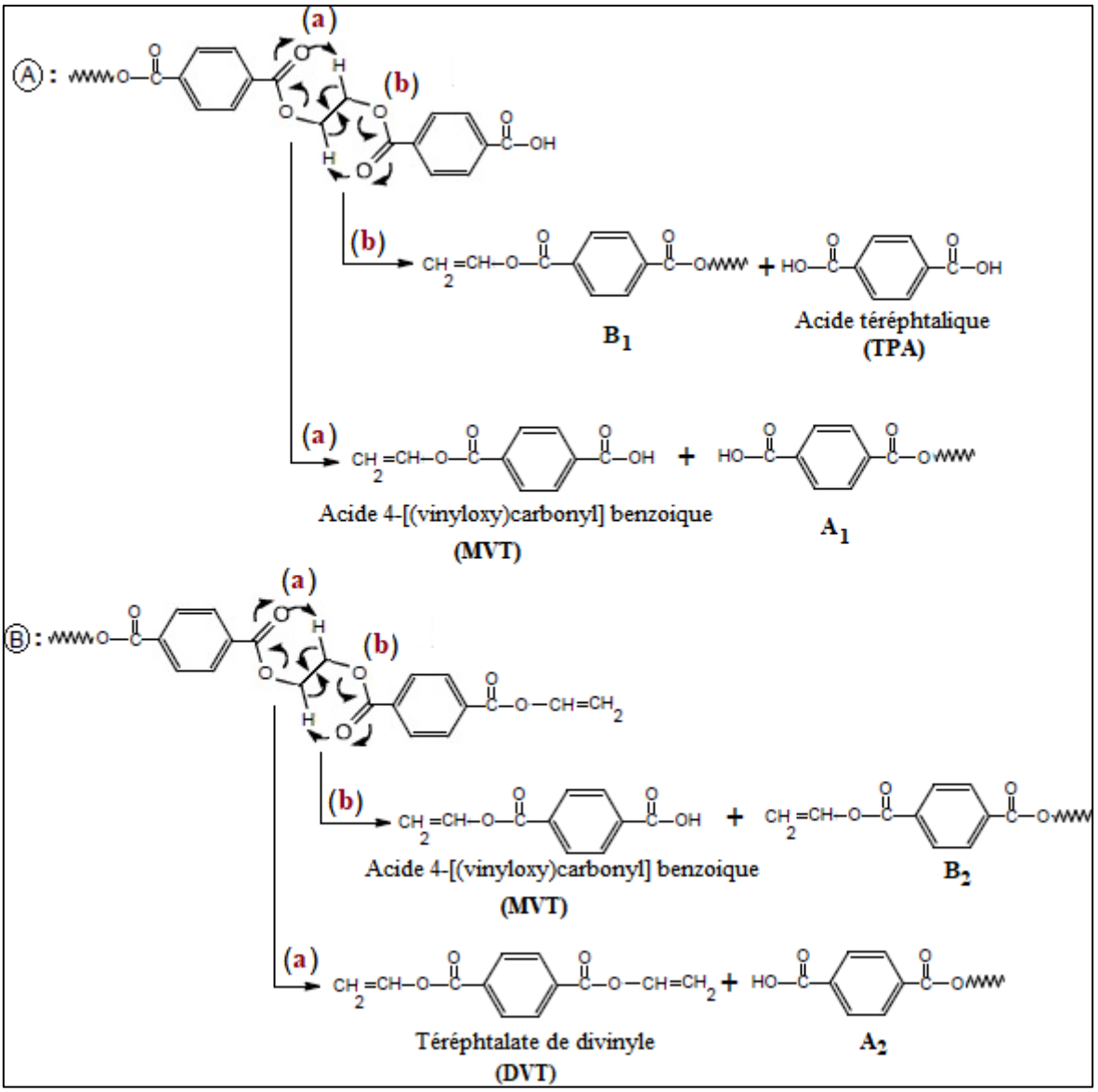


Figure I. 16: Réactions primaires de formation des acides téréphtaliques, téréphtalate de divinyle et l'acide 4-[vinyloxy)carbonyl]benzoique *(Hujuri et al., 2013)*.

IV.2 - Mécanisme radicalaire de la dégradation de PET

(McNeill and Bounekhel, 1991) ont étudié la dégradation de PET à l'aide de l'ATG et l'analyse de TVA à une température allant jusqu'à 500 °C. Ils ont confirmé que la scission initiale de la chaine de PET se produit au niveau de la liaison ester formant des structures avec des terminaisons carboxyliques et vinyliques. Ce processus a été considéré, pour les précédentes études, comme une réaction concertée impliquant un état de transition à six chaînons. Cependant, selon McNeill et Bounekhel, il est également possible que la formation de ces terminaisons carboxyliques et vinyliques à des basses températures puisse suivre un mécanisme homolytique dans lequel se produit une réaction de dismutation des radicaux. Il est donc impossible de le distinguer du mécanisme concerté. En effet, d'après eux, l'hypothèse d'un

mécanisme non homolytique ne peut produire certains produits, tels que le CO et le CO_2, qu'à des températures plus élevées (> 500 °C), alors que ces produits ont été détectés à basse températures. Tous les produits observés (à l'exception des groupes anhydrides) ont été expliqués par des voies réactionnelles radicalaires, qui sont résumées dans Figure I. 17. Plusieurs réactions sont suggérées par ce mécanisme expliquant la formation de différents produits avec des terminaisons vinyle, carboxyle, aldéhyde ou hydroxyle. En effet, l'acide téréphtalique se produit suite à une rupture au niveau de la liaison acyl-oxygène dans une structure à terminaison carboxyle A, suivie d'un transfert d'hydrogène (réaction 1). La scission au niveau de la liaison alkyl-oxygène de la molécule A produit le téréphthaldéhyde et une molécule ayant une terminaison hydroxyle (réaction 3).

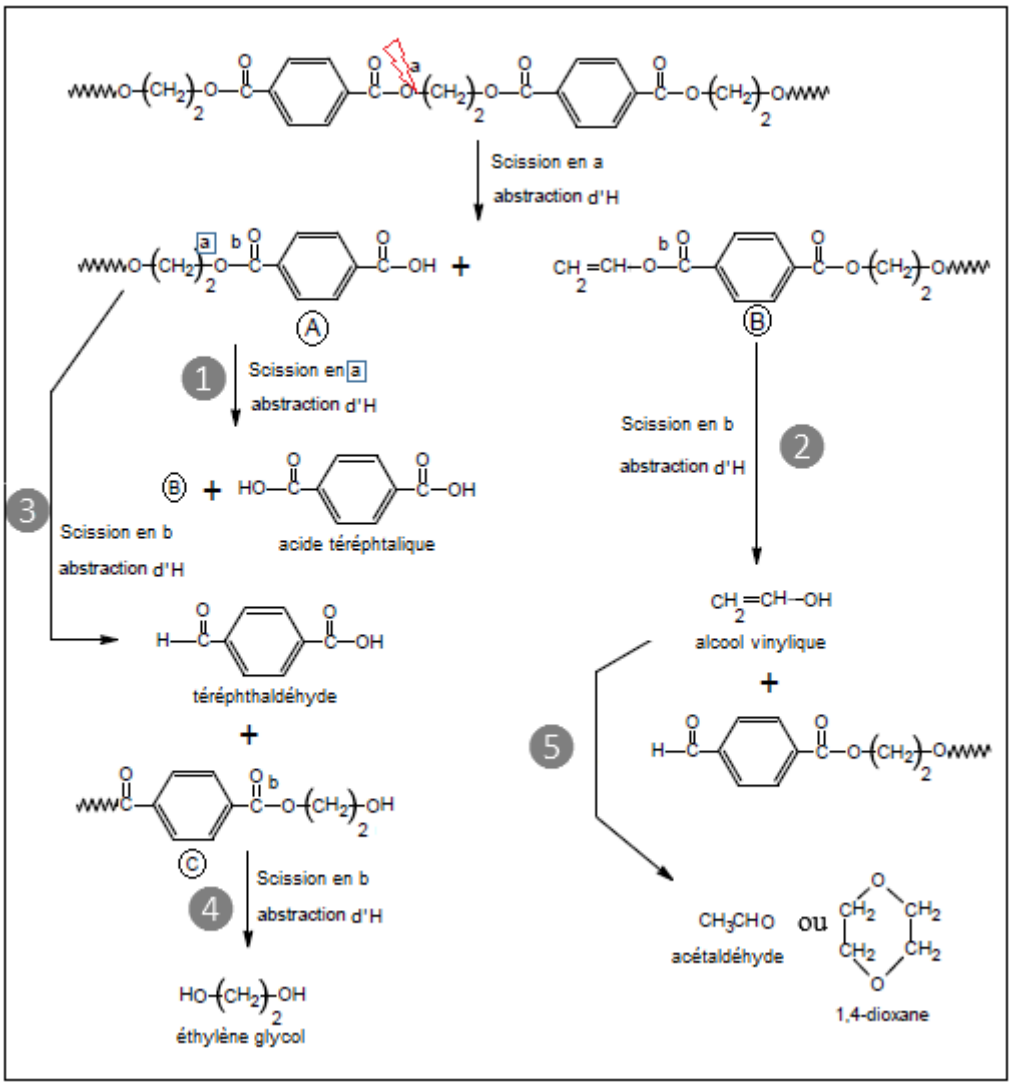


Figure I. 17: Voies réactionnelles radicalaires de la dégradation thermique de PET développées par *(McNeill and Bounekhel, 1991)*.

D'autre part, les structures à terminaisons vinyles subissent une scission de la liaison acyl-oxygène générant une structure à terminaison aldéhyde et l'alcool vinylique (réaction 2). Ce dernier est instable et se réarrange immédiatement en acétaldéhyde (réaction 5) (Venkatachalam et al., 2012). Pour le dioxane qui est un produit mineur, les auteurs suggèrent qu'il se produit par dimérisation de l'alcool vinylique.

Le CO_2 et le CO peuvent être générés après la rupture de la liaison alkyle-oxygène ou acyl-oxygène, respectivement, comme le montre la figure (Figure I. 18). La décomposition de la molécule à terminaison benzoate (D) produit des esters de benzoate qui sont des produits mineurs et aboutit également à de traces d'acide benzoïque, du benzène, et du benzaldéhyde. Des structures d'anhydride ont été détectées uniquement aux températures de dégradation plus élevées et leur présence est probablement attribuée à des réactions de déshydratation entre deux terminaisons carboxyliques.

La dégradation thermique de l'acide téréphtalique formé (1) implique une réaction de décarboxylation en formant l'acide benzoïque (2), comme présenté dans la Figure I. 19 (Elmas Kimyonok and Ulutürk, 2016; Yu and Wang, 2017). La rupture des liaisons C_{arom}-C et C-O des groupes acides carboxyliques aromatiques peut se produire directement avec la formation de radicaux benzoyle (3) et phényle (8) (Yu and Wang, 2017). Ces radicaux peuvent se recombiner pour produire principalement de la benzophénone (5) et du biphényle (9). La formation de phénol (6) est due à l'élimination du CO de l'acide benzoïque et l'élimination de son OH aboutit au benzaldéhyde (4) (Elmas Kimyonok and Ulutürk, 2016).

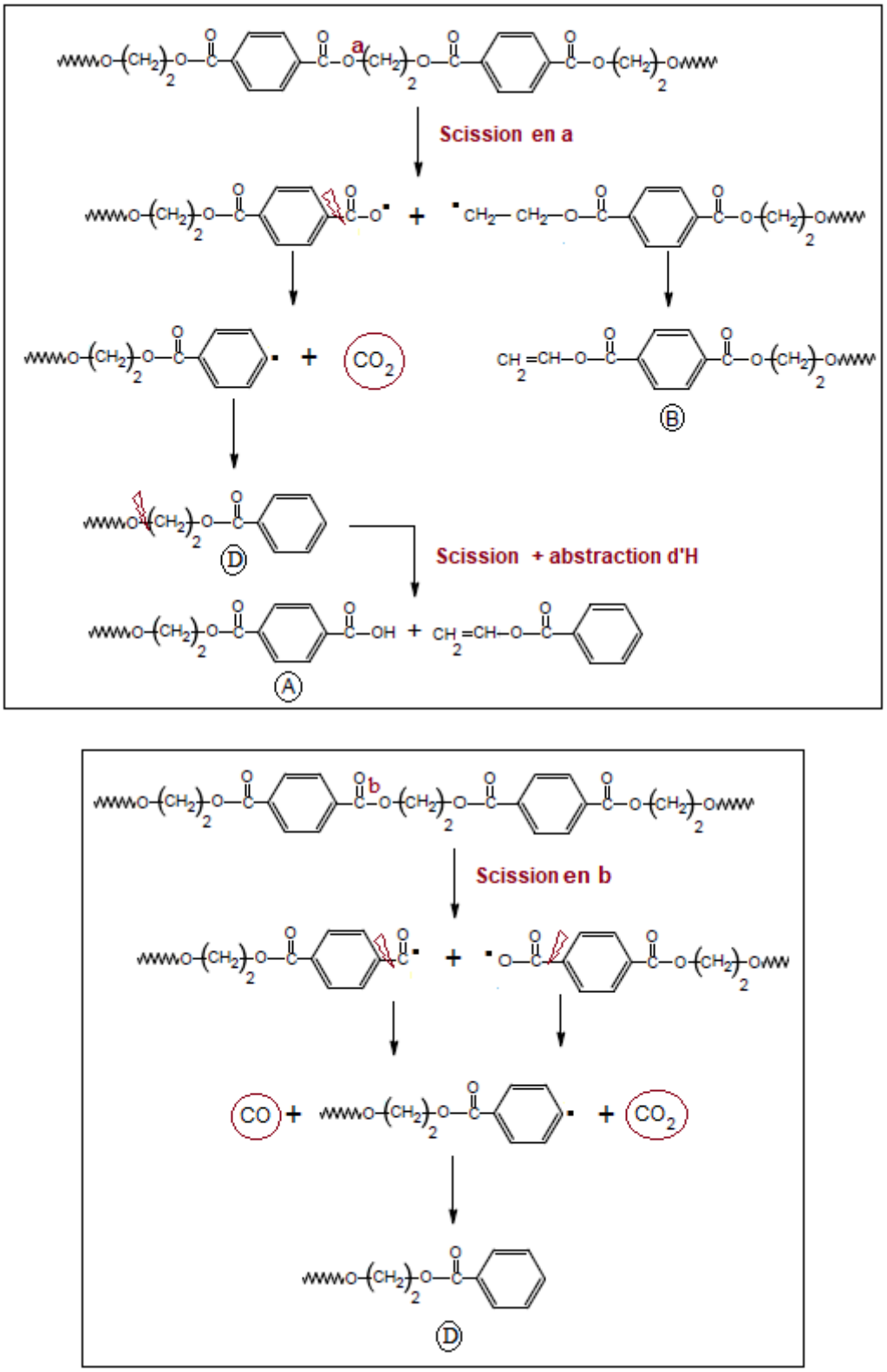


Figure I. 18: Formation de CO et CO_2 lors de la pyrolyse de PET *(McNeill and Bounekhel, 1991).*

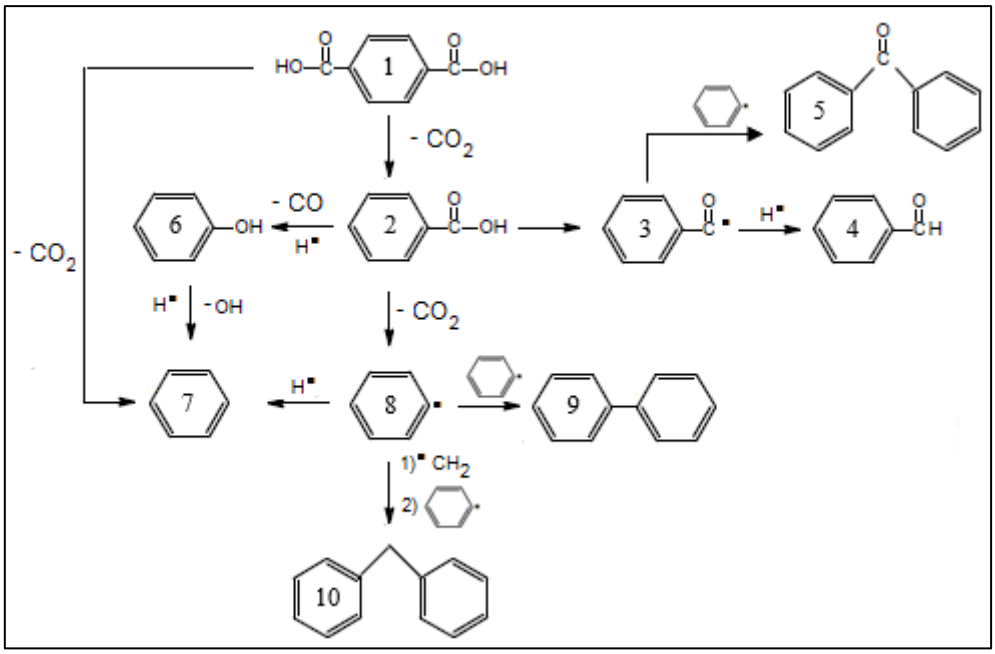


Figure I. 19: Voies réactionnelles de la dégradation de l'acide téréphtalique et l'acide benzoïque *(Elmas Kimyonok and Ulutürk, 2016).*

Le biphényle peut être formé par d'autre voies. (Edge et al., 1996) a proposé une réaction entre les extrémités des chaînes vinyle et carboxyle, comme présenté dans la Figure I. 20.a). Dans ce cas, après l'attaque de l'acide sur la double liaison des terminaisons vinyles, la scission homolytique est favorisée par l'effet inducteur attractif des deux oxygènes situés de part et d'autre de l'atome de carbone. Deux scissions quasi simultanées peuvent avoir lieu en produisant deux radicaux phényles. La recombinaison de ces radicaux forme une chaine avec des biphényles. Une autre voie de formation des biphényls est aussi proposée à partir de la dégradation des anhydrides (Eskay et al., 1997) (Figure I. 20.b). Cependant, une liaison anhydride présente une énergie de liaison d'environ 86 kcal/mol (estimée pour l'anhydride benzoïque) et donc sa décomposition s'effectue à des températures plus élevées.

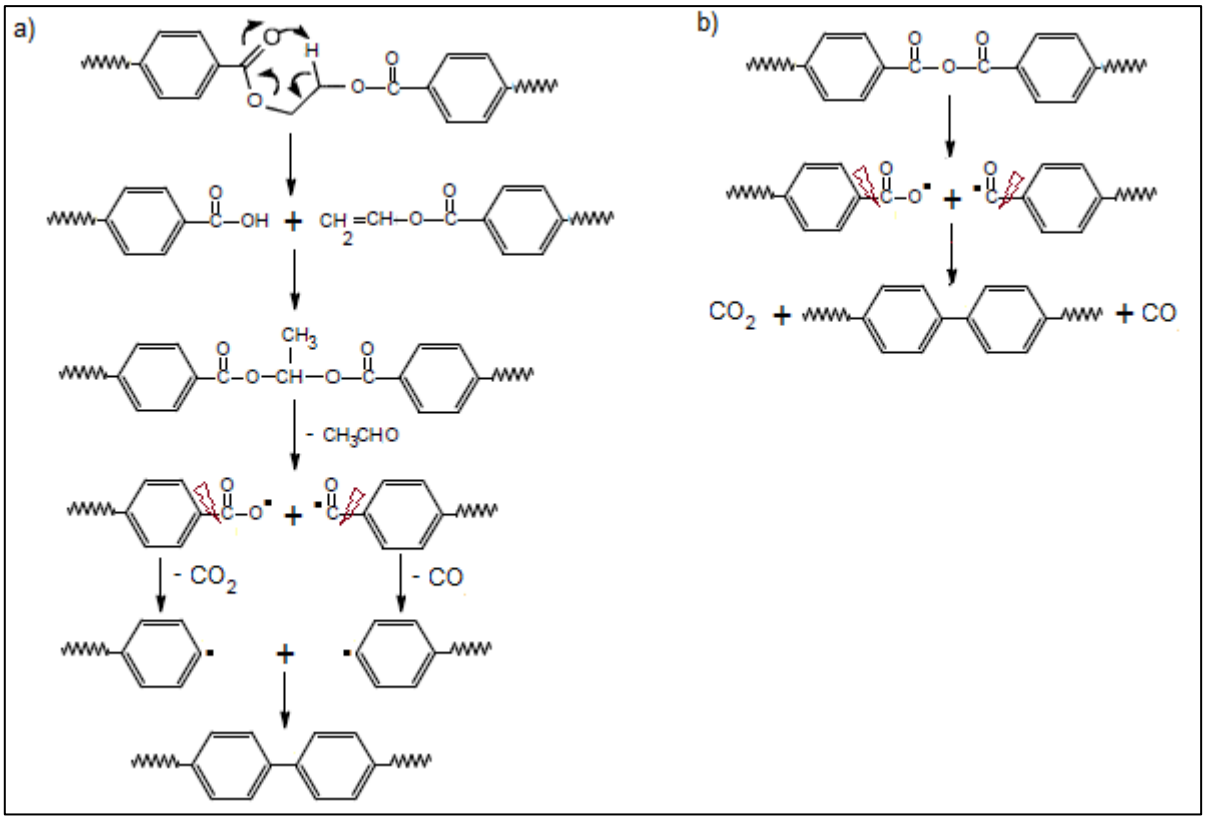


Figure I. 20: Formation de biphényle à partir de : a) terminaison carboxyles et vinyles, b) anhydride (Edge et al., 1996; Eskay et al., 1997).

(Hujuri et al., 2013) ont montré la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP à des hautes températures supérieures à 400°C. Un mécanisme de type HACA (H- abstraction ; acétylène- addition) peut expliquer certains HAP en se basant sur les réactions de transfert d'hydrogène et l'addition d'acétylène sur un composé aromatique (Frenklach et al., 1984). La Figure I. 21 illustre quelques voies réactionnelles pour la formation des HAP (Frenklach et al, 1984). Après la formation de benzène, un radical phényle hautement réactif est généré. Cette étape est la phase d'amorçage pour toutes les réactions ultérieures de formation de HAP par la voie HACA. Ce mécanisme explique la formation de certains HAP tels que l'acénaphthylène ($C_{12}H_8$), le pyrène ($C_{16}H_{10}$), phénanthrène ($C_{14}H_{10}$) le benzo-pyrène ($C_{20}H_{12}$).

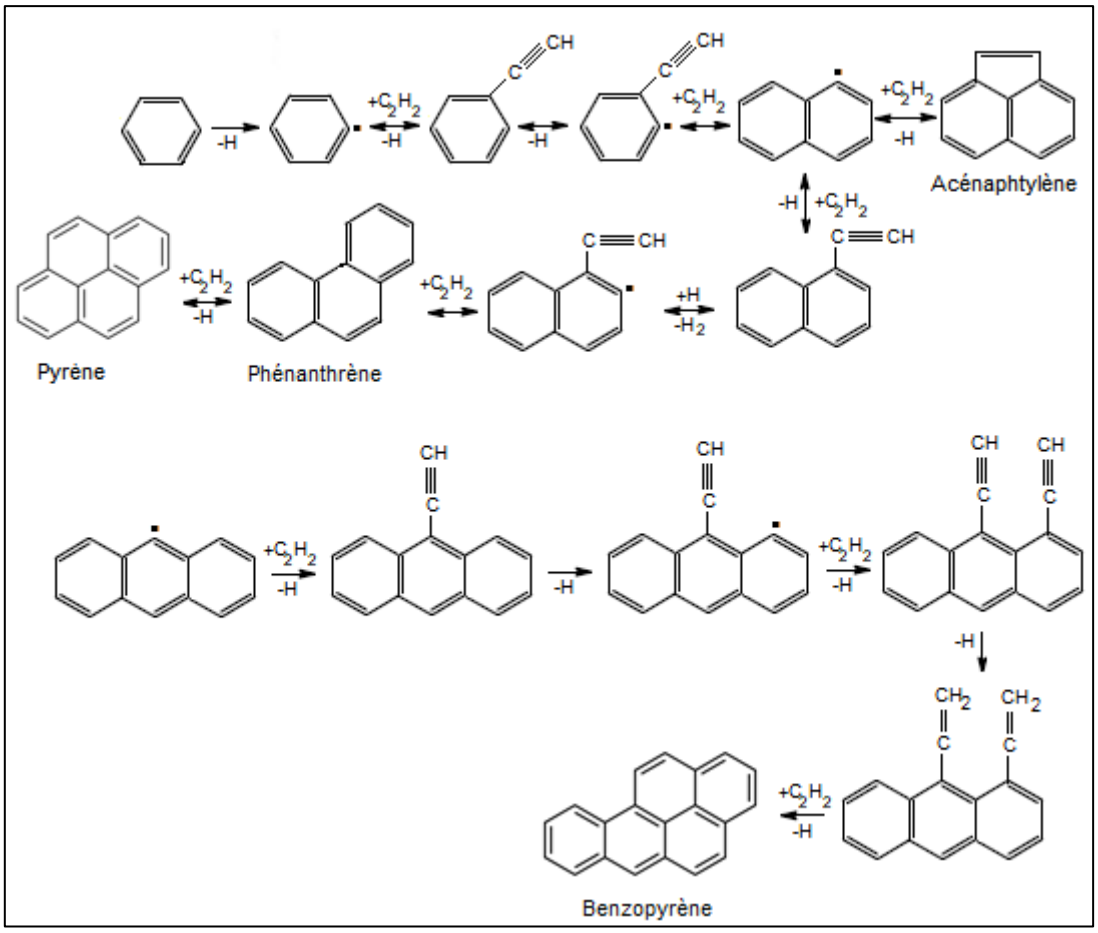


Figure I. 21: Quelques exemples de formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, par le mécanisme HACA *(Frenklach et al, 1984)*.

V. Conclusion

Cette étude bibliographique a mis en lumière les différentes expériences de pyrolyse de PET figurant dans la littérature et les mécanismes mis en jeu qui ont été identifiés. Comparé à la pyrolyse d'autres polymères, peu d'études ont été réalisées sur la pyrolyse de PET à cause de sa grande complexité. La majorité de ces études ont utilisé des techniques analytiques classiques telles que la GC/MS, la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la chromatographie en phase gazeuse (GC), permettant une description globale des produits de pyrolyse de faible masse moléculaire, mais sans caractériser et suivre, de façon détaillée, leurs formations et leurs évolutions temporelles et thermiques. Il est ainsi nécessaire de réaliser une description complète de ces produits et de leurs évolutions afin de mieux comprendre la dégradation de PET et pour faciliter, à terme, l'écriture d'un modèle cinétique mécanistique de la dégradation thermique de PET. Il est par conséquent nécessaire de combiner des techniques analytiques performantes pour mieux caractériser les produits de pyrolyse et suivre leur cinétique de formation.

Dans ce contexte se situent les objectifs de cette thèse. Pour ce faire, nous avons réalisé des expériences de pyrolyse lente en utilisant des analyseurs thermogravimétriques (ATG) et un réacteur horizontal tubulaire. Nous avons entrepris des analyses en ligne et hors ligne des produits de pyrolyse du PET en utilisant différents appareils analytiques classiques et modernes. Ces méthodes expérimentales et analytiques font l'objet du chapitre II. Les autres chapitres de cette thèse sont présentés sous la forme de publications.

Le chapitre III présente l'analyse thermogravimétrique du PET afin d'étudier les effets de certains paramètres tels que la température finale, la vitesse de chauffage, le débit de gaz vecteur et l'effet d'un couvercle sur le creuset. Ensuite, des expériences de pyrolyse lente (5 °C/min) réalisées dans un réacteur tubulaire horizontal sont présentées. Les gaz ont été analysés en temps réel par µ-GC couplé à un détecteur de conductivité thermique (TCD). Les espèces carbonyles ont été piégées et analysées par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Les condensats ont été caractérisés hors ligne par IRTF et certaines molécules ont été quantifiées par Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID).

Le chapitre IV concerne la caractérisation hors ligne des condensats par une spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FT ICR–MS) 9.4 Tesla couplée à une ionisation électrospray (ESI). Nous avons également caractérisé le résidu solide par un couplage FT ICR–MS-ionisation désorption laser (LDI). L'analyse détaillée, en particulier des produits lourds, constitue une des originalités de cette thèse.

Le chapitre V présente la cinétique de formation des composés, notamment les composés lourds de la pyrolyse de PET. Leurs profils de formation ont été obtenus par des analyses en ligne à l'aide d'un couplage ATG avec un spectromètre de masse (MS) à ionisation douce. En effet, des expériences d'ATG couplée avec une ionisation à photon unique (SPI), une ionisation multiphotonique améliorée par résonance (REMPI) et une ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) ont été menées. Les SPI et REMPI ont été couplés à un analyseur à temps de vol (TOF) et l'APCI a été couplée avec un FT ICR–MS 7 Tesla. A notre connaissance, l'ionisation douce couplée avec FT ICR–MS a été utilisée, pour la première fois, dans cette étude.

Ces combinaisons des différentes techniques analytiques permettent de proposer des voies réactionnelles de dégradation de PET.

Références

Al-Sabagh, A.M., Yehia, F.Z., Eshaq, G., Rabie, A.M., ElMetwally, A.E., 2016. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. Egypt. J. Pet. 25, 53–64. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001

Al-Salem, S.M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., Dutta, A., 2017. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). J. Environ. Manage. 197, 177–198. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.084

Alongi, J., Camino, G., Malucelli, G., 2013. Heating rate effect on char yield from cotton , poly (ethylene terephthalate) and blend fabrics. Carbohydr. Polym. 92, 1327–1334. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.029

Andel, L., Kusy, J., Vales, J., Safarova, M., 2009. Pyrolysis process of waste polyethyleneterephtalate. Chem. Prod. Process Model. 4, Article 18. https://doi.org/10.2202/1934-2659.1321

Arena, U., Mastellone, M.L., 2000. Defluidization phenomena during the pyrolysis of two plastic wastes. Chem. Eng. Sci. 55, 2849–2860. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00533-3

Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J., 2010. Operating conditions for the pyrolysis of poly-(ethylene terephthalate) in a conical spouted-bed reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 49, 2064–2069. https://doi.org/10.1021/ie900557c

Averlant-Dubois, C., 2009. Les polymères de thermoformage. L'Orthodontie Française 80, 69–78. https://doi.org/10.1051/orthodfr/2008033

Awaja, F., Pavel, D., 2005. Recycling of PET. Eur. Polym. J. 41, 1453–1477. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005

Barner-Kowollik, C., Gruedling, T., Falkenhagen, J., Weidner, S., 2012. Mass spectrometry in polymer chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Bednas, M.., Day, M., Ho, K., Sander, R., Wiles, D.., 1981. Combustion and pyrolysis of poly(ethylene terephthalate). I. The role of flame retardants on products of pyrolysis. Appl.

Polym. Sci. 26, 277–289.

Berthelot, J.-M., 1999. Composite Materials Mechanical Behavior and Structural Analysis. Mechanical Engineering Series.

Besnoin, J.M., Choi, K.Y., 1989. Identification and Characterization of Reaction Byproducts in the Polymerization of Polyethylene Terephthalate. J. Macromol. Sci. Part C 29, 55–81. https://doi.org/10.1080/07366578908055164

Beyler, C.L., Hirschler, M.M., 2002. Thermal decomposition of polymers, in: The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering 2, Section 1. pp. 111–131.

Botelho, G., Queirós, A., Liberal, S., Gijsman, P., 2001. Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). Polym. Degrad. Stab. 74, 39–48. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00088-X

Bounekhel, M., McNeill, I.C., 1995. Thermal degradation studies of terephthalate polyester: 2. Poly(ether-esters). Polym. Degrad. Stab. 49, 347–352.

Bourban, P.-E., Carlsson, L., Mercier, J.-P., Manson, J.-A.-E., 2004. Matériaux composites à matrices organiques : constituants, procédés, propriétés, 1ère éditi. ed.

Brems, A., Baeyens, J., Beerlandt, J., Dewil, R., 2011a. Resources , Conservation and Recycling Thermogravimetric pyrolysis of waste polyethylene-terephthalate and polystyrene : A critical assessment of kinetics modelling. "Resources, Conserv. Recycl. 55, 772–781. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.03.003

Brems, A., Baeyens, J., Vandecasteele, C., Dewil, R., 2011b. Polymeric cracking of waste polyethylene terephthalate to chemicals and energy. J. Air Waste Manage. Assoc. 61, 721–731. https://doi.org/10.3155/1047-3289.61.7.721

Briand, N., 2014. Familles de plastiques et leurs usages [WWW Document]. URL http://www.septiemecontinent.com/pedagogie/lesson/familles-plastiques-usages/ (accessed 7.29.19).

Buxbaum, L.H., 1968. The Degradation of Poly (ethylene terephthalate). Angew. Chemie Int. 7, 182–190.

Callister, W., Rethwisch, D., 2007. Materials science and engineering: an introduction, 7

édition. ed, Materials Science and Engineering. https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90343-0

Carothers, W.H., 1931. Polymerization. Chem. Rev. 8, 353–426.

Chen, D., Yin, L., Wang, H., He, P., 2015. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. Waste Manag. 37, 116–136. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.022

Chikh, L., Tessier, M., Fradet, A., 2007. NMR and MALDI-TOF MS study of side reactions in hyperbranched polyesters based on 2,2-bis(hydroxymethyl)propanoic acid. Polymer (Guildf). 48, 1884–1892. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.019

Çit, I., Sinağ, A., Yumak, T., Uçar, S., Misirlioğlu, Z., Canel, M., 2010. Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE)and PET. Polym. Bull. 64, 817–834. https://doi.org/10.1007/s00289-009-0225-x

D.Czajczyńska, L.Anguilano, H.Ghazal, R.Krzyżyńska, A.J.Reynolds, N.SpencereH.Jouharaa, 2017. Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. Therm. Sci. Eng. Prog. 123, 171–197. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsep.2017.06.003

Das, P., Tiwari, P., 2019. Thermal degradation study of waste polyethylene terephthalate (PET) under inert and oxidative environments. Thermochim. Acta 679, 178340. https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178340

De Marco, I., Caballero, B., Torres, A., Laresgoiti, M.F., Chomón, M.J., Cabrero, M.A., 2002. Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis. J. Chem. Technol. Biotechnol. 77, 817–824. https://doi.org/10.1002/jctb.636

Desbonnet, J., Apchin, G., 2001. Polyesters thermoplastiques PET et PBT pour injection, Techniques de l'ingénieur (réf: AM 3 376).

Di Blasi, C., 1993. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. Prog. Energy Combust. Sci. 19, 71–104. https://doi.org/10.1016/0360-1285(93)90022-7

Diagram Group, 2006. The Facts on File Chemistry Handbook. Facts on File.

Diaz-Silvarrey, L.S., McMahon, A., Phan, A.N., 2018. Benzoic acid recovery via waste poly(ethylene terephthalate) (PET) catalytic pyrolysis using sulphated zirconia catalyst. J.

Anal. Appl. Pyrolysis 134, 621–631. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.014

Diaz Silvarrey, L.S., Phan, A.N., 2016. Kinetic study of municipal plastic waste. Int. J. Hydrogen Energy 41, 16352–16364. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.202

Dimitrov, N., Kratofil Krehula, L., Ptiček Siročić, A., Hrnjak-Murgić, Z., 2013. Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography. Polym. Degrad. Stab. 98, 972–979. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.013

Dini, M., Carreau, P.J., Kamal, M.R., Ton-That, M., Esmaeili, B., 2014. Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate): Effect of organoclay concentration. Polym. Eng. Sci. 54, 2925–2937.

Du, S., Valla, J.A., Parnas, R.S., Bollas, G.M., 2016. Conversion of Polyethylene Terephthalate Based Waste Carpet to Benzene-Rich Oils through Thermal, Catalytic, and Catalytic Steam Pyrolysis. ACS Sustain. Chem. Eng. 4, 2852–2860. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00450

Duh, B., 2006. Effects of crystallinity on solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). J. Appl. Polym. Sci. 102, 623–632. https://doi.org/10.1002/app.24406

Dupont, D., Arnout, S., Tom, P., Koen, J., Jones, P.T., 2016. Antimony Recovery from End-of-Life Products and Industrial Process Residues : A Critical Review. J. Sustain. Metall. 2, 79–103. https://doi.org/10.1007/s40831-016-0043-y

Dzięcioł, M., Trzeszczyński, J., 2001. Temperature and Atmosphere Influences on Smoke Composition during Thermal Degradation of Poly(ethylene terephthalate). J. Appl. Polym. Sci. 81, 3064–3068. https://doi.org/10.1002/app.1757

Dzięcioł, M., Trzeszczyński, J., 2000. Volatile products of poly(ethylene terephthalate) thermal degradation in nitrogen atmosphere. Appl. Polym. Sci. 77, 1894–1901.

Edge, M., Wiles, R., Allen, N.S., McDonald, W.A., Mortlock, S. V., 1996. Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters - I: Yellowing of poly(ethylene terephthalate). Polym. Degrad. Stab. 53, 141–151. https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00081-X

Elmas Kimyonok, A.B., Ulutürk, M., 2016. Determination of the Thermal Decomposition Products of Terephthalic Acid by Using Curie-Point Pyrolyzer. J. Energ. Mater. 34, 113–

122. https://doi.org/10.1080/07370652.2015.1005773

Encinar, J.M., González, J.F., 2008. Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study. Fuel Process. Technol. 89, 678–686. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.12.011

Eskay, T.P., Britt, P.F., Buchanan, A.C., 1997. Pyrolysis of Aromatic Carboxylic Acids Potential Involvement of Anhydrides in Retrograde Reactions in Low-Rank Coal. Energy Fuels 11, 1278–1287.

FakhrHoseini, S.M., Dastanian, M., 2013. Pyrolysis of LDPE, PP and PET Plastic Wastes at Different Conditions and Prediction of Products Using NRTL Activity Coefficient Model. J. Chem. 2013, 1–5.

Frenklach, M., Clary, A.D.D.W., Stein, S.E., 1984. Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene 887–901.

Ganeshan, G., Shadangi, K.P., Mohanty, K., 2018. Degradation kinetic study of pyrolysis and co-pyrolysis of biomass with polyethylene terephthalate (PET) using Coats–Redfern method. J. Therm. Anal. Calorim. 131, 1803–1816. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6597-5

Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. Sci. Adv. 3, 25–29. https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782

Holland, Barry J., Hay, J.N., 2002. The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. Polymer (Guildf). 43, 1835–1847. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00038-1

Holland, B.J., Hay, J.N., 2002. The value and limitations of non-isothermal kinetics in the study of polymer degradation. Thermochim. Acta 388, 253–273. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00034-5

Hopewell, J., Dvorak, R., Kosior, E., 2009. Plastics recycling: Challenges and opportunities. Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci. 364, 2115–2126. https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0311

Hujuri, U., Ghoshal, A.K., Gumma, S., 2013. Temperature-dependent pyrolytic product evolution profile for polyethylene terephthalate. J. Appl. Polym. Sci. 130, 3993–4000. https://doi.org/10.1002/app.39681

Jabarin, S.A., 1982. Optical properties of thermally crystallized Poly(ethylene terephthalate). Polym. Eng. Sci. 22, 815–820.

Jean-Pierre Quentin, 2004. Polycondensation des polyesters saturés, Techniques de l'Ingénieur (réf: J5850 V2).

Ji, L.N., 2013. Study on Preparation Process and Properties of Polyethylene Terephthalate (PET). Appl. Mech. Mater. 312, 406–410. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.312.406

Khemani, K.C., 2000. Novel approach for studying the thermal degradation, and for estimating the rate of acetaldehyde generation by the chain scission mechanism in ethylene glycol based polyesters and copolyesters. Polym. Degrad. Stab. 67, 91–99. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00097-X

Kil, S.B., Augros, Y., Leterrier, Y., Borer, J., Andreas, M., Camille, C., 2003. Rheological properties of hyperbranched polymer / Poly (ethylene Terephthalate) reactive blends. Polym. Eng. Sci. 43, 329–343.

Kumagai, S., Yamasaki, R., Kameda, T., Saito, Y., Watanabe, A., Watanabe, C., Teramae, N., Yoshioka, T., 2017. Tandem μ-reactor-GC/MS for online monitoring of aromatic hydrocarbon production via CaO- catalysed PET pyrolysis. React. Chem. Eng. 2, 776–784. https://doi.org/10.1039/C7RE00097A

Lazarevic, D., Aoustin, E., Buclet, N., Brandt, N., 2010. Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective. Resour. Conserv. Recycl. 55, 246–259. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.09.014

Lee, J., Lee, T., Tsang, Y.F., Oh, J.I., Kwon, E.E., 2017. Enhanced energy recovery from polyethylene terephthalate via pyrolysis in CO2 atmosphere while suppressing acidic chemical species. Energy Convers. Manag. 148, 456–460. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.026

Levchik, S. V., Weil, E.D., 2004. A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters. Polym. Adv. Technol. 15, 691–700. https://doi.org/10.1002/pat.526

Li, J., Stoliarov, S.I., 2013. Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for charring polymers. Polym. Degrad. Stab. 106, 1–14. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.022

Liu, J., Wang, H.-C., Su, C.-C., Yang, C.-F., 2018. Chemical Interaction-Induced Evolution of Phase Compatibilization in Blends of Poly(hydroxy ether of bisphenol-A)/Poly(1,4-butylene terephthalate). Materials (Basel). 11, 1667. https://doi.org/10.3390/ma11091667

Lucas, B., Seavey, K.C., Liu, Y.A., 2007. Steady-state and dynamic modeling for new product design for the solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalateta). Ind. Eng. Chem. Res. 46, 190–202. https://doi.org/10.1021/ie0601955

MacDonald, W.A., 2002. New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation. Polym. Int. 51, 923–930. https://doi.org/10.1002/pi.917

Mantia, rancesco La (Ed.), 2002. Handbook of Plastics Recycling. Rapra Technology Ltd, Shrewsbury UK.

Mark, J.E. (Ed.), 2007. Physical Properties of Polymers Handbook, 2nd ed. https://doi.org/10.1524/zpch.1997.199.part_1.128

Marongiu, A., Faravelli, T., Ranzi, E., 2007. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of vinyl polymers. J. Anal. Appl. Pyrolysis 78, 343–362. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.09.008

Martín-Gullón, I., Esperanza, M., Font, R., 2001. Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly-(ethylene terephthalate) (PET). J. Anal. Appl. Pyrolysis 58–59, 635–650. https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00141-8

Masuda, T., Miwa, Y., Tamagawa, A., Mukai, S.R., Hashimoto, K., Ikeda, Y., 1997. Degradation of waste poly(ethylene terephthalate) in a steam atmosphere to recover terephthalic acid and to minimize carbonaceous residue. Polym. Degrad. Stab. 58, 315–320. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00086-4

Mcneill, I.C., 1967. Thermal volatilization analysis of high polymers. Eur. Polym. J. 3, 409–421.

McNeill, I.C., 1966. Thermal volatilization analysis: A new method for the characterization of polymers and the study of polymer degradation. J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem. 4,

2479–2485. https://doi.org/10.1002/pol.1966.150041012

McNeill, I.C., Bounekhel, M., 1991. Thermal degradation studies of terephthalate polyesters: 1. Poly(alkylene terephthalates). Polym. Degrad. Stab. 34, 187–204. https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90119-C

Montaudo, G., Puglisi, C., 1987. Thermal degradation mechanisms in condensation polymers, in: Grassie N. (Eds) Developments in Polymer Degradation—7. Springer, Dordrecht. pp. 35–80. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3425-2_2

Montaudo, Giorgi, Puglisi, C., Filippo, S., 1993. Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT. Polym. Degrad. Stab. 42, 13–28.

Montaudo, Giorgio, Puglisi, C., Samperi, F., 1993. Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT. Polym. Degrad. Stab. 42, 13–28. https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90021-A

Niksiar, A., Faramarzi, A.H., Sohrabi, M., 2015. Kinetic study of polyethylene terephthalate (PET) pyrolysis in a spouted bed reactor. J. Anal. Appl. Pyrolysis 113, 419–425. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.002

Olab, O., Adewale, K., 2016. Handbook of thermoplastics, 2nd ed. Taylor & Francis Group, LLC.

Padsalgikar, A.D., 2017. Plastics in Medical Devices for Cardiovascular Applications, 1st Editio. ed, Plastics in Medical Devices for Cardiovascular Applications.

Pang, K., Kotek, R., Tonelli, A., 2006. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. Prog. Polym. Sci. 31, 1009–1037. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.08.008

Park, S.H., Kim, S.H., 2014. Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles. Fash. Text. 1, 1–17. https://doi.org/10.1186/s40691-014-0001-x

PlasticEurope, 2018. Plastics – the Facts 2018.

Plastics Insight, 2019. Polyethylene Terephthalate (PET): Production, Price, Market and its Properties [WWW Document]. URL https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyethylene-terephthalate/ (accessed 7.2.19).

Pohl, H.A., 1951. The thermal degradation of polyesters. J. Am. Chem. Soc. 73, 5660–5661. https://doi.org/10.1021/ja01156a050

Rahimi, A.R., Garciá, J.M., 2017. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. Nat. Rev. Chem. 1, 1–11. https://doi.org/10.1038/s41570-017-0046

Rahman, M., 2012. Degradation of Polyesters in Medical Applications, in: Polyester. InTech, p. 143. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/47765 Chapter 6 1.

Ravindranath, K., Mashelkar, R.A., 1986. Polyethylene terephthalate-I. Chemistry, thermodynamics and transport properties. Chem. Eng. Sci. 41, 2197–2214. https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)85070-9

Riande, E., Diaz-Calleja, R., Prolongo, M., Masegosa, R., Salom, C., 1999. Polymer viscoelasticity: Stress and strain in practice. CRC Press.

Richter, F., Rein, G., 2018. The Role of Heat Transfer Limitations in Polymer Pyrolysis at the Microscale. Front. Mech. Eng. 4, 1–13. https://doi.org/10.3389/fmech.2018.00018

Samperi, F., Puglisi, C., Alicata, R., Montaudo, G., 2004. Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature. Polym. Degrad. Stab. 83, 3–10. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00166-6

Senneca, O., Chirone, R., Masi, S., Salatino, P., 2002. A Thermogravimetric Study of Nonfossil Solid Fuels . 1 . Inert Pyrolysis. Energy and Fuels 16, 653–660. https://doi.org/10.1021/ef0102059

Sinha, V., Patel, M.R., Patel, J. V., 2010. Pet waste management by chemical recycling: A review. J. Polym. Environ. 18, 8–25. https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7

Sophonrat, N., Sandström, L., Johansson, A.C., Yang, W., 2017. Co-pyrolysis of Mixed Plastics and Cellulose: An Interaction Study by Py-GC×GC/MS. Energy Fuels 31, 11078–11090. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01887

Thomas, S., Visakh, P.. (Eds.), 2011. Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics, Volume 3: Polyethers and Polyesters, Scrivener Publishing LLC. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004

Turnbull, L., Liggat, J.J., Macdonald, W.A., 2013. Thermal degradation chemistry of

poly(ethylene naphthalate) - A study by thermal volatilisation analysis. Polym. Degrad. Stab. 98, 2244–2258. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.018

Van-krevelen, D., 2009. thermal degradation, in: Properties of Polymers. Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-82877-4.50021-4

Venkatachalam, S., Nayak, S., Labde, J., 2012. Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate), in: IntechOpen (Ed.), Polyester. pp. 75–98. https://doi.org/10.5772/48612

Williams, E.A., Williams, P.T., 1997. The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. J. Chem. Technol. Biotechnol. 70, 9–20. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199709)70:1<9::AID-JCTB700>3.0.CO;2-E

Wood, L., 2019. Global PET Bottle Market Report 2019: Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecasts 2011-2018 & 2019-2024 [WWW Document]. Res. Mark. URL https://www.globenewswire.com/news-release/2019/02/26/1742189/0/en/Global-PET-Bottle-Market-Report-2019-Industry-Trends-Share-Size-Growth-Opportunity-and-Forecasts-2011-2018-2019-2024.html (accessed 7.1.19).

Yang, J., Miranda, R., Roy, C., 2001. Using the DTG curve fitting method to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers. Polym. Degrad. Stab. 73, 455–461. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00129-X

Yoshioka, T., Grause, G., Eger, C., Kaminsky, W., Okuwaki, A., 2004. Pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant. Polym. Degrad. Stab. 86, 499–504. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.06.001

Yu, J., Wang, J., 2017. Thermal decomposition behavior of terephthalate in inert gas. China Pet. Process. Petrochemical Technol. 19, 1–8.

Zhang, H., Jabarin, S.A., 2009. Solid State Polymerization chemistry and mechanisms: Unequal reactivity of end groups, in: Papaspyrides, C.D., Vouyiouka, S.N. (Eds.), Solid State Polymerization. pp. 39–66. https://doi.org/10.1002/chin.201021248

Zhou, C., 2014. Gasification and Pyrolysis Characterization and Heat Transfer Phenomena During Thermal Conversion of Municipal Solid Waste. KTH-Royal Institute of Technology School of Industrial Engineering and Management- Sweden.

Zimmerman, H., 1984. The Degradation and Stabilisation of Polyesters. Appl. Sci. Publ. 5, 79–119.

Zweben, C., 2015. Materials and Engineering Mechanics, 4th ed, Mechanical Engineers' Handbook. John Wiley& Sons. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14848-9_9

Chapitre II

Méthodes expérimentales et caractérisations analytiques

Sommaire

I. Réacteurs de pyrolyse....63

I.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)....63

I.2. Réacteur tubulaire....65

II. Caractérisations hors ligne....68

II.1. Analyse calorimétrique (DSC)....68

II.2. Analyse élémentaire....69

II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)....69

II.4. Chromatographie liquide haute performance (HPLC)....70

II.5. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID)....72

II.6. Spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (FT ICR-MS)....73

II.6.1. Principe de l'ionisation par électrospray (ESI)....73

II.6.2. Principe de l'ionisation par désorption laser (LDI)....75

II.6.3. Principe de FT ICR-MS....75

II.6.4. Application de l'ESI et de la LDI couplés au spectromètre FT ICR à l'étude des produits du PET....77

III. Caractérisation en ligne....79

III.1. Réacteur tubulaire couplé à un micro-chromatographe en phase gazeuse (µ-GC)....79

III.2. Analyse thermogravimétrique couplée à une spectrométrie de masse....81

III.2.1. Analyse thermogravimétrique couplée à une photoionisation (PI) -TOF MS....82

III.2.2. Analyse thermogravimétrique couplée à une ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) - FT ICR-MS....84

IV. Conclusion....87

Référence....89

Ce chapitre présente les dispositifs expérimentaux utilisés pour la pyrolyse de PET, ainsi que les méthodes de caractérisation des produits. Dans un premier temps, nous présentons les analyses thermogravimétriques, réalisées au LRGP et à l'Institut de Chimie Analytique de Rostock en Allemagne. Ensuite, nous présentons le montage expérimental constitué d'un réacteur tubulaire monté 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 caractérisation des produits avec un spectromètre de masse à résonance cyclotronique ionique (FT ICR-MS) au laboratoire de Chimie et de Physique Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) à Metz. Pour étudier la cinétique de formation des espèces volatiles émises, des couplages ATG/spectromètres de masse à ionisation douce ont été également utilisés à l'Institut de Chimie Analytique de Rostock en Allemagne.

I. Réacteurs de pyrolyse

I.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est la méthode classique la plus utilisée pour caractériser thermiquement un échantillon solide. Elle permet de suivre l'évolution de sa masse en fonction de la température et du temps.

Généralement, les dispositifs d'ATG peuvent être regroupés en trois types principaux, en fonction de la conception du système porte-échantillon-microbalance, comme illustré sur la Figure II. 1: porte-à-faux (cantilever) (a), suspension (b) et chargement par le haut (c). Dans cette thèse, nous avons utilisé la première pour les essais effectués au LRGP et la troisième configuration pour les essais de l'Institut de Chimie Analytique à Rostock-Allemagne. La Figure II. 2 présente les instruments utilisés. Avec l'appareil du LRGP, nous avons étudié l'effet des variations de différents paramètres influençant la pyrolyse, à savoir la température finale de pyrolyse (410, 430, 450 et 480 °C), la vitesse de chauffage (2, 5, 10, 20 et 30 ° C/min), le débit d'azote (25, 50, 100 et 200 mL/min) et l'effet de présence d'un couvercle perforé. Les échantillons de PET, d'environ 8 à 9 mg, sont introduits dans des creusets en alumine de 70 µL et sont placés sur une balance de haute précision située dans un four. On insuffle un gaz inerte qui est l'azote à l'aide d'un capillaire. Deux manomètres ont été utilisés pour mesurer les débits de N_2 : un manomètre 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 est fixé à 50 mL/min. Les résultats de l'ATG nous ont permis de mieux cibler les conditions opératoires à utiliser pendant les expériences sur notre réacteur horizontal.



Figure II. 1 : Les configurations d'ATG les plus courantes : en porte-à-faux (a), en suspension (b) à chargement par le haut (c) (Blasio, 2019)

Pour les expériences d'ATG effectuées à Rostock, deux thermobalances *Netzsch Gerätebau GmbH* ont été utilisées. Chaque appareil est connecté en ligne à une spectroscopie de masse afin de déterminer la nature des produits volatils émis par l'échantillon au cours de la pyrolyse. Le premier appareil est connecté avec une photo-ionisation couplée à un TOF-MS. 8 à 10 mg de PET ont été introduits dans un creuset en oxyde d'aluminium et chauffés à 550 °C avec une vitesse de chauffage constante de 5 °C/min. Le débit d'azote autour de l'échantillon a été fixé à 50 mL/min pour le gaz de balayage et à 50 mL/min pour le gaz protecteur. Le deuxième appareil est connecté à une ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) couplée à un FT ICR MS. Une masse de PET entre 1 et 1,5 mg a été chargée dans un creuset en aluminium et chauffée de 20 °C à 600 °C sous un débit d'azote constant de 200 mL/min et avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min.

Au cours d'une ATG, la variation importante de température implique une variation de la densité du gaz inerte. Cette variation influe sur l'effet de flottabilité qui est la force ascendante exercée sur un creuset lorsqu'il est immergé, partiellement ou totalement, dans un milieu fluide (Auroux, 2013). Cela résulte en une augmentation apparente de la masse lorsque l'échantillon est chauffé. Pour éviter cet effet, il faut réaliser une mesure à blanc, c'est-à-dire qu'ion fait subir au creuset vide le même programme de température que l'on va utiliser pour l'échantillon. Cela permet de réaliser une courbe de correction qui sera ensuite soustraite de la courbe de l'échantillon.



Figure II. 2: Analyseur thermogravimétrique utilisé au LRGP (*STAR^e Mettler Toledo*) (en haut) et celui utilisé à l'Institut de Chimie Analytique-Rostock (*Netzsch*) (en bas).

I.2. Réacteur tubulaire

Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure II. 3. La pyrolyse se déroule dans un réacteur tubulaire (diamètre 21 mm x 520 mm) chauffé à l'aide d'un four tubulaire de type Thermolyne 21100 (DE 220 mm × diamètre 40 mm × 420 mm). Le réacteur est purgé avec un courant d'azote permettant d'éliminer l'oxygène piégé. Le débit de gaz vecteur appliqué au système est fixé grâce à un régulateur de débit massique RDM Brooks. Cet RDM a été étalonné à l'aide d'un débitmètre à bulle et sa courbe d'étalonnage est présentée dans l'Annexe 1.

Avant le début de l'expérience, on place une nacelle en quartz (11mm ×60 mm × 70 mm) contenant 0.5g de l'échantillon dans le réacteur de telle façon que l'échantillon soit au milieu du réacteur. L'évolution de la température réelle de l'échantillon a été mesurée par un thermocouple de type K placé à l'intérieur de ce dernier. Les données sont récupérées numériquement grâce à l'outil d'acquisition PicoLog Recorder. Quatre températures finales ont été testées (410, 430, 450 et 480 °C), maintenues pendant 120, 90, 60 et 60 minutes respectivement. La vitesse de chauffage a été réglée à 5 °C/min et le débit de N_2 est de 555 NmL/min. Un capteur de pression est utilisé permettant de vérifier que la pression ne soit pas trop supérieure à la pression atmosphérique du fait d'un éventuel bouchage à la sortie de réacteur, au niveau des condenseurs ou du filtre.

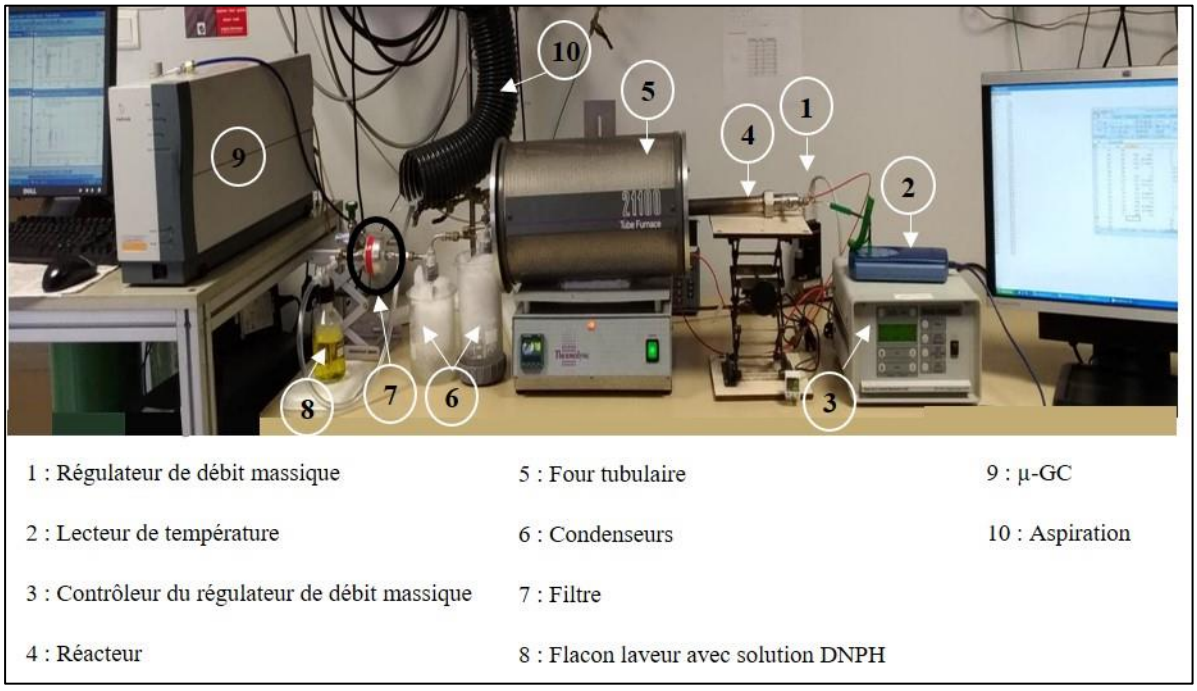


Figure II. 3: Schéma du montage expérimental.

Au cours de la réaction, les gaz émis passent par deux condenseurs immergés dans la glace. Leurs températures se situent entre 0 °C et 3 °C tout au long de l'expérience. Un papier filtre en microfibre de verre tenu par un porte-filtre est placé après les condenseurs pour récupérer les aérosols et pour éviter leur passage dans le micro-chromatographe en phase gazeuse (µ-GC). Le flux des gaz est ensuite divisé en deux. Une partie du flux est barboté dans un flacon laveur contenant une solution de DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) pour capturer les espèces carbonyles en présence d'acide sulfurique concentré. Ces espèces réagissent avec la DNPH pour former des espèces dérivatisées plus stables. La sortie du flacon laveur est reliée à l'aspiration. La deuxième partie du gaz émis est dirigé par un µ-GC permettant d'analyser et de quantifier

en ligne le gaz. Une vanne de type pointeau est située avant le µ-GC et une autre vanne est positionnée avant le flacon laveur. Cela permet de réguler le débit rentrant dans le µ-GC, qui est généralement compris entre 50 et 100 NmL/min. Le débit passant dans le µGC est mesuré en sortie de celui-ci avec un débitmètre électronique.
Pour chaque expérience, la nacelle, les condenseurs, le filtre et les connexions ont été pesés avant et après la pyrolyse. Ensuite, les rendements en résidus solides et en condensats (dans les condenseurs, le filtre et les connexions) ont été calculés en divisant la masse des produits par la masse initiale de PET, tandis que le rendement en gaz a été déterminé par différence et par analyse des gaz.

A la fin des expériences, le tuyau métallique reliant la sortie du réacteur aux condenseurs est encrassé d'une poudre dont la couleur est jaunâtre. Les parois des deux condenseurs sont recouvertes de fins aérosols blancs. On retrouve également des condensats sous forme de poudre blanche-jaune très légère dans les tuyaux entre les condenseurs et en bas de ceux-ci.

Différents appareils analytiques ont été utilisés pour caractériser les produits dégagés lors de la pyrolyse. Tout d'abord, le PET, acheté chez GoodFellow (SARL Lille), est une poudre de granulométrie de 300 microns. A titre d'information, les énergies de liaisons ont été évaluées par une méthode de contribution de groupe (Annexe 2). Il a été caractérisé par une calorimétrie (DSC), analyse élémentaire, une Microscopie électronique à balayage (MEB) (Annexe 3. 1), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les espèces gazeuses volatiles émises lors de la pyrolyse sont identifiées et quantifiées en ligne par µ-GC et les espèces carbonyles sont quantifiées par une chromatographie liquide haute performance (HPLC). Le résidu solide restant dans la nacelle est caractérisé par le MEB (Annexe 3. 2), une spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (FT ICR-MS) avec une ionisation désorption laser (LDI). Les condensats sont analysés hors ligne par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), MEB (Annexe 3. 2), Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID) et FT ICR-MS en utilisant une ionisation par électrospray ESI. Ces analyses FT ICR-MS ont été réalisés au laboratoire de Chimie et de Physique Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) à Metz.

Les appareils utilisés pour la caractérisation et la quantification hors ligne sont décrits en détail dans les sections ci-dessous.

II. Caractérisations hors ligne

II.1. Analyse calorimétrique (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) mesure la différence de flux thermique entre l'échantillon et une référence (creuset vide). Elle permet de déterminer les températures caractéristiques du polymère telles que la température de transition vitreuse et la température de fusion, ainsi que sa cristallinité. Les différences de flux de chaleur se produisent lorsqu'un échantillon absorbe ou dégage de la chaleur en raison d'effets thermiques tels que la fusion, la cristallisation, les transitions polymorphes, la vaporisation et les réactions chimiques.

Le calorimètre utilisé à LRGP est présenté sur la Figure II. 4. Il est composé d'un four hermétique balayé par un gaz inerte qui est l'azote. La température du four est programmée par l'utilisateur et doit être la plus homogène possible. Un échantillon d'environ 9 mg est introduit dans un creuset en aluminium scellé de 20 µL puis placé dans le four. Un deuxième creuset, vide celui-ci, est placé à côté du premier et sert de référence. Un capteur FRS5 possède 56 thermocouples qui permettent de mesurer les températures de l'échantillon et de la référence offrant d'excellentes sensibilité et résolution. Une meilleure sensibilité signifie qu'il est possible de détecter de faibles effets thermiques dans l'échantillon. On peut alors remonter à la variation du flux de chaleur apporté à l'échantillon en fonction du temps et de la température appliquée.

La méthode opératoire utilisée pour les analyses DSC est la suivante :

- Chauffe du four de 30°C à 280°C à 10°C/min. Cette opération permet d'homogénéiser l'échantillon et obtenir par la suite des pics se rapprochant de gaussiennes.
- Refroidissement de 280 °C à 30 °C à 40 °C/min
- Chauffe de 30 °C à 280 °C à 10 °C/min. Les mesures de température et d'aires de pic sont prises sur cette phase.

Ces conditions permettent de mesurer la cristallinité de l'échantillon, la température de transition vitreuse et la température de fusion.

Le pourcentage de cristallinité est déterminé à l'aide de l'Eq.II. 1:

$$\text{Cristallinité (\%)} = 100 * \frac{\Delta Hm}{\Delta H^0} \qquad \text{Eq.II. 1}$$

Avec :

ΔHm est l'enthalpie de fusion (J/g)

ΔH^0 est l'enthalpie de fusion d'un échantillon complètement cristallin. Elle est égale à 140,1 J/g.

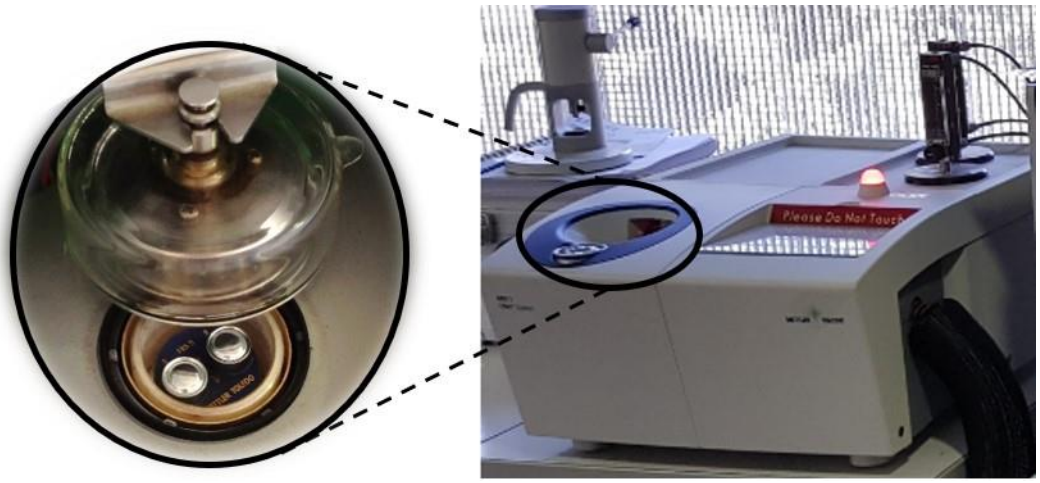


Figure II. 4 : Calorimètre différentiel à balayage (*Mettler Toledo STAR^e System).*

II.2. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire organique permet de déterminer dans un échantillon les fractions massiques des différents atomes présents. L'appareil utilisé est un Flash Smart CHNS/O Analyser de Thermo Fisher Instrument. Il est composé de deux fours et de deux colonnes chromatographiques, une pour quantifier le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre ; l'autre pour quantifier l'oxygène. Cette technique a été utilisée pour déterminer la composition CHO du PET. Seule la première colonne a été utilisée pour déterminer les fractions en carbone et en hydrogène. La fraction en oxygène a été déterminée par différence.

L'échantillon (environ 1 mg) est placé dans un réceptacle en étain, puis subit une oxydation flash dans le four. Les gaz produits sont amenés dans la colonne par un flux d'hélium, sont séparés par un GC et sont analysés par un détecteur TCD (Krotz et al., 2016).

II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est une technique puissante qui fournit des informations sur les types de liaisons et les groupements fonctionnels d'un échantillon (Ramaiah and Bhatia, 2017). Un spectromètre IRTF de type Bruker alpha-P, représenté sur la Figure II. 5, a été utilisé pour l'analyse de PET et des condensats de sa pyrolyse. Cet appareil est équipé d'un accessoire de réflectance totale atténuée au diamant (ATR-DI) et d'un détecteur deutéré de triglycine sulfate (DTGS). En effet, l'échantillon est placé sur un cristal au travers duquel sont envoyés les rayons infrarouges. L'échantillon est maintenu sur le cristal grâce à une presse. Les infrarouges sont plus ou moins absorbés en fonction de leur longueur d'onde et de la nature chimique des liaisons qui composent les molécules. Le rayonnement est ensuite analysé par le détecteur. On obtient alors par transformée de Fourier le spectre infrarouge de l'échantillon, avec des bandes

d'absorption caractéristiques. Les spectres ont été recueillis dans la plage spectrale [375, 4000] cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1}. Le spectre IR (64 scans) a été acquis par le logiciel OPUS 6.5.

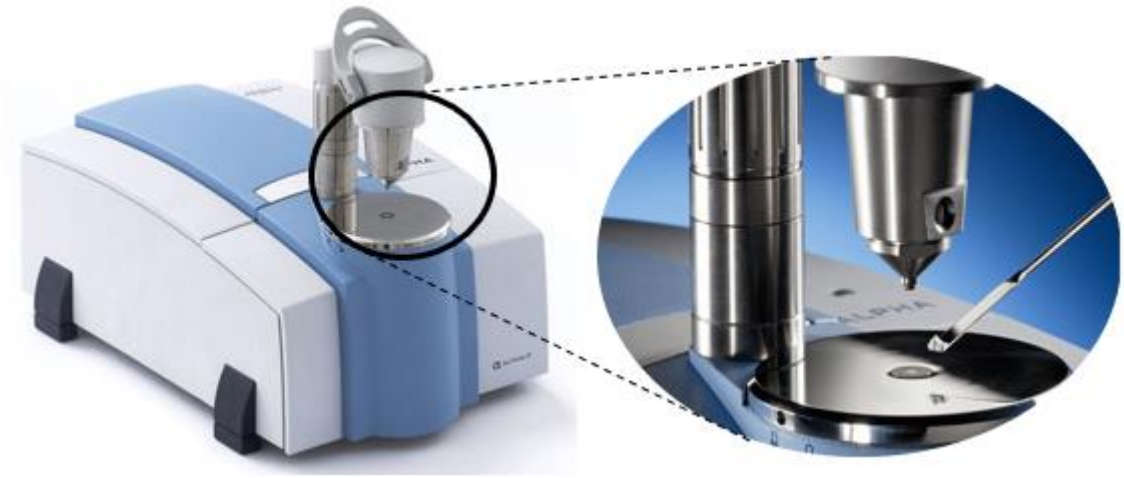


Figure II. 5: Spectromètre IRTF de type Bruker alpha-P.

II.4. Chromatographie liquide haute performance (HPLC)

L'acétaldéhyde qui est un produit majeur de la dégradation de PET présente une température d'ébullition de 20 °C et par conséquent il est difficile à retenir dans les condenseurs refroidis à 0 °C. Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé une méthode de dérivatisation avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) permettant de piéger les composés carbonyles. La réaction de dérivatisation consiste à faire réagir les carbonyles avec la DNPH pour former des composés stables qui sont les hydrazones, comme le montre la Figure II. 6. Pour appliquer cette méthode, nous avons installé un flacon laveur contenant une solution acide de DNPH dans de l'acétonitrile, puis nous avons analysé la solution par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

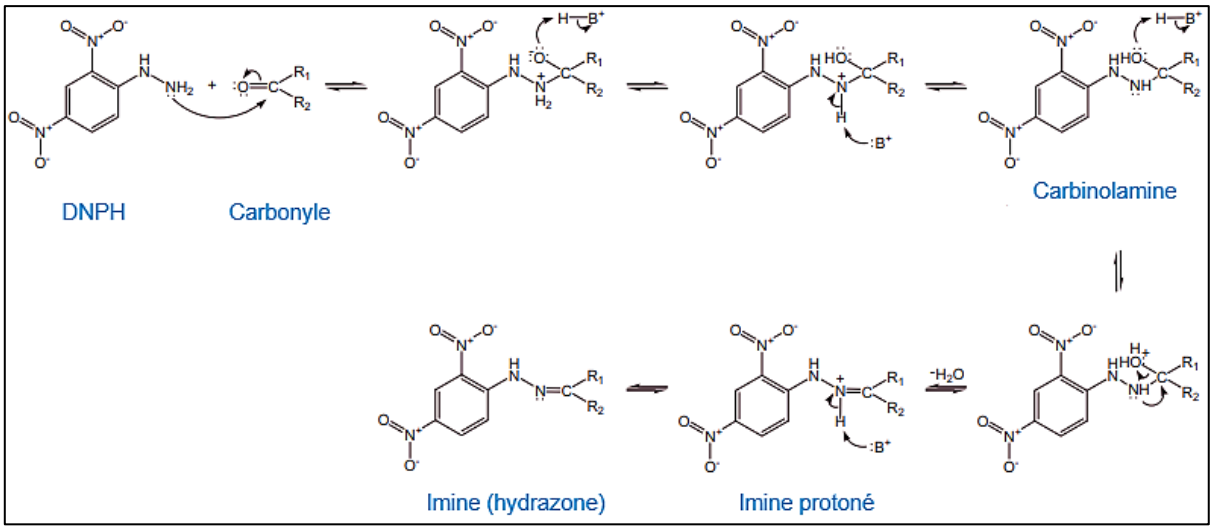


Figure II. 6: Réaction de dérivatisation des carbonyles par la DNPH (Uchiyama et al., 2011).

Le protocole de la réaction de dérivatisation consiste à dissoudre la DNPH dans de l'acétonitrile afin d'obtenir une solution de concentration 4 g/L. Un volume de 175 mL de cette solution a été utilisé dans chaque expérience. Ensuite, 4 mL d'acide sulfurique concentré ont été ajoutés. À la fin de la pyrolyse, 20 µL de solution ont été injectés dans l'HPLC. Le système HPLC, représenté sur la Figure II. 7, consiste en un dégazeur (DGU-24A), une pompe chromatographique (LC-20AT, Shimadzu), une colonne Apollo C18 (5 mm; 4,6 × 250 mm, apolaire; Grace Davison Discovery Sciences, Deerfield, IL) et couplé à un détecteur UV (SPA-20A, Shimadzu) réglé à 254 nm. La phase mobile est composée d'acétonitrile et d'eau (50:50, v / v) à un débit de 0,4 mL/min.



Figure II. 7 : Chromatographie liquide haute performance (HPLC).

Pour établir une analyse quantitative de l'acétaldéhyde, une solution standard d'acétaldéhyde-2,4-dinitrophénylhydrazone (Ac-DNPH) a été utilisée pour calibrer la HPLC. La courbe d'étalonnage est présentée dans l'Annexe 4.

II.5. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID)

La technologie GC/MS constitue un moyen très efficace de séparer et qualifier les molécules. L'application de cette technique est limitée aux gaz ou aux composés volatils de masse moléculaire relativement faible et aux échantillons de stabilité thermique élevée. Dans cette étude, la GC/MS a été couplée avec un détecteur d'ionisation de flamme (FID). Le FID se compose d'une flamme hydrogène (H_2) - air et d'une plaque collectrice. L'effluent de la colonne GC passe à travers la flamme, qui décompose les molécules organiques et produit des ions. Les ions sont collectés sur une électrode polarisée et produisent un signal électrique supérieur à celui produit par le gaz porteur pur et la flamme. Ce courant est détecté par un électromètre et est converti sous forme numérique (The Linde Group, 2019).

Ce couplage GC/MS-FID a été utilisé pour caractériser les condensats récupérés qui ont été dissous dans de la pyridine. L'appareil utilisé est présenté sur la Figure II. 8. La 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 10 dans une colonne Agilent HP-5MS (5% diphenyl - 95% diméthylpolysiloxane à 95%, apolaire, 30 m × 250 µm x 0,25 µm). La HP-5MS est connectée à un FID et à un MS, permettant ainsi la quantification et l'identification des produits par la même injection. La température du four du GC est stabilisée à 50 °C pendant 5 min, puis augmentée avec une rampe de 5 °C/min jusqu'à 270 °C et maintenue à cette température pendant 15 min.

La plupart de pics de spectre ont été identifiés à l'aide de la bibliothèque NIST. Afin de réaliser une analyse quantitative sur les condensats, des étalonnages externes et internes ont été effectués avec le couplage GC-FID. Des courbes d'étalonnage externe ont été établies pour l'acide benzoïque et ses dérivés, le biphényle, le dibenzoate d'éthylène et le terphényle. La quantification d'autres composés, tels que l'acide 4-[(vinyloxy)carbonyl] benzoïque, le divinyl téréphtalate et l'acide biphényl-4-carboxylique, a été estimée par calibration interne en utilisant la méthode de Saint Laumer (De Saint Laumer et al., 2010). L'étalon interne utilisé est le 1-undécène. Nous avons utilisé un volume de 0,6 µL (2,92 µmol). La méthode de Saint Laumer et les courbes d'étalonnage externes sont présentées en Annexe 5.



Figure II. 8: Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID).

II.6. Spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (FT ICR-MS)

A nos jours, la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (FT ICR-MS) est parmi les techniques analytiques les plus puissantes en termes de pouvoir de résolution et de précision en masse (<1 ppm) (Pickford et al., 2002). Grâce à ses avantages, cette méthode a été utilisée dans cette thèse pour des analyses hors ligne et en ligne des produits de pyrolyse de PET. La caractérisation hors ligne des produits obtenus par les expériences de réacteur tubulaire (les condensats et le résidu solide) 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. Deux méthodes d'ionisation douces (ionisation électrospray (ESI) et une ionisation à désorption laser (LDI)) ont été couplées à FT ICR-MS. Les principes de ces méthodes d'ionisation, ainsi que le FT ICR-MS sont également exposés dans cette section.

II.6.1. Principe de l'ionisation par électrospray (ESI)

L'ionisation par électrospray permet conjointement l'ionisation et le passage en phase gazeuse de molécules (Fenn et al., 1989). Une représentation schématique d'une source ESI produisant des ions chargés positivement est illustrée sur la Figure II. 9 (Schimadzu, 2018). Tout d'abord, les composés solubilisés sont introduits dans un capillaire maintenu à un potentiel élevé (entre $\pm$ 3 et 5 kV) et ouvert à son extrémité placée à la pression atmosphérique. Le

potentiel élevé déforme le liquide à l'extrémité du capillaire sous la forme d'un cône de Taylor (Taylor, 1964). Au sommet du cône, de gouttelettes de solvant fortement chargées sont alors éjectées vers la contre-électrode (entrée du spectromètre de masse). Le gaz nébuliseur et le gaz de séchage s'écoulent à l'extérieur du capillaire afin d'accélérer le processus d'évaporation du solvant. Au fur et à mesure que ce processus se poursuit, le champ électrique à la surface des gouttelettes augmente. Lorsque la force électrostatique devient plus importante que la force de tension superficielle du liquide, une explosion coulombienne se produit. Ce processus se répétant va conduire *in fine* à la génération d'ions en phase gazeuse qui seront analysables en spectrométrie de masse. La nature des ions formés est alors définie par la polarité de ce champ électrique (positif ou négatif). Dans notre cas, les ions sont chargés négativement et ils sont générés en appliquant une tension négative sur la sonde ESI.

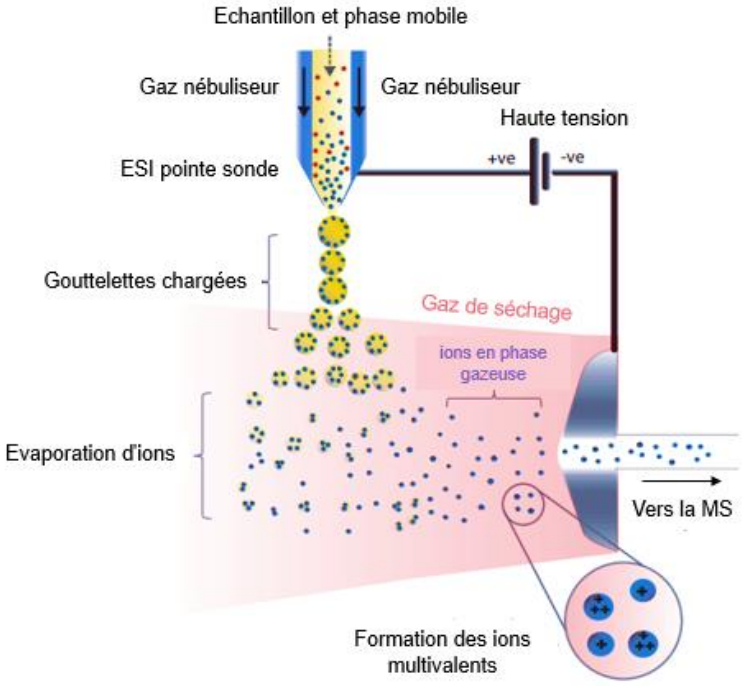


Figure II. 9: Principe de l'ionisation électrospray ESI (Schimadzu, 2018)

L'ESI est l'une des méthodes d'ionisation les plus douces disponibles, ce qui signifie que la fragmentation est minimale et qu'elle peut être utilisée pour des composés hautement polaires, peu volatils ou thermiquement instables. La plupart des composés conduisent à des ions moléculaires protonés (ou déprotonés) et/ou à des ions adduits, en limitant la génération d'ions fragments, la détermination de la masse moléculaire des composés en est alors facilitée (Schimadzu, 2018).

II.6.2. Principe de l'ionisation par désorption laser (LDI)

L'ionisation par désorption laser (LDI), présentée sur la Figure II. 10, est une méthode dure à douce qui, suivant l'énergie déposée en surface d'un échantillon irradié, peut permettre la formation d'ions moléculaires. Elle convient particulièrement pour l'étude de molécules insolubles dans les solvants courants. Généralement, les impulsions laser produisant de 10^6 à 10^{10} W.cm^{-2} sont focalisées sur une surface d'un échantillon solide d'environ 10^{-3} - 10^{-4} cm^2 (de Hoffmann and Stroobant, 2007). Le solide absorbe l'énergie des impulsions de laser par les procédés à un ou plusieurs photons ce qui entraine son excitation. Par conséquent, les espèces en phase gazeuse sont éjectées en créant un microplasma composé d'atomes, de neutres et d'ions (Richard and Haglund, 1996).

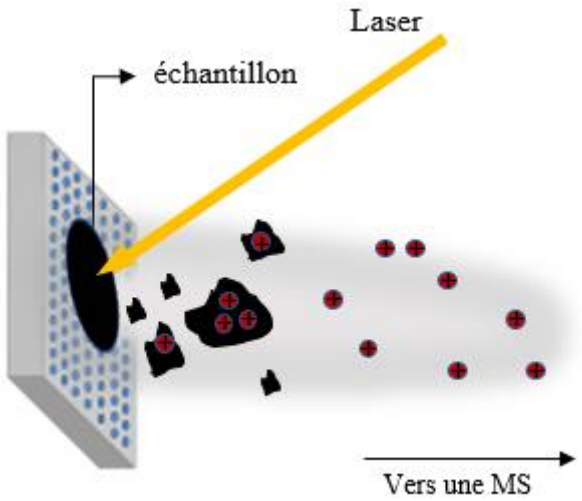


Figure II. 10: Représentation schématique d'une ionisation par LDI.

II.6.3. Principe de 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, un système à vide, un aimant (en général, un aimant supraconducteur), une cellule d'analyse (placée dans le puissant champ magnétique créé par l'aimant) et un système d'acquisition et de traitement des données (Salih, 2012). En effet, les ions sont générés par une source d'ionisation (ici LDI, ESI ou APCI) puis injectés dans une cellule d'analyse de masse à piège à ions située au centre d'un champ magnétique. Sous ce champ magnétique, les ions se déplacent perpendiculairement avec une fréquence cyclotronique, comme présenté sur la Figure II. 11 (Adapté de (Agthoven et al., 2019; Yale-University-JohnsonLab, 2019)). Lorsque les ions pénètrent dans la cellule

d'analyse, les rayons des orbites du cyclotron sont trop petits (< 1 mm), comparé au rayon de la cellule ICR (3 cm), pour être détectables en induisant une charge sur les plaques de détection. De plus, les phases initiales des ions sont aléatoires (c'est-à-dire incohérentes), ce qui provoque des effets destructeurs. En effet, un courant induit par un ion sur une plaque de détection est annulé par un autre ion de même m/z déphasé de 180°.

Afin de détecter le signal ICR, les ions doivent être excités en phase et à des rayons détectables. Cela s'effectue par l'utilisation de deux plaques électriques impliquant un potentiel de radiofréquence (RF). Ce champ électrique RF, perpendiculaire au champ magnétique, fait entrer les ions en résonance, ce qui induit leur excitation et leur accélération. Ensuite, cela entraîne un mouvement des paquets d'ions de même m/z avec cohérence de phase (Scigelova et al., 2011).

Pour empêcher les ions de s'échapper de l'axe du champ magnétique, il est nécessaire d'inclure deux plaques de piégeage en appliquant un faible potentiel Vp (typiquement de l'ordre de 1 V) placées perpendiculairement à l'axe z (Adamson and Håkansson, 2007). Sous l'influence du champ électrique de piégeage, les ions piégés acquièrent de petits mouvements de va-et-vient le long de l'axe z.

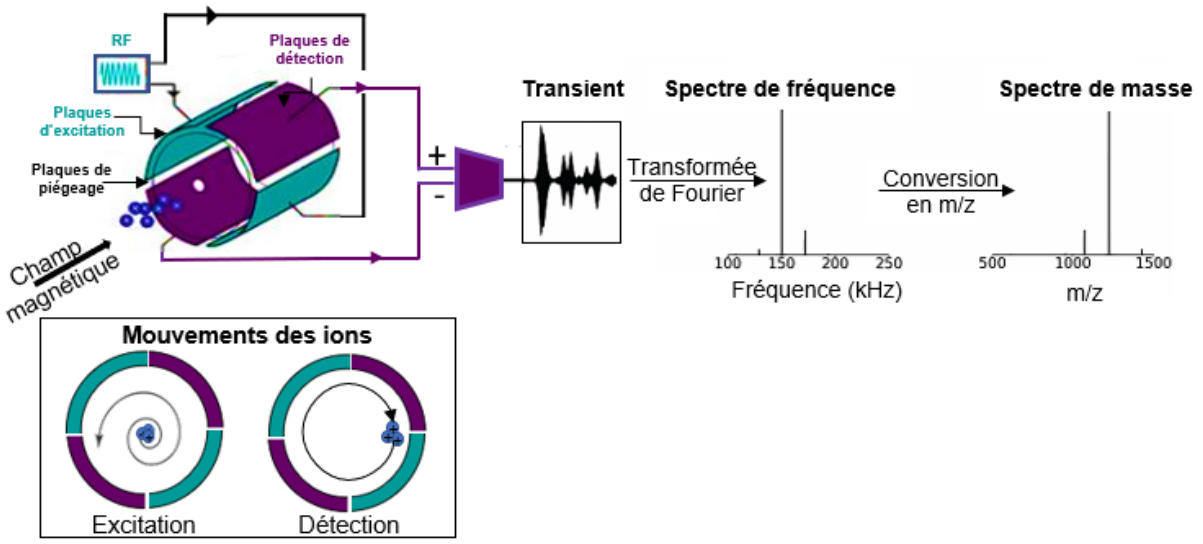


Figure II. 11: Principe de FT ICR-MS.

Toutes les masses doivent recevoir une excitation similaire pour éviter les conditions de détection dépendantes de la masse. Dans FT ICR, au lieu d'exciter et de détecter une seule masse (fréquence), toute une plage de m/z est excitée simultanément. Cette méthode est appelée excitation à large bande (*Broadband*). Pour ce faire, on peut généralement appliquer l'une des méthodes présentées dans l'Annexe 6 (Scigelova et al., 2011) :

Une excitation par «*chirp*» ou «*sweep*» (pulsion) balaye rapidement la plage de fréquences correspondant aux masses à exciter. Cela permet d'obtenir une excitation relativement uniforme et une réponse plate. Cependant, des distorsions restent à chaque extrémité de la plage d'excitation et cela diminue sa sélectivité.

Pour améliorer la qualité de l'excitation, un autre type a été développé qui s'appelle *SWIFT-Stored Wave Inverse Fourier Transform* (Marshall and Chen, 2015; Scigelova et al., 2011). Ce mode excite les plages de masses données, et effectue une transformation de Fourier inverse du domaine fréquentiel au domaine temporel.

Le signal induit par le mouvement des ions excités dans la cellule est mesuré en fonction du temps. L'échantillonnage du signal (à une fréquence deux fois plus élevée que la fréquence de la plus petite masse mesurée) est effectué, et l'algorithme *Fast Fourier Transform* est appliqué pour obtenir un spectre de fréquence puis un spectre de masse après calibration.

II.6.4. Application de l'ESI et de la LDI couplés au spectromètre FT ICR à l'étude des produits du PET.

L'analyse de condensats obtenus par les expériences dans le réacteur tubulaire est réalisée par (-) ESI-FT ICR-MS et le résidu solide par (+) LDI FT ICR-MS. Le FT ICR – MS (IonSpec, Lake Forest, CA) utilisé est équipé d'un aimant supraconducteur de 9,4 Tesla. L'interface schématique de la FT ICR-MS couplée à une source ESI et LDI est représentée sur la Figure II. 12. Les paramètres d'acquisition utilisés sont contrôlés par le logiciel Omega (Varian).

Les condensats obtenus avec les différentes conditions de pyrolyse sont totalement dissous dans de la pyridine (concentration de 10,7 ± 1 mg / mL). Un volume de 0,5 mL de cette solution est dilué avec 5 mL de méthanol. La solution obtenue est infusée dans la source ESI au moyen d'un pousse-seringue à un débit de 2 µL/min. La source ESI est utilisée en mode négatif. Le capillaire ESI est porté à un potentiel de 3,5 kV. La source et la sonde (capillaire) sont placées à pression atmosphérique et à une température de 40 °C et 83 °C respectivement. Les ions pénètrent dans une première chambre à travers un cône d'échantillonnage. La pression est alors environ de 2 torrs et les ions subissent une différence de potentiels appelée tension de cône (entre le cône d'échantillonnage et le cône d'extraction – typiquement 40V). Les ions sont alors accumulés pendant 500 ms dans l'hexapole Q3 après passage par un hexapole Q1 permettant de focaliser les ions et le quadrupôle Q2 permettant de sélectionner une plage de masse donnée (Figure II. 12.a)). La pression dans cette partie de l'instrument est de l'ordre de 10^{-4} torr. Les ions sont ensuite transférés vers la cellule ICR par un guide d'ions (hexapole). Les paramètres utilisés

garantissent un transfert efficace des ions compris entre 150 et 900 m/z. Dans la cellule FT ICR – MS, les ions sont piégés avec un potentiel de piégeage de 0,7 V et sont excités par une impulsion SWIFT avant d'être détectés. La détection se fait en mode Broadband et le courant d'image obtenu est converti par un convertisseur analogique-numérique (ADC) avant l'application de la transformée de Fourier. Le spectre de masse obtenu pour chaque échantillon analysé dans cette étude correspond à l'accumulation de 51 spectres de masse individuels, ce qui permet d'augmenter le rapport signal sur bruit. Le signal est échantillonné par 2048 K points (longueur transitoire de 0,524 s). La détection est effectuée dans la plage de 73 à 1000 m/z.

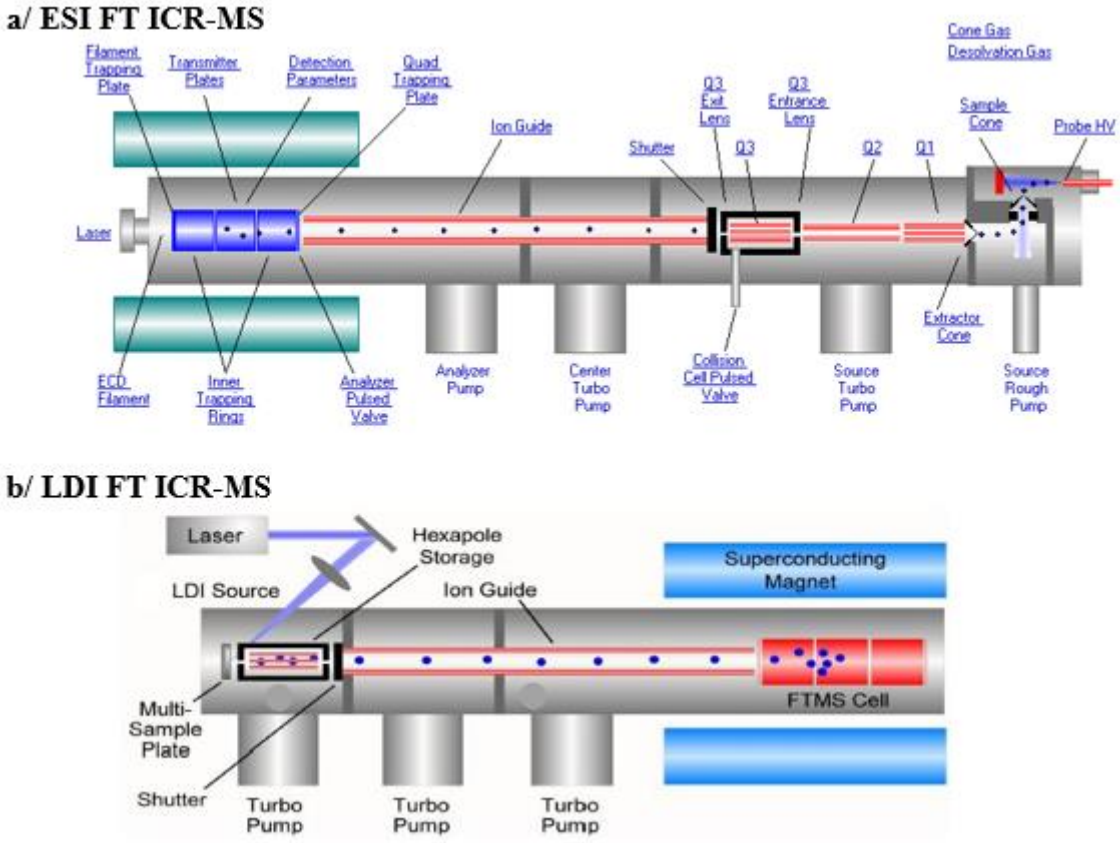


Figure II. 12 : L'interface schématique de FT ICR-MS couplée à : a/ ESI, b/ LDI.

L'analyse du résidu solide est effectuée par désorption/ionisation laser (LDI) couplée à la FT ICR-MS en mode positif à l'aide de la source ProMaldi. Quelques µg de résidu solide sont placés à l'aide d'une pince sur un porte-échantillon (plaque métallique) et sont maintenus à l'aide d'un ruban adhésif en aluminium. Le porte-échantillon est introduit dans la source par un SAS latéral à l'instrument. Lorsqu'un vide primaire est atteint dans le SAS, le porte échantillon est alors introduit dans la source MALDI à une position fixe sur une table de déplacement et à une pression de l'odre de 10^{-7} Torr. Lors de l'acquisition d'un spectre de masse, une succession de 8 tirs laser effectués à l'aide d'un laser Nd: YAG pulsé (longueur d'onde 355 nm / 3,5 eV

par photon – temps d'impulsion = 5 ns). L'énergie laser est fixée à 18% de l'énergie maximale délivrée par le laser. Les ions produits sont stockés dans un premier hexapole à une pression plus élevée avant d'être transférés vers la cellule FT ICR (Figure II. 12.b). Le guide d'ions est similaire à celui utilisé en ESI. Le piégeage de la tension dans la cellule est maintenu à 0,7 V et les ions sont excités par une impulsion *SWIFT* avant d'être détectés de la même manière que décrite pour la partie ESI. Ici, 4096 K points ont été utilisés pour échantillonner le signal pour des ions de la gamme m/z de 150 à 1500 (longueur transitoire de 2,097 s).

III. Caractérisation en ligne

III.1. Réacteur tubulaire couplé à un micro-chromatographe en phase gazeuse (µ-GC)

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une méthode de séparation largement appliquée dans de nombreuses études de la pyrolyse des solides. Cette technique est principalement utilisée comme une méthode d'analyse hors ligne. Néanmoins, elle peut également être utilisée pour l'analyse en ligne permettant de suivre un mélange gazeux en continu. Dans ce contexte, le gaz, émis par la pyrolyse de PET dans un réacteur horizontal, a été analysé en ligne en utilisant un µ-GC de type Varian 490 couplé à un détecteur de conductivité thermique (TCD) en prélevant un échantillon toutes les 3 min. Le TCD fait partie des appareils de mesure les plus couramment utilisés en GC pour quantifier les molécules séparées dans la colonne. Il mesure les modifications de la conductivité thermique du gaz vecteur, causées par la présence des substances éluées.

Le µ-GC utilisé consiste en un injecteur, une colonne et un détecteur qui sont installés dans différents compartiments à température contrôlée. Il est composé de quatre colonnes chromatographiques, chacune permettant de séparer des espèces différentes :

- Deux colonnes Molsieve 5A (MS5A) sont capables d'analyser N_2, CH_4 et CO.
- Une colonne PoraPLOT U détecte le CO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_2H_2.
- Une colonne CP-Wax 52CB est dédiée aux composés aromatiques (benzène, toluène, xylène).

Les colonnes PoraPLOT U, CP-Wax 52CB et une colonne MS5A utilisent l'hélium comme gaz vecteur. L'autre colonne MS5A utilise l'argon. La limite de détection est d'environ 0.5 ppm pour CP-Wax 52CB et 2 ppm pour MS5A et PoraPLOT U (Agilent-Technologies, 2016).

Les colonnes Molesieve 5A et Poraplot U sont connectées à une précolonne permettant d'effectuer une opération de back-flush. Cette précolonne permet la pré-séparation de l'échantillon. Les espèces les plus légères entrent dans la colonne d'analyse, tandis que les espèces les plus lourdes et indésirables sont adsorbées, puis rétrobalayées et évacuées. La principale raison de l'application de ce back-flush est de maintenir la colonne d'analyse propre et de réduire le temps d'analyse (Agilent-Technologies, 2017). Ce black-flush protège, 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 (Lenior, 2012).

Les paramètres du µ-GC sont résumés dans l'Annexe 7. 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. Quatre gaz majeurs (CO_2, CO, C_2H_4 et C_6H_6) ont été déterminés quantitativement. Les courbes d'étalonnage pour chaque espèce sont présentées dans l'Annexe 7. 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 µGC :

$$K_i=\frac{A_i}{x_i} \qquad \text{Eq.II. 2}$$

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

Avec les Ki, 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, le débit molaire des espèces i peut être calculé comme suit :

$$MF_i \text{ (mol/min/gPET)} = \frac{MF_{N2}}{m_{PET}} \frac{x_i}{x_{N2}} \qquad \text{Eq.II. 3}$$

Les gaz étant considérés comme des gaz parfaits, les fractions volumique et molaire sont les mêmes. On calcule également le flux molaire instantané en azote MF_{N2} grâce à la loi des gaz parfaits (Eq.II. 4):

$$MF_{N2} = \frac{P\,Q_{N2}}{R\,T} \qquad \text{Eq.II. 4}$$

avec

$$x_{N2} = 1 - \sum_{j=1}^{k} x_j \qquad \text{Eq.II. 5}$$

Avec MF_{N2} est le débit molaire d'azote en mol/min, x_i est la fraction molaire, Q_{N2} est le débit d'azote en (m^3/min), P in (Pa), T in (K), R est la constante de gaz parfaite, m_{PET} est la masse de PET introduite dans le réacteur en g, k est le nombre d'espèces détectées par µ-GC.

Pour déterminer la quantité de matière de gaz n_i produite pendant toute la pyrolyse, il faut intégrer l'Eq.II. 3 selon la règle de Simpson :

$$n_i\,(mol) = \int_{t0}^{tf} MF_i\,(t)dt \approx \frac{h}{3}\,[\,MF_i(t0) + 2\sum_{j=1}^{\frac{N}{2}-1} MF\left(t_{2j}\right) + 4\sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} MF(t_{2j-1}) + MF_i(tf)] \qquad \text{Eq.II. 6}$$

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

On traduit la quantité de matière ni en masse m_i et le rendement de l'espèce i est le rapport de sa masse (m_i) à la masse initiale de PET (m_{PET}).

III.2. Analyse thermogravimétrique couplée à une spectrométrie de masse

En appliquant des méthodes conventionnelles hors ligne telles que la GC/MS, la HPLC et la MS, la caractérisation d'un mélange complexe peut être réalisée. Cependant, il est impossible de suivre l'évolution temporelle du processus de pyrolyse. La mesure en ligne des gaz complexes nécessite des méthodes associant la sélectivité et la sensibilité. Cela permet de déterminer les profils temporels de chaque composé de flux gazeux, le comportement thermique du polymère et les voies réactionnelles. De ce fait, la pyrolyse est souvent étudiée en utilisant des techniques en ligne telles que le couplage ATG / MS ou ATG/IRTF (Badia et al., 2013; Pan et al., 2016). Malgré la capacité d'analyse en temps réel, il est difficile de détecter de nombreux composés organiques par ces techniques d'analyse en raison de la complexité du mélange gazeux.

Des développements récents des méthodes d'ionisation pour l'analyse en ligne impliquent des ionisations douces à faible degré de fragmentation (Tonokura et al., 2004). Parmi ces méthodes, on peut citer la photoionisation (PI) et l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI). Dans notre étude, nous avons utilisé l'ionisation à photon unique (SPI- *Single-photon ionization)* et l'ionisation multi-photonique résonnante (REMPI- *resonance enhanced multiple photon ionization*) couplée un analyseur à temps de vol (TOF), alors que APCI a été couplée avec un FT ICR-MS.

III.2.1. Analyse thermogravimétrique couplée à une photoionisation (PI) -TOF MS

En général, le principe de photoionisation (PI) repose sur l'ionisation de l'échantillon à l'aide de radiations lumineuses puis l'analyse avec une résolution temporelle suffisante pour déterminer l'abondance relative des ions séparés par leurs rapports masse sur charge (m/z) (Middaugh et al., 2018). Les spectres de masse obtenus dans ce cas ne montrent pas ou peu de pics de fragment.

L'ionisation à photon unique (SPI) et l'ionisation multi-photonique résonnante (REMPI) sont les techniques de PI les plus répandues à ce jour. Leurs représentations schématiques sont fournies sur la Figure II. 13. SPI utilise des photons ultraviolets sous vide (VUV ; *Vacuum Ultra-Violet*) qui sont absorbés par des molécules conduisant à la formation des ions chargés positivement en une seule étape (Giri et al., 2017). Cette méthode nécessite alors des sources appropriées pour la génération et l'émission de lumière VUV dans la plage d'énergie photonique de 7,5 à 11,8 eV, ce qui correspond à des longueurs d'onde de ~165-105 nm (Hanley and Zimmermann, 2009). Seuls les composés ayant une énergie d'ionisation (EI) inférieure à l'énergie du photon peuvent être ionisés (Mühlberger et al., 2005). SPI est capable d'ioniser toutes les classes de composés organiques.

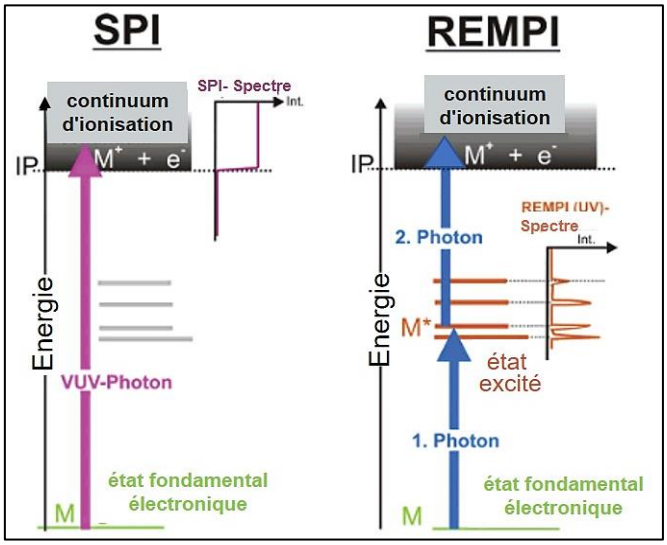


Figure II. 13: Représentation schématique du processus d'ionisation REMPI et SPI (Dorfner et al., 2004).

En REMPI, des impulsions laser ultraviolettes (UV) intenses pour le processus d'absorption à deux photons sont utilisées. En effet, les molécules absorbent un premier photon et sont excitées dans un état de transition spectroscopique UV (Figure II. 13). L'absorption d'un second photon ionise ensuite ces molécules excitées. REMPI est hautement sélectif et sensible aux composés

à structure vibronique spécifiques tels que les composés aromatiques (Jia et al., 2016). Trois conditions doivent être remplies qui sont (Dorfner et al., 2004) :

(i) Condition spectroscopique UV: la molécule présente un état excité actif UV, dont l'énergie correspond à l'énergie du photon laser (condition de résonance).

(ii) Condition de durée de vie : l'état excité a une durée de vie suffisamment longue pour absorber un deuxième photon en vue de son ionisation.

(iii) Condition d'énergie d'ionisation : l'énergie de deux photons est égale ou supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule.

Dans cette étude, la source d'ionisation fonctionne sous vide à environ 10^{-4} mbar. Le gradient de pression entre la thermobalance et le MS permet de transférer une fraction aliquote de gaz dégagé lors de la pyrolyse de PET. Une lumière VUV est générée par un laser Nd : YAG (Surelite III, Continuum, Inc., Santa Clara, CA, U.S.A; longueur d'onde : 1064 nm). Ce laser émet une longueur d'onde de 118 nm (10,49 eV), générée par la troisième harmonique à 355 nm dans une cellule à gaz remplie de xénon. Il fonctionne avec des énergies d'impulsion de 25 mJ et une largeur d'impulsion de 5 ns. Toutes les espèces organiques présentant une énergie d'ionisation (IE) inférieure à 10,49 eV sont ionisées.

Pour REMPI, une longueur d'onde de 266 nm (4,66 eV) a été obtenue par quadruplement en fréquence du laser Nd: YAG à 1064 nm. En conséquence, l'énergie d'ionisation avec REMPI utilisant deux photons est de 9,32 eV.

Une fois les ions générés, ils sont séparés par un m/z à l'aide d'un analyseur à temps de vol TOF (*Time of flight*) (*Kaesdorf Instrumente for Forschung and Industrie, Munich, Allemagne*). En effet, le principe de TOF MS repose sur la détermination du temps nécessaire aux ions pour couvrir une certaine distance jusqu'à atteindre le détecteur. Cependant, leurs vitesses varient selon leurs masses et par conséquent, cela entraîne une différence de temps de détection (Barner-Kowollik et al., 2012). Les ions de faible masse atteignent le détecteur plus rapidement que les ions de masse élevée. En raison du temps de vol court (50–100 ms) et de la bonne transmission, un spectre peut être généré en moins de 100 ms. Le TOF utilisé dans cette étude comporte un réflectron (Figure II. 14). Il s'agit d'un dispositif qui retarde puis inverse les vitesses des ions afin de corriger les temps de vol des ions de même masse mais d'énergies cinétiques différentes.

La détection des ions est effectuée à l'aide d'un détecteur à plaques microcanaux MCP (*Chevron Plate, Burle Electro-Optics Inc.*) qui sont des plaques en verre comprenant de petits canaux multiplicateurs d'électrons. Les ions ont été enregistrés jusqu'à 500 m/z et un logiciel personnalisé LabView a été utilisé pour le traitement des données.

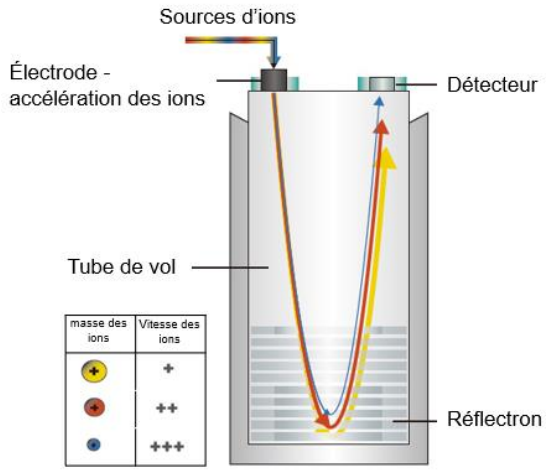


Figure II. 14: Principe de TOF MS avec réflectron (Schimadzu, 2018).

III.2.2. Analyse thermogravimétrique couplée à une *i*onisation chimique à pression atmosphérique (APCI) - FT ICR-MS.

L'APCI (ionisation chimique à pression atmosphérique) est une technique d'ionisation douce en phase gazeuse impliquant des réactions ion-molécule entre des ions réactifs et les molécules d'échantillon. Une représentation schématique de l'APCI est présentée sur la Figure II. 15, adaptée par (Raro et al., 2014) (Schimadzu, 2018). Cette méthode consiste à introduire l'échantillon dans un nébuliseur pneumatique à l'aide d'un gaz, plus souvent l'azote. L'échantillon est ensuite déplacé à travers un tube en quartz chauffé appelé chambre de désolvatation / vaporisation (Hoffmann and Vincent Stroobant, 2007). L'ionisation est réalisée par une décharge corona en appliquant une différence de potentiel de ± 2 à 3 kV sur une aiguille en acier inoxydable, par rapport à la contre-électrode à l'entrée du MS. L'azote est ionisé par l'aiguille impliquant une séquence de réactions moléculaires ioniques, comme indiqué sur la Figure II. 15. Le composé $N_2^{+\cdot}$ est l'origine de ces réactions et il est produit par bombardement électronique (Dzidic et al., 1976). Après la réaction de $N_4^{+\cdot}$ avec l'eau et formation des clusters d'eau chargés, un transfert de proton vers la molécule d'analyte M peut se produire. Cela permet de former des ions chargés qui, dans les modes positif et négatif, sont protonés MH^+ et déprotonés $(M - H)^-$, respectivement. Si le potentiel d'ionisation de l'analyte est inférieur au

potentiel d'ionisation de $N_4^{+\cdot}$, un transfert de charge peut également se produire (Bhardwaj and Hanley, 2014; Poole, 2003).

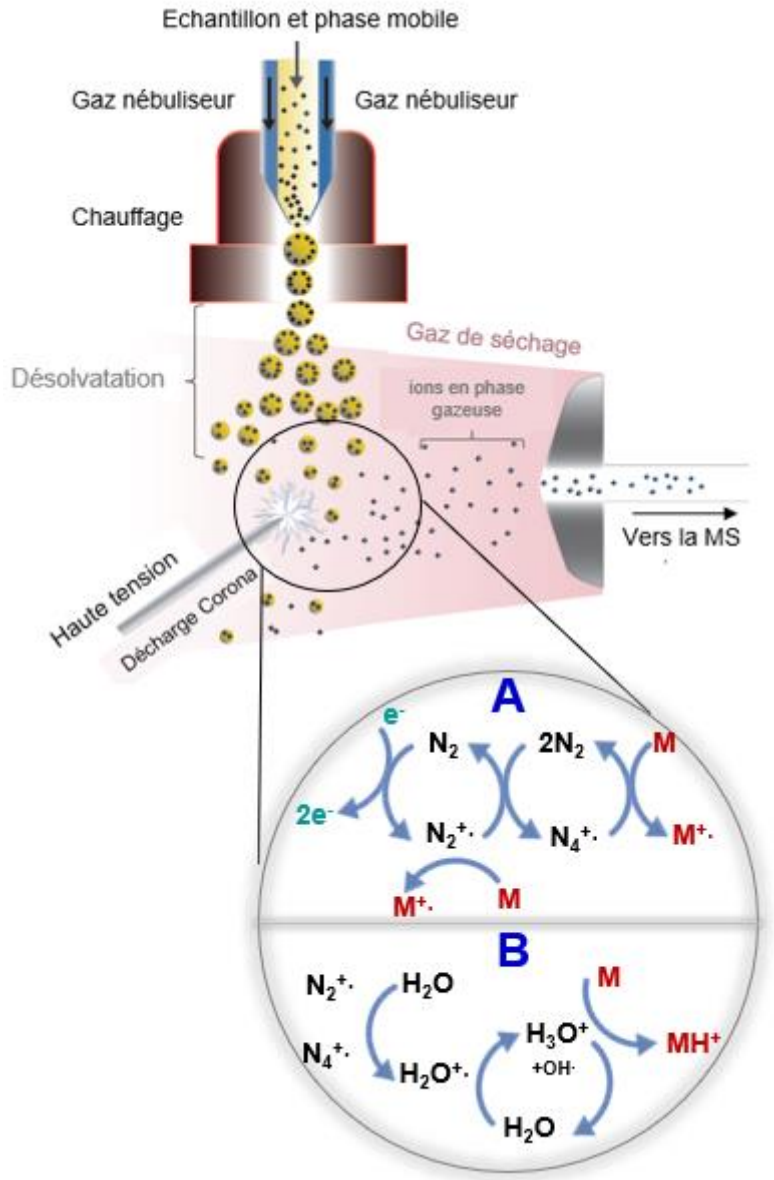


Figure II. 15: Représentation schématique de l'ionisation chimique à pression atmosphérique montrant certaines voies d'ionisation (ici positive) par transfert de charge (A) ou de proton (B).

Dans cette étude, l'instrument ATG-APCI-FT ICR-MS utilisé est présenté sur la Figure II. 16. Environ 2 mL/min du mélange gazeux dégagé ont été transférés dans la chambre d'ionisation via une légère surpression de 5 mbar par une ligne de transfert chauffée. Cette ligne est un capillaire en silice fondue désactivée, ayant une longueur de 2 m et à diamètre interne de 0,53 mm ID. Elle est chauffée à 300 °C. L'ionisation chimique a été réalisée par une source Bruker

GC-APCI II, fonctionnant à la pression atmosphérique en mode ion positif. Le débit de gaz de nébulisation et un débit de gaz de séchage (N_2) sont réglés à 1 L/min à 320 °C et à 3 L/min à 220 °C, respectivement.

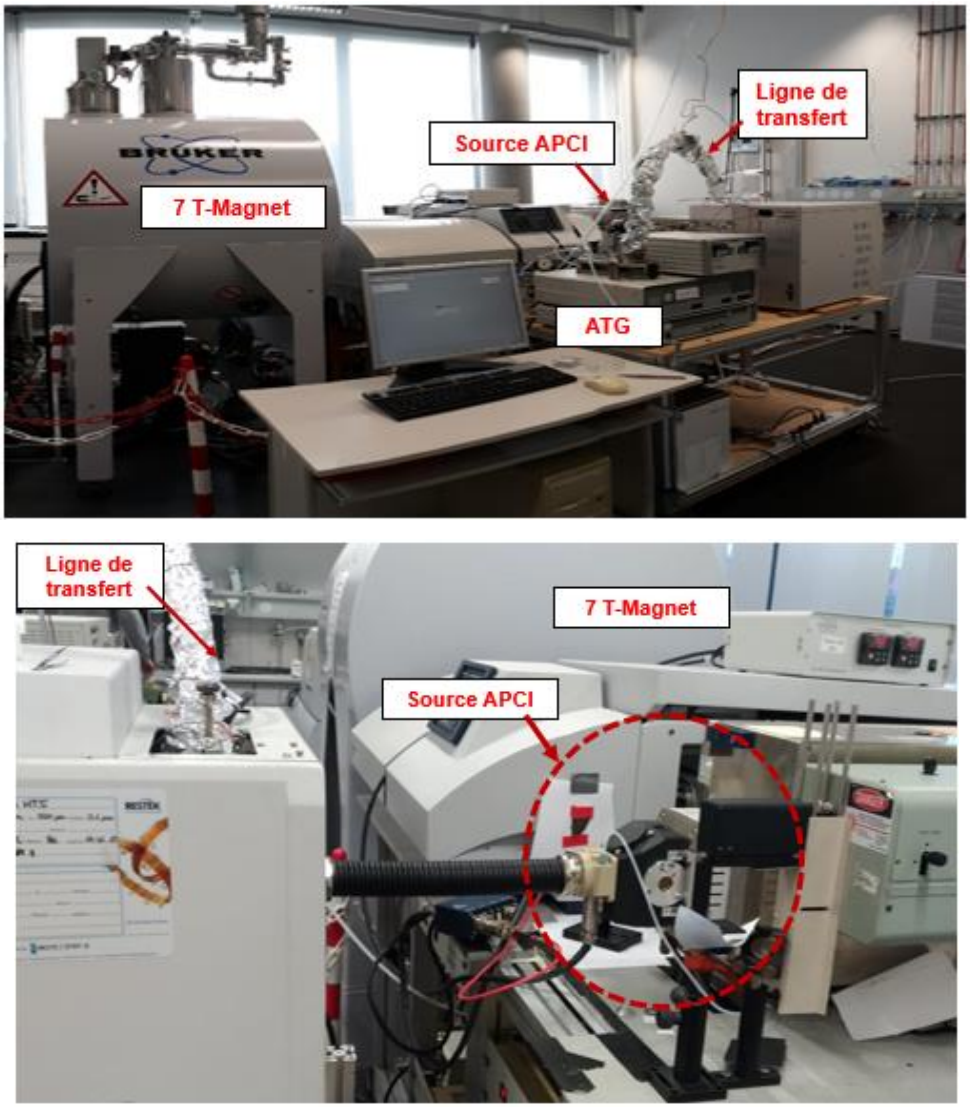


Figure II. 16: FT ICR-MS 7 T utilisé au laboratoire de Chimie Analytique en Rostock.

Une aiguille en acier inoxydable a été utilisée, générant une décharge corona avec un courant de 2,5 µA. Les ions produits ont été détectés par un *Bruker Apex II ultra* FT-MS équipé d'un aimant de 7 Tesla (*InfinityCell, Bruker Daltonics, Bremen, Allemagne*). Le potentiel RF de cône de passage ionique est 150 V. Les ions sont ensuite accumulés pendant 300 ms avant d'être transférés au ICR. Dans la cellule ICR, les ions sont excités en mode *sweep* et leur détection se fait en mode *Broadband* dans une plage comprise entre m/z 100 à 1 000. Le spectre de masse obtenu est le résultat de 5 *microscans*. Le signal est échantillonné par 4 méga points (longueur transitoire de 2s), ce qui offre une très haute résolution de 260 000 à m/z 400.

Le traitement des données a été effectué à l'aide de Bruker Data Analysis pour la calibration de m/z des spectres. L'interprétation des données obtenues est réalisée en utilisant différentes représentations graphiques des caractéristiques obtenues, qui indiquent le DBE (nombre d'insaturations – *Double Bond Equivalent*) en fonction du nombre de carbones, le rapport H/C en fonction du rapport O/C (diagramme de Van-Krevelen) et la distribution relative des classes. Toutes les représentations graphiques sont obtenues à l'aide de l'outil CERES basé sur les scripts Matlab. CERES est une application développée par Christopher RÜGER (*Joint Mass Spectrometry Centre JMSC Rostock and Munich, 18059 Rostock, Germany*), en collaboration avec le laboratoire C2MC (Complex Matrices Molecular Characterization), CNRS, Harfleur, France (Rüger et al., 2017; Schwemer et al., 2015). Cette application est également utilisée pour le traitement des données de FT ICR MS obtenues au LCP-A2MC à Metz.

Le DBE d'une molécule $C_cH_hO_o$ est calculé selon la formule générale : DBE= 1+ c - $\frac{h}{2}$.

L'abondance relative du composé i est calculée comme suit : $\frac{\text{abondance du composé i}}{\text{abondance de composé majeur}}$.

La contribution relative du composé de la classe j est obtenue par $\frac{\text{somme des abondances de classe j}}{\text{somme des abondances de tous les composés}}$

IV. Conclusion

La caractérisation des produits de pyrolyse de PET, en ligne ou hors ligne, a été effectuée en utilisant plusieurs appareils analytiques. Ces méthodes analytiques sont regroupées dans le Tableau II. 1 . La complexité du PET et de ses produits nécessite des spectromètres de masse à haute résolution. Dans cette étude, la spectrométrie de masse à cyclotron à ions à transformée de Fourier FT ICR MS a été utilisée et son principe a été décrit dans ce chapitre. En effet, cet instrument est parmi les techniques analytiques les plus puissantes en termes de pouvoir de résolution et de précision en masse (<1 ppm). Cela nous permet de caractériser d'une façon détaillée les produits de pyrolyse de PET. De plus, l'utilisation de différentes sources d'ionisation peut être un avantage pour faciliter l'interprétation de spectres et pour explorer de manière approfondie cette caractérisation fine. Dans cette étude, les sources d'ionisation douces (ESI, LDI, SPI, REMPI, et APCI) ont été utilisées en raison de leur capacité à ioniser différents types de composés selon leurs propriétés chimiques (polarité, masses molaires, insaturation …). Les processus d'ionisation impliqués pour chaque méthode ont également été décrits dans ce chapitre. Deux types de FT-ICR MS ont été utilisés dans cette thèse. La première FT-ICR MS,

équipé d'un aimant supraconducteur de 9.4 Tesla, a été utilisée dans le laboratoire LCP-A2MC avec deux types différents d'ionisation ESI et LDI. Les résultats font l'objet du chapitre VI. Le chapitre V est consacré aux résultats obtenus grâce au deuxième appareil qui a été utilisé au laboratoire de Chimie Analytique de Rostock. Il est équipé d'un aimant supraconducteur de 7 Tesla et est couplé avec une APCI. Dans ce laboratoire à Rostock, un couplage ATG-SPI/REMPI-TOF-MS a également été utilisé. La complémentarité de ces méthodes permettra de proposer des voies réactionnelles de dégradation de PET.

Tableau II. 1: Tableau récapitulatif des appareils analytiques utilisées pour la caractérisation de produits dans cette étude.

	µ-GC-TCD	**HPLC**	**FTIR**	**GC/MS-FID**	**FT ICR-MS**			**TOF MS**
					ESI	LDI	APCI	SPI/REMPI
Gaz non condensables	X						Analyse en ligne	
Composés carbonylés		X						
Condensats			X	X	X			
Résidu solide						X		

Référence

Adamson, J.T., Håkansson, K., 2007. Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry for Lectin Analysis, in: Lectins: Analytical Technologies. p. 457. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53077-6.X5000-5

Agilent-Technologies, 2017. Agilent 490 Micro Gas Chromatograph User Manual.

Agilent-Technologies, 2016. 490 Micro GC System [WWW Document]. URL https://www.agilent.com/en/products/gas-chromatography/gc-systems/490-micro-gc-system (accessed 8.2.19).

Agthoven, M.A. van, Lam, Y.P.Y., O'Connor, P.B., Rolando, C., Delsuc, M., 2019. Two-dimensional mass spectrometry: new perspectives for tandem mass spectrometry. Eur. Biophys. J. 48, 213–229. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00249-019-01348-5

Auroux, A., 2013. Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Badia, J.D., Martinez-Felipe, A., Santonja-Blasco, L., Ribes-Greus, A., 2013. Thermal and thermo-oxidative stability of reprocessed poly(ethylene terephthalate). J. Anal. Appl. Pyrolysis 99, 191–202. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.003

Barner-Kowollik, C., Gruedling, T., Falkenhagen, J., Weidner, S., 2012. Mass spectrometry in polymer chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Bhardwaj, C., Hanley, L., 2014. Ion sources for mass spectrometric identification and imaging of molecular species. Nat. Prod. Rep. 31, 756–767. https://doi.org/10.1039/c3np70094a

Blasio, C. De, 2019. Fundamentals of biofuels engineering and technology. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11599-9

de Hoffmann, E., Stroobant, V., 2007. Mass Spectrometry: Principles and Applications, 3rd ed. John Wiley & Sons, Ltd.

De Saint Laumer, J., Cicchetti, E., Merle, P., Egger, J., Chaintreau, A., 2010. Quantification in Gas Chromatography : Prediction of Flame Ionization Detector Response Factors from

Combustion Enthalpies and Molecular Structures. Anal. Chem. 82, 6457–6462.

Dorfner, R., Ferge, T., Yeretzian, C., Kettrup, A., Zimmermann, R., 2004. Laser Mass Spectrometry as On-Line Sensor for Industrial Process Analysis: Process Control of Coffee Roasting. Anal. Chem. 76, 1386–1402. https://doi.org/10.1063/1.1405610

Dzidic, I., Carroll, D.I., Stillwell, R.N., Horning, E.C., 1976. Comparison of Positive Ions Formed in Nickel-63 and Corona Discharge Ion Sources Using Nitrogen, Argon, Isobutane, Ammonia and Nitric Oxide as Reagents in Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. Anal. Chem. 48, 1763–1768. https://doi.org/10.1021/ac50006a035

Fenn, J.B., Mann, M., Meng, C.K.A.I., Wong, S.F., Whitehouse, C.M., 1989. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. Science (80-.). 246, 64–71. https://doi.org/DOI: 10.1126/science.2675315

Giri, A., Coutriade, M., Racaud, A., Okuda, K., Dane, J., Cody, R.B., Focant, J.F., 2017. Molecular characterization of volatiles and petrochemical base oils by photo-ionization GC×GC-TOF-MS. Anal. Chem. 89, 5395–5403. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00124

Hanley, L., Zimmermann, R., 2009. Light and molecular ions: The emergence of vacuum UV single-photon ionization in MS. Anal. Chem. 81, 4174–4182. https://doi.org/10.1021/ac8013675

Jia, L., Brech, Y. Le, Mauviel, G., Qi, F., Frowein, M.B., Ehlert, S., Zimmermann, R., Dufour, A., 2016. Online Analysis of Biomass Pyrolysis Tar by Photoionization Mass Spectrometry. Energy Fuels 30, 1555–1563. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02274

Krotz, L., Leone, F., Giazzi, G., 2016. Thermo Scientific Flash Smart Elemental Analyzer : Fully Automated Double Channel Analysis for Petrochemical Applications.

Lenior, T., 2012. micro process gas chromatograph (µPGC) analyses with sample conditioning.

Marshall, A.G., Chen, T., 2015. 40 years of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. 377, 410–420. https://doi.org/10.1016/j.ijms.2014.06.034

Middaugh, J.E., Buras, Z.J., Matrat, M., Chu, T., Kim, Y., Alecu, I.M., Vasiliou, A.K., Goldsmith, C.F., Green, W.H., Middaugh, J.E., Buras, Z.J., Matrat, M., Chu, T., Kim, Y., Alecu, I.M., Vasiliou, A.K., Goldsmith, C.F., 2018. A combined photoionization time-of-flight mass spectrometry and laser absorption spectrometry flash photolysis apparatus for simultaneous determination of reaction rates and product branching. Rev. Sci. Instrum. 89, 074102. https://doi.org/10.1063/1.5024399

Mühlberger, F., Wieser, J., Morozov, A., Ulrich, A., Zimmermann, R., 2005. Single-photon ionization quadrupole mass spectrometry with an electron beam pumped excimer light source. Anal. Chem. 77, 2218–2226. https://doi.org/10.1021/ac048319f

Pan, Y., Wang, W., Pan, H., Zhan, J., Hu, Y., 2016. Fabrication of montmorillonite and titanate nanotube based coatings: Via layer-by-layer self-assembly method to enhance the thermal stability, flame retardancy and ultraviolet protection of polyethylene terephthalate (PET) fabric. RSC Adv. 6, 53625–53634. https://doi.org/10.1039/c6ra05213d

Pickford, R., Miguens-Rodriguez, M., Afzaal, S., Speir, P., Pergantis, S.A., Thomas-Oates, J.E., 2002. Application of the high mass accuracy capabilities of FT-ICR-MS and Q-ToF-MS to the characterisation of arsenic compounds in complex biological matrices. J. Anal. At. Spectrom. 17, 173–176. https://doi.org/10.1039/b109842j

Poole, C.F., 2003. Spectroscopic Detectors for Identification and Quantification, in: The Essence of Chromatography. p. 719. https://doi.org/10.1021/ed080p883.1

Ramaiah, G., Bhatia, D., 2017. Structural Analysis Of Merino Wool, Pashmina And Angora Fibers Using Analytical Instruments Like Scanning Electron Microscope And Infra-Red Spectroscopy. Int. J. Eng. Technol. Sci. Res. 4, 112–125.

Raro, M., Portolés, T., Sancho, J. V., Pitarch, E., Hernández, F., Marcos, J., Ventura, R., Gõmez, C., Segura, J., Pozo, O.J., 2014. Mass spectrometric behavior of anabolic androgenic steroids using gas chromatography coupled to atmospheric pressure chemical ionization source. Part I: Ionization. J. Mass Spectrom. 49, 509–521. https://doi.org/10.1002/jms.3367

Richard, F., Haglund, J., 1996. Microscopic and mesoscopic aspects of laser-induced desorption and ablation. Appl. Surf. Sci. 96–98, 1–13. https://doi.org/10.1016/0169-

4332(95)00371-1

Rüger, C.P., Schwemer, T., Sklorz, M., O'Connor, P.B., Barrow, M.P., Zimmermann, R., 2017. Comprehensive chemical comparison of fuel composition and aerosol particles emitted from a ship diesel engine by gas chromatography atmospheric pressure chemical ionisation ultra-high resolution mass spectrometry with improved data processing routines. Eur. J. Mass Spectrom. 23, 28–39. https://doi.org/10.1177/1469066717694286

Salih, S.M., 2012. Fourier Transform – Materials Analysis. InTech.

Schimadzu, 2018. Liquid Chromatography Mass Spectrometry (LCMS).

Schwemer, T., Rüger, C.P., Sklorz, M., Zimmermann, R., 2015. Gas Chromatography Coupled to Atmospheric Pressure Chemical Ionization FT-ICR Mass Spectrometry for Improvement of Data Reliability. Anal. Chem. 87, 11957–11961. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02114

Scigelova, M., Hornshaw, M., Giannakopulos, A., Makarov, A., 2011. Fourier transform mass spectrometry. Mol. Cell. Proteomics 10, M111.009431. https://doi.org/10.1201/9781351076838

Taylor, G., 1964. Disintegration of water drops in an electric field. Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci. 280, 383–397. https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0151

The Linde Group, 2019. Flame ionisation detector (FID) [WWW Document]. URL http://hiq.linde-gas.com/en/analytical_methods/gas_chromatography/flame_ionisation_detector.html (accessed 8.15.19).

Tonokura, K., Nakamura, T., Koshi, M., 2004. Detection of Chlorobenzene Derivatives Using Vacuum Ultraviolet Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. Anal. Sci. 19, 1109–1113. https://doi.org/10.2116/analsci.19.1109

Yale-University-JohnsonLab, 2019. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry [WWW Document]. URL https://jlab.chem.yale.edu/research/techniques/fourier-transform-ion-cyclotron-resonance-mass-spectrometry

Chapitre III

Slow pyrolysis of Polyethylene Terephthalate: Online monitoring of gas production and quantitative analysis of waxy products

Sommaire

Abstract 97

1. Introduction 98
2. Experimental 101
   - 2.1. Materials 101
   - 2.2. Thermogravimetric analysis 101
   - 2.3. Pyrolysis setup 102
   - 2.4. Characterization of pyrolysis products 104
3. Results and discussion 106
   - 3.1. Thermogravimetric analysis results 106
   - 3.2. Pyrolysis setup results 112
   - 3.3. Characterization of pyrolysis products 115
4. Conclusions 128

References 129

Supplementary Material 137

Chapitre III: Slow pyrolysis of Polyethylene Terephthalate: Online monitoring of gas production and quantitative analysis of waxy products

Ce chapitre est focalisé sur la pyrolyse lente du PET, en mettant en évidence les évolutions temporelles des émissions gazeuses non condensables et l'analyse quantitative de certaines molécules de gaz condensables. À notre connaissance, il s'agit de l'étude la plus détaillée sur la pyrolyse lente du PET dans ce contexte. Des expériences de pyrolyse de PET ont été conduites à des températures finales allant de 410 °C à 480 °C.

Tout d'abord, des méthodes thermiques classiques telles que la Thermogravimétrie (ATG) et la Calorimétrie (DSC) ont été utilisées. La DSC a permis de déterminer, essentiellement, les températures caractéristiques du PET (transition vitreuse, fusion, …). Les expériences de pyrolyse en ATG ont été conduites afin d'étudier les effets de certains paramètres tels que la température finale, la vitesse de chauffage, le débit de gaz vecteur et l'effet d'un couvercle sur le creuset. Elles ont également permis de déterminer les paramètres de fonctionnement requis pour le réacteur tubulaire qui a fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Les résultats d'ATG ont montré que la dégradation de PET s'est principalement effectuée entre 350 °C et 500 °C. Un fort impact a notamment été observé avec la température finale et les vitesses de chauffage sur la décomposition du PET, alors que le débit d'azote semble avoir un effet négligeable. L'utilisation du couvercle perforé sur le creuset a légèrement augmenté la masse résiduelle finale et le taux de décomposition maximal.

Les expériences de pyrolyse dans un réacteur horizontal tubulaire ont été effectuées à une vitesse de chauffage de 5 °C/min. Le profil de température réelle de l'échantillon a été mesuré, ce qui a permis de suivre le comportement thermique de PET. Au cours de la pyrolyse, trois types de produits ont été obtenus : les gaz non condensables, les condensats et le résidu solide. Différentes techniques ont été utilisées pour les caractériser. Pour chaque température finale, 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 composés carbonylés présents dans le gaz ont été dérivatisées, analysés et quantifiés par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC). Les condensats ont été caractérisés par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) permettant de fournir des informations sur les types de liaisons et les groupements fonctionnels de l'échantillon. Certaines molécules de ces condensats ont été quantifiées par Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID).

Les résultats d'analyse des gaz non condensables ont révélé que le gaz est formé majoritairement par des oxydes de carbone (CO et CO_2), de l'acétaldéhyde et des quantités

mineures de C_2H_4 et benzène. En utilisant la µ-GC, leurs profils temporels, à l'exception de l'acétaldéhyde, ont permis de déterminer les températures d'apparition de chaque gaz et leurs quantités dégagées. Ces composés gazeux sont apparus à différentes températures, le premier étant le CO_2, suivi par le CO et le C_2H_4. Les profils temporels de CO_2, CO et C_2H_4 suivent une tendance similaire. Cependant, le benzène, qui est généré un peu plus tard, est caractérisé par un profil bimodal (deux pics), soulignant l'existence de deux étapes responsables de son émission. D'autre part, les décarboxylations prédominent devant les réactions de décarbonylation à basses températures, ce qui est vérifié par le rendement élevé de CO_2. Une relation presque linéaire entre le rapport massique de CO/CO_2 et la température finale de l'échantillon a été observée.

Une quantité importante d'acétaldéhyde a été détectée par HPLC. Son évolution en fonction de la température est négligeable. Une comparaison entre le rendement de gaz total obtenu par µ-GC et HPLC et celui trouvé par soustraction (bilan de matière) a révélé une faible différence, montrant la bonne qualité de nos protocoles expérimentaux.

Concernant l'analyse par IRTF, les résultats ont montré la présence de groupements carboxyles, carbonyles et esters dans les échantillons. Ces résultats ont été prouvés par l'analyse par GC/MS-FID qui a montré que les produits principaux sont l'acide benzoïque et l'acide 4-[(vinyloxy)carbonyl] benzoïque.

La combinaison des résultats obtenus par ces différentes techniques a permis de proposer certaines voies réactionnelles de la dégradation de PET parmi lesquelles les réactions de décarboxylation et de décarbonylation. Les groupes terminaux vinyliques peuvent également être les responsables de nombreuses réactions, générant des espèces volatiles. En fait, CO_2 et CO peuvent être générés par la décomposition du groupe terminal vinyle par le biais d'une réaction concertée à quatre chaînons. L'acétaldéhyde peut être produit à partir d'une réaction de transestérification de groupe terminal vinylique, par transition à six chaînons des groupes hydroxy terminaux et la décomposition du monoéthyl téréphtalate.

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

SLOW PYROLYSIS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE: ONLINE MONITORING OF GAS PRODUCTION AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF WAXY PRODUCTS

Asma DHAHAK, Guillaume HILD, Mathieu ROUAUD, Guillain MAUVIEL, Valérie BURKLE-VITZTHUM

Laboratory of Reactions and Process Engineering LRGP, 1 rue Grandville 54001 Nancy, France.

Article paru dans Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2019), 142, 104664 (DOI: 10.1016/j.jaap.2019.104664)

Abstract

The slow pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET) was investigated over a range of final temperatures from 410 °C to 480 °C yielding a wide variety of species. The objective of the current study was to provide thermal dependent evolution profile for mass loss and pyrolysis gas, in addition to the partial quantification of the waxy products. The polymer degradation was first characterized by thermogravimetric analysis. Many parameters were studied such as final temperature, heating rate, flow rate and the presence or not of a lid on the crucible. The slow pyrolysis of PET was then performed in a horizontal tubular reactor at 5 °C/min. The pyrolysis products were analysed, focusing especially on gaseous and waxy fractions. The gas emitted was monitored online by µ-GC which allowed establishing their real time evolution profile. Carbonyl species were analyzed using HPLC. As a result, the gas contained mainly acetaldehyde, CO and CO_2, and to a smaller extent ethylene and benzene. Benzene profile exhibited two peaks, indicating that there may be two steps or two main reactions in the release of this compound. The waxy products were characterized by GC/MS-FID and FTIR techniques. FTIR showed that the main chemical moieties of the waxy products were carboxylic acids and esters. GC/MS-FID confirmed that these pyrolysates contained mainly benzoic acid and its derivatives and monovinyl terephthalate. The quantitative analysis showed that the highest production of benzoic acid was obtained at 430°C. Its yield is 11% of initial PET mass.

Keywords: polyethylene terephthalate; pyrolysis; online analysis; gas monitoring; waxy characterization; quantification

1. Introduction

Polyethylene Terephthalate (PET) is a linear thermoplastic. It is produced by polycondensation of Bis-HydroxyEthyl Terephtalate monomer (BHET). This monomer is obtained either by direct esterification of terephthalic acid (TPA) with ethylene glycol (EG) or by transesterification of dimethyl terephalate (DMT) with EG. This polymer is widely used to produce synthetic polyester fibers, packaging materials such as bottle, films, electronic equipment, automotive products, etc [1], [2]. The increasing use of these materials yields a significant amount of waste thus causing environmental issues. As the PET is a non-biodegradable plastic, it is essential to manage this waste. Several methods are used such as gasification, pyrolysis, incineration, glycolysis etc.

Pyrolysis is one of the suitable upgrading ways to convert solid waste into useful products. It produces three types of products: gas, liquid and solid compounds. Pyrolysis is also the first step of every combustion and the knowledge of the pyrolysis product composition and their production kinetics is of utmost importance in case of fire studies for an example.

The waxy products of PET pyrolysis are mainly composed of organic acids such as benzoic acid, terephthalic acid, monovinyl terephthalate, divinyl terephthalate and vinyl benzoate [3], [4]. Gas species contain mostly acetaldehyde, CO_2, CO and aromatics species (benzene, toluene) [5], [6]. A carbonaceous solid residue is collected at the end of the pyrolysis. The decomposition of the aromatic polymers involves the competition between condensation and chain scission. The condensation allows the formation of a carbon structure and the chain scission produces volatile compounds [7][8]. In fact, aromatic polymers can convert into polyhexagonal carbon layers whose structure are similar to graphite. This facilitates its

conversion into carbonaceous residue [7]. In addition, increasing temperature leads to the loss of aliphatic parts (CH_2-CH_2) because their Bond Dissociation Energies (BDE) are weaker than the aromatic parts (In PET, BDE $(C\text{-}C)_{aliph}$= 83 kcal/mol, BDE(C_{aliph}-O)= 86 kcal/mol, and BDE(C_{arom}-C(O))=107 kcal/mol) [9]–[11].

The nature and the amount of these products depend on many factors such as the final temperature, the heating rate (fast, intermediate and slow pyrolysis) and the type of reactor etc [4]. Numerous studies on PET pyrolysis were conducted by using different techniques like thermogravimetric analyzer (TGA) [4], [12]–[14] and pyrolysis setup (fluidized bed [15], conical spouted reactor [6], horizontal reactor [16], [17] and Py-GC/MS [3]).

In literature, the pyrolysis of PET occurs approximately between 350 °C and 500 °C [3], [7]. Detailed quantitative and qualitative studies were conducted on flash pyrolysis[13], [18], [19]. M. Dzięcioł and J. Trzeszczyński [20], [21] investigated the isothermal pyrolysis of pure PET in a tubular reactor. They studied the influence of temperature from 200 °C to 700 °C on product evolutions and compositions. They reported that the products were emitted mainly between 400 °C and 700 °C. The main volatile species are carbon monoxide, followed by carbon dioxide and acetaldehyde [20]. The authors also found that, besides the gaseous species, the volatile mixture consisted mostly of monovinyl terephthalate, terephthalic acid and benzoic acid [21].

In slow pyrolysis conditions, Hujuri et al. [22] studied the influence of final temperature on product distribution from 200 °C to 600 °C by using TGA at 10 °C/min. They proposed different reaction types involving the PET decomposition. They suggested that an ionic mechanism took place mainly at low temperature (200-300 °C), whereas at higher temperature, the degradation occurred via a radical mechanism. At the maximum pyrolysis temperature which was 435 °C, the identified products were benzene, toluene, terephthalic acid (TPA), monovinyl terephthalate and divinyl terephthalate [22]. Cit et al. [17] carried out

the degradation of PET in a horizontal reactor at 10 °C/min. They studied the effect of final temperature on products yields and composition. They tested four final temperatures: 400 °C, 500 °C, 600 °C and 700 °C. The authors found that gas and wax yields increased slightly when the final temperature increased from 400 °C to 500 °C. The gas yield increased from 26 % to 28 % and the wax yield from 60% at 400 °C to 63% at 500 °C. 63% was the maximum and the yield decreased thereafter to 45% at 700 °C. The solid residue decreased from 14% at 400 °C to 9% at 500 °C.

Compared to other polymers such as polyethylene and polypropylene [23], there is a lack of studies on PET slow pyrolysis, particularly on monitoring gas evolution. Gupta et al. [24] studied qualitatively the thermal degradation of thermoplastic polymers, including PET. They used a TG coupled to a quadruple mass spectrometry from room temperature to 800 °C with a heating rate of 10 °C/min. They identified some fragments such as CO, CO_2, CH_4, $^{\cdot}CH_2$, $^{\cdot}CH_3$, $^{\cdot}C_6H_5$, $^{\cdot}C_6H_4$ and they followed their ion current evolutions as a function of time.

In this context, this work focused on slow pyrolysis of PET, highlighting particularly the evolution of gas as a function of time. The experiments were performed at early stages of the decomposition of PET in order to minimize the secondary reactions in gas phase that could occur at high pyrolysis temperature. So, four final temperatures have been tested: 410 °C, 430 °C, 450 °C and 480 °C. This small temperature range allowed to closely follow the thermal behaviour of PET during the slow pyrolysis. The classic dynamic technique of TGA was used to study the effects of some parameters such as final temperature, heating rate, flow rate and the effect of a lid on the crucible. Then, the experiments of pyrolysis were carried out in a tubular reactor with a heating rate of 5 °C/min. For each final temperature, the temporal profiles of gas were measured. The products were qualitatively and quantitatively analyzed by different techniques. The gas was analyzed and quantified online by micro-gas chromatography (µ-GC). The volatile carbonyl species were derivatized and analyzed by

high-performance liquid chromatography (HPLC). The waxy products were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry with flame ionization detector (GC/MS-FID) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

2. Experimental

2.1. Materials

PET was purchased from Goodfellow SARL in a powder form, with a particle size of 300 microns. The 4-methylbenzoic acid, 4-ethylbenzoic acid, 4-vinylbenzoic acid, terephthalic acid, terphenyl, ethylene dibenzoate, acetaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone were purchased by TCI chemicals Co. Biphenyl and benzoic acid were obtained from Janssen Chimica and Merck-Schuchardt respectively. Pyridine (Acros Organics) was used as solvent. The 1-undecene (Fluka) was chosen as internal standard. Acetaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone (Ac-DNPH) was purchased by TCI chemicals Co. 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) and acetonitrile were obtained from Aldrich. All the chemical products were used as received. A differential scanning calorimetry (DSC) analysis has been performed to determine the different characteristic temperatures and the crystallinity of PET.

2.2. Thermogravimetric analysis

The PET pyrolysis was studied by thermogravimetric analysis (TGA) using a Mettler Toledo Star^{e} system equipment. This technique allows the study of the mass loss of the polymer towards temperature increase. In the present work, the effect of important parameters, which are the final temperature (410, 430, 450 and 480 °C), heating rate (2, 5, 10, 20 and 30 °C/min), nitrogen flow rate (25, 50, 100 and 200 mL/min) and the effect of a lid were investigated. These measurements are also used to determine the operating conditions required for the

experiments in the tubular reactor. About 8-9 mg of PET were used in each measurement. All the experiments were carried out in alumina crucibles of 70 µL.

2.3. Pyrolysis setup

Other pyrolysis experiments were carried out in a horizontal tubular reactor (ID 21 mm× 520 mm) heated by a furnace chamber type Thermolyne 21100 (OD 220 mm× ID 40 mm× 420 mm) (Figure III. 1). The sample temperature was monitored using a K-type thermocouple connected to a temperature recorder.

In the first step, a quartz boat (11mm ×60 mm × 70 mm) filled with 0.5g of PET was placed in the middle of the reactor to create a uniform temperature profile. Then, the reactor was purged during 30 min with N_2 to eliminate any oxygen from the installation. As soon as these steps were carried out, the sample was heated up to various final temperatures (410, 430, 450 and 480 °C), which were held for 120, 90, 60, 60 min respectively. The heating rate was set to 5 °C/min and the inert gas flow rate was 555 NmL/min. The value of heating rate is justified in section 3.2.1.

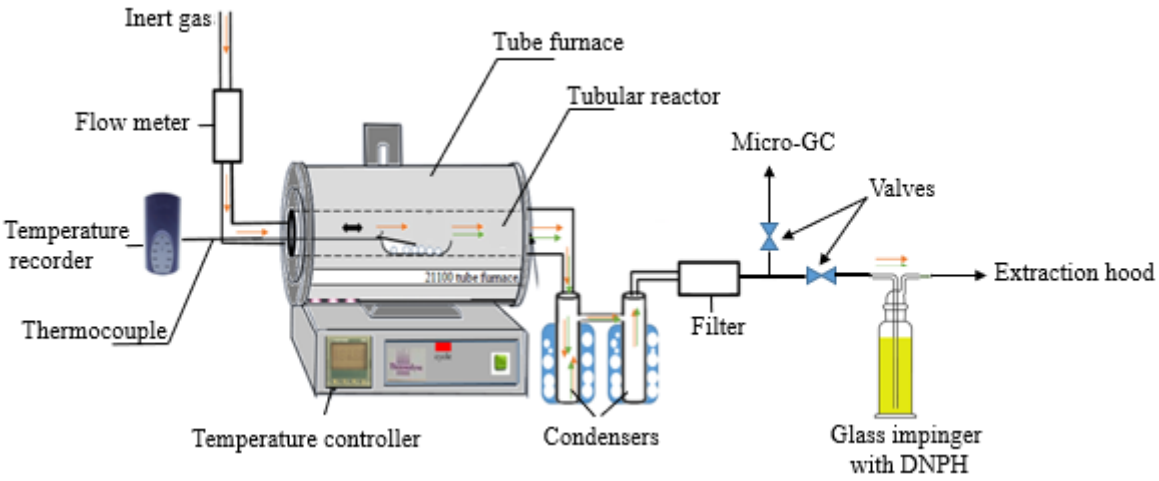


Figure III. 1: Experimental pyrolysis setup.

The outlet gas flowed from the reactor through two condensers to recover the condensable volatiles. The condensers were immersed in an ice bath (0-3 °C). Then, the gas was filtrated

to ensure that no solid or liquid residues enter the micro gas chromatography (µ-GC, section 2.4.1.1) system. Then, a fraction of the gas was analyzed and quantified online by this µ-GC. The second flow bubbled through a DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine) solution to capture the carbonyl species in the presence of concentrated sulfuric acid. These species could not be monitored online, so it was not possible to acquire their temporal profiles. They react with DNPH to form stable 2,4-dinitrophenylhydrazone. The reaction scheme is shown in Figure III. 2 [25]. The solution was then injected offline in a high-performance liquid chromatography (HPLC, section 2.4.1.2) with UV detection.

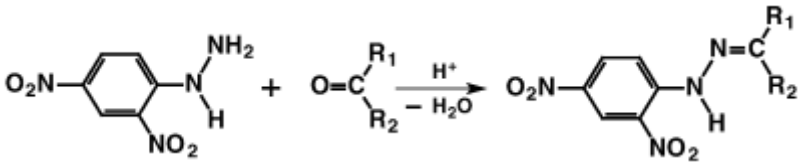


Figure III. 2: Derivatization reaction of carbonyls with 2,4-dinitrophenylhydrazine.

At the end of the pyrolysis, two types of products were recovered: a solid residue that remained in the sample holder and condensable waxy products, which were recovered in the two condensers and the filter. The waxy products were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) and were also dissolved in pyridine and analyzed by GC/MS-FID (section 2.4.2.2).

For each experiment, the sample holder, the condensers, the filter and the connections were weighted before and after the pyrolysis. Then, the yields of solid residue and waxy products (in the condensers, filter and connections) were calculated by dividing the mass of the products by the initial mass of PET, whereas the yield of gas was determined by difference. The gas yield was also calculated thanks to the µ-GC analysis by integrating the temporal evolution profile of each species (as described in more details in Supplementary Material (Appendix. A). It was then compared with the yield obtained by subtraction.

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 corresponds to a difference of sample temperature of 22 °C between two consecutive measurements. So, for repeated experiment (under the same conditions), the starting temperatures of the analysis varied from one to another in order to better define the gas profiles.

2.4. Characterization of pyrolysis products

2.4.1. Analysis of gas

2.4.1.1. Analysis of gas by micro-GC

The gas was analyzed online by using a μGC-Varian 490 equipped with four modules: two molecular Sieve 5A (MS5A) columns, a Poraplot U column and a CP-Wax 52CB column. N_2, CH_4 and CO were analyzed by the MS5A columns, while CO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_2H_2 were detected on the Poraplot U column. CP-Wax 52CB column is dedicated to the aromatic compounds (benzene, toluene, xylene). The gases are detected by thermal conductivity detectors (TCD). The parameters of micro-GC are summarized in Table B.1 (Supplementary Material).

2.4.1.2. Analysis of carbonyl species by HPLC

DNPH was dissolved in acetonitrile (concentration 4g/L). A volume of 175 mL of this solution was used in each experiment. Then, 4 mL of concentrated sulfuric acid was added. At the end of the pyrolysis, 20 μL of solution were injected into the HPLC. The HPLC system consisted of a degasser (DGU-24A), a chromatographic pump (LC-20AT, Shimadzu), a column oven equipped with an Apollo C18 column (5 mm; 4.6 × 250 mm; Grace Davison Discovery Sciences, Deerfield, IL) and coupled to a UV detector (SPA-20A, Shimadzu) set at 254 nm.

The mobile phase was composed of acetonitrile and water (50:50, v/v) at a flow-rate of 0.4 mL/min.

2.4.2. Characterization of waxy products

2.4.2.1. Analysis of waxy products by FTIR

The original PET and the waxy products were analyzed using a Bruker alpha-P model Fourier-Transform infrared (FTIR) equipped with a diamond attenuated total reflectance (ATR-DI) accessory and a deuterated triglycine sulfate (DTGS) detector. The wavenumber range is 375cm^{-1}- 4000cm^{-1}. The IR spectrum (64 scans) was acquired by OPUS 6.5 software.

2.4.2.2. Analysis of waxy products by GC/MS-FID

The recovered waxy products were dissolved in pyridine. Other solvents were tested (acetone, toluene, acetonitrile, hexane, water, methanol, ethyl acetate, etc), but only the pyridine was able to completely dissolve this wax. One µL of this solution was then analyzed with an Agilent 7890A gas Chromatographer coupled to an Agilent 5975C 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 10 into an Agilent HP-5MS (diphenyl 5%, dimethylpolysiloxane 95%, non-polar, 30 m × 250 µm × 0.25 µm) column [26]. The HP-5MS was connected to a FID and a MS, thus allowing the quantification and the identification of products on the same injection. The GC oven temperature started at 50°C for 5 min and then ramped at 5 °C/min to 270 °C and isothermally held on for 15 min.

Quantitative results were obtained from GC-FID. An external calibration curve was established for benzoic acid and its derivatives, biphenyl, ethylene dibenzoate and terphenyl. The quantification of other compounds, such as monovinyl terephthalate, divinyl terephthalate and biphenyl-4-carboxylic acid, was estimated by internal calibration using the method of Saint Laumer et al. [27]. The internal standard used was 1-undecene.

3. Results and discussion

Firstly, the PET was characterized by DSC. The scheme is shown in Supplementary Material (Fig C.1). Its crystallinity is calculated as below and it is around 16%. The glass transition temperature and melting temperature are 77 °C and 235.6 °C, respectively.

$$\textbf{Crystallinity (\%)} = 100 * \frac{\Delta Hm}{\Delta H^0} \quad (1)$$

with:

- ΔHm the experimental heat fusion of PET.
- ΔH^0 = 140.1 J/g (the heat fusion at 100% crystallinity [28]).

3.1. Thermogravimetric analysis results

3.1.1. Effect of final temperature

TGA measurements were performed by heating the sample at a constant heating rate to a given temperature and then holding the sample at this temperature for 120 min. The heating rate is fixed at 5 °C/min and the nitrogen flow rate is 50 mL/min. These measurements allow the duration of the isothermal plateau required in the tubular reactor to be estimated. The thermogravimetric (TG) and derivative TG (DTG) curves are presented for different final temperatures in Figure III. 3. The mass loss shows a one-step degradation. This may indicate that there is only one major degradation reaction. This is in line with the study of B.G. Girija et al. [29]. The mass loss starts at 350 °C. The residual mass at the end is approximately the same with a difference of 0.7% between 480 °C (14.6 ± 0.1wt%) and 450 °C. For those final temperatures, the degradation is approximately finished after 90 min. However, for 430 °C and 410 °C, more time is needed to ensure that a steady mass loss is reached. The final residual mass at 430 °C is 15.9 $\pm$ 0.8 wt%, which is slightly lower than at 410 °C that is 18.1 $\pm$ 0.3 wt%.

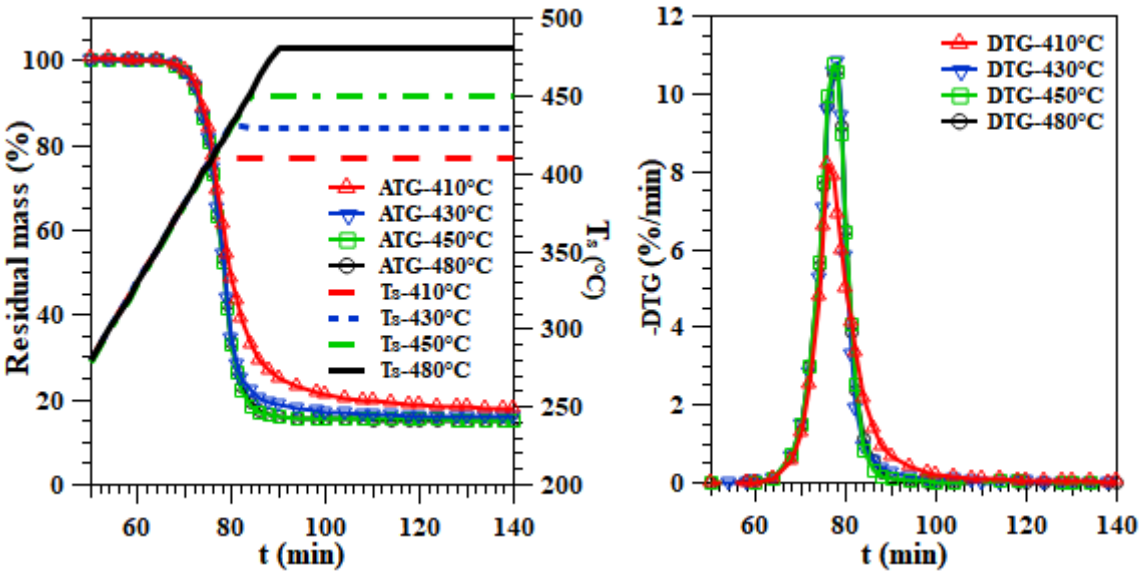


Figure III. 3: Effect of final pyrolysis temperature on TGA (left) and reversed DTG (right) curves, at 5 °C/min and 50 mL/min.

The DTG curves indicates that the maximum degradation of PET occurs generally at 421 ± 1 °C whereas the corresponding residual mass is 51 ± 1 wt%. For a final temperature of 410 °C, the temperature of maximum mass loss is 409.4 ± 0.2 °C with a corresponding residual mass of 74 ± 2 wt%. With the same heating rate, some authors reported different values for the maximum temperature. For example, Senneca et al. [30] found that the maximum of PET pyrolysis was 414 °C, whereas it was about 435 °C in the study of N. Dimitrov et al. [3]. According to these experiments, the estimated duration of the isothermal plateau required in the tubular reactor to reach a stable mass loss was set at 120 min for 410 °C, 90 min for 430 °C and 60 min for both 450 °C and 480 °C.

3.1.2. Effect of heating rate

Four heating rates were tested: 2, 5, 10, 20 and 30 °C/min under 200 mL/min of nitrogen flow rate. The TG and DTG curves are illustrated in Figure III. 4. Remarkably, as the heating rate increases, the reversed DTG and TGA profiles shift to higher temperatures and consequently, the maximum pyrolysis rate increases. This is in agreement with previous studies [4], [16]. The maximum pyrolysis rates in DTG profiles occur at 403, 424, 431, 452 and 463 °C (± 2 °C) for

heating rates of 2, 5, 10, 20, 30 °C/min, respectively. This shift is due to lower heat transfer effectiveness, causing a delay in the decomposition rate. The advantage of slow heating rates is the slow reaction kinetics, which makes possible to ignore the heat and mass transfer limitations [9]. Furthermore, heating rates have a little effect on the final residual mass. At 2 °C/min, it is about 15.1%. From 5 °C/min to 30 °C/min, the residual mass remains stable, around 13%. This is due to the competition between condensation (charring) and volatilization reactions that have comparable activation energies, at relatively low heating rate [31].

To evaluate the homogeneity of temperature inside the sample depending on heating rate, the Fourier number Fo is calculated as below (more details are given in [32]):

$$Fo = \frac{a\delta T}{\beta e^2} \quad (2)$$

If the sample is assumed to be a cylinder of a height "2 e" and a diameter "d", which is set at 5 mm: $e = \frac{2\,m}{\pi\,\rho\,d^2} = 0.18$ mm with: (3)

- ρ is the density of PET ($\rho = 1350$ kg/m^3)
- m is the sample mass (9.5 mg)
- a is the thermal diffusivity of PET (m^2/s) ($a = 1.6 \times 10^{-7}$ m^2/s [33])
- δT is defined as: $\forall t, |T_c(t) - T_{ATG}(t)| < \delta T$ (4)
- $T_{ATG} = T_i + \beta\, t$ (5)

where T_c is the sample temperature in the center, T_{ATG} is the set temperature, T_i is the initial sample temperature, β is the heating rate, t is the time.

For a better kinetic monitoring, the sample must be thermally homogeneous, i.e a Fourier number Fo >>1. For δT = 0.5 °C and Fo >10, a heating rate ≤10 °C/min can be used. The influence of δT and heating rate β on Fo is tested and given in Supplementary Material (Table D. 1; Table D.2; Fig. D.1).

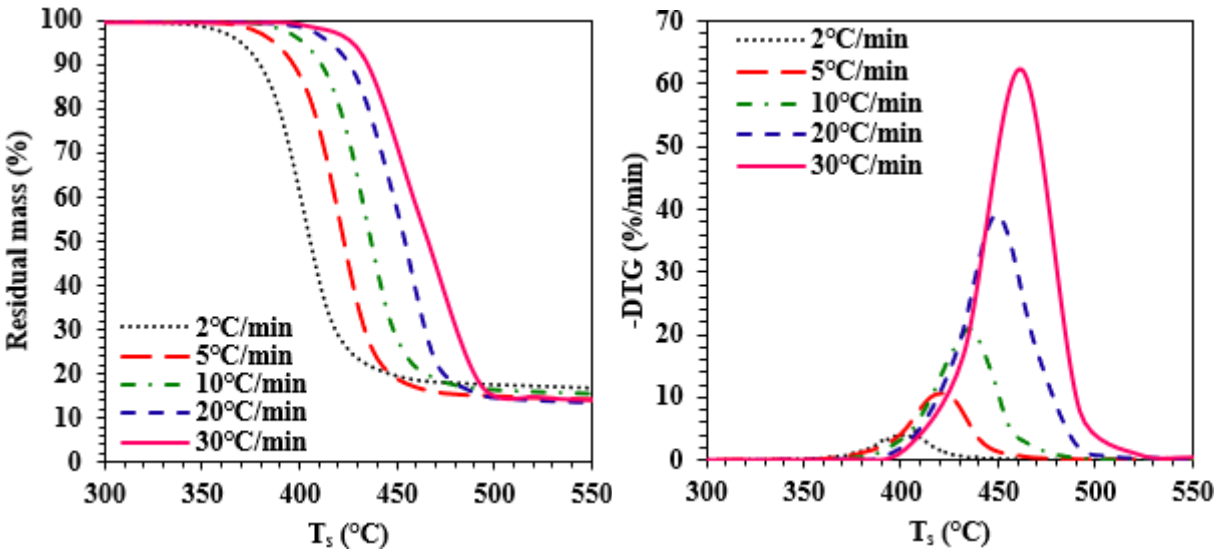


Figure III. 4: Effect of heating rate on TGA (left) and reversed DTG (right) profiles at 200 mL/min.

3.1.3. Effect of flow rate

Figure III. 5 shows the effect of nitrogen flow rates on thermal degradation of PET, using flow rates between 25-200 mL/min at 10 °C/min. Experiments were performed without lid. Increasing the nitrogen flow rate has a slight influence on the residual mass and the mass loss rate. At 200 mL/min, the final residual mass is approximately 13.1 ± 1.3%, which is 2% lower than at 25 mL/min. From a flow rate of 100 mL/min, the curves are practically superimposed. This indicates that a flow of 100 mL/min is sufficient to reduce the external heat and mass transfer resistances. Generally, a high flow rate allows a fast evacuation of gas produced and then it reduces their residence time in the crucible. In order to limit the secondary reactions, the carrier gas flow rate is further increased for the experiments in tubular reactor.

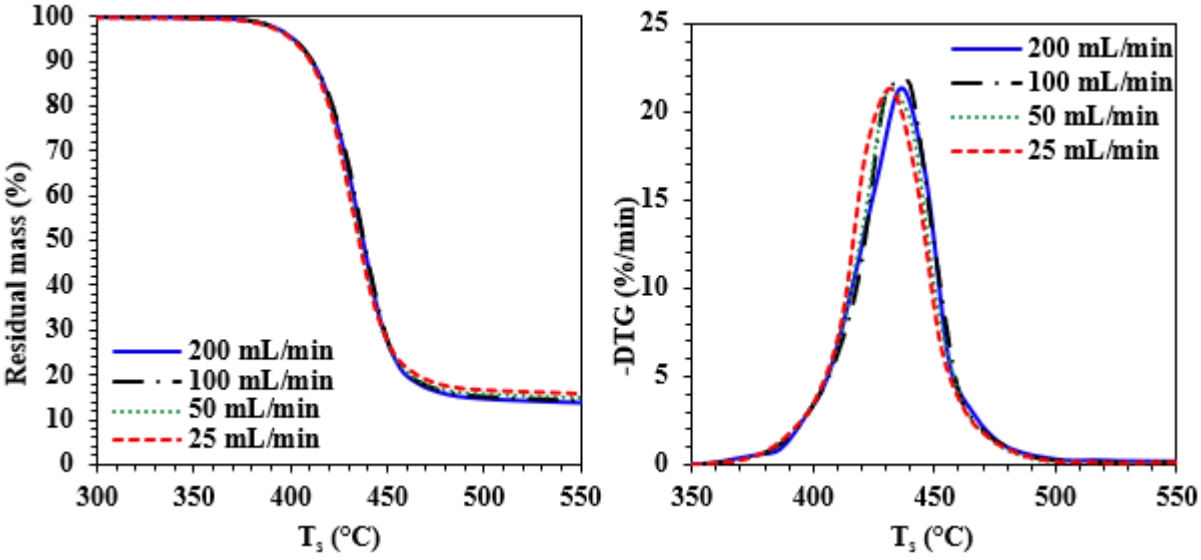


Figure III. 5: Effect of nitrogen flow rate on TGA (left) and reversed DTG (right) profiles at 10 °C/min.

3.1.4. Effect of the lid

The pyrolysis of PET was carried out in a crucible either without or with a lid drilled centrally with a small hole of 1 mm diameter. The heating rate used in these experiments is 10 °C/min. The Figure III. 6 shows the effect of crucible state on mass loss at 50 mL/min.

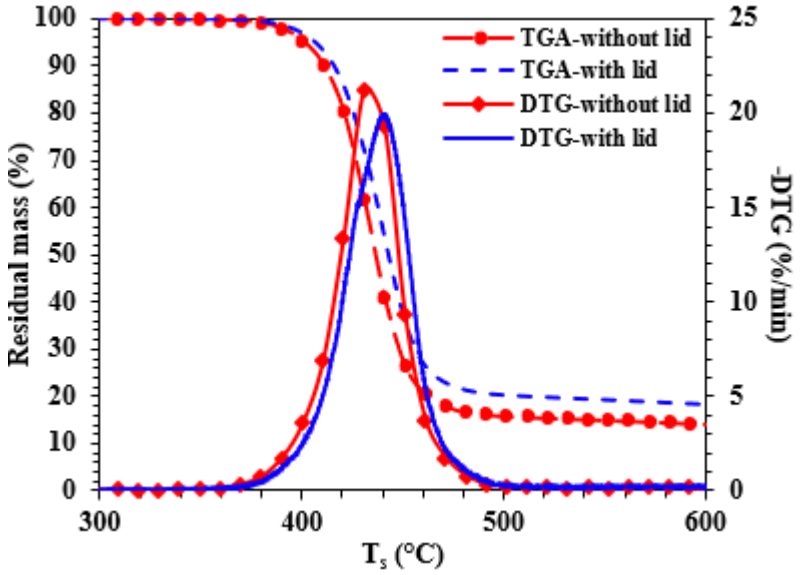


Figure III. 6: TG and reversed DTG curves with and without lid at 50 mL/min and 10 °C/min.

Obviously, the decomposition of PET starts at the same temperature, about 375 °C, regardless of the presence of the lid. As the sample temperature increases, the use of a lid thermally affects

the kinetic decomposition of PET as seen in TGA and DTG curves. The maximum DTG shifts to higher temperature by using a perforated lid. It reaches 441 °C, which is 10 °C higher than the maximum DTG without lid. Comparing the residual mass, the lid increases the amount of carbonaceous residue. It is about 18%, which is 4% higher than without lid. This cover severely hinders the evacuation of molecules produced. So, their partial pressures increase and the vaporized molecules remain in equilibrium with the liquid phase until reaching the boiling point. In this case, the evaporation is delayed. The gas may also react with the residual polymer at the interface, delaying the mass loss. However, in open crucible, the liquid evaporates over a wide temperature range below its boiling point and consequently, this reduces secondary reactions [34]. In summary, Figure III. 7 shows the influence of nitrogen flow rate and the lid on PET degradation at various temperatures. The lid deeply affects the decomposition reaction between 400 °C and 500 °C. The effect of nitrogen flow rate is more visible in a crucible without lid than with lid, yielding less residual mass. According to these results, the polymer in the tubular reactor is continuously swept by the carrier gas and an open quartz boat is chosen to limit the secondary reactions.

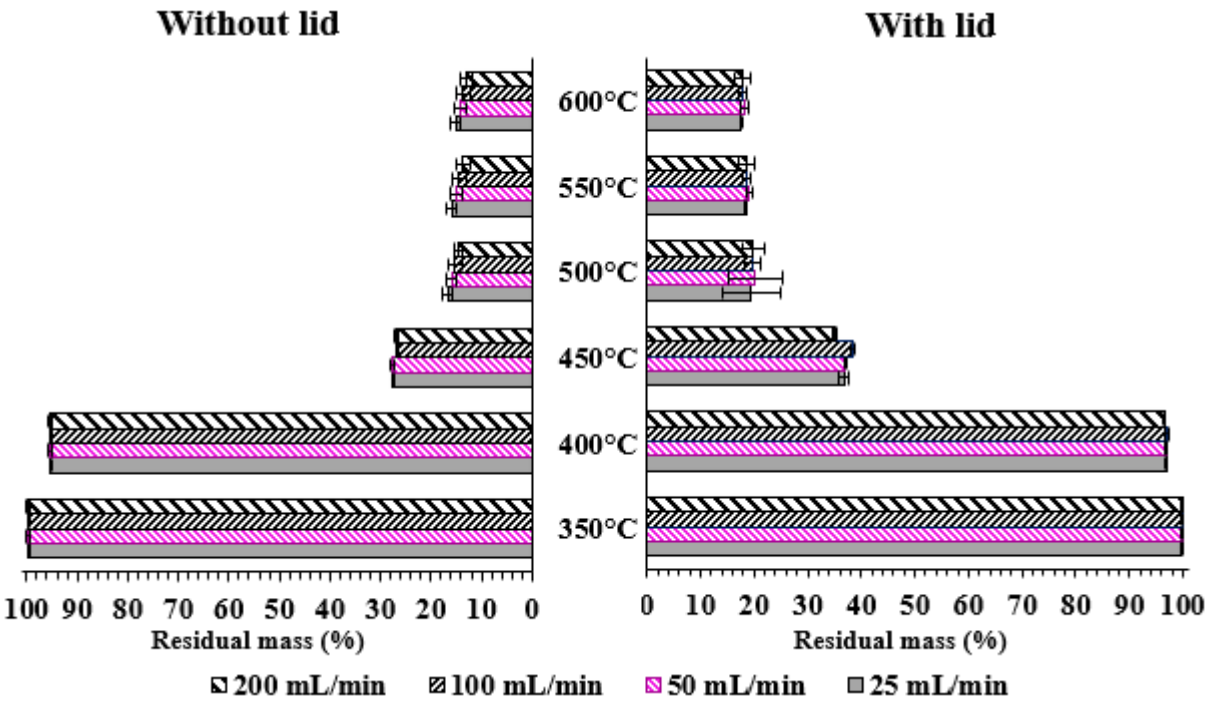


Figure III. 7: Influence of nitrogen flow rate and crucible state on residual mass at various temperatures at heating rate of 10 °C/min.

3.2. Pyrolysis setup results

3.2.1. Choice of heating rate

For the experiments in tubular reactor, the Fourier number is also evaluated as described in section 3.1.2. The quartz boat is assumed to be a trapezoid. The detailed results are given in Supplementary Material (Table D. 3; Table D. 4; Fig. D.2).

For δT= 0.5 °C and Fo >10, it is preferable to use a low heating rate, i.e 2 °C/min (Fo = 36) or 5 °C/min (Fo = 14). However, the reaction at 2 °C/min is very slow: it leads to very long experiments. That is why, the heating rate of 5 °C/min is chosen in the tubular reactor experiments.

3.2.2. Temperature profile

The temperature is an important parameter to be controlled during the studies of the thermal behavior of PET. There is a lack of measurement of the sample temperature in the literature, especially in pyrolysis setup, and generally only the set temperature is given. The sample temperature and its derivative are shown in Figure III. 8. It can be observed that the sample

temperature does not follow exactly the oven temperature: the sample temperature slope is not constant and equal to 5 °C/min. This may be due to the thermal lag and reaction thermal phenomena. For instance, an intense endothermic peak is observed for all the experiments around 237 ± 1°C. It corresponds to the melting of PET. This value is close to that found with DSC, which is about 235.6 °C. Figure III. 8 shows also the presence of another smaller endothermal peak for the experiments performed at 450 °C and 480 °C. The maximum of this small peak is around 429 ± 1 °C. This corresponds to the pyrolysis reactions and it is 5 °C higher than the maximum peak obtained in our TGA results.

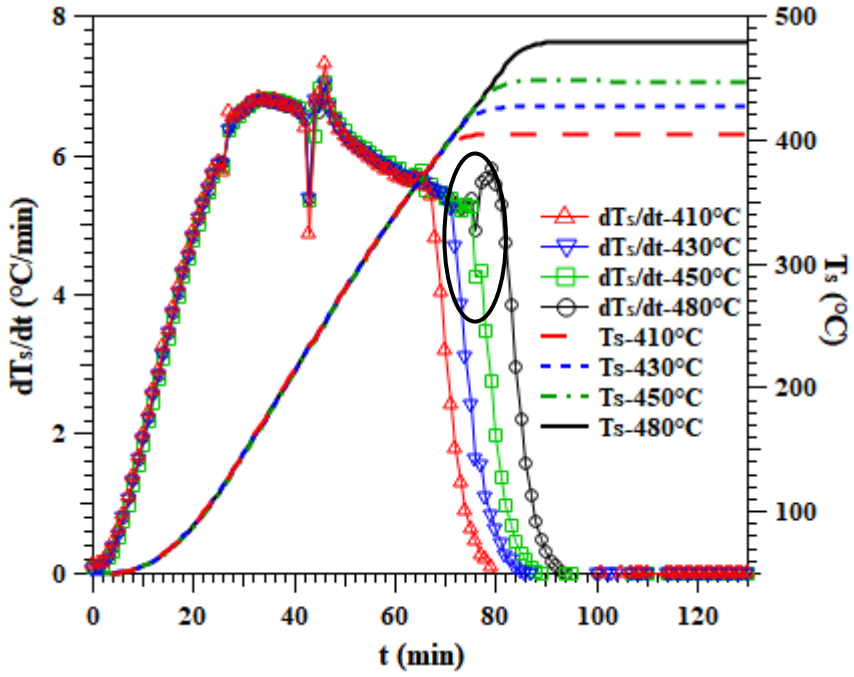


Figure III. 8: Temporal evolution of sample temperature and its derivatives.

3.2.3. Product yields

The product yields of PET pyrolysis are shown in Figure III. 9. The carbonaceous residue remained in the quartz boat and the waxy products were recovered from the two condensers and the filter. The products obtained in the filter and the condensers were white, whereas, there were also few products recovered at the outlet of the reactor that were yellow. The same observation was found by L. Turnbull et al. [35]. The yield of each product was calculated and

the effect of the final temperature was studied. The gas yield obtained by subtraction was compared to the gas yield quantified by µ-GC and HPLC (for carbonyl species).

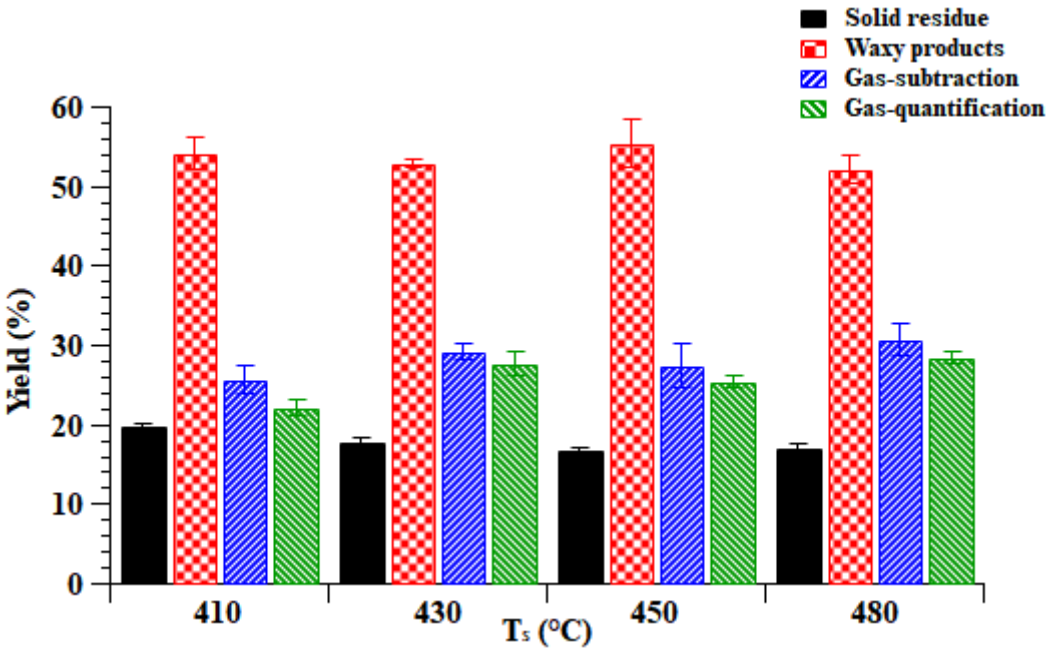


Figure III. 9: Effect of final temperature on product yields.

No significant effect is observed in the product yields when the final temperature increases from 410 °C to 480 °C. This could be due to the small range of final temperature studied and the short residence time of gases in the reactor that is around 3 s. The solid residue yield decreases slightly from 19.9 ± 0.2 wt% at 410 °C to 17.1 ± 0.6 wt% at 480 °C. This residue is the result of chain couplings which is favored at low temperature [36]. The gas yields are between 25.8 ± 1.7 wt% and 30.7 ± 1.9 wt%. These values are close to those found by Çit et al [17]. The highest yields of waxy products are 54.3 ± 1.9 wt% at 410 °C and 55.5 ± 3.0 wt% at 450 °C. However, a slight decrease occurs at 430 °C with 52.9 ± 0.5 wt%, whereas a slight increase of gas yield is observed (around 29.3 ± 1.1 wt%). Comparing the gas yield obtained by subtraction and by direct quantification by µ-GC and HPLC, there is only a small difference, which is less than 1.6 wt%. This indicates that the main gases produced are well quantified. The small difference can be due to weighing errors on the scale or the existence of some small compounds which remained unidentified.

3.3. Characterization of pyrolysis products

3.3.1. Analysis of gas

3.3.1.1. Analysis of carbonyl species by HPLC

A typical example of HPLC chromatogram is illustrated in Figure III. 10. A similar chromatogram trend is observed for each final temperature, only the peak areas vary. The derivatization agent DNPH, sulfuric acid, and acetaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone (Ac-DNPH) are individually identified by their standard retention times. The first and second peaks are attributed to sulfuric acid and DNPH at 6.8 min and 9.5 min respectively. Peak at about 14 min corresponds to Ac-DNPH. The DNPH shown in Figure III. 10 represents the unreacted fraction.

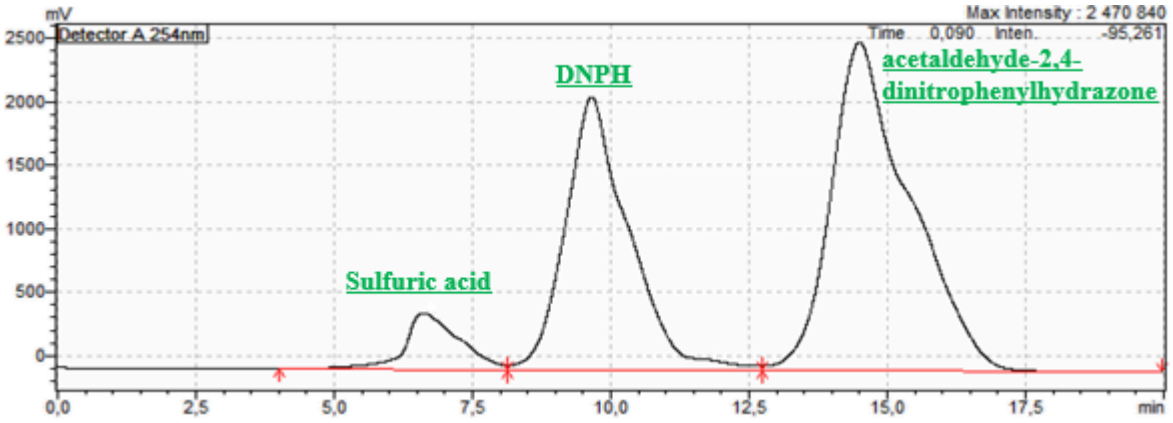


Figure III. 10: Typical example of HPLC chromatogram.

An external calibration curve is used for calculation of Ac-DNPH concentration. This curve shows a linear relation between the concentration and the peak area of Ac-DNPH (Fig. E.1 in supplementary material). Acetaldehyde concentration is calculated by multiplying the concentration of Ac-DNPH by the ratio of molecular mass of acetaldehyde to molecular mass of Ac-DNPH ($C_8H_8N_4O_4$). The results of the quantification of acetaldehyde are shown below with the other gas.

3.3.1.2. Analysis of volatile species by micro-GC

As expected, the gas contains mainly acetaldehyde, CO and CO_2, and to a smaller extent ethylene (C_2H_4) and benzene (C_6H_6). The carbon oxides are the major products in most studies of the literature [6], [15], [37]. The temporal evolution profiles of the main gas are plotted in Figure III. 11. The time 0 corresponds to a sample temperature of 300 °C. Most gaseous species profiles follow a similar trend, i.e they exhibit a maximum with time. The formation of gas starts at different temperatures: first CO_2 evolves starting at 344 ± 10 °C, followed by CO and C_2H_4 at 373 ± 10 °C. Benzene is generated later at 384 ± 10 °C. In the case of higher final temperatures (480 °C), the maximum of gas production of CO_2 and C_2H_4 is observed around 23 min, i.e. a local temperature around 431 °C. The production rate of CO_2 goes through a maximum at approximately 0.24 ± 0.01 mmol/min/gPET. Besides, the maximum production of CO is observed at 444 °C.

On the contrary to the other species, C_6H_6 exhibited two maximums at higher temperatures. The first maximum is around 431 °C. Then, benzene drops to a minimum at 444 °C and then it sharply increases to the second maximum at 469 °C, in the case of the highest final temperature (480 °C). The first maximum of benzene production corresponds to the maximum of CO_2 emission. This may indicate that there are decarboxylation reactions of benzoic acid and terephthalic acid occurring at this temperature. Those results are similar to the observation found in the study of Gupta et al.[24]. They investigated qualitatively the pyrolysis of PET in TG coupled to mass spectrometry with a heating rate of 10 °C/min. They detected fragments such as CO_2, CO, CH_4, $^{\cdot}CH_3$, $^{\cdot}CH_2$ $^{\cdot}C_6H_5$ and $^{\cdot}C_6H_4$. They observed that CO_2 appeared approximately at 328 °C and reached a maximum at around 431 °C.

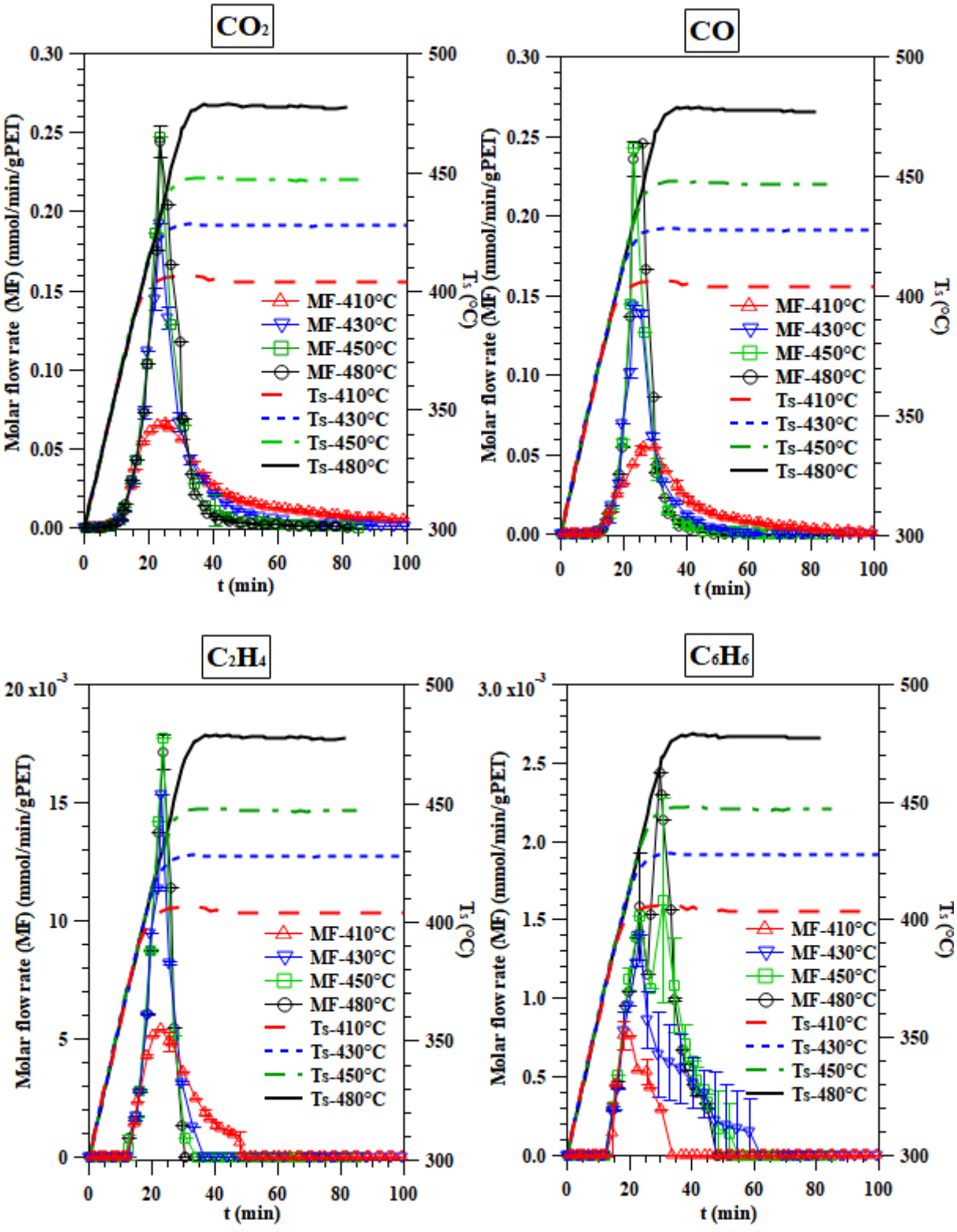


Figure III. 11: Temporal evolutions of gas during the PET pyrolysis.

A fragment of ˙C_6H_5 appeared later at 387 °C and it had the same trend as our C_6H_6 profile. It reached the first and the second maximums at 422 °C and 530 °C respectively. This may suggest that at lower temperature the fragment ˙C_6H_5 directly converts to benzene as soon as

it appears. The decrease of $^{\cdot}C_6H_5$ and C_6H_6 after reaching the first maximum may be due to the formation of other aromatic species such as toluene, coinciding with the decrease of $^{\cdot}CH_3$ in the study of Gupta et al. [24]. Additionally, as can be seen in Figure III. 11, the gas release is increased when the final temperature increases from 410 °C to 430 °C, but for higher temperatures, there is no major change. This would suggest that in the range 450-480 °C, there is only a slight production of CO, CO_2 and C_2H_4. However, the emission of benzene still increases at higher temperatures. This can be due to the volatility of benzene or the decomposition of heavy fragments when increasing temperature. Grause et al. [38] reported that a better selectivity toward benzene is achieved with slow pyrolysis than with fast pyrolysis. This can explain the production of benzene during the whole pyrolysis and even at low temperature.

The profiles of CO, CO_2 and C_6H_6 are compared with the DTG curves in Figure III. 12. The time 0 corresponds to a temperature of 300 °C. As can be seen, the mass loss occurs at the same time than the emissions of light species. The CO_2 and CO are emitted over the whole range of PET pyrolysis. Their maximum emissions occur approximately in the same temperature range than the DTG maximum. For benzene, the first peak appears in the range of mass loss of PET but the profile reaches a second maximum when the mass loss becomes very slow. This confirms that the production of benzene in the range 444 °C-469 °C may be due to secondary reactions or the increase of benzene volatility [17].

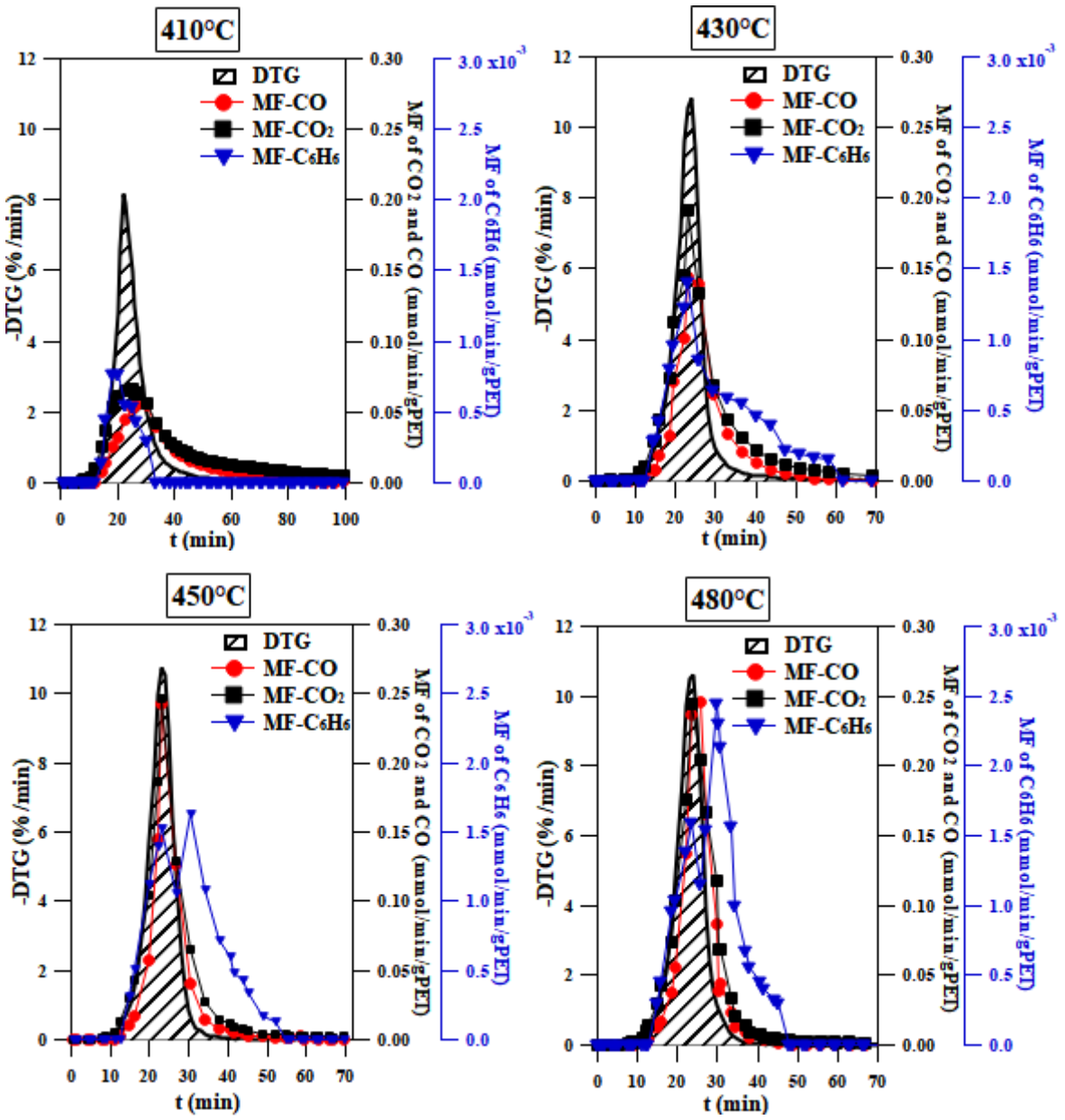


Figure III. 12: Comparison of DTG curves with the gas profiles.

3.3.1.3. Gaseous species yields

The yields of all species at various temperatures were calculated and summarized in Figure III. 13.a). Acetaldehyde, CO_2, and CO are the major gaseous species. In literature, it has been observed that acetaldehyde is released before the carbon oxides [39]. It is produced at low temperature (280-306 °C) and it is always the major product when the temperature increases [6], [40], [41].

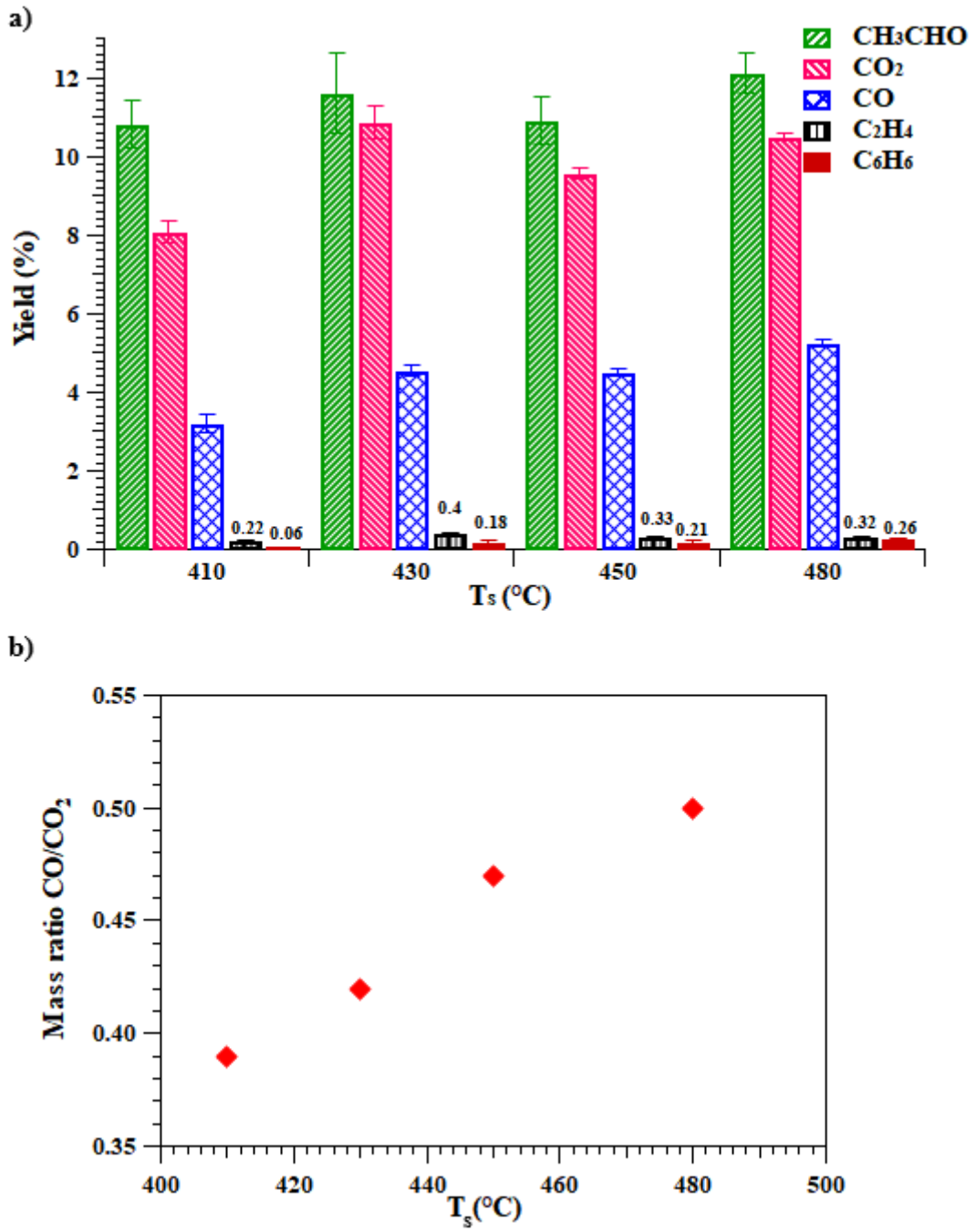


Figure III. 13: a) Yields of gas at various temperatures. b) Evolution of mass ratio CO/CO2 as a function of final temperature.

The yield of acetaldehyde shows a negligible variation. It varies between 10.8 ± 0.6 wt% and 12.1 ± 0.5 wt% in the whole temperature range 410 °C-480 °C. In addition, the yield of CO_2 varies between 8.1 ± 0.3 wt% and 10.9 ± 0.4 wt%. Its highest production occurs at 430 °C. Then, the yield decreases at 450 °C to 9.6 ± 0.1 wt% followed by a slight increase at 480 °C with 10.5 ± 0.1 wt%. The yield of CO also exhibits a small variation from 4.5 ± 0.1 wt% at

450 °C to 5.2 ± 0.1 wt% at 480 °C. This is in agreement with the literature. In fact, L.S. Diaz-Silvarrey et al. [16] reported that increasing the temperature from 450 °C to 600 °C had only a small influence on CO_2 yield whereas no significant effect was observed on CO yield.

The mass ratio of CO/CO_2 is calculated and presented in Figure III. 13.b). The ratio increases from 0.39 to 0.5 from 410 °C to 480 °C. An almost linear relationship between CO/CO_2 and the final sample temperature T_s is shown. Figure III. 13.b) highlights that the production of CO_2 is about two times greater than CO. When temperature increases, the relative importance of decarbonylation reactions increases in comparison to decarboxylation reactions. The same observation was found with fast pyrolysis in the study of Day and Wiles [18], in a temperature range from 700 to 1000 °C. In addition, Du et al. [42] stated that the deoxygenation reactions (decarboxylation and decarbonylation reactions) are enhanced in slow pyrolysis, leading to an increase of carbon oxides. Therefore, it can be deduced that at low temperatures, the decarboxylation reactions are favored in comparison to the decarbonylation reactions [18]. CO is a toxic gas but it may be valorized when mixed with H_2. In this case, it will not be easy because CO is mixed with other gases.

Furthermore, as can be seen in Figure III. 13.a), the production of ethylene C_2H_4 is promoted from 410 °C with 0.22 wt% to 0.4 wt% at 430 °C and then it decreases when the temperature increases. This increase may be attributed to the decomposition of the vinyl end groups. Increasing temperature also promotes the emission of benzene. Its yield increases from 0.06 wt% at 410 °C to 0.23 wt% at 480 °C. This confirms that there are reactions favoring the production of this compound in the whole pyrolysis temperature range.

3.3.2. Characterization of waxy products

3.3.2.1. Analysis of waxy products by FTIR

FTIR spectrum of PET polymer and the spectra of waxy products are shown in Figure III. 14. PET spectrum is characterized by the peaks corresponding to aromatic and ethylene groups. Aromatic (C=C), (C-H) and (=C-H) bands are located at 1433, 3064 and 866 cm^{-1} respectively [43], [44]. The ethylene groups show two bands for (C-H) (at 2984 cm^{-1}) and C-C bands (at 927 cm^{-1}) [16]. It is also important to note that PET spectrum revealed the absence of the peak corresponding to the O-H band, characteristic of alcohols and carboxylic acids, which is normally between 2500 and 3400 cm^{-1}. So, it may confirm that the PET chain does not contain any O-H termination.

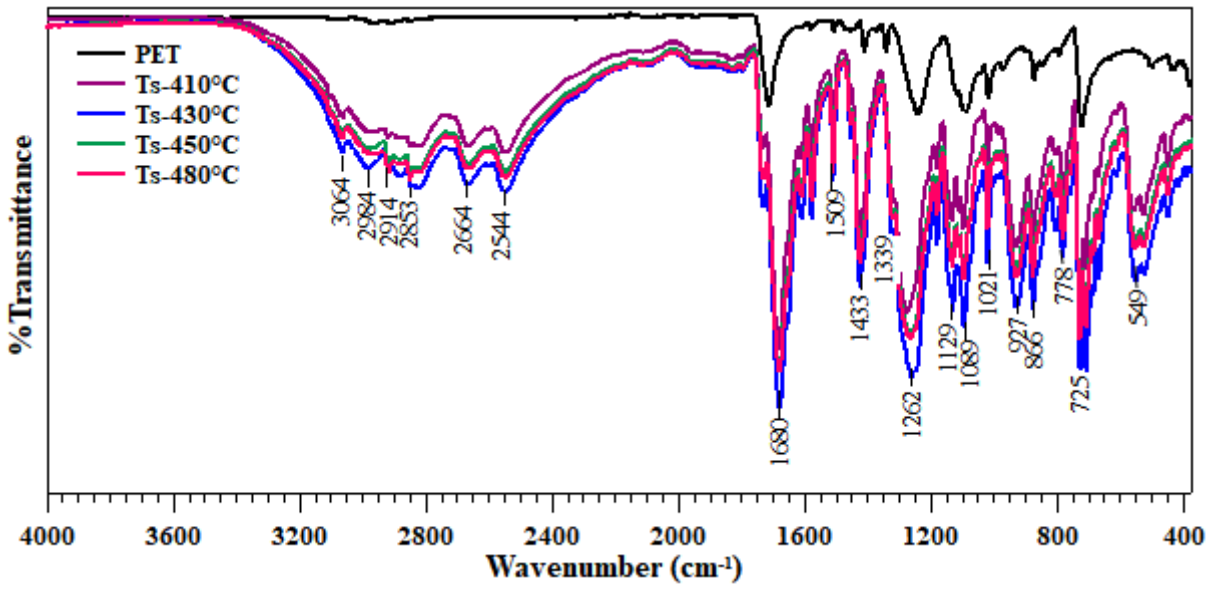


Figure III. 14: FT-IR spectra of PET and waxy products.

Concerning the waxy product spectrum, a very broad peak appears in the region between 2500 and 3064 cm^{-1}, indicating the presence of the carboxylic group [44]. Furthermore, the ester bond (C-O) which are characterized by three peaks (1262, 1089 and 1021 cm^{-1}) and the carbonyl group (C=O) (1680 cm^{-1}) are more intense in the product spectrum [43], [45]. These results prove that the pyrolysis products are mainly carboxylic acids, ketones and esters. By comparing the different spectra at various temperatures, it can be seen that at 430°C, the OH

peak of acids is more intense and the spectrum is very close to the spectrum of the benzoic acid. So, there is a high production of benzoic acid and its derivatives at 430 °C.

3.3.2.2. Analysis of waxy products by GC/MS-FID

The Figure III. 15.a) shows an example of total ion chromatograms (TIC) of waxy products, produced by a flame ionization detector (FID) at 480 °C. Spectra for the other temperatures are given in supplementary material (Fig. F.1). The majority of identified species are the benzoic acid $C_7H_6O_2$ (peak 1) and its derivatives (4-methylbenzoic acid $C_8H_8O_2$ (peak 2), 4-ethylbenzoic acid $C_9H_{10}O_2$ (peak 3) and 4-vinylbenzoic acid $C_9H_8O_2$ (peak 4)), monovinyl terephthalate $C_{10}H_8O_4$ (peak 7) and divinyl terephthalate $C_{12}H_{10}O_4$ (peak 6). These products are found approximately in almost all researches [46]–[50]. The terephthalic acid is also detected and presented with a broad peak from 40 min to 44 min (peak 9). Unfortunately, it is difficult to quantify. Polyaromatic species, such as biphenyl (peak 5) and terphenyl (peak 12), are also detected.

The use of FID allows the quantification of main components, which was performed mostly by external calibration. The monovinyl terephthalate (peak 7), divinyl terephthalate (peak 6), monoethyl terephthalate $C_{10}H_{10}O_4$ (peak 8) and biphenyl-4 carboxylic acid $C_{13}H_{10}O_2$ (peak 9) were quantified by internal standard. After calibration, the yields of identified compounds are calculated and presented in Figure III. 15.b). As shown, the benzoic acid (peak 1) is the major product, followed by monovinyl terephthalate (peak 7) over the whole temperature range. The benzoic acid yield reaches a maximum around 11% at 430 °C, which is the same temperature than the maximum emission of CO_2 and the first peak of benzene. The same trend of these species is also observed between 450 °C and 480 °C. This can infer the presence of decarboxylation reactions. The first temperature range is most likely attributed to the decarboxylation of benzoic acid, whereas the second one can be assigned to the

decomposition of terephthalic acid, producing benzene (second peak) and CO_2 [51]. Monovinyl terephthalate and divinyl terephthalate are the primary products [3], [52], [53] . This is confirmed by their high yields at 410 °C.

For benzoic acid derivatives, 4-methylbenzoic acid has the highest yield, followed by 4-ethylbenzoic acid and 4-vinylbenzoic acid. They are produced with yields less than 0.8% of PET initial mass. Within the same range of yields, there are biphenyl-4-carboxylic acid (peak 10), which may be produced from benzoic acid [54], and 1,2-ethanediol dibenzoate (peak 11) that may be produced directly from the decomposition of PET [48].

Additionally, the pyrolysis of benzene generates the biphenyl (peak 5) $C_{12}H_{10}$ as major compound accompanied with a minor content of terphenyl $C_{18}H_{14}$ (peak 12)[55], [56]. In fact, biphenyl is present at 410 °C with small amount around 0.06% and becomes higher at 450 °C and 480°C. In the meantime, benzene yield shows a decrease from 450 °C to 480 °C. Kumagai et al.[5] reported that the formation of biphenyl in PET pyrolysis occurred immediately when the benzene is produced. This can infer the variation of biphenyl at high temperature. On other hand, terphenyl mainly exists at high temperature (480 °C) with 0.06% and it also behaves similarly to benzene and biphenyl variations. In literature, terphenyl is a major product of the reaction between biphenyl and benzene [57]. So, it can be deduced that the benzene, biphenyl and terphenyl exhibit the same trend when the temperature increases from 450 to 480 °C.

It should be noted that less than 35% of the waxy products has been quantified. The remaining fraction is composed of terephthalic acid, as well as heavier compounds that cannot be analyzed by GC/MS-FID.

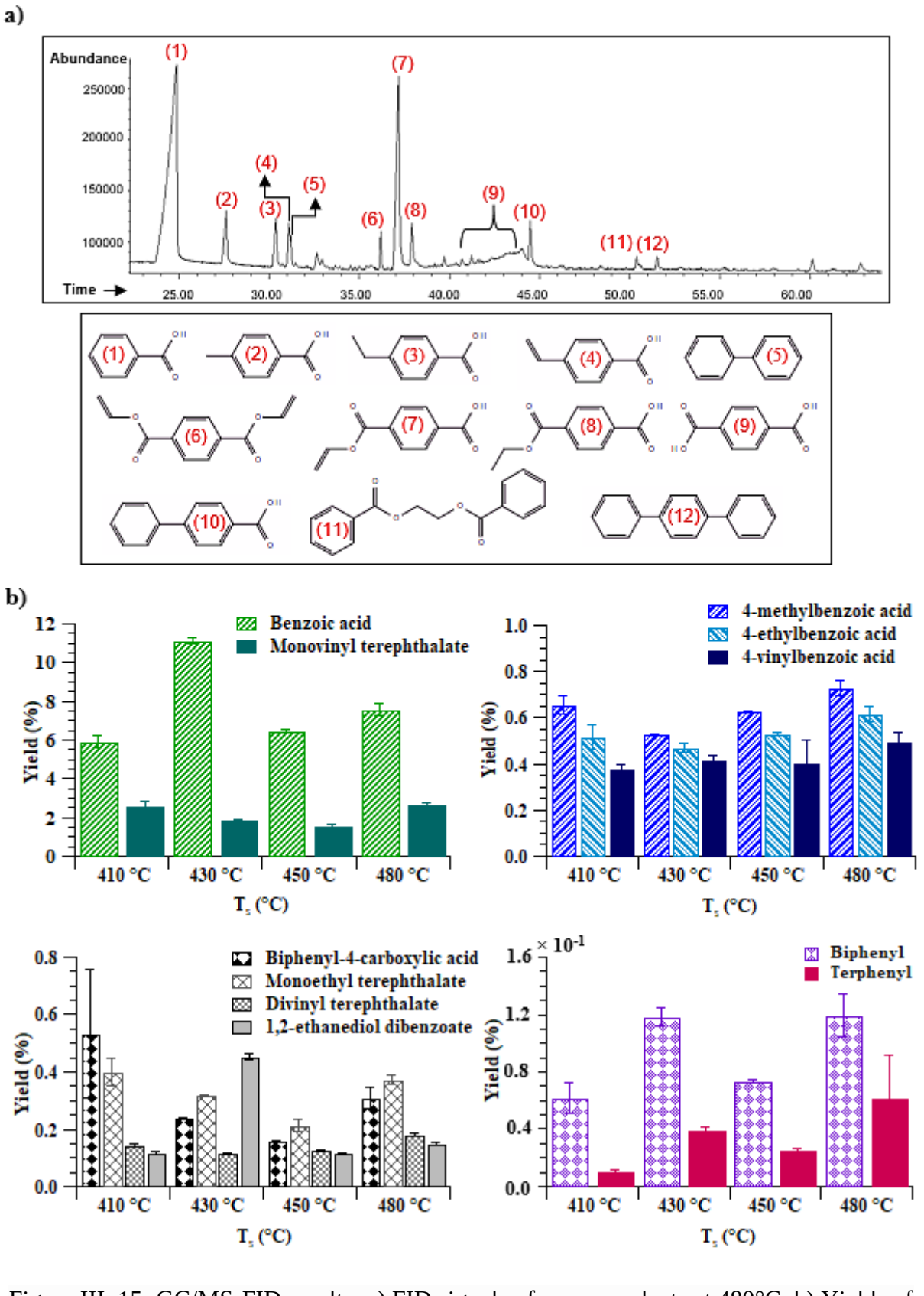


Figure III. 15: GC/MS-FID results: a) FID signals of waxy products at 480°C. b) Yields of major products identified by GC/MS-FID at various temperatures.

3.4. Proposed reaction pathways for PET pyrolysis

Based on the results obtained by micro-GC, HPLC and GC/MS-FID, some reaction pathways for PET pyrolysis are proposed (Figure III. 16). The vinyl end groups are responsible for many reactions, generating volatile species. In fact, besides the decarboxylation reactions of benzoic acid and terephthalic acid (Figure III. 16.a)), CO_2 may be generated by the decomposition of vinyl end group through a concerted four-membered cyclic transition state, as shown in Figure III. 16.b). On other hand, CO can also be eliminated via the participation of the vinyl group in the four-membered cyclic transition state (Figure III. 16.c)). Vinyl end group can undergo further reactions, such as transesterification, as shown in Figure III. 16.d), producing acetaldehyde (rearrangement of vinyl alcohol) and an intramolecular reactions with PET which produce ethylene C_2H_4 (Figure III. 16.e)). As results, those reactions decrease the vinyl end group yield, including monovinyl terephthalate and divinyl terephthalate. As presented in Figure III. 15.b), their yields decrease mainly from 410 °C to 430 °C, whereas an increase of CO, CO_2 and C_2H_4 (Figure III. 13.a)), is observed in the same temperature range. This may suggest that these reactions are most likely favored in low temperature (410 °C to 430 °C). Acetaldehyde can be produced from other reactions, such as the six-membered transition state of hydroxy end groups (Figure III. 16.f)) [58] and the decomposition of monoethyl terephthalate (route A' in Figure III. 16.g)). The second route B' in Figure III. 16.g) generates C_2H_4.

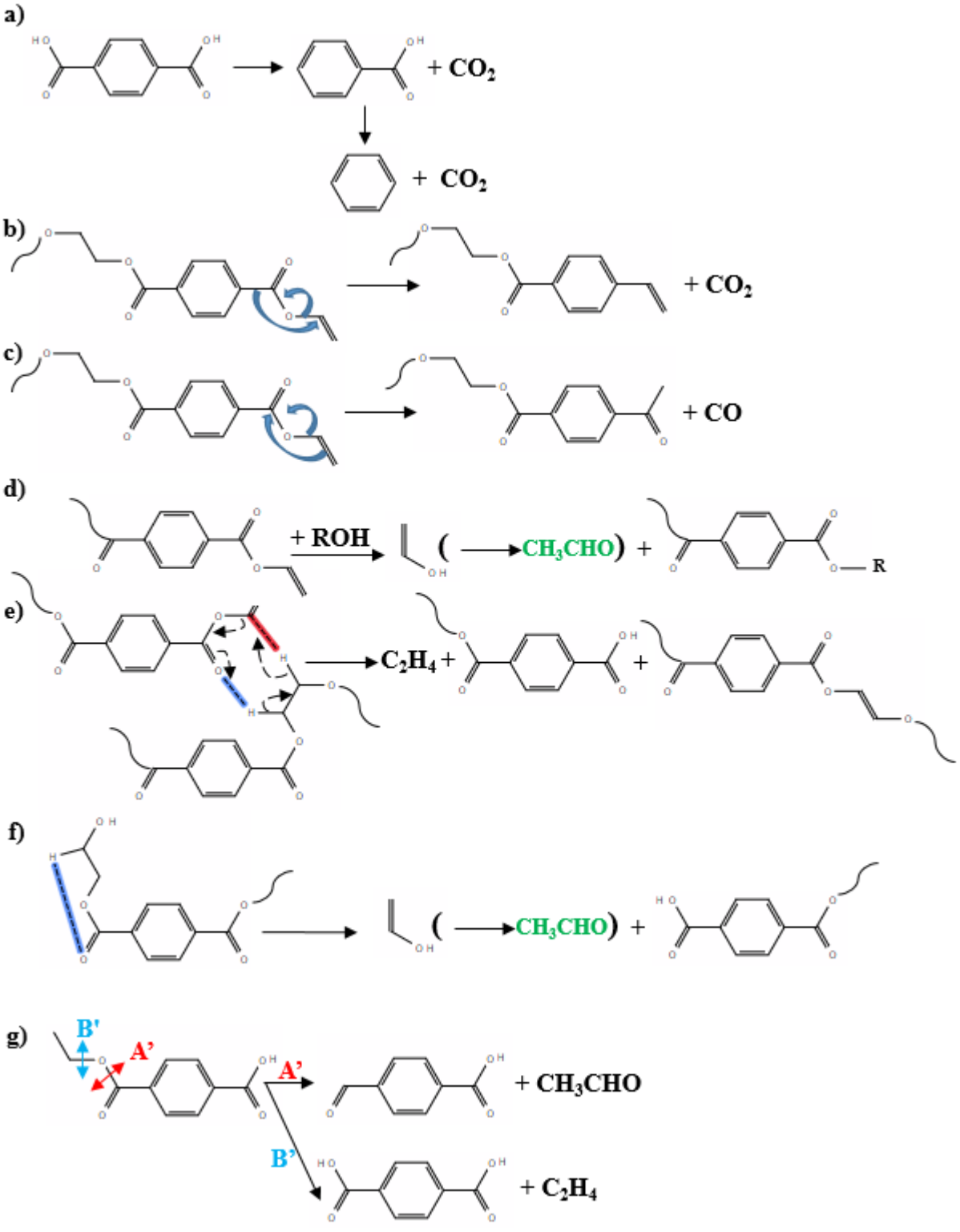


Figure III. 16: Some proposed reaction pathways during PET pyrolysis.

4. Conclusions

The pyrolysis of PET was investigated in TG and in a horizontal tubular reactor. To the best of our knowledge, this is the most detailed study on slow pyrolysis of PET in terms of online gas profiles and quantitative analysis of waxy products. The focus of online monitoring of gas emission lies on helping researchers in the construction of a comprehensive kinetic model of PET pyrolysis in future works. The first part of the paper described the TGA experiments. This allows determining the influence of certain parameters on mass loss profile, in addition to determining the operating parameters required for the tubular reactor. The results showed that the final temperature and heating rates influenced strongly the PET decomposition, whereas, a little effect is observed by varying the nitrogen flow rates. Using the lid on the crucible increased the final residual mass and the maximum decomposition rate. The second part of the paper dealt with the slow pyrolysis of PET in a tubular reactor and the characterization of gaseous and waxy fractions. Using µ-GC, the temporal profiles of the gas flow rates are plotted, showing that CO_2 emission was detected at early temperature (344 °C), followed by CO and C_2H_4 (at 373 °C). Benzene is detected at higher temperature (above 384 °C). In the case of the highest final temperature (480 °C), the temperatures of maximum production of CO_2 and CO were 431 °C and 444 °C, respectively. Benzene profile exhibits two maximums, highlighting the existence of two steps in the release of this compound. Insights from the ratio of CO/CO_2 in the temperature range are provided: (1) an almost linear relationship between ratio and final sample temperature T_s; (2) a ratio less than 1, suggesting the predominance of decarboxylation over the decarbonylation reactions.

Finally, the characterization of waxy products using GC/MS-FID and FTIR may help predicting the reactions that may occur. The quantification, achieved by GC/MS-FID showed that the major compound was the benzoic acid with a highest yield of 11% at 430°C. In future works, quantitative studies on these species could be improved and a solution for quantifying

terephthalic acid could be proposed. In addition, more detailed studies of waxy products and solid residue (remaining in the quartz boat) is required for a better understanding of PET pyrolysis mechanism.

Acknowledgement

The authors are thankful to their colleagues (Michel Mercy, Yann Le Brech, Anthony Dufour, Maxime Hervy, Hélène Lichère) for their kind help. This work has been funded by University of Lorraine.

References

[1] K. Pang, R. Kotek, and A. Tonelli, "Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 11, pp. 1009–1037, 2006.

[2] N. E. Zander, M. Gillan, and R. H. Lambeth, "Recycled polyethylene terephthalate as a new FFF feedstock material," *Addit. Manuf.*, vol. 21, pp. 174–182, 2018.

[3] N. Dimitrov, L. Kratofil Krehula, A. Ptiček Siročić, and Z. Hrnjak-Murgić, "Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 5, pp. 972–979, 2013.

[4] A. Brems, J. Baeyens, C. Vandecasteele, and R. Dewil, "Polymeric cracking of waste polyethylene terephthalate to chemicals and energy.," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, vol. 61, no. 7, pp. 721–731, 2011.

[5] S. Kumagai *et al.*, "Tandem μ-reactor-GC/MS for online monitoring of aromatic hydrocarbon production via CaO- catalysed PET pyrolysis," *React. Chem. Eng.*, vol. 2, pp. 776–784, 2017.

[6] M. Artetxe, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, M. Olazar, and J. Bilbao, "Operating conditions for the pyrolysis of poly-(ethylene terephthalate) in a conical spouted-bed reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 5, pp. 2064–2069, 2010.

[7] F. Lian, B. Xing, and L. Zhu, “Comparative study on composition, structure, and adsorption behavior of activated carbons derived from different synthetic waste polymers,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 360, no. 2, pp. 725–730, 2011.

[8] Y. Yuan, I. Cabasso, and H. Liu, “Surface morphology of nanostructured polymer-based activated carbons,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 46, pp. 14364–14372, 2008.

[9] Ö. Çepelioğullar and A. E. Pütün, “Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 75, pp. 263–270, 2013.

[10] B. J. Holland and J. N. Hay, “The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy,” *Polymer (Guildf).*, vol. 43, no. 6, pp. 1835–1847, 2002.

[11] Y.-R. Luo, *Handbook of Bond Dissociation Energies in organic compounds*. 2003.

[12] G. Ganeshan, K. P. Shadangi, K. Mohanty, and B. Á. Pet, “Degradation kinetic study of pyrolysis and co-pyrolysis of biomass with polyethylene terephthalate (PET) using Coats – Redfern method,” pp. 1803–1816, 2018.

[13] I. Martin-Gullon, M. Esperanza, and R. Font, “Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly- (ethylene terephthalate) (PET),” vol. 59, pp. 635–650, 2001.

[14] A. Brems, J. Baeyens, J. Beerlandt, and R. Dewil, “Resources , Conservation and Recycling Thermogravimetric pyrolysis of waste polyethylene-terephthalate and polystyrene : A critical assessment of kinetics modelling,” *"Resources, Conserv. Recycl.*, vol. 55, no. 8, pp. 772–781, 2011.

[15] T. Yoshioka, G. Grause, C. Eger, W. Kaminsky, and A. Okuwaki, “Pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 86, no. 3, pp. 499–504, 2004.

[16] L. S. Diaz-Silvarrey, A. McMahon, and A. N. Phan, “Benzoic acid recovery via waste poly(ethylene terephthalate) (PET) catalytic pyrolysis using sulphated zirconia

catalyst," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 134, pp. 621–631, 2018.

[17] I. Çit, A. Sinağ, T. Yumak, S. Uçar, Z. Misirlioğlu, and M. Canel, "Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE)and PET," *Polym. Bull.*, vol. 64, no. 8, pp. 817–834, 2010.

[18] M.Day and D.M.Wiles, "Influence of temperature and environment on the thermal decomposition of poly(ethylene terephthalate) fibres with and without the flame retardant tris(2,3-dibromopropyl) phosphate," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 7, no. 1–2, pp. 65–82, 1984.

[19] F. Samperi, C. Puglisi, R. Alicata, and G. Montaudo, "Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 83, pp. 3–10, 2004.

[20] M. Dzięcioł and J. Trzeszczyński, "Volatile products of poly(ethylene terephthalate) thermal degradation in nitrogen atmosphere," *Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 9, pp. 1894–1901, 2000.

[21] M. Dzięcioł and J. Trzeszczyński, "Temperature and Atmosphere Influences on Smoke Composition during Thermal Degradation of Poly(ethylene terephthalate)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. 12, pp. 3064–3068, 2001.

[22] U. Hujuri, A. K. Ghoshal, and S. Gumma, "Temperature-dependent pyrolytic product evolution profile for polyethylene terephthalate," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 6, pp. 3993–4000, 2013.

[23] P. Das and P. Tiwari, "The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel," *Waste Manag.*, vol. 79, pp. 615–624, 2018.

[24] Y. N. Gupta, A. Chakraborty, G. D. Pandey, and D. K. Setua, "Thermal and thermooxidative degradation of engineering thermoplastics and life estimation," *Appl. Polym. Sci.*, vol. 92, no. 3, pp. 1737–1748, 2004.

[25] S. M. Van Leeuwen, L. Hendriksen, and U. Karst, "Determination of aldehydes and ketones using derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine and liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1058, no. 1–2, pp. 107–112, 2004.

[26] R. Olcese, V. Carré, F. Aubriet, and A. Dufour, "Selectivity of bio-oils catalytic hydrotreatment assessed by petroleomic and GC*GC/MS-FID analysis," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 4, pp. 2135–2145, 2013.

[27] J. D. Saint Laumer, E. Cicchetti, P. Merle, J. Egger, and A. Chaintreau, "Quantification in Gas Chromatography : Prediction of Flame Ionization Detector Response Factors from Combustion Enthalpies and Molecular Structures," *Anal. Chem.*, vol. 82, no. 15, pp. 6457–6462, 2010.

[28] T. Jacobs, N. De Geyter, R. Morent, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, and C. Leys, "Plasma modification of PET foils with different crystallinity," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, pp. S511–S515, 2011.

[29] B. G. Girija, R. R. N. Sailaja, and G. Madras, "Thermal degradation and mechanical properties of PET blends," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 1, pp. 147–153, 2005.

[30] O. Senneca, R. Chirone, S. Masi, and P. Salatino, "A Thermogravimetric Study of Nonfossil Solid Fuels . 1 . Inert Pyrolysis," *Energy and Fuels*, vol. 16, no. 3, pp. 653–660, 2002.

[31] J. Alongi, G. Camino, and G. Malucelli, "Heating rate effect on char yield from cotton , poly (ethylene terephthalate) and blend fabrics," *Carbohydr. Polym.*, vol. 92, no. 2, pp. 1327–1334, 2013.

[32] A. Thiry-Muller, "Modélisation de la décomposition thermique des solides," Ph.D thesis- University of Lorraine, 2018.

[33] C. L. Choy, E. L. Ong, and F. C. Chen, "Thermal diffusivity and conductivity of

crystalline polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 7, pp. 2325–2335, 1981.

[34] V. C. J. Rath, M.G. Wolfinger, G. Steiner, G. Krammer, F.Barontini *et al.*, "Heat of wood pyrolysis," *Fuel*, vol. 82, pp. 81–91, 2003.

[35] L. Turnbull, J. J. Liggat, and W. A. Macdonald, "Thermal degradation chemistry of poly(ethylene naphthalate) - A study by thermal volatilisation analysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 11, pp. 2244–2258, 2013.

[36] L. K. Nait-ali, X. Colin, and A. Bergeret, "Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 2, pp. 236–246, 2011.

[37] J. Lee, T. Lee, Y. F. Tsang, J. I. Oh, and E. E. Kwon, "Enhanced energy recovery from polyethylene terephthalate via pyrolysis in CO2atmosphere while suppressing acidic chemical species," *Energy Convers. Manag.*, vol. 148, pp. 456–460, 2017.

[38] G. Grause, T. Handa, T. Kameda, T. Mizoguchi, and T. Yoshioka, "Effect of temperature management on the hydrolytic degradation of PET in a calcium oxide filled tube reactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 2, pp. 523–528, 2011.

[39] J. D. Badia, A. Martinez-Felipe, L. Santonja-Blasco, and A. Ribes-Greus, "Thermal and thermo-oxidative stability of reprocessed poly(ethylene terephthalate)," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 99, pp. 191–202, 2013.

[40] L. H. Buxbaum, "The Degradation of Poly (ethylene terephthalate)," *Angew. Chemie Int.*, vol. 7, no. 3, pp. 182–190, 1968.

[41] D. N. Bikiaris, K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, K. S. Triantafyllidis, and E. V. Antonakou, "Investigation of thermal degradation mechanism of an aliphatic polyester using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and a kinetic study of the effect of the amount of polymerisation catalyst," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 4, pp. 525–536, 2007.

[42] S. Du, J. A. Valla, R. S. Parnas, and G. M. Bollas, "Conversion of Polyethylene Terephthalate Based Waste Carpet to Benzene-Rich Oils through Thermal, Catalytic, and Catalytic Steam Pyrolysis," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 5, pp. 2852–2860, 2016.

[43] B. Al Meslmani, G. Mahmoud, B. Strehlow, E. Mohr, T. Leichtweiß, and U. Bakowsky, "Development of thrombus-resistant and cell compatible crimped polyethylene terephthalate cardiovascular grafts using surface co-immobilized heparin and collagen," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 43, pp. 538–546, 2014.

[44] X. Zhou, C. Wang, C. Fang, R. Yu, Y. Li, and W. Lei, "Structure and thermal properties of various alcoholysis products from waste poly(ethylene terephthalate)," *Waste Manag.*, vol. 85, pp. 164–174, 2019.

[45] Z. Chen, J. N. Hay, and M. J. Jenkins, "The thermal analysis of poly(ethylene terephthalate) by FTIR spectroscopy," *Thermochim. Acta*, vol. 552, pp. 123–130, 2013.

[46] Y. Deng, Y. Z. Wang, D. M. Ban, X. H. Liu, and Q. Zhou, "Burning behavior and pyrolysis products of flame-retardant PET containing sulfur-containing aryl polyphosphonate," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 76, no. 1–2, pp. 198–202, 2006.

[47] A. I. Balabanovich, D. Pospiech, L. Häußler, C. Harnisch, and M. Döring, "Pyrolysis behavior of phosphorus polyesters," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 86, no. 1, pp. 99–107, 2009.

[48] D. M. Guo, T. Fu, C. Ruan, X. L. Wang, L. Chen, and Y. Z. Wang, "A new approach to improving flame retardancy, smoke suppression and anti-dripping of PET: Via arylene-ether units rearrangement reactions at high temperature," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 77, pp. 21–31, 2015.

[49] K. Sovova *et al.*, "A study of thermal decomposition and combustion products of disposable polyethylene terephthalate (PET) plastic using high resolution fourier

transform infrared spectroscopy, selected ion flow tube mass spectrometry and gas chromatography mass spectrometr," *Mol. Phys.*, vol. 106, no. 9–10, pp. 1205–1214, 2008.

[50] E. J. Dziwiński, J. Iłowska, and J. Gniady, "Py-GC/MS analyses of poly(ethylene terephthalate) film without and with the presence of tetramethylammonium acetate reagent. Comparative study," *Polym. Test.*, vol. 65, no. September 2017, pp. 111–115, 2018.

[51] A. B. Elmas Kimyonok and M. Ulutürk, "Determination of the Thermal Decomposition Products of Terephthalic Acid by Using Curie-Point Pyrolyzer," *J. Energ. Mater.*, vol. 34, no. 2, pp. 113–122, 2016.

[52] M. . Bednas, M. Day, K. Ho, R. Sander, and D. . Wiles, "Combustion and pyrolysis of poly(ethylene terephthalate). I. The role of flame retardants on products of pyrolysis," *Appl. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 277–289, 1981.

[53] J. Zhang, Q. Ji, P. Zhang, Y. Xia, and Q. Kong, "Thermal stability and flame-retardancy mechanism of poly(ethylene terephthalate)/boehmite nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 7, pp. 1211–1218, 2010.

[54] S. C. Moldoveanu, "Pyrolysis of Carboxylic Acids," in *Pyrolysis of Organic Molecules Applications to Health and Environmental Issues (second edition)*, 2019, pp. 483–553.

[55] C. Terence Brooks, S. J. Peacock, and B. G. Reuben, "Pyrolysis of benzene," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 75, no. 1, pp. 652–662, 1979.

[56] G. M. Badger and J. Novotny, "661. The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures. Part XII. The pyrolysis of benzene," *J. Chem. Soc.*, no. 0, pp. 3400–3402, 1961.

[57] A. Comandini, T. Malewicki, and K. Brezinsky, "Chemistry of polycyclic aromatic

hydrocarbons formation from phenyl radical pyrolysis and reaction of phenyl and acetylene," *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 10, pp. 2409–2434, 2012.

[58] W. Romão, M. F. Franco, Y. E. Corilo, M. N. Eberlin, M. A. S. Spinacé, and M. A. De Paoli, "Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 10, pp. 1849–1859, 2009.

Supplementary Material

A. Calculation of yield species Quantification of gases analyzed by µGC

The molar flow rate of species i can be calculated as follows:

MF_i (mol/min/gPET) = $\frac{MF_{N2}}{m_{PET}} \frac{x_i}{x_{N2}}$ Eq. (C.1)

Using the ideal gas law, $MF_{N2} = \frac{P\,Q_{N2}}{R\,T}$ Eq. (C.2)

And $x_{N2} = 1 - \sum_{j=1}^{k} x_j$ Eq. (C.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_{PET} is PET 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 Eq. (C.1) over the whole reaction time using Simpson's rule:

$$n_i\ (mol) = \int_{t0}^{tf} MF_i\ (t)dt \approx \frac{h}{3}\ [\ MF_i(t0) + 2\sum_{j=1}^{\frac{N}{2}-1} MF\ (t_{2j}) + 4\ \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} MF(t_{2j-1}) + MF_i(tf)]$$ Eq. (C.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. (C.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 PET (m_{PET}).

B. Micro-GC parameters

Table B. 1: Micro-GC parameters.

Column	**MS5A**	**Poraplot U**	**CP-Wax 52 CB**	**MS5A**
Column temperature (°C)	60	50	67	50
Injector temperature (°C)	100			
Injection time (ms)	50	100	100	100
Pressure (kPa)	180	180	200	180
Carrier gas	Argon	Helium	Helium	Helium

C. DSC of PET

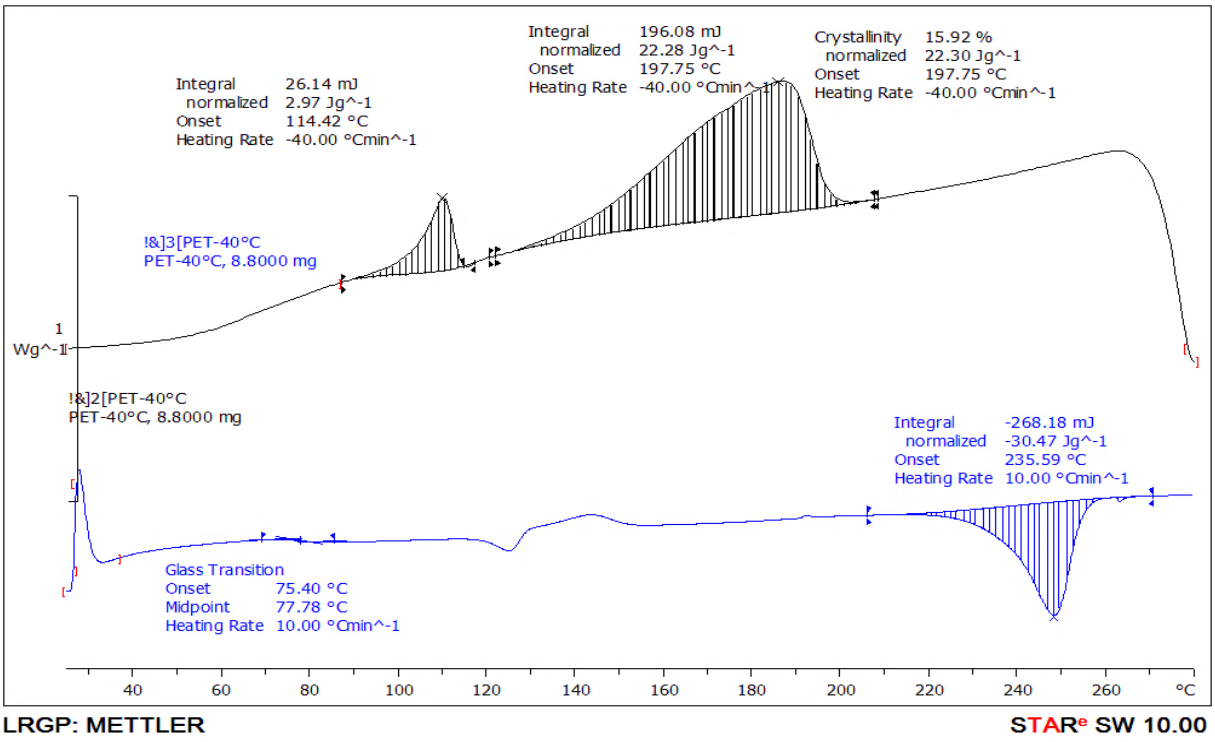


Fig. C.1: DSC of PET.

D. Calculation of Fourier number Fo in TGA

- **TGA:**

Table D. 1: Parameters used in Fourier number calculation in TGA experiments.

diameter	0.50	cm
S	0.20	cm^2
a (thermal diffusivity)	1.6E-7	m^2/s
m (mass)	9.5	mg
ρ (density)	1350	kg/m^3
V=m/ρ		
Volume V	7.04E-09	m^3
Volume V	7.04E-03	cm^3
2e = V/S	3.60E-02	cm
2e=	3.60E-01	mm
e	0.18	mm
e^2	0.03	mm^2

Table D. 2: Calculation of Fourier number in TGA experiments.

			β (°C/min)					β should be <<
	m=9.5 mg		**2**	**5**	**10**	**20**	**30**	
δT	0.05	Fo	7.5	3.0	1.5	0.7	0.5	14.9
δT	0.1	Fo	14.9	6.0	3.0	1.5	1.0	29.9
δT	0.5	Fo	74.7	29.9	14.9	7.5	5.0	149.3
δT	1	Fo	149.3	59.7	29.9	14.9	10.0	298.7

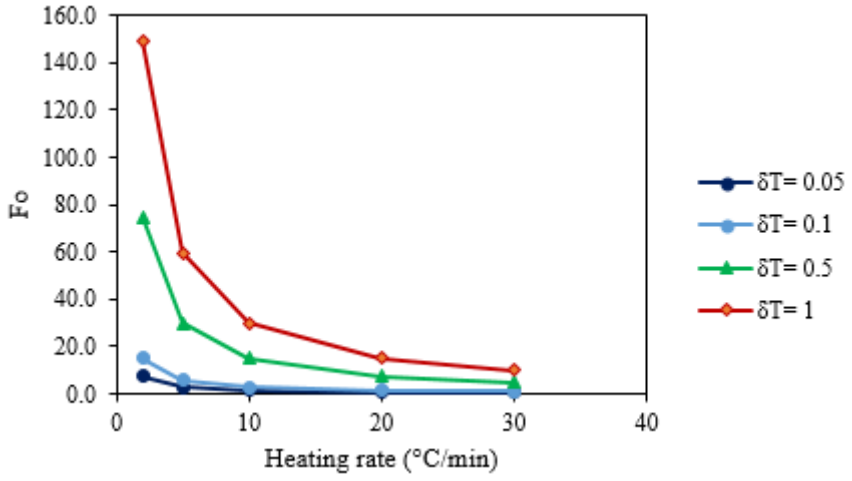


Fig. D. 1: Variation of Fo as a function of heating rate β at different values of δT in TGA experiments.

- **Tubular reactor:**

Table D. 3: Parameters used in Fourier number calculation in tubular reactor experiments.

L1	7	cm
L2	6	cm
h	1.10	cm
S	7.15	cm^2
a (thermal diffusivity)	1.6E-7	m^2/s
m (mass)	500	mg
ρ (density)	1350	kg/m^3
V=m/ρ		
Volume V	3.70E-07	m^3
Volume V	3.70E-01	cm^3
2e = V/S	5.2E-02	cm
2e=	5.2E-01	mm
e	0.26	mm
e^2	0.07	mm^2
Fo	71.55	

Table D. 4: Calculation of Fourier number in tubular reactor experiments.

			β (°C/min)					β should be <<
	m=500 mg		**2**	**5**	**10**	**20**	**30**	
δT	0.05	Fo	3.6	1.4	0.7	0.4	0.2	7.2
δT	0.1	Fo	7.2	2.9	1.4	0.7	0.5	14.3
δT	0.5	Fo	35.8	14.3	7.2	3.6	2.4	71.6
δT	1	Fo	71.6	28.6	14.3	7.2	4.8	143.1

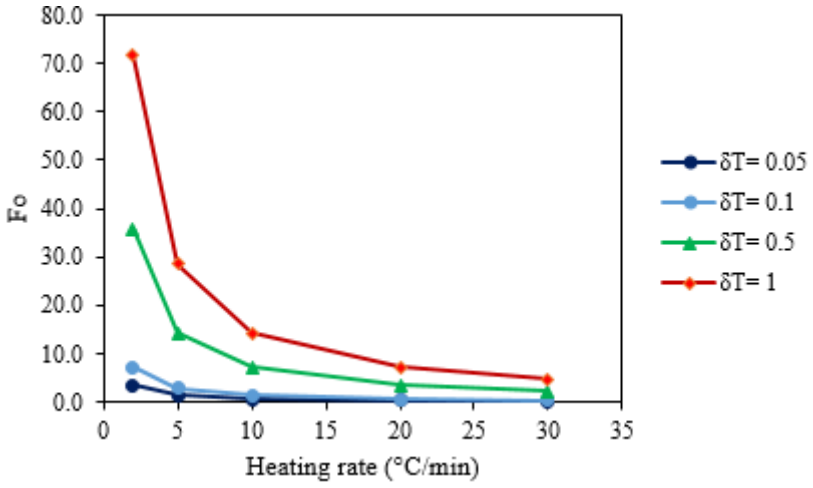


Fig. D. 2: Variation of Fo as a function of heating rate β at different values of δT in tubular reactor experiments.

E. External calibration curve of standard Ac-DNPH

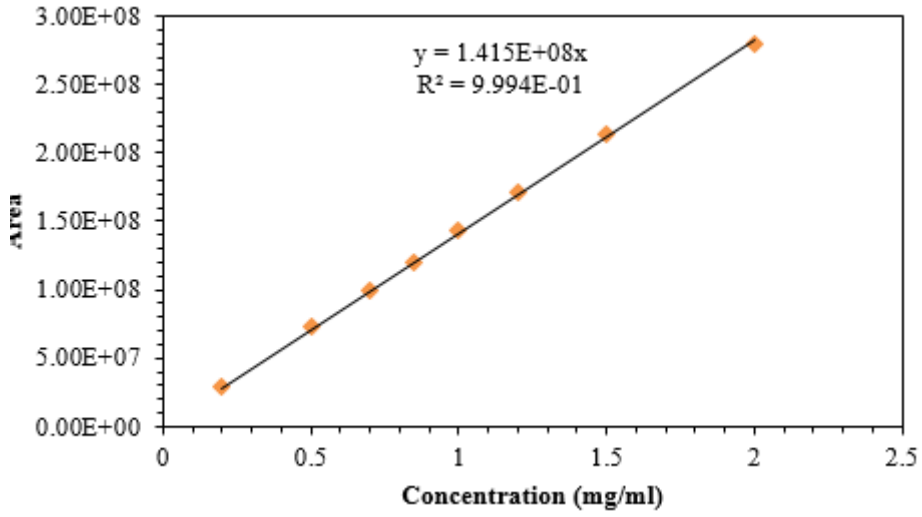


Fig. E. 1: External calibration curve of standard Ac-DNPH.

F. FID signals of waxy products at various temperatures

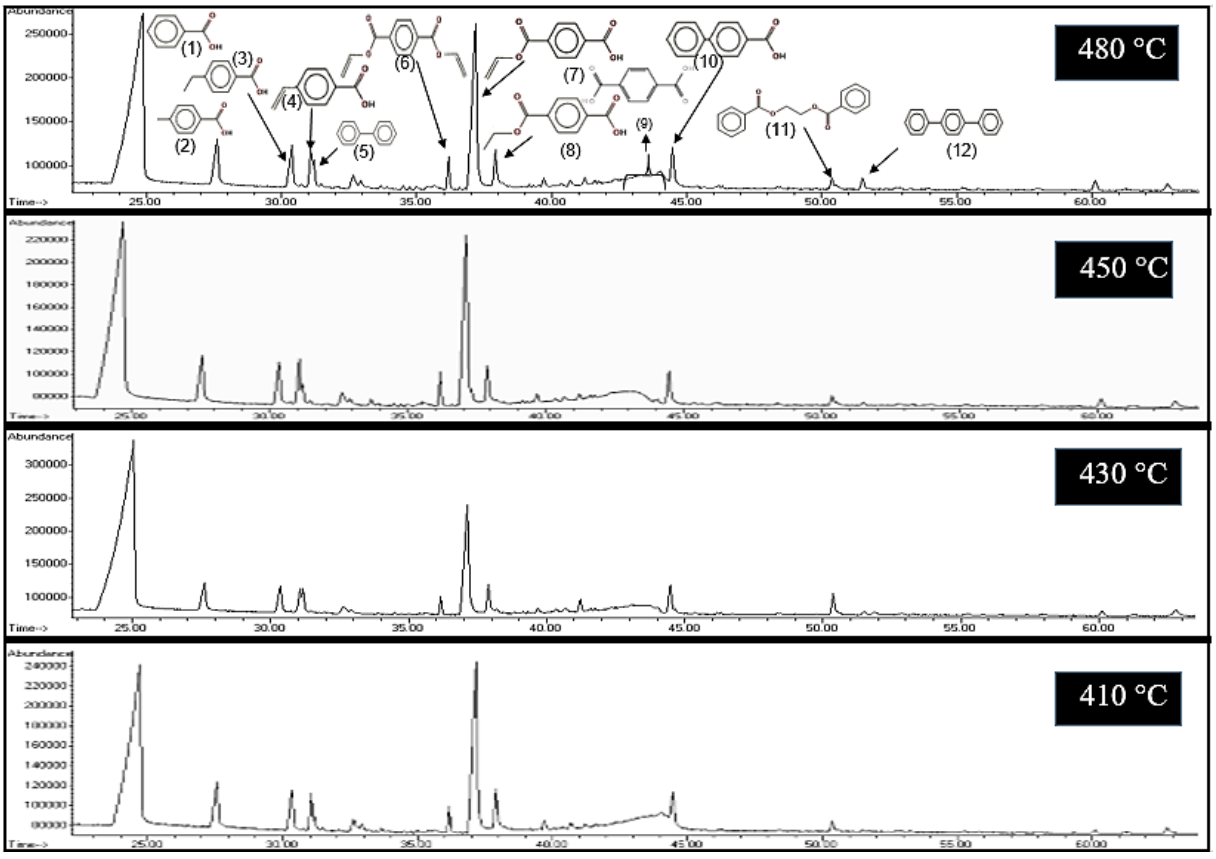


Fig. F. 1: FID signals of waxy products at various temperatures.

Chapitre IV

Analysis of products obtained from slow pyrolysis of Polyethylene Terephthalate by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry coupled to Electrospray Ionization (ESI) and Laser Desorption Ionization (LDI)

Sommaire

Abstract 147

Introduction 148

Experimental section 150

Results and discussion 153

Analysis of waxy products by (-) ESI-FT-ICR MS 154

Analysis of solid residue by (+) LDI FT–ICR MS 162

Conclusion 167

References 169

Supplementary materials 174

Chapitre IV: Analysis of products obtained from slow pyrolysis of Polyethylene Terephthalate by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry coupled to Electrospray Ionization (ESI) and Laser Desorption Ionization (LDI)

La Spectrométrie de Masse à Résonance Cyclotronique Ionique (FT-ICR MS) est la méthode la plus puissante en termes de caractérisation chimique détaillée de mélanges complexes. Son pouvoir de résolution élevé et sa grande précision en masse permettent l'identification précise de la formule élémentaire pour un grand nombre des composants. Cette spectrométrie de masse est généralement couplée avec des méthodes d'ionisation douces. Ces méthodes ont fait l'objet d'une grande attention en raison de la faible fragmentation des molécules et de la facilité de l'interprétation des spectres, généralement riches en informations moléculaires. Elles peuvent être réalisées par Ionisation Electrospray (ESI), Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique (APCI), Désorption Laser (LDI) et Photoionisation (PI), etc.

Dans ce contexte, ce présent chapitre est consacré à la caractérisation détaillée des condensats et de résidu solide issus de la pyrolyse lente du PET dans un réacteur tubulaire, en utilisant un FT-ICR MS 9.4 Tesla couplé avec ESI et LDI. L'analyse détaillée, en particulier pour les produits lourds, constitue une des originalités de cette thèse. Les analyses présentées dans ce chapitre ont été réalisées au laboratoire de Chimie et de Physique Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) à Metz. Les expériences de ESI-FT-ICR MS ont été effectuées en mode négatif et ont été utilisées pour l'analyse des condensats. Cela a permis d'ioniser les composés oxygénés, principalement présents dans le condensat. Le LDI-FT-ICR MS est utilisé en mode positif pour l'analyse de résidu solide. Il est particulièrement adapté pour analyser ce genre des molécules de masse molaire élevée.

En se basant sur les masses molaires exactes des composés identifiés par FT ICR, il a été possible de déterminer pour chaque molécule son nombre de carbones et le nombre équivalent de liaisons doubles (Double Bond Equivalent-DBE). Cela a permis de simplifier la recherche de structures possibles pour ces molécules. D'autres informations supplémentaires peuvent être fournies par des diagrammes spécifiques, tel le diagramme de Van-Krevelen qui représente l'évolution du rapport atomique de H/C en fonction de O/C. Cela a permis de repérer les familles de composés présentes dans l'échantillon. La distribution des classes de composés en fonction de la température a été également présentée.

Les expériences par ESI sur les condensats ont révélé que le monomère, le dimère de PET ainsi que les produits de dégradation du trimère sont observés. L'augmentation de la température finale de la pyrolyse augmente le nombre des composés et, par conséquent, le

mélange devient plus complexe. L'acide téréphtalique ($C_8H_6O_2$) est le pic dominant pour des rapports m/z inférieures 400. Ce composé a été identifié par notre GC/MS dans le quatrième chapitre mais il se présente par un large pic et son chevauchement avec d'autres composants a compliqué leurs identifications. Cette technique GC/MS présente également des limites à cause de la difficulté de détection des molécules de hauts poids moléculaires. Les spectres obtenus par FT ICR–MS et présentés dans ce chapitre se sont principalement concentrés sur les composés de pyrolyse de PET lourds qui n'ont pas pu être détectés par GC/MS. À des rapports m/z inférieurs à 900, l'acide 4,4'-[1,2-éthanediylbis(oxycarbonyl)]dibenzoïque ($C_{18}H_{14}O_8$) est le pic dominant. Les résultats ont également mis clairement en évidence des ions ayant des m/z supérieurs à 400, qui sont liés à des composés de pyrolyse de PET lourds tels que m/z 479,099 ($C_{25}H_{19}O_{10}$) et 549,106 ($C_{28}H_{21}O_{12}$). Les structures possibles des principaux ions observés dans la plage de 120 à 550 m/z sont présentées dans ce chapitre. D'autre part, les graphiques de Van Krevelen ont révélé que les espèces aromatiques les plus abondantes suivent un comportement monotone (alignement selon une ligne droite), mettant en évidence la présence de séries homologues. L'incrément entre chaque composé est le monovinyl terephatalate ($C_{10}H_8O_4$). Généralement, ces molécules détectées sont principalement des composés oxygénés. La répartition de classes a montré la présence de sept classes oxygénées.

Les spectres de (+) LDI FT ICR–MS sur le résidu solide ont montré que sous les conditions de LDI utilisées (355 nm et un laser à basse fluence), les fullerènes et les aromatiques polynucléaires sont facilement ionisés. Une description générale de ces spectres a relevé la présence de deux distributions ioniques différentes. La première distribution est consacrée à la plage allant de 600 à 1300 m/z où les ions purement carbonés sont observés et correspondent aux fullerènes. Les ions les plus abondants sont attribués aux fullerènes bien connus C_{60}^+ de m/z égal à 719,999 et C_{70}^+ à 839,999. La deuxième distribution est comprise entre m/z 250 et 900 et elle est relative aux composés polynucléaires aromatiques C_xH_y et $C_xH_yO_z$. La température finale de la pyrolyse influence significativement l'abondance relative de chacune de ces distributions. Plus la température de pyrolyse finale est élevée, plus l'abondance des C_xH_y et $C_xH_yO_z$ est faible et plus le résidu solide tend à former un composé homogène correspondant aux fullerènes C_n (n compris entre 30 et 96 à 410 °C et entre 50 et 106 à 480 °C). A nos jours, ces fullerènes, notamment le C_{60}, font l'objet d'une grande attention à cause de leur utilisation dans nombreuses applications telles que les cellules photovoltaïques et traitement des eaux, etc.

Chapitre IV: Analysis of products obtained from slow pyrolysis of Polyethylene Terephthalate by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry coupled to Electrospray Ionization (ESI) and Laser Desorption Ionization (LDI)

ANALYSIS OF PRODUCTS OBTAINED FROM SLOW PYROLYSIS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE BY FOURIER TRANSFORM ION CYCLOTRON RESONANCE MASS SPECTROMETRY COUPLED TO ELECTROSPRAY IONIZATION (ESI) AND LASER DESORPTION IONIZATION (LDI)

Asma DHAHAK†, Vincent CARRE‡, Fréderic AUBRIET‡, Guillain MAUVIEL†, Valérie BURKLE-VITZTHUM†

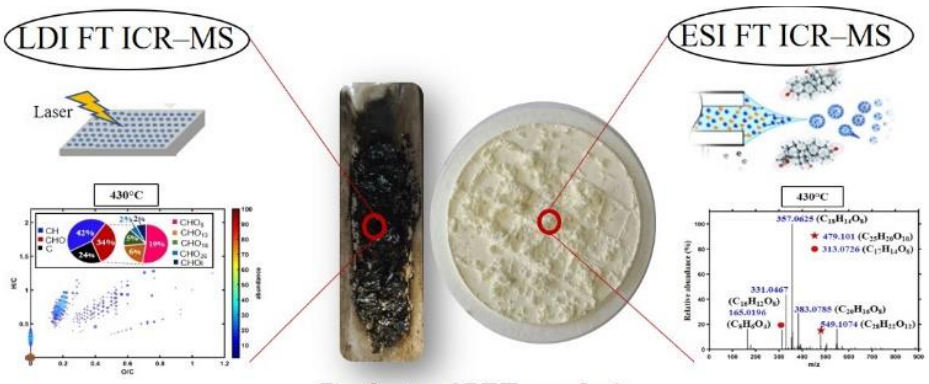
† Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP-CNRS UMR 7274), 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy, Cedex, France

‡ LCP-A2MC, FR 2843 Institut Jean Barriol de Chimie et Physique Moléculaires et Biomoléculaires, FR 3624 Réseau National de Spectrométrie de Masse FT-ICR à très haut champ, Université de Lorraine, ICPM, 1 boulevard Arago, 57078 Metz Cedex 03, France

Article paru dans Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020 (DOI: 10.1021/acs.iecr.9b05879) et reproduit dans ce manuscrit de thèse avec l'aimable autorisation du Professeur Linda Broadbelt, éditeur de I&ECR.

Key words: pyrolysis, PET, characterization, solid residue, waxy products, FT ICR–MS, LDI, ESI

Graphical abstract:



Products of PET pyrolysis

Abstract

The detailed composition description of the polyethylene terephthalate (PET) pyrolysis products still remains a challenge due to the complexity of the obtained mixture. In this context, Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT ICR–MS) analyses by

negative ion electrospray ionization (–) ESI and positive ion laser desorption ionization (+) LDI were performed for characterizing waxy products and solid residues, respectively. (–) ESI-FT-ICR MS revealed that the DBE of waxy compounds ranges from 5 to 20 and the carbon number from 7 to 30. Terephthalic acid (TPA, $C_8H_6O_2$) was the dominant peak in low m/z range, and the 1,4-Benzenedicarboxylic acid, 1,2-ethanediyl ester ($C_{18}H_{14}O_8$) was evidence at higher m/z value. Based on the oxygen atom number, the waxy products displayed seven class compounds. The most significant contributions were observed for O_4 and O_8 species. Van Krevelen plots revealed that the most abundant aromatic species followed a monotonous behavior (alignment according a straight line), highlighting the presence of homologous series. The analysis of the solid residue by (+) LDI FT ICR–MS showed that three classes of compounds were observed: oxygenated compounds, carbonaceous materials and hydrocarbons. As the temperature increased, the solid residue tended to be associated to a homogeneous structure consisting in fullerene clusters C_n (with n ranging from 30 to 96 at 410 °C and from 50 to 106 at 480 °C). The C_{60} was systematically the most abundant fullerene.

Introduction

Polyethylene terephthalate (PET) is one of the most commonly used polymers due to its good mechanical and chemical properties, as well as its good gas - barrier properties.[1] It is widely used in films, bottles, fibers, molding, sheets.[2] Its worldwide production is still in growth and reached 30.3 million tons in 2017.[3] PET is a non-biodegradable polymer and causes negative environmental and economic outcomes.[4] In order to overcome these problems, thermochemical processes, including liquefaction, pyrolysis and gasification, are widely used in solid waste treatment, especially with polymers and biomass. These technologies aim to produce energy and chemical compounds that can be used as feedstocks for the chemical industry.

Chapitre IV: Analysis of products obtained from slow pyrolysis of Polyethylene Terephthalate by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry coupled to Electrospray Ionization (ESI) and Laser Desorption Ionization (LDI)

Pyrolysis is a thermal decomposition of solids in an inert atmosphere, yielding three main fractions: a gas, a liquid and a solid. During pyrolysis, several chemical reactions occur as isomerization, polymerization, recombination, aromatization, coking and rearrangement.[5] As a result, a complex mixture of organic compounds is obtained. For PET, the mixture mainly consists in acetaldehyde, carbon oxides (CO_2 and CO), benzene, benzoic acid and its derivatives, terephthalic acid, vinyl terephthalate and di-vinyl terephthalate.[6–11] Different analytical methods have been used in the literature to characterize this mixture, such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS), High Resolution Pyrolysis Gas-Chromatography and High Performance Liquid Chromatography (HPLC).[12–17] Unfortunately, these methods are less efficient to characterize high mass compounds which might be formed during the pyrolysis of such macromolecules. Nevertheless, ultrahigh resolution mass spectrometry, such as Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT ICR–MS) has the ability to overcome this limitation.[18,19] In addition to high resolution, FT ICR–MS also provides a high mass measurement accuracy (< 1 ppm),[20] which allows isobaric ions to be distinguished and an unique formula to be unambiguously assigned to each detected features.[21]

The difficulty to characterize high mass compounds is also correlated to the ionization processes. In the study of complex mixtures, the features obtained by mass spectrometry results are significantly affected by the used ionization technique. A soft ionization method is preferably used to avoid fragmentation and to produce intact molecular or pseudo-molecular ions from the different sample constituents. This ensures an easy interpretation of obtained data.[22] That is the reason why electrospray ionization (ESI), laser desorption/ionization at low laser fluence (LDI), matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) and atmospheric pressure ionization (API) are widely used with FT-ICR MS.[21,23–26]

The combination of ESI with FT ICR has become an important tool in the recent years for the analysis of complex mixture. ESI ensures the efficient ionization of polar compounds, especially those including oxygen and nitrogen atoms.[27,28] The LDI is extensively used for analyzing low polar to polar compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)[29], asphaltenes[30], bio-oils from biomass pyrolysis[26,31] and biochar from switchgrass degradation.[32] This ionization source is well adapted for the analysis of non-soluble materials such as solid residues or solid particles.

In this context, this paper aims at characterizing the heavy products of PET slow pyrolysis, using FT ICR–MS coupled to ESI and LDI. To the best of our knowledge, this is the first paper that analyses in detail the heavy PET pyrolysis products by providing elemental formulas from ultrahigh resolution mass spectrometry. The pyrolysis products will be deeply investigated by considering double bond equivalent *versus* carbon number plots, Van-Krevelen diagrams, as well as, compound class distribution as a function of the pyrolysis temperature. This paper is linked to a previous study.[16]

Experimental section

The experimental setup for PET pyrolysis was described in detail by Dhahak et al.[16] Briefly, thermal degradation was conducted in a horizontal tubular reactor, heated by a tube furnace (Figure IV. 1). The reactor was swept by nitrogen with a flowrate of 555 NmL/min (under normal condition). 500 mg of PET was filled in a quartz boat placed in the middle of the reactor and heated at 5 °C/min up to four different final temperatures (410, 430, 450 and 480 °C), which were held for 120, 90, 60, 60 min, respectively. At the outlet of the reactor, the gas produced passed through two condensers, immersed in ice path. A filter was placed after the condensers to collect the products that were not condensed. At the end of the experiment, two types of products were recovered: a solid residue in the quartz boat and the condensable waxy products

in both condensers and on the filter. The product yields of PET pyrolysis are calculated by weighting the quartz boat, the two condensers, the filter and the connections before and after each pyrolysis experiment. The gas was qualitatively and quantitatively analyzed. The techniques used and the results of gas analyzing are given in previous study.[16]

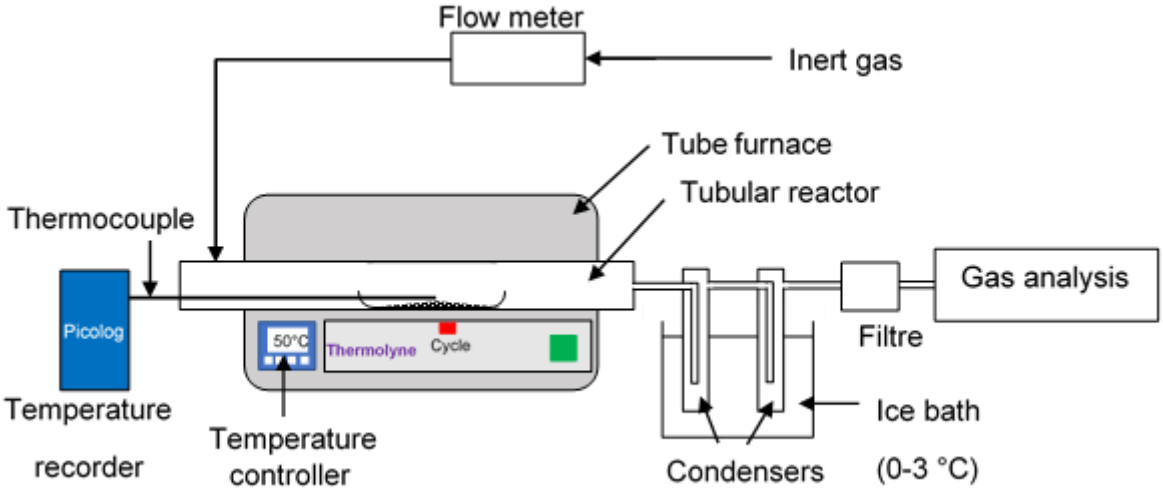


Figure IV. 1: Experimental pyrolysis setup.

In this study, these compounds are characterized by FT ICR–MS (IonSpec, Lake Forest, CA) fitted with a 9.4 T shielded superconducting magnet, coupled with two soft ionization methods. The waxy products are analyzed by ESI and the solid residue is investigated by LDI. The used acquisition parameters are controlled by the Omega software (Varian).

The waxy products obtained with the different pyrolysis conditions, are totally dissolved in pyridine (a concentration of 10.7 $\pm$ 1 mg/mL). A volume of 0.5 mL of this solution is diluted with 5 mL of methanol. The resulting solution is infused in the ESI source by means of a syringe pump at a flow rate of 2 µL.min^{-1}. The Micromass Z-spray source is used. The high voltage is set at 3.5 kV, the temperature in the source and the probe at 40 °C and 83 °C, respectively. Ions are then accumulated for 0.5 s in a hexapole before to be transferred to the ICR Cell through an ion guide. The used parameters ensure the efficient transfer of the ions ranging from m/z 150 to 900. In the FT ICR–MS cell, ions are trapped with a 0.7 V trapping potential and are excited

by a SWIFT pulse before to be detected. The obtained image current is converted by an analog-to-digital converter (ADC) and ion frequencies are obtained by the application of Fast Fourier Transform. The obtained mass spectrum corresponds to the accumulation of 51 individual mass spectra, which allows the signal-to-noise ratio to be increased. The signal is sampled by 2048 K data points (0.524 s transient length). The detection is conducted in the 73 to 1000 m/z range. The analysis of the solid residue is conducted by LDI FT–ICR MS in positive mode by using the ProMaldi card. The solid residue is put directly on the sample plate holder using adhesive aluminum tape. The third harmonic of a Nd:YAG laser (wavelength 355 nm and 3.5 eV per photon) is used to induce the laser desorption process. The laser energy is set at 18% of the maximum energy delivered by the laser, which corresponds to the LDI threshold of the investigated materials. The ions produced by eight laser consecutive shots on the sample are stored in a hexapole before to be transferred to the FT-ICR cell by means of an ion guide system. The voltage trapping in the cell is kept at 0.7 V and ions are excited by a SWIFT pulse before to be detected with 4096 K sampling points (2.097 s transient length). The ions are detected in the 150 to 1 300 m/z range.

The obtained mass spectrum is internally calibrated, based on unambiguous peak identification. A peak list of signals with a signal-to-noise (S/N) > 4.5 is generated and the Composer software (Sierra Analytics, Modesto, CA) is used for ion assignment with the following search criteria: $C_{1–100}H_{1–100}O_{0–100}$ general formula, 3 ppm tolerance error, and a double bound equivalent (DBE) ranging from 0 to 100. For non-assigned peaks, the Omega 8 Elemental Composition software (Varian-IonSpec Inc.) is used with the following general formula: $C_{1\text{-}100}\,H_{1\text{-}100}\,O_{0\text{-}100}\,Na_{0\text{-}1}{}^{+}\,K^{+}_{0\text{-}1}$, for (+) LDI ion and $C_{1\text{-}100}\,H_{1\text{-}100}\,O_{0\text{-}100}\,Cl_{0\text{-}2}{}^{-}$ for (–) ESI ions. The tolerance error is kept at 3 ppm and the DBE in the 0 to 100 range.

The interpretation of the obtained data is conducted by using different graphical representation of the obtained features which report the DBE *versus* the carbon number, the H/C ratio *versus*

the O/C ratio (van-Krevelen diagram) and the relative distribution of the ions in respect with the amounts of oxygen atoms. All graphical representations are obtained using CERES tool based on Matlab scripting.[33,34]

The DBE of the $C_cH_hO_o$ ions is calculated according to the general formula $1+ c - \frac{h}{2}$.

The relative abundance of the compound i is calculated as $\frac{abundance\ of\ compound\ i}{abundance\ of\ major\ compound}$.

The class compound is defined in respect with the number of oxygen atom. The relative contribution of the class compound j is obtained by $\frac{sum\ of\ \text{compound abundances in}\ class\ j}{sum\ of all\ compounds\ abundances}$.

Results and discussion

Firstly, the product yields of PET pyrolysis are given in Table IV. 1. In the range of operating conditions studied, the waxy products are the major products, followed by gas and carbonaceous solid. Based on those results, the mass balance is verified, between 95-100%. In general, no significant effect of the final temperature is observed on the yields. This could be due to the small final temperature range studied and the short gas residence time in the reactor, which is around 3 s.

Table IV. 1: Pyrolysis product yields of PET for the different final pyrolysis temperature (E stands for the standard deviation).

	Solide residue		*Waxy products*		*Gas by quantification*	
T (°C)	%	E (%)	%	E (%)	%	E (%)
410	19.8	0.3	54.3	1.8	21.52	0.68
430	17.9	0.6	52.9	0.5	26.84	0.72
450	17.4	0.5	55.4	3.0	25.05	0.83
480	17.1	0.5	54.8	3.2	28.52	0.35

The analysis of waxy products by ESI-FT-ICR MS and carbonaceous solid by LDI-FT-ICR MS are shown in the following sections.

Analysis of waxy products by (-) ESI-FT-ICR MS

The (–) ESI FT–ICR mass spectra, in respect with the PET pyrolysis parameters are displayed in the Figure IV. 2. The observed features are identified as deprotonated $[M–H]^-$ ions of PET pyrolysis products. The number of observed compounds is found to be highly dependent of the final pyrolysis temperature. As an example, 28 peaks are identified at 410 °C and 61 peaks at 450 °C. In fact, the species that are the most abundant, are the same when the temperature increases but other compounds with low abundances appeared and were detected, especially at higher temperature. The same behavior is observed when the transfer line parameters are modified to be more sensitive to the detection of low m/z ions (see Figure S-1 in Supporting Information). Thus, 33 peaks are detected at 450 °C and only 17 at 410 °C. In these experimental conditions, the three main contributions at m/z < 200 are found to be the deprotonated ion of benzoic acid at m/z 121.030 ($C_7H_5O_2^-$), the terephthalic acid (TPA) at 165.019 ($C_8H_5O_4^-$) and the monovinyl terephthalate at m/z 191.035 ($C_{10}H_7O_4^-$). These compounds have still been highlighted by in a previous study conducted by GC/MS.[16] Whatever, the final pyrolysis temperature, the TPA deprotonated ion is systematically the base peak of the mass spectrum in low m/z ion optimal transfer conditions. This behavior definitely confirms the formation of TPA by PET pyrolysis, which unambiguously identification by GC/MS was complicated by the broadening of the GC peak and its overlapping with other PET pyrolysis components. The mass spectra reported in Figure IV. 2 definitely demonstrates the benefit of (–) ESI FT ICR–MS measurements to obtain important insights on heavy PET pyrolysis compounds not amenable by GC/MS. The ion at m/z 383.078 ($C_{20}H_{15}O_8^-$) is assigned to a 2-mer of PET. The peak at m/z 357.062 ($C_{18}H_{13}O_8^-$) is attributed to the 1,4-Benzenedicarboxylic acid, 1,2-ethanediyl ester. The peak at 331.047 ($C_{16}H_{11}O_8^-$) is thought to correspond to the association of a $[TPA–H]^-$ ion and a TPA ($C_8H_6O_4$) molecule which interact

through hydrogen-bond and π-stacking. Indeed, ESI is known to allow non-covalent assembly to be observed. In this specific case, the strong interaction between the carboxyl group of TPA and carboxylate group of TPA anion ensures the observation of these ionic species by ESI–MS.[35]

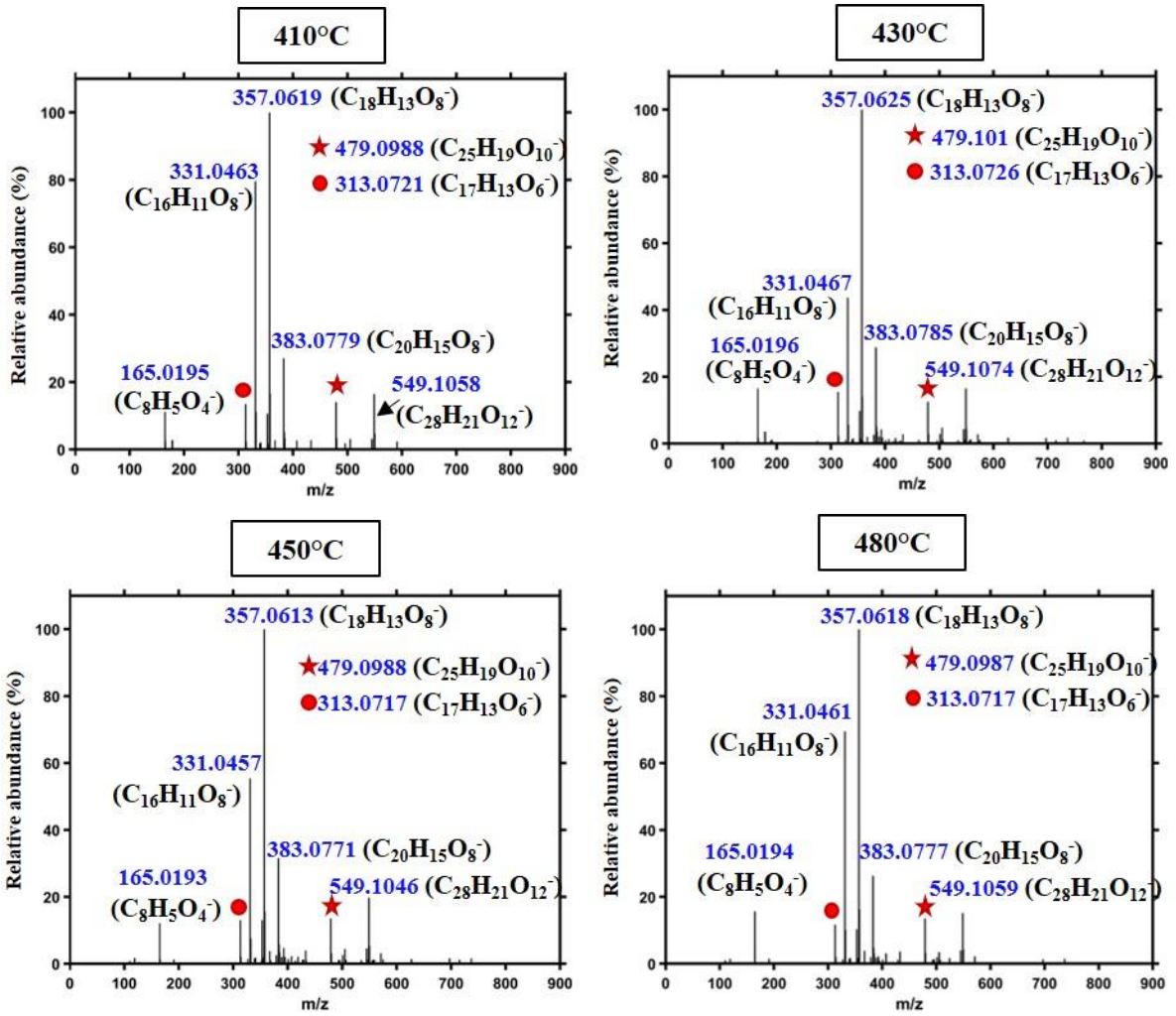


Figure IV. 2: Mass spectrum of the waxy products obtained by (–) ESI FT–ICR MS in respect with the final pyrolysis temperature. The detected ions are relative to the deprotanated [M–H]– of CxHyOz PET pyrolysis products.

The behavior of the deprotonated ion of the benzoic acid at m/z 121.030 in respect with the temperature is found to be of some interest (see Figure S-1 in Supporting Information). Its relative abundance increases up to 10 % at 430 °C, decreases (7 %) at 450 °C and increases again at 480 °C. This trend has been also observed by GC/MS[16] and was found to be identical to what it was observed for CO_2. This confirms that the production of benzoic acid is more

important between 410 °C and 430 °C, whereas the formation of TPA is favored between 430 °C and 450 °C. At the highest temperature, the production of both TPA and benzoic acid increase. This is tentatively associated with a more significant production of TPA followed by its decarboxylation and decarbonylation, which lead to the formation of benzoic acid, CO_2 and/or CO. This assertion is confirmed by the slight increase of CO_2 and CO yields observed in a previous study.[16] The Figure IV. 2 also clearly evidences ions with m/z > 400, which are linked to heavy PET pyrolysis compounds. More specifically, $C_{25}H_{19}O_{10}^-$ and $C_{28}H_{21}O_{12}^-$ ions are observed at m/z 479.099 and 549.106, respectively. The $C_{25}H_{19}O_{10}^-$ ion is thought to be a non-covalent assembly resulting from the interaction of a TPA molecule with the $C_{17}H_{13}O_6^-$ species, which is formed by decarboxylation of the 1,4-Benzenedicarboxylic acid, 1,2-ethanediyl ester. The $C_{28}H_{21}O_{12}^-$ ion is identified as a degradation product of the 3-mer of PET formed by the elimination an ethylene molecule. The possible structures of the main ions observed in the 120 – 550 m/z range are gathered in the Figure IV. 3.

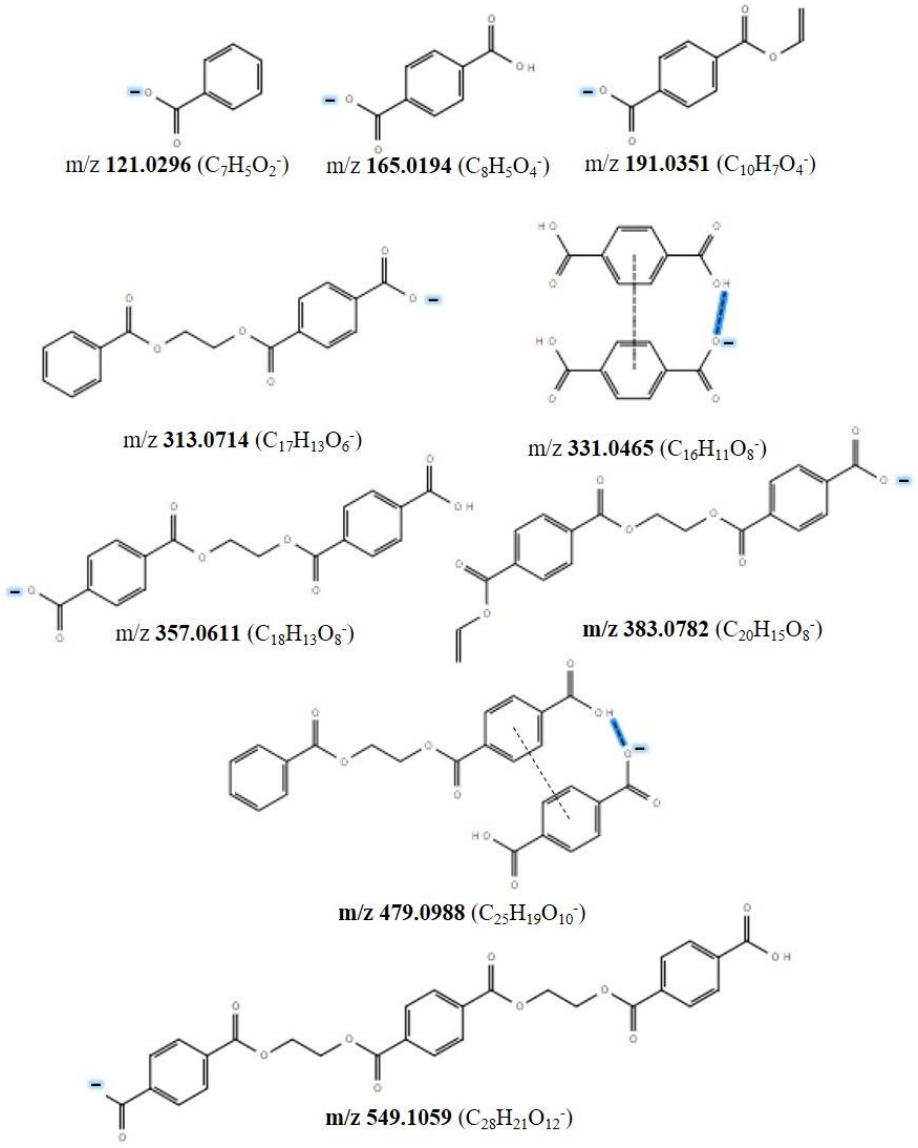


Figure IV. 3: Possible structures of the main ions detected by (–) ESI FT ICR–MS.

In the 100 to 900 m/z range, a high number of low abundant peaks is also observed. In order to simplify their tentatively structural assignment, the double bond equivalent (DBE) versus carbon number is plotted in Figure IV. 4. The line corresponds to the planar limit –i.e. the highest DBE values with a given number of carbon atoms.[36] The detected pyrolysis products present a DBE in the 6 to 20 range and involved 10 to 30 carbon atoms. Whatever the final pyrolysis temperature, the species that are the most abundant, seem to be aligned on a straight line as shown in Figure IV. 4. This means that these compounds present similar skeleton structures. The slope of this line is 0.6. It depends, on the one hand, on the variations of DBE

which are linked to an additional double bond and which are observed for molecules having masses of the same order of magnitude such as the peaks at m/z 357.0619 and 383.0779. On the other hand, it depends on the variation of DBE on large mass scales, i.e. fragments of monomer (at m/z 165.0193), dimer (at m/z 357.0619) and trimer (at m/z = 549.1058) of terephthalic acid. Furthermore, the number of these low abundant species increases, at temperatures above 430 °C. For these pyrolysis conditions, compounds with a DBE up to 30 and a carbon number up to 60 are evidenced. This is consistent with the behavior observed by Hujuri et al.[37], in which a small fraction of C_{32}-C_{44} is specifically obtained at 435 °C. This temperature corresponds to the maximum degradation of PET. Additionally, some low abundant compounds with a high DBE and a carbon number are detected, as shown in Figure IV. 4, possibly indicating the presence of compounds with an important aromaticity.

For m/z range lower than 400, the main contribution displays a DBE value between 5 and 20 with a carbon number ranging from 7 to 20 (see Figure S-2 in Supporting Information). The compounds with a DBE = 6 and 7 are attributed to terephthalic acid and monovinyl terephthalate, respectively. The relative abundance of pyrolysis product with a 5 to 10 carbon number decreases from 410 °C to 430 °C and increases to 450 °C. Hujuri et al.[37] also observed the same trends. The C_5-C_{10} compounds are the main products obtained from 400 °C to 500 °C. Further detailed molecular information are provided by van-Krevelen diagrams, facilitating the assignment of both molecular formulae and structure.[38]

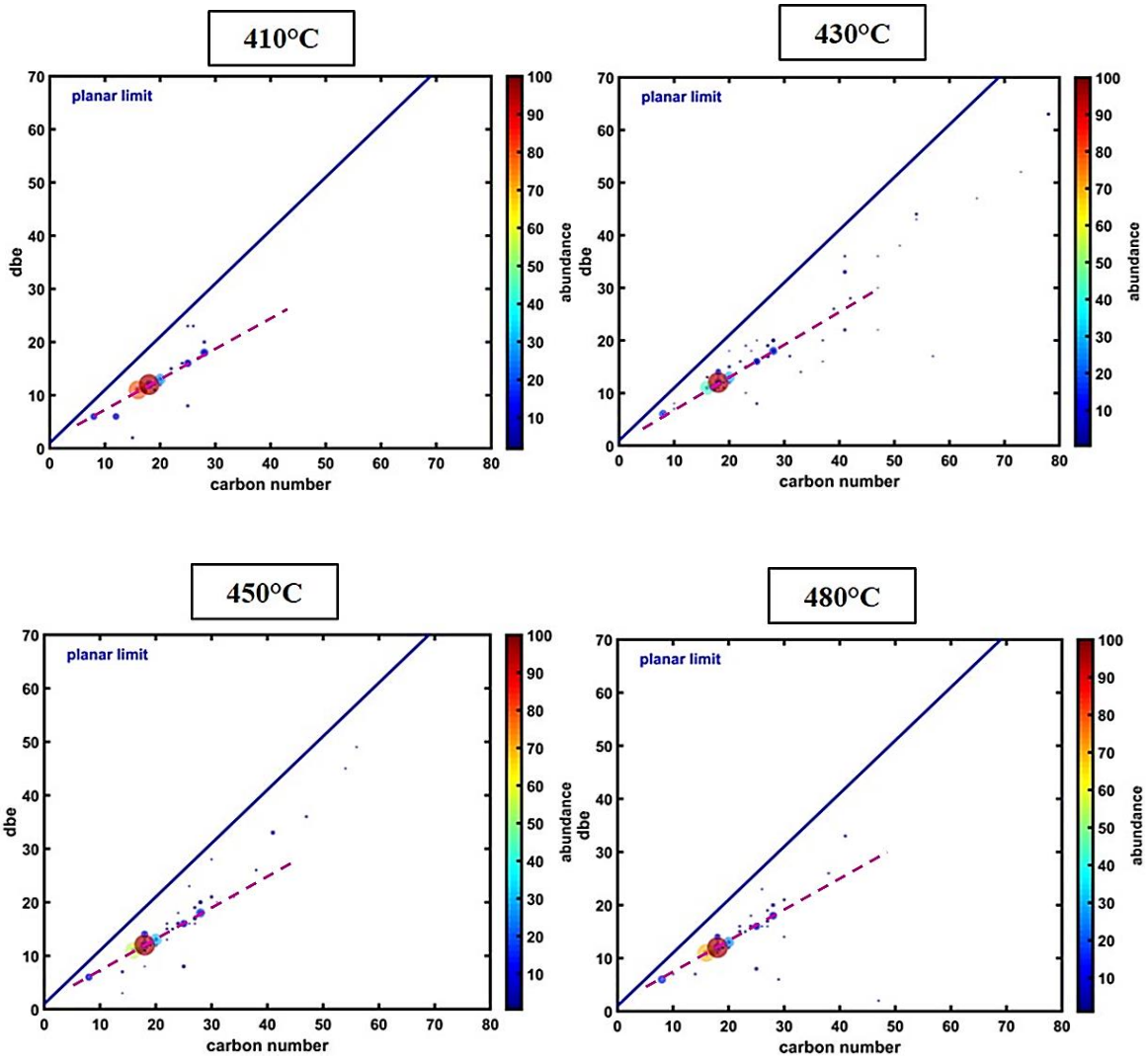


Figure IV. 4: DBE vs carbon number plots obtained by (–) ESI FT–ICR MS for the different final pyrolysis temperature. The size of the dots and the color (from dark blue to dark red) are proportional to the relative abundance of the considered compound.

Elemental H/C and O/C ratios are calculated and reported in Figure IV. 5 as H/C vs O/C diagrams in respect with the used PET pyrolysis conditions. In the 100 to 900 m/z range, the main peaks display a O/C ratio from 0.2 to 0.6 and a H/C ratio ranging from 0.5 to 1 which correspond to the aromatic domain. Similar distribution patterns are observed for low m/z ions (see Figure S-3 in Supporting Information). For waxy products, the O/C and H/C ratios are inversely correlated by a linear relationship (see details in Figure S-4). This suggests a common structure (same skeleton) for these compounds on which some repetitive moieties are added. The equation of this line is H/C = – 0.5× (O/C) +1 and the observed increment

corresponds to monovinyl terephatalate ($C_{10}H_8O_4$). Additionally, the poorly abundant compounds with low H/C and O/C ratios are from poorly oxygenated polycyclic aromatic compounds and are mainly observed at m/z > 300. Their relative abundance reaches a maximum at 430 °C and decreases at high temperature (450 °C and 480 °C). Unsaturated compounds are also detected with low relative abundance and showed the same trends than polycyclic aromatic. Then, the predominant waxy products are identified as aromatic in the studied temperature range, followed by polycyclic aromatics and unsaturated compounds.

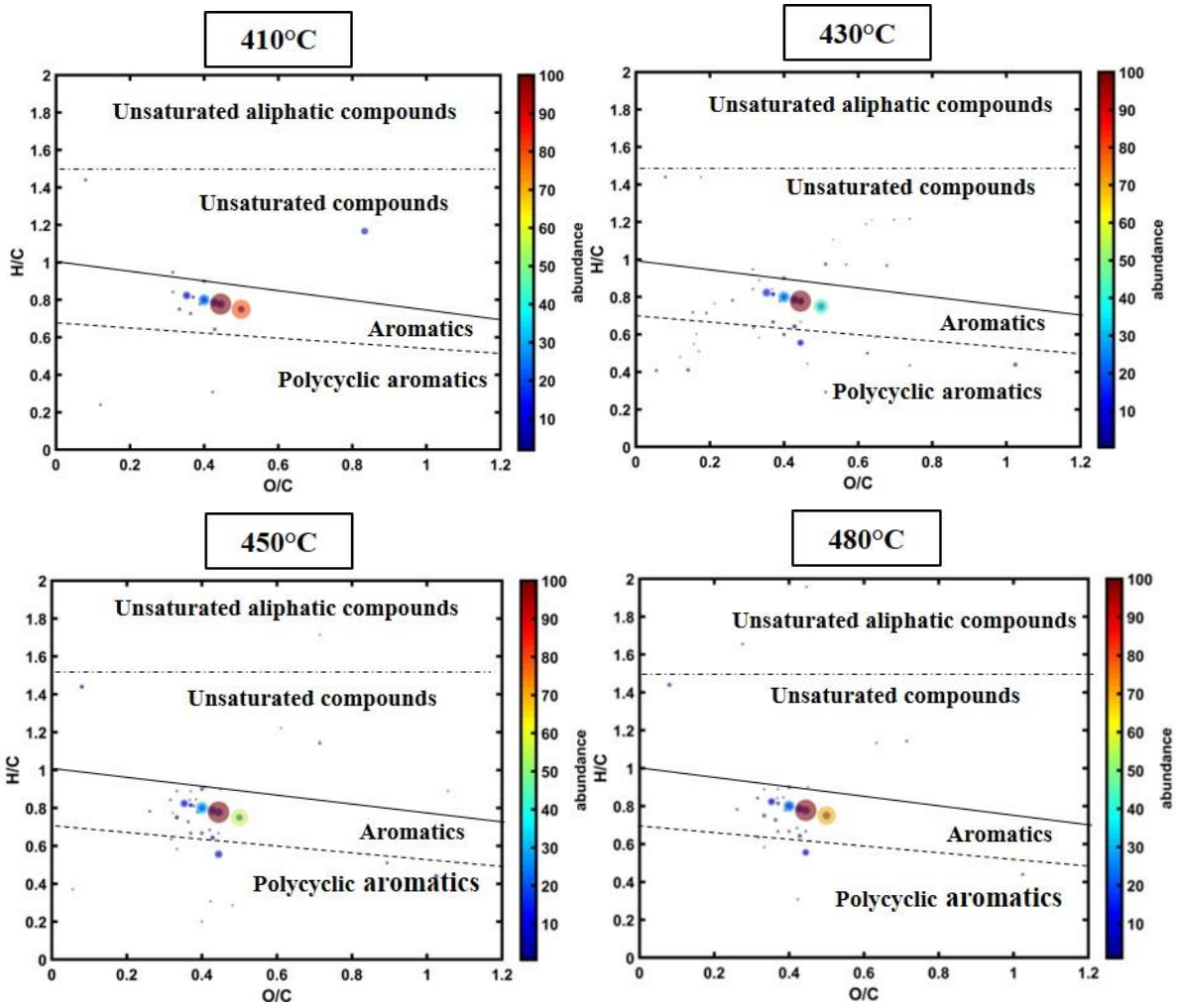


Figure IV. 5: H/C vs O/C Van-Krevelen plots obtained by (–) ESI FT–ICR MS of waxy products formed at different PET pyrolysis final temperature. The size of the dots and the color (from dark blue to dark red) are proportional to the relative abundance of considered compound.

To go deeper, the assigned peaks are sorted into different oxygen class compound (Figure IV. 6). Oxygen class compound with a relative abundance lower than 3% are gathered and named O_x. The waxy products are mainly found to be O_4 and O_8. The O_6 compounds are also significantly detected but with a lower abundance. Depending on the final pyrolysis temperature, the relative contribution of O_4, O_6 and O_8 in m/z range lower than 400 are ranging from 46 to 54%, 9 to 15% and, 25 to 29 %, respectively. Interestingly, the main oxygen class compound is found to differ from O_2. This is linked to decarboxylation reaction, releasing CO_2. This is confirmed by the slight increase of O_6 contribution at 430 °C relative to an increase of the carbon dioxide yield as previously reported. The CO_2 yield varied from 8.1% at 410 °C and 10.5% at 480°C and exhibited a maximum with 10.9% at 430 °C.[16] At high final pyrolysis temperature, the contribution of O_4 increases, most likely due to the predominance of TPA. Additionally, O_2 class, relevant of the formation of benzoic acid, is also observed with relative abundance lower than 5 %.

For heavy PET pyrolysis product, the ions linked to the PET 2-mer (O_6 and O_8) and 3-mer (O_{10} and O_{12}) are intensely detected. The two former oxygen class compounds systematically prevail with a global contribution ranging for 70 to 80 %. As a consequence, the heavy PET pyrolysis products are mainly correlated to 2-mer and 2-mer degradation products of ethylene terephthalate. O_{12} class is also observed with relative abundance lower than 8 %. It is relevant of the formation of 3-mer of ethylene terephthalate or degradation products of 3-mer of ethylene terephthalate.

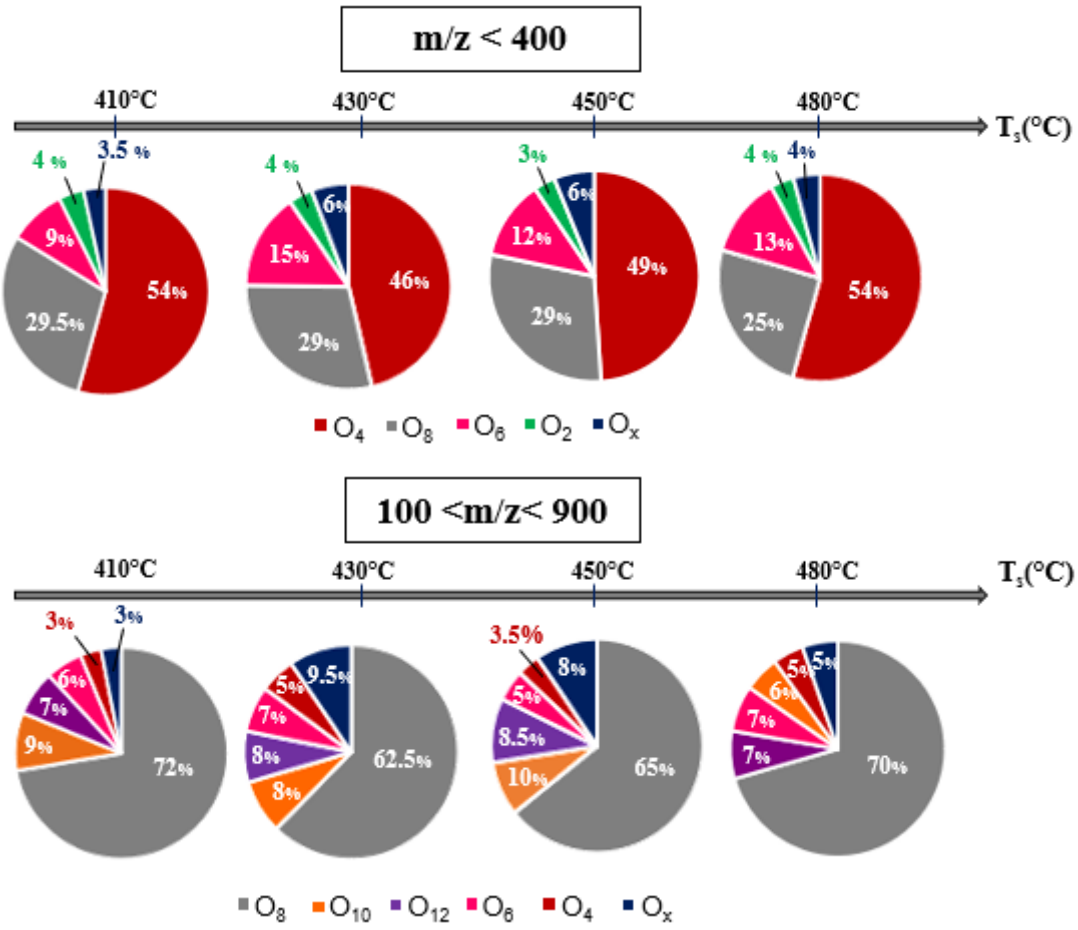


Figure IV. 6: Class distribution of waxy products obtained by (–) ESI FT–ICR MS.

Analysis of solid residue by (+) LDI FT–ICR MS

The (+) LDI FT–ICR mass spectra of the solid residue obtained at the four investigated final temperatures for PET pyrolysis in the 200 – 1400 m/z range are shown in Figure IV. 7. The ions are detected as $[M+H]^+$ protonated , $[M]^{\bullet+}$ radical and $[M+Na]^+$ or $[M+K]^+$ or $[M–H+Na+K]^+$ adduct cation. $[M–H+Na+K]^+$ ions are thought to be the result of the cationization by an alkaline ion of an alkaline carboxylate. On a general point of view, two different ion distributions are observed. The first one leads to the detection of purely carbonaceous ions in the 600 to 1300 m/z range and corresponds to fullerenes. The second one ranging from m/z 250 to 900 is relative to polynuclear aromatic C_xH_y and $C_xH_yO_z$ compounds. The final temperature for PET pyrolysis significantly influences the relative abundance of each of these distributions.

Higher is the final pyrolysis temperature and lower is the abundance of the C_xH_y and $C_xH_yO_z$ coupounds. This is also highlighted by considering the number of detected peaks, which decreases from 464 at 410 °C to 282 peaks at 480 °C.

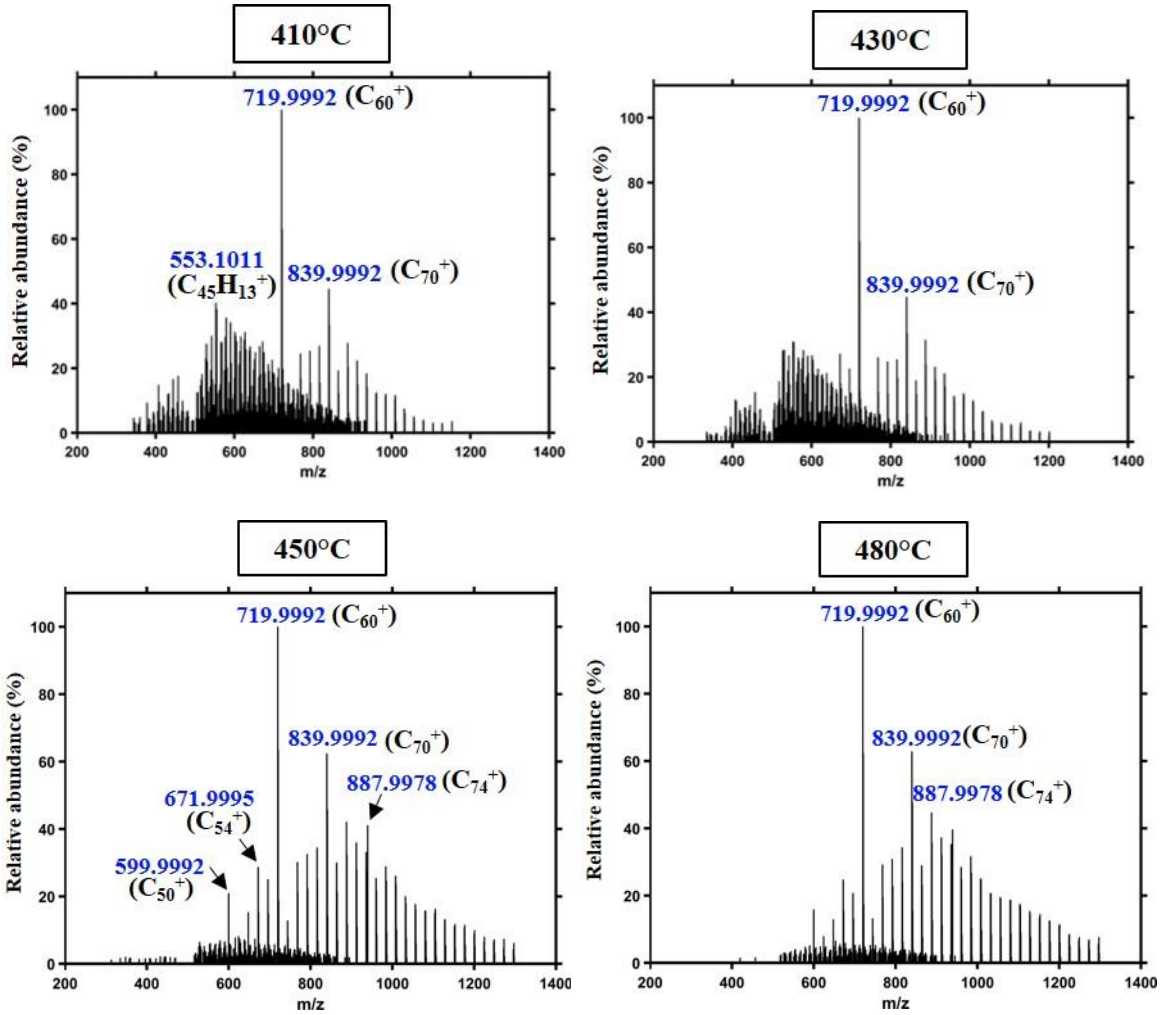


Figure IV. 7: Spectra of solid residue obtained by (+) LDI FT–ICR MS at different final PET pyrolysis temperatures.

The used LDI conditions (355 nm and low laser fluence) ensure the easily ionization of both fullerenes and polynuclear aromatics. The most abundant ions are attributed to the well- known C_{60}^+ at m/z 719.999 and C_{70}^+ at 839.999 fullerenes. The m/z 553.101 peak is assigned to protonated ion of $C_{45}H_{12}$, which is considered as one of the C_{60} production routes, as well as other detected compounds such as m/z 444.093 ($C_{36}H_{12}$) and m/z 516.093 ($C_{42}H_{12}$).[39] These ions are more abundant at low PET final pyrolysis temperature. For the main distribution

(purely carbonaceous compounds), the carbon number range increases from C_{30} – C_{96} at 410 °C to C_{50} – C_{106} at 480 °C. These results suggest that the increase of the pyrolysis temperature leads to a more homogeneous residue constituted by pure carbonaceous species. Holland et al.[40] followed the PET degradation by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. Based on the functional groups of the non volatile residue, the authors found that it was consisted of interconnected aromatic rings, probably originated from the phthalate segments of the virgin polymer. A mechanism of aromatic network formation has been also proposed whereby benzyne, which was produced by the elimination of substituents on the aromatic rings, underwent nucleophilic substitution reactions or Diels-Alder addition.

In literature, the observation of fullerenes by LDI can be associated either with their presence or their formation from carbonaceous materials. The formation of fullerenes during ionization was observed in many carbonaceous solid, such as in asphaltene analysis[41] and biochar obtained by fast pyrolysis of switchgrass.[32] In fact, the high abundance of PAHs is a precursor to aggregate formation after laser energies desorption and this is therefore favored at high energy. In this study, the presence of compounds that are precursors of fullerenes and then disappear at higher final temperatures indicates that a part of the carbonaceous material is in the form of fullerenes. In nowadays, fullerenes have attracted a lot of attention in many applications. They can be used as organic photovoltaic cells in solar cells by mixing them with polymers.[42,43] In this field, C_{70} has shown a higher efficient than C_{60}.[44] Fullerenes can also be used as a catalyst in water purification [45], as adsorbents[46] and in hydrogen storage[47,48], etc.

The Figure IV. 8 displays the DBE vs carbon number plots. For each PET pyrolysis condition, the planar limit for pure carbon structures is represented by a blue line and the planar limit for aromatics by red one. The slopes of these lines, 0.8 for aromatics and 1 for carbon are related to the molecular structure.[36] The main part of PET pyrolysis residue components presents a

carbon number between 20 and 100, and a DBE value ranging from 10 to 100. Based on their DBE value and the carbon number distribution, the constitutents of the solid residue are divided into three groups of compounds. The first one is relative to compounds under the planar aromatic limit with a carbon number < 50 and a DBE value < 40. The second group of pyrolysis products are positionned between the planar carbon and the planar aromatic limits and are found to present a DBE between 20 and 70 and are $C_{30–80}$ compounds. The third group gathers pure carboneceous materials and are situated on the carbon planar limit. The relative abundances of this latter group of compounds significantly increases with the final PET pyrolysis temperature, whereas both the abundance and the number of the two former groups of compounds significantly decrease. This decrease is more significant between 430 °C and 450 °C.

The Van Krevelen diagrams reported in Figure IV. 8 allows the pyrolysis products to be splitted into four groups of compounds in respect with their oxygen amount. The group is located on the vertical axis and gathered non-oxygenated compounds. It contains highly condensed residues along the H/C axis ($0 < H/C < 0.5$) and fullerenes ($H/C = 0$).

The second group of compounds presents a low O/C ratio (between 0 and 0.3) and a H/C ratio between 0.5 and 1. They are attributed to unsaturated and poorly oxygenated hydrocarbons. The last two groups of compounds present a wider range of O/C ratio between 0.2 and 1. They can be assigned to the same category of pyrolysis products which is carboxyl-rich alicyclics.

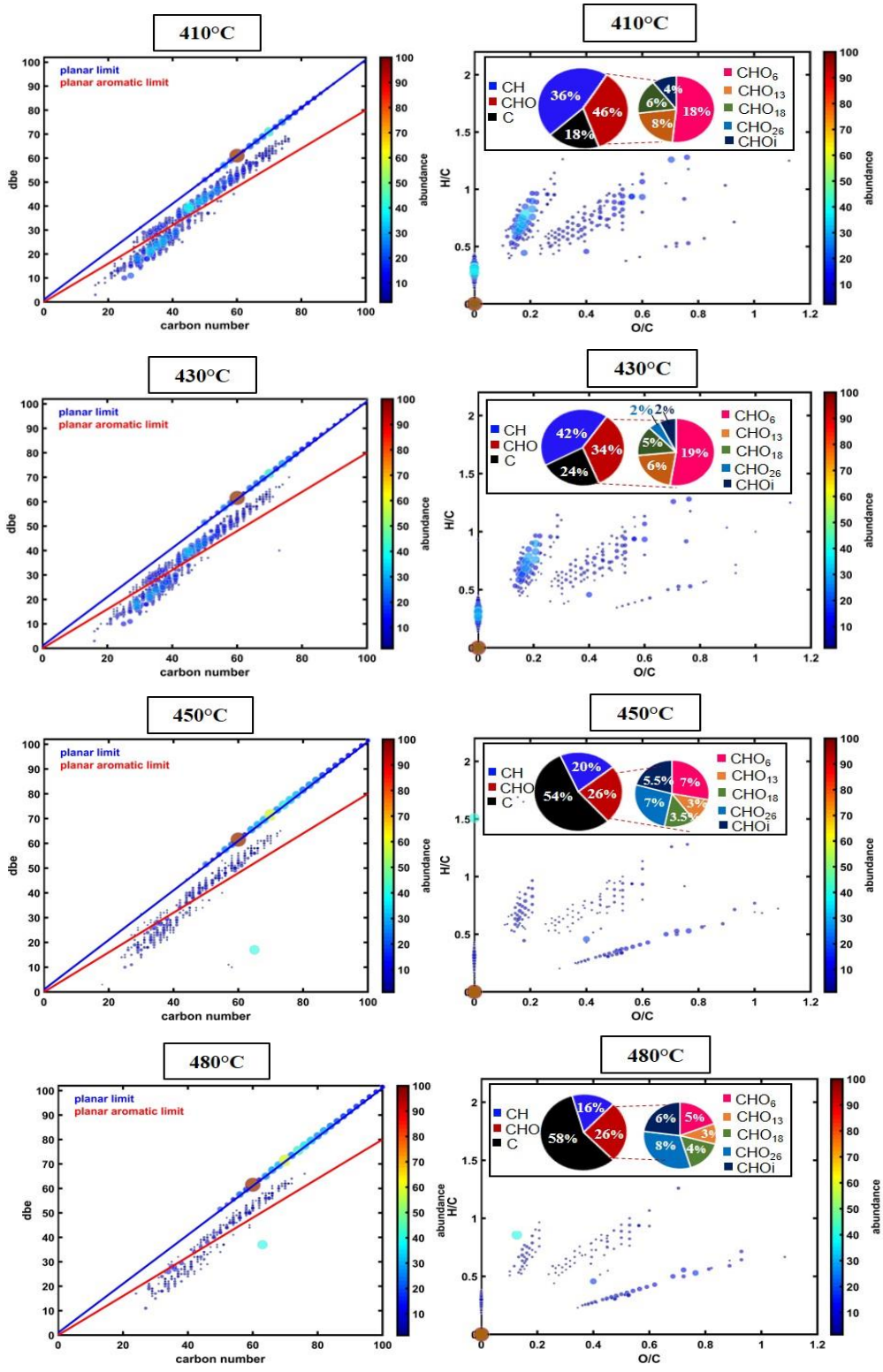


Figure IV. 8:DBE vs carbon number and H/C vs O/C Van-Krevelen plots obtained by (+) LDI FT–ICR MS of PET pyrolysis residues for different final temperatures. The size of the dots and the color (from dark blue to dark red) are proportional to the relative abundance of the considered compound.

The Figure IV. 8 also reported for each pyrolysis condition the compound class distribution of the solid residue constituents. Three main classes may be considered: the oxygenated class (CHO), the hydrocarbon class (CH) and the carboneceous class (C). At a 410 °C final PET pyrolysis temperature, the most abundant class is CHO (46 %), follows the CH one (36%). The carboneceous material only represents 18% of the global abundance of the detected ions. The increase of the final pyrolysis temperature leads to a decrease of the CHO compounds up to 26 % at 480 °C and a significant increase of carboneceous contribution, which rises to 58 % of the global signal. The CH contribution reaches a maximum at 430 °C and then drops down until 16% at 480 °C. This supports the assertion that CH compounds are the precursors of pure carboneceous compounds.

The behavior of CHO compounds is of significant interest. Their relative abundance is not correlated with an increase or a decrease of the oxygen amounts but to specific oxygen atom number, which are O_6 (mainly at low final pyrolysis temperature), O_{13}, O_{18} and O_{26}. O_{18} and O_{26} become prominent at 450 and 480°C. This behavior is indicative of an important modification of the pyrolysis products at the highest temperatures. According to the low H/C ratio of O_{18} and O_{26} compounds which range from 0.25 to 0.6 and the high O/C ratio (between 0.4 and 1), these compounds have to be associated to condensed oxygenated hydrocarbons.

Conclusion

The use of high resolution mass spectrometry coupled with two soft ionization methods was carried out for the characterization of the PET slow pyrolysis products. This workflow provides accurate m/z measurement and the access to the detailed chemical formulae of each compound present in the waxy fraction as well as in the solid residue. To the best of our knowledge, the detailed analysis of the heavy waxy products of PET pyrolysis, allows by this approach had not been described yet. The (–) ESI FT–ICR MS method successfully ionizes the oxygenated

compounds without fragmentation. Monomer, dimer of PET as well as the degradation products of the trimer have been evidenced. Seven oxygen class compounds have been observed in the waxy products in which the most significant contribution is from the O_4 and the O_8 compounds. The LDI data of the solid residue confirm the results of the literature about an interconnected network. This study provides additional information on the detailed elemental formulae, compound class using DBE and Van-Krevelen plots, and class distribution of the solid pyrolysis residue. In the investigated temperature range, three class of compounds have been detected, the CHO oxygenated one, the hydrocarbons (CH) and the pure carbonaceous species, which amounts significantly increase with the final pyrolysis temperature. As a consequence, it appears preferable for the valorization of the solid residue, to increase the final PET pyrolysis temperature to ensure its conversion into pure carbonaceous material that can be useful in many applications. Extraction and detailed characterization of solid residue by Chromatography or other ionization methods should also be used to give further information about solid residue composition.

ASSOCIATED CONTENT

♦ Supporting Information

Mass spectrum of the waxy products (m/z < 400) obtained by (–) ESI FT–ICR MS in respect with the final pyrolysis temperature; DBE vs carbon number plots obtained by (–) ESI FT–ICR MS, for m/z <400; H/C vs O/C Van-Krevelen plots obtained by (–) ESI FT–ICR MS of waxy products (m/z < 400); zoom in H/C vs O/C Van-Krevelen plots at 450 °C, for m/z <400 and m/z < 900.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank University of Lorraine for funding this work. Financial support from the National FT-ICR network (FR 3624 CNRS) for conducting the research is gratefully acknowledged.

References

(1) Lepoittevin, B.; Roger, P. *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics, Volume 3: Polyethers and Polyesters*; Sabu, T., Visakh, P. M., Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, 2011; pp 97-126

(2) Torres, N.; Robin, J. J.; Boutevin, B. Study of Thermal and Mechanical Properties of Virgin and Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) before and after Injection Molding. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36* (10), 2075–2080.

(3) Plastics Insight. Polyethylene Terephthalate (PET): Production, Price, Market and its Properties https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyethylene-terephthalate/ (accessed Jul 2, 2019).

(4) Baghaee Moghaddam, T.; Soltani, M.; Karim, M. R. Evaluation of Permanent Deformation Characteristics of Unmodified and Polyethylene Terephthalate Modified Asphalt Mixtures Using Dynamic Creep Test. *Mater. Des.* **2014**, *53*, 317–324.

(5) Rathsack, P.; Kroll, M. M.; Otto, M. Analysis of High Molecular Compounds in Pyrolysis Liquids from a German Brown Coal by FT-ICR-MS. *Fuel* **2014**, *115*, 461–468.

(6) Yoshioka, T.; Grause, G.; Eger, C.; Kaminsky, W.; Okuwaki, A. Pyrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) in a Fluidised Bed Plant. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *86* (3), 499–504.

(7) Sophonrat, N.; Sandström, L.; Johansson, A. C.; Yang, W. Co-Pyrolysis of Mixed Plastics and Cellulose: An Interaction Study by Py-GC×GC/MS. *Energy Fuels* **2017**, *31* (10), 11078–11090.

(8) Kumagai, S.; Yamasaki, R.; Kameda, T.; Saito, Y.; Watanabe, A.; Watanabe, C.; Teramae, N.; Yoshioka, T. Tandem μ-Reactor-GC/MS for Online Monitoring of Aromatic Hydrocarbon Production via CaO- Catalysed PET Pyrolysis. *React. Chem. Eng.* **2017**, *2*, 776–784.

(9) Artetxe, M.; Lopez, G.; Amutio, M.; Elordi, G.; Olazar, M.; Bilbao, J. Operating Conditions for the Pyrolysis of Poly-(Ethylene Terephthalate) in a Conical Spouted-

Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (5), 2064–2069.

(10) Dzięcioł, M.; Trzeszczyński, J. Volatile Products of Poly(Ethylene Terephthalate) Thermal Degradation in Nitrogen Atmosphere. *Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77* (9), 1894–1901.

(11) Dzięcioł, M.; Trzeszczyński, J. Temperature and Atmosphere Influences on Smoke Composition during Thermal Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81* (12), 3064–3068.

(12) Pan, Y.; Wang, W.; Pan, H.; Zhan, J.; Hu, Y. Fabrication of Montmorillonite and Titanate Nanotube Based Coatings: Via Layer-by-Layer Self-Assembly Method to Enhance the Thermal Stability, Flame Retardancy and Ultraviolet Protection of Polyethylene Terephthalate (PET) Fabric. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 53625–53634.

(13) Badia, J. D.; Martinez-Felipe, A.; Santonja-Blasco, L.; Ribes-Greus, A. Thermal and Thermo-Oxidative Stability of Reprocessed Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *99*, 191–202.

(14) Czégény, Z.; Jakab, E.; Blazsó, M.; Bhaskar, T.; Sakata, Y. Thermal Decomposition of Polymer Mixtures of PVC, PET and ABS Containing Brominated Flame Retardant: Formation of Chlorinated and Brominated Organic Compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *96*, 69–77.

(15) Çit, I.; Sinağ, A.; Yumak, T.; Uçar, S.; Misirlioğlu, Z.; Canel, M. Comparative Pyrolysis of Polyolefins (PP and LDPE)and PET. *Polym. Bull.* **2010**, *64* (8), 817–834.

(16) Dhahak, A.; Hild, G.; Rouaud, M.; Mauviel, G.; Burkle-Vitzthum, V. Slow Pyrolysis Of Polyethylene Terephthalate: Online Monitoring of Gas Production and Quantitative Analysis of Waxy Products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2019**, *142*, 104664.

(17) Ohtani, H.; Kimura, T.; Tsuge, S. Analysis of Thermal by High-Resolution Degradation of Terephthalate Chromatography. *Anal. Sci.* **1986**, *2* (2), 179–182.

(18) Marshall, A. G.; Guan, S. Advantages of High Magnetic Field for Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10* (14), 1819–1823.

(19) Barrow, M. P.; Burkitt, W. I.; Derrick, P. J. Principles of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Its Application in Structural Biology. *Analyst* **2005**, *130* (1), 18–28.

(20) Pickford, R.; Miguens-Rodriguez, M.; Afzaal, S.; Speir, P.; Pergantis, S. A.; Thomas-Oates, J. E. Application of the High Mass Accuracy Capabilities of FT-ICR-MS and Q-

ToF-MS to the Characterisation of Arsenic Compounds in Complex Biological Matrices. *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17* (3), 173–176.

(21) Barrow, M. P.; Peru, K. M.; Headley, J. V. An Added Dimension: GC Atmospheric Pressure Chemical Ionization FTICR MS and the Athabasca Oil Sands. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (16), 8281–8288.

(22) Hanley, L.; Zimmermann, R. Light and Molecular Ions: The Emergence of Vacuum UV Single-Photon Ionization in MS. *Anal. Chem.* **2009**, *81* (11), 4174–4182.

(23) Dittrich, N.; Zuber, J.; Rathsack, P.; Otto, M. Comparison of Graphite-Assisted Laser Desorption/Ionization and Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry for the Analysis of Pyrolysis Liquids. *Int. J. Mass Spectrom.* **2018**, *433*, 31–39.

(24) Cho, Y.; Witt, M.; Kim, Y. H.; Kim, S. Characterization of Crude Oils at the Molecular Level by Use of Laser Desorption Ionization Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (20), 8587–8594.

(25) Rüger, C. P.; Miersch, T.; Schwemer, T.; Sklorz, M.; Zimmermann, R. Hyphenation of Thermal Analysis to Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometry (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry) Using Atmospheric Pressure Chemical Ionization for Studying Composition and Thermal Degradation of Complex Materials. *Anal. Chem.* **2015**, *87* (13), 6493–6499.

(26) Aubriet, F.; Carré, V. Chapter 10 - Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Laser: A Versatile Tool. In *Fundamentals and Applications of Fourier Transform Mass Spectrometry*; 2019; pp 281–322.

(27) Zhan, D.; Fenn, J. B. Electrospray Mass Spectrometry of Fossil Fuels. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *194* (2–3), 197–208.

(28) Purcell, J. M.; Juyal, P.; Kim, D. G.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. Sulfur Speciation in Petroleum: Atmospheric Pressure Photoionization or Chemical Derivatization and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy and Fuels* **2007**, *21* (5), 2869–2874.

(29) Martínez-Haya, B.; Hortal, A. R.; Hurtado, P.; Lobato, M. D.; Pedrosa, J. M. Laser Desorption/Ionization Determination of Molecular Weight Distributions of Polyaromatic Carbonaceous Compounds and Their Aggregates. *J. mass Spectrom.* **2007**, *42* (6), 701–713.

(30) Rizzi, A.; Cosmina, P.; Flego, C.; Montanari, L.; Traldi, R. S. Pietro. Laser

Desorption/Ionization Techniques in the Characterization of High Molecular Weight Oil Fractions. Part 1: Asphaltenes. *J. mass Spectrom.* **2006**, *41* (9), 1232–1241.

(31) Hertzog, J.; Carré, V.; Aubriet, F. Chapter 22 - Contribution of Fourier Transform Mass Spectrometry to Bio-Oil Study. In *Fundamentals and Applications of Fourier Transform Mass Spectrometry*; 2019; pp 679–733.

(32) Cole, D. P.; Smith, E. A.; Lee, Y. J. High-Resolution Mass Spectrometric Characterization of Molecules on Biochar from Pyrolysis and Gasification of Switchgrass. *Energy and Fuels* **2012**, *26* (6), 3803–3809.

(33) Rüger, C. P.; Schwemer, T.; Sklorz, M.; O'Connor, P. B.; Barrow, M. P.; Zimmermann, R. Comprehensive Chemical Comparison of Fuel Composition and Aerosol Particles Emitted from a Ship Diesel Engine by Gas Chromatography Atmospheric Pressure Chemical Ionisation Ultra-High Resolution Mass Spectrometry with Improved Data Processing Routines. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2017**, *23* (1), 28–39.

(34) Schwemer, T.; Rüger, C. P.; Sklorz, M.; Zimmermann, R. Gas Chromatography Coupled to Atmospheric Pressure Chemical Ionization FT-ICR Mass Spectrometry for Improvement of Data Reliability. *Anal. Chem.* **2015**, *87* (24), 11957–11961.

(35) Hemamalini, M.; Muthiah, P. T.; Bocelli, G.; Cantoni, A. Hydrogen-Bonded Supramolecular Motifs in Trimethoprim-Terephthalate- Terephthalic Acid (2/1/1). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2003**, *59* (1), 14–17.

(36) Cho, Y.; Kim, Y. H.; Kim, S. Planar Limit-Assisted Structural Interpretation of Saturates/Aromatics/ Resins/Asphaltenes Fractionated Crude Oil Compounds Observed by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (15), 6068–6073.

(37) Hujuri, U.; Ghoshal, A. K.; Gumma, S. Temperature-Dependent Pyrolytic Product Evolution Profile for Polyethylene Terephthalate. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130* (6), 3993–4000.

(38) Li, X.; Sun, G.; Chen, S.; Fang, Z.; Yuan, H.; Shi, Q.; Zhu, Y. Molecular Chemodiversity of Dissolved Organic Matter in Paddy Soils. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52* (3), 963–971.

(39) Sastry, G. N.; Jemmis, E. D.; Mehta, G.; Shah, S. R. Synthetic Strategies Towards CG0. Molecular Mechanics and MNDO Study on Sumanene and Related Structures. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, No. 10, 1867–1871.

(40) Holland, B. J.; Hay, J. N. The Thermal Degradation of PET and Analogous Polyesters

Measured by Thermal Analysis-Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Polymer (Guildf).* **2002**, *43* (6), 1835–1847.

(41) Pereira, T. M. C.; Vanini, G.; Tose, L. V.; Cardoso, F. M. R.; Fleming, F. P.; Rosa, P. T. V.; Thompson, C. J.; Castro, E. V. R.; Vaz, B. G.; Romão, W. FT-ICR MS Analysis of Asphaltenes: Asphaltenes Go in, Fullerenes Come Out. *Fuel* **2014**, *131*, 49–58.

(42) Hasobe, T.; Imahori, H.; Kamat, P. V.; Tae, K. A.; Seong, K. K.; Kim, D.; Fujimoto, A.; Hirakawa, T.; Fukuzumi, S. Photovoltaic Cells Using Composite Nanoclusters of Porphyrins and Fullerenes with Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (4), 1216–1228.

(43) Ramos, A. M.; Rispens, M. T.; Van Duren, J. K. J.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. Photoinduced Electron Transfer and Photovoltaic Devices of a Conjugated Polymer with Pendant Fullerenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (27), 6714–6715.

(44) Yadav, B. C.; Kumar, R. Structure , Properties and Applications of Fullerenes. *Int. J. Nanotechnol. Appl.* **2008**, *2* (1), 15–24.

(45) Youssef, Z.; Colombeau, L.; Yesmurzayeva, N.; Baros, F.; Vanderesse, R.; Hamieh, T.; Toufaily, J.; Frochot, C.; Roques-Carmes, T. Dye-Sensitized Nanoparticles for Heterogeneous Photocatalysis: Cases Studies with TiO2, ZnO, Fullerene and Graphene for Water Purification. *Dye. Pigment.* **2018**, *159*, 49–71.

(46) Cheng, X.; Kan, A. T.; Tomson, M. B. Naphthalene Adsorption and Desorption from Aqueous C 60 Fullerene. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49* (3), 675–683.

(47) Calvo, F.; Yurtsever, E.; Tekin, A. Physisorption of H2 on Fullerenes and the Solvation of C60 by Hydrogen Clusters at Finite Temperature: A Theoretical Assessment. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122* (10), 2792–2800.

(48) Kaiser, A.; Leidlmair, C.; Bartl, P.; Zöttl, S.; Denifl, S.; Mauracher, A.; Probst, M.; Scheier, P.; Echt, O. Adsorption of Hydrogen on Neutral and Charged Fullerene: Experiment and Theory. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138* (7).

Supplementary materials

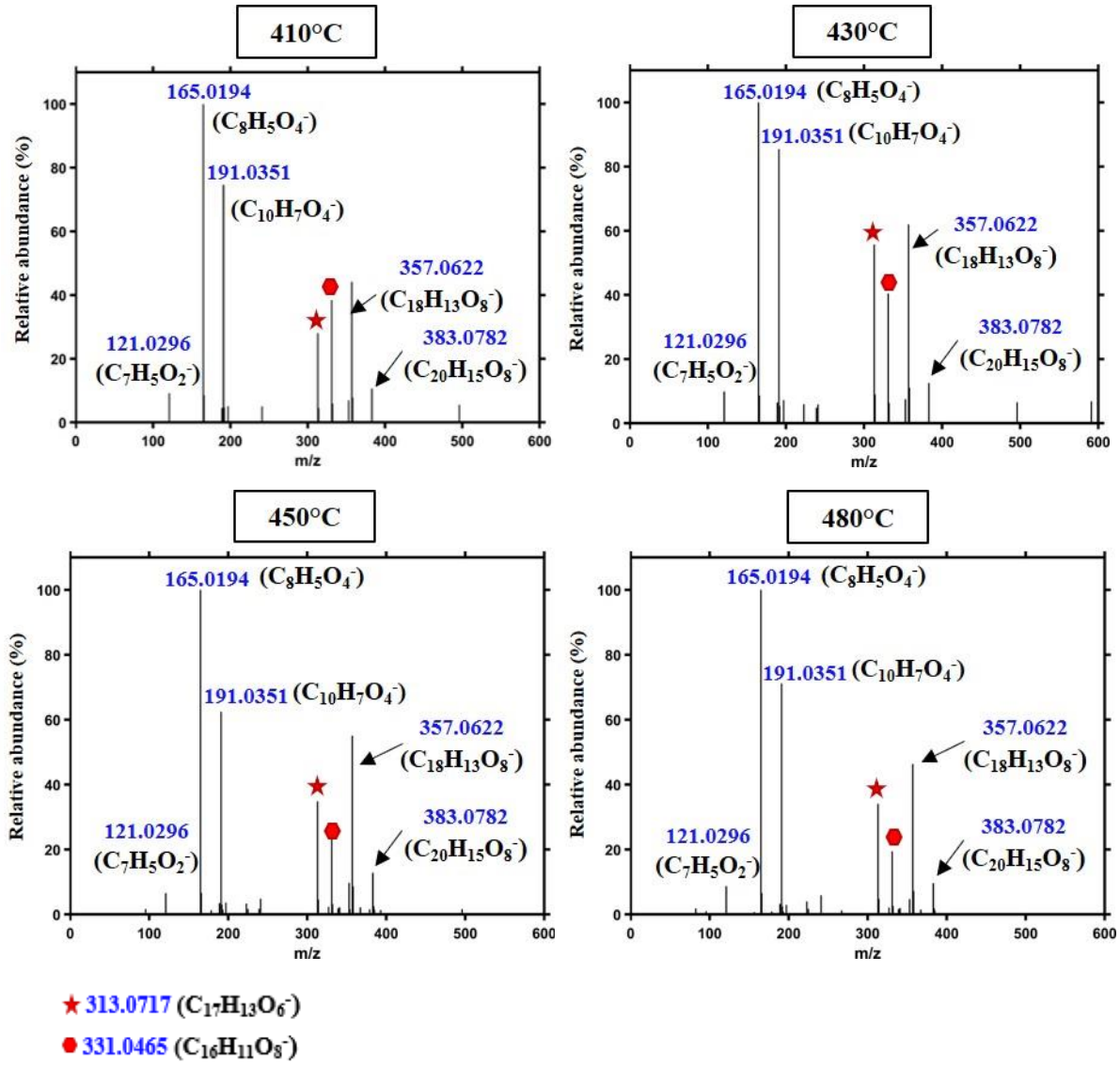


Figure S-1: Mass spectrum of the waxy products (m/z < 400) obtained by (–) ESI FT–ICR MS in respect with the final pyrolysis temperature. The detected ions are relative to the deprotanated $[M–H]^-$ of $C_xH_yO_z$ PET pyrolysis products.

Note: *After the ionization, the ions passed through a hexapole Q1 (to focus the ions) and the quadrupole Q2 (to select a given mass range). The ions are then transferred to the ICR cell by an ion guide (hexapole). For higher values of RF (radiofrequency), we favor mass ranges over higher m / z values. So:*

Q1 / Q2 = 60.5 V means that they are both at the same amplitude of RF and this is favoring the high masses.

Q1/Q2= 26.6 V for lower masses.

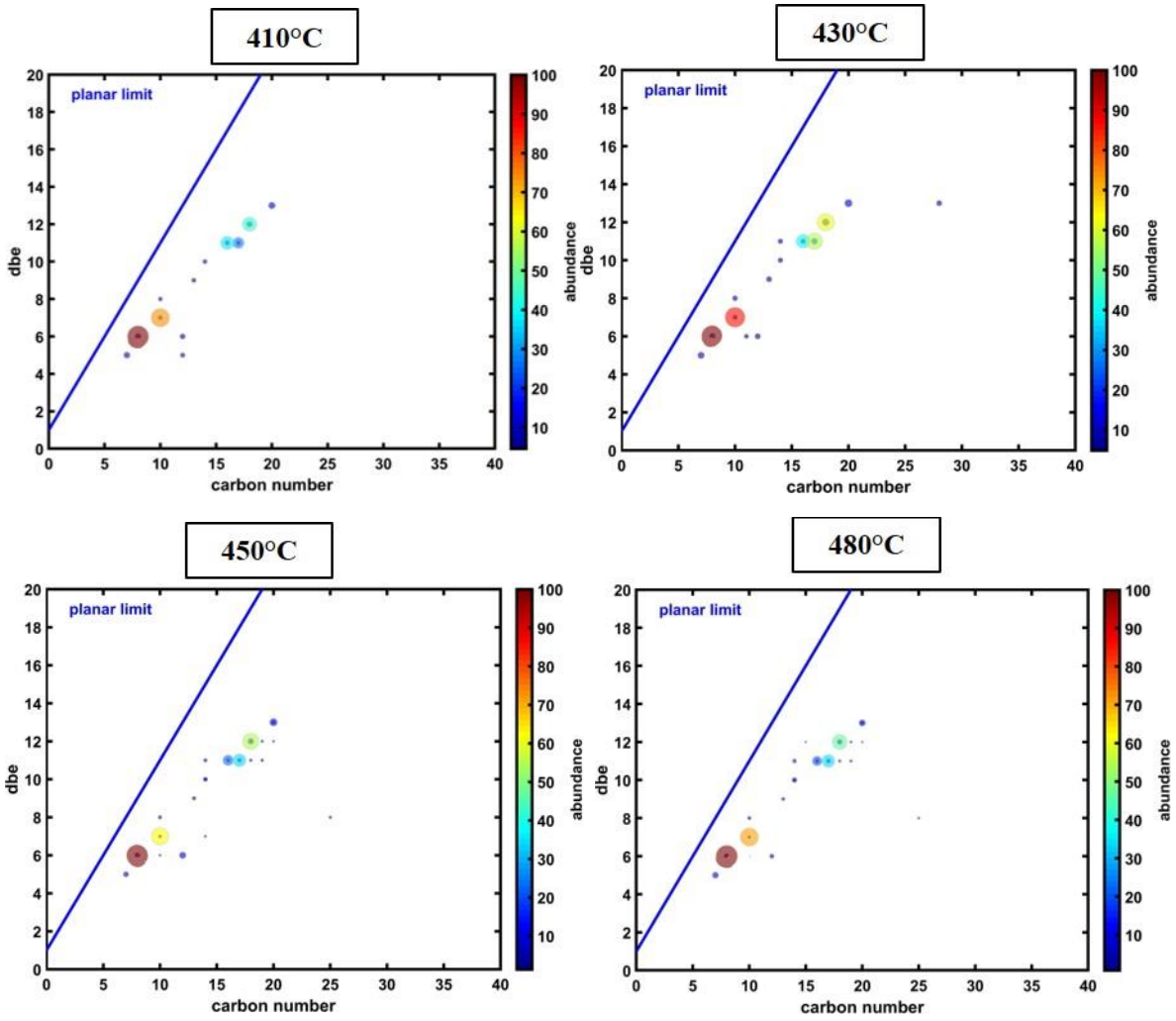


Figure S-2: DBE vs carbon number plots obtained by (–) ESI FT–ICR MS for the different final pyrolysis temperature, for m/z <400. The size of the dots and the color (from dark blue to dark red) are proportional to the relative abundance of the considered compound.

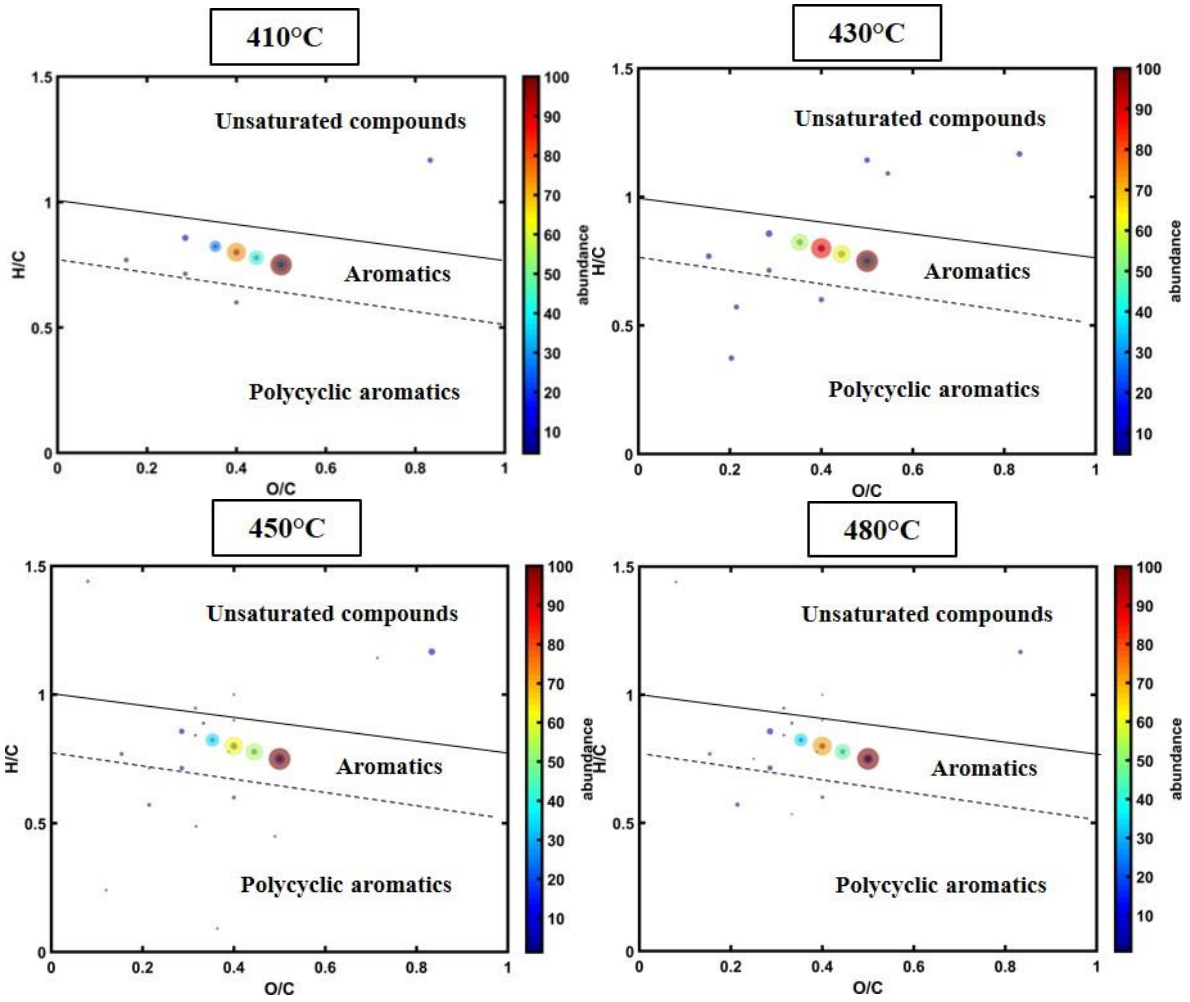


Figure S-3: H/C vs O/C Van-Krevelen plots obtained by (–) ESI FT–ICR MS of waxy products (m/z < 400) formed at different PET pyrolysis final temperature. The size of the dots and the color (from dark blue to dark red) are proportional to the relative abundance of the considered compound.

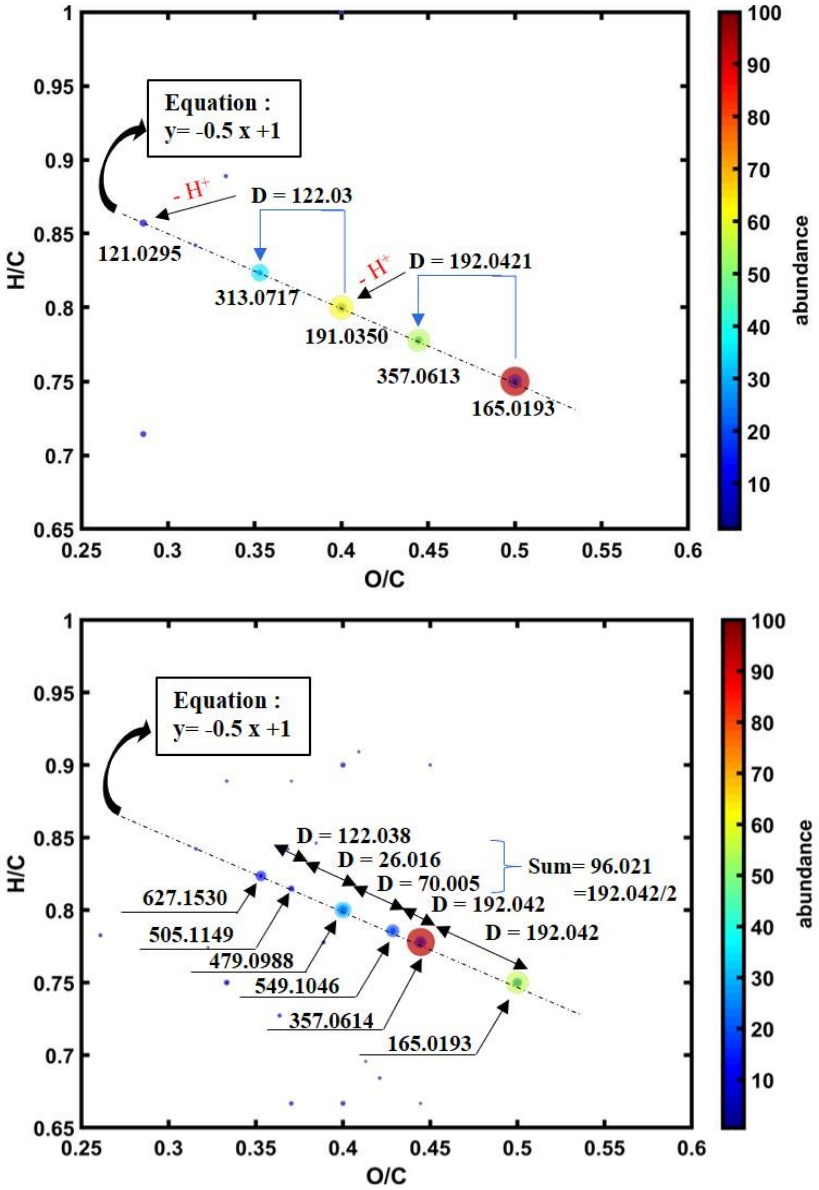


Figure S-4: H/C vs O/C Van-Krevelen plots at 450 °C, for m/z <400 (up) and m/z < 900 (down).

Chapitre V

Real time monitoring of slow pyrolysis of Polyethylene Terephthalate (PET) by different Mass Spectrometric techniques

Sommaire

Abstract 183

1. Introduction 184

2. Materials and methods 189

3. Results and discussion 192

3.1. Evolved gas analysis by Single-photon ionization (SPI) mass spectrometry 192

3.2. Evolved gas analysis by Resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) mass spectrometry 195

3.3. Evolved gas analysis by TGA-APCI FT-ICR MS 198

3.4. Possible reaction pathways for PET degradation 203

4. Conclusion 210

References 211

Supplementary materials 222

Chapitre V: Real time monitoring of slow pyrolysis of Polyethylene Terephthalate (PET) by different Mass Spectrometric techniques

La cinétique de formation des composés volatiles, qui est l'un des principaux objectifs de cette thèse, a fait l'objet de ce chapitre. Cela a également permis une compréhension fine de la pyrolyse lente de PET en temps réel et l'identification presque complète des espèces volatiles. Trois approches différentes de couplage ATG avec des spectrométries de masse par ionisation douce ont été appliquées à l'Institut de chimie analytique à Rostock (Allemagne). Les expériences de pyrolyse ont été réalisées avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min, allant de 30 °C à 600 °C.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux couplages thermogravimétrie et photoionisation (PI). L'ionisation à photon unique (SPI à 118 nm/10,5 eV) et l'ionisation multiphotonique améliorée par résonance (REMPI 266 nm/9.32 eV) ont été menées. La SPI utilise des photons ultraviolets sous vide (VUV) qui sont absorbés par les molécules conduisant à la formation d'ions chargés en une seule étape. Elle a permis d'identifier les composés ayant des énergies d'ionisation inférieures à 10,49 eV, ce qui est le cas de nombreux composés aliphatiques et aromatiques. En REMPI, des impulsions laser ultraviolettes (UV) intenses sont utilisées pour absorber deux photons. Cette ionisation est hautement sélective et sensible aux composés aromatiques ayant une énergie d'ionisation inférieure à 9.32 eV. SPI et REMPI ont été couplés à un analyseur à temps de vol (TOF-MS).

Les résultats d'ATG-SPI-TOFMS ont montré que les principaux pics sont l'acétaldéhyde, l'acide benzoïque, l'acide téréphtalique et un pic à m/z égal à 149 qui est un fragment du monomère du PET (m/z=192). Une perte de masse de m/z = 43 se produit, qui peut être attribuée à un fragment [O-CH = CH_2]. Malgré l'ionisation douce, la double liaison carbone-carbone (C=C) est déstabilisée, subissant une photo-fragmentation dans ces conditions au niveau de liaison O – C=C.

Les profils d'évolution thermique des principaux composés ont été représentés dans ce chapitre. L'acétaldéhyde est le premier composé détecté par TOF-MS, suivi de l'acide benzoïque puis de l'acide téréphtalique. D'autre part, les composés aromatiques, tels que le benzène et le toluène, ont présenté un comportement bimodal dans leurs profils, cela a confirmé les résultats trouvés dans le réacteur tubulaire.

Les résultats de REMPI-TOF-MS, méthode sélective des espèces aromatiques, ont montré différentes séries de produits de pyrolyse, observées à différents intervalles de température. Le REMPI-TIC (Total Ion Current) présente un comportement bimodal lorsque la température augmente. Cela confirme la présence de deux voies réactionnelles différentes de

production des composés aromatiques, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui sont principalement détectés entre 450 et 500 °C.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, une ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) a été couplée avec un FT-ICR MS 7 Tesla. Cette méthode d'ionisation implique des réactions ion-molécule entre des ions réactifs et les molécules de l'échantillon. Elle est capable d'ioniser les molécules ayant une polarité moyenne et une faible masse molaire. Le FT-ICR MS a permis de fournir les masses exactes et les formules chimiques de chaque molécule ionisée. Par conséquent, il a été possible de représenter pour chaque molécule : l'équivalent de liaisons doubles (Double Bond Equivalent-DBE) en fonction de son nombre de carbones, le diagramme de Van-Krevelen (H/C vs O/C). La distribution des classes de composés a été également présentée. 77 pics sont attribués sans ambiguïté dans la plage de 100 à 400 m/z. Sept classes sont observées dans le flux gazeux parmi lesquelles la catégorie oxygénée CHOx (principalement x= 4 ; 3) est la classe dominante. Un tableau résume l'attribution de formules chimiques des principaux composés avec les structures possibles. En se basant sur ces informations, différentes voies réactionnelles de la dégradation de PET sont proposées, impliquant très probablement deux possibilités des réactions concertées. Dans ce chapitre, la formation à la fois de structures monomères/dimères cycliques et de structures linéaires ont été considérés. Des réactions typiques, impliquant notamment les échanges intramoléculaires (par les interactions hydroxy-ester, les interactions carboxyl- ester carboxylique et l'état de transition à six chaînons) et intermoléculaires pourraient expliquer la majorité des produits émis.

REAL TIME MONITORING OF SLOW PYROLYSIS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) BY DIFFERENT MASS SPECTROMETRIC TECHNIQUES

Asma DHAHAK†, Christoph GRIMMER‡, Anika NEUMANN‡, Christopher RÜGER‡, Martin SKLORZ‡♣, Thorsten STREIBEL‡♣, Ralf ZIMMERMANN‡♣, Guillain MAUVIEL†, Valérie BURKLE-VITZTHUM†*

† Laboratory of Reactions and Process Engineering (LRGP), National Centre for Scientific Research (CNRS), University of Lorraine, National School of Chemical Industries (ENSIC), 1 Rue Grandville, 54000 Nancy, France

‡Joint Mass Spectrometry Centre, Chair of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, University of Rostock, 18059 Rostock, Germany

♣ Joint Mass Spectrometry Centre, Cooperation Group Comprehensive Molecular Analytics, Helmholtz Zentrum München-German Research Center of Environmental Health (GmbH), Ingolstädter Landstrasse 1, 85764 Neuherberg, Germany

* Corresponding author: valerie.vitzthum@univ-lorraine.fr

Article soumis au journal « waste management »

Abstract

In the context of waste upgrading of polyethylene terephthalate (PET) by pyrolysis, this study presents three on-line mass spectrometric techniques with soft ionization for monitoring the emitted decomposition products and their thermal dependent evolution profiles. Pyrolysis experiments were performed using a thermogravimetric analyzer (TGA) under nitrogen atmosphere with a heating rate of 5 °C/min from 30 °C to 600 °C. Single-photon ionization (SPI at 118 nm/10.5 eV) and resonance enhanced multiple photon ionization (REMPI at 266 nm) were used with time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS) for evolved gas analysis (TGA-SPI/REMPI-TOFMS). Additionally, the chemical signature of the pyrolysis products

was investigated by atmospheric pressure chemical ionization (APCI) ultra high resolution Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) which enables assignment of molecular sum formulas (TGA-APCI FT-ICR MS). Despite the soft ionization by SPI, the fragmentation of some compounds with the loss of the [O-CH=CH2] fragment is observed. The major compounds were acetaldehyde (m/z 44), benzoic acid (m/z 122) and a fragment of m/z 149. Using REMPI, aromatic species were selectively detected. Several series of pyrolysis products were observed in different temperature intervals, showing the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), especially at high temperatures. FT-ICR MS data showed, that the CHO_4 class was the most abundant compound class with a relative abundance of 45.5%. The major compounds detected with this technique corresponded to m/z 193.0495 ($C_{10}H_9O_4^+$) and 149.0233 ($C_8H_5O_3^+$). Based on detailed chemical information, bulk reaction pathways are proposed, showing the formation of both cyclic monomer/dimer and linear structures.

Key words: pyrolysis; polyethylene terephthalate; REMPI; SPI; FT-ICR MS; APCI; TOF-MS

1. Introduction

Pyrolysis is a versatile thermochemical technique that converts a solid material into useful gaseous, liquid, and solid products in absence of oxygen. This technique can be used to valorize various products, such as polymers, biomass, and tires. The material chosen in this study is polyethylene terephthalate (PET). PET is the third frequently consumed polymer in Europe after polypropylene and low density polyethylene (Kawecki et al., 2018). It is frequently used to make a variety of consumer goods, such as synthetic polyester fibers, bottles and films (Kawecki et al., 2018; Zander et al., 2018).

The pyrolysis of PET yields a complex mixture of products which consists of aldehydes (e.g., acetaldehyde, benzaldehyde), carbon oxides (CO_2 and CO), aliphatic hydrocarbons C_1-C_4 (e.g., CH_4, C_2H_4), aromatic species (e.g., benzene, toluene, styrene), carboxylic acids such as benzoic acid and its derivatives (e.g., acetylbenzoic acid, methylbenzoic acid, ethylbenzoic acid), terephthalic acid and vinyl terephthalate as well as esters (e.g., di-vinyl terephthalate, vinyl benzoate), ketones (e.g., acetophenone, benzophenone, fluorenone) and other compounds (Artetxe et al., 2010; Dzięcioł and Trzeszczyński, 2001; Dzięcioł and Trzeszczyński, 2000; Kumagai et al., 2017; Sophonrat et al., 2017; Yoshioka et al., 2004).

Different conventional methods were used in literature to characterize the pyrolysis products by online or offline analysis. Concerning offline analysis (i.e. after condensation), the most used analytical methods are Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC) (Çit et al., 2010; Dhahak et al., 2019). However, offline analysis does not allow the characterization of heavy species, which might be produced during the pyrolysis. For online analysis, PET pyrolysis experiments were mainly coupled to Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), High Resolution Pyrolysis Gas-Chromatography and micro- GC (Badia et al., 2013; Czégény et al., 2012; Dhahak et al., 2019; Ohtani et al., 1986). These techniques are not able to analyze high mass compounds. Online analyses have the advantage of avoiding spurious reactions that can occur during the product condensation, and thus help predicting the genuine pyrolysis reaction pathways.

In the last decades, time of flight mass spectrometry (TOF-MS) has been widely applied (Lee et al., 2017; Shi et al., 2018; Wu et al., 2011). It provides high sensitivity and high acquisition speed (Green and Martin, 2006; Qian and Dechert, 2002). The identification of complex mixtures however often requires high resolution mass spectrometry which allows resolving multiple peaks with the same nominal m/z (Barrow et al., 2014). Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) has proven high potential for

detecting and identifying compounds without pre-separation by chromatography (Bae et al., 2010; Kekäläinen et al., 2014). Molecular formula can be assigned to the resolved signals, typically within ppm mass accuracy (Huba et al., 2016).

Different ionization methods are available for mass spectrometry, all exhibiting different advantages and drawbacks. In fact, electron ionization (EI) in vacuum is the method commonly used for the evolved gas analysis of pyrolysis gases. It is a "hard" and universal ionization mode (Jia et al., 2016; Yuzawa et al., 2013). It leads to strong fragmentation of the molecule because of the high ionization energy generally deployed (70 eV) (Hsu and Ni, 2018). Consequently, the EI mass spectrum is complicated to interpret because of the absence of the molecular ions and strong overlapping signals of complex mixtures impeding data interpretation. In contrast, soft ionization techniques such as chemical ionization (CI), atmospheric pressure chemical ionization (APCI), electrospray ionization (ESI) or vaccum photo ionization (PI), a molecular ion (radical cation and/or protonated ion species) can be preserved and fragmentation is greatly diminished (Wang et al., 2015), although all to the latter methods are less universal than EI.

Photo ionization (PI) coupled to mass spectrometry has been widely used for the characterization of complex mixtures. PI can be divided in single-photon ionization (SPI) and resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI). SPI commonly involves a single-photon in the vacuum ultraviolet range (VUV) to ionize the molecule in one step, inducing little or no fragmentation (Giri et al., 2017; Hsu and Ni, 2018). The photon energy commonly used is between 7.5 - 11.8 eV, corresponding to a wavelength of 165 - 105 nm (Giri et al., 2017). In other words, only organic molecules with ionization energy lower than the photon energy can be ionized. Many types of lasers can be used to generate VUV light with different wavelengths such as Nd:YAG (118 nm; 10.48 eV (Rüger et al., 2018)), F_2 (157 nm; 7.9 eV (Trukhin and Golant, 2009)), H_2 (160 nm; 7.75 eV (T.Fukuzawa and S.Tanimizu, 1978)). Figure V. 1 represents the ionization energies (IE) of compounds identified during PET

pyrolysis (Sovová et al., 2008). IE are available from the National Institute of Standards and Technology (NIST) ("NIST Chemistry webbook [Gas phase ion energetics data] Available online : https://webbook.nist.gov/chemistry/). IE of most compounds are below the photon energy, except certain small molecules, such as CO, CO_2, H_2O, H_2, and CH_4. Carbon oxides might represent a major proportion of PET pyrolysis gases, but cannot be ionized with common setups.

Unlike SPI, REMPI uses ultraviolet (UV) light, requiring at minimum two photons in which a single-photon or multiple photons absorbed excites an intermediate state and a second photon ionizes the atom or molecule (Jia et al., 2016). The soft ionization pathway, due to the low photon energies, leads to few fragmentation which facilitates the interpretation of the mass spectra. In addition, REMPI allows the selective detection of vibronic structure species such as mono- or polycyclic aromatic compounds and their derivatives (Dorfner et al., 2004; Zimmermann et al., 1999).

Another soft ionization technique commonly used, especially for FT-ICR MS, is atmospheric pressure chemical ionization (APCI) (Crepier et al., 2018). Corona discharge induced ion- molecule reactions in gas phase, generating radical cations or protonated molecule ions with little fragmentation (Li et al., 2015; Tose et al., 2015). This technique allows the detection of polar and medium polar compounds, preferably oxygenated species (Parr et al., 2018; Rüger et al., 2018). Due to instrumental limits of the FT– ICR MS, the mass range is between 100 - 1000. More details on the APCI process are given elsewhere (Li et al., 2015).

Numerous studies on pyrolysis have been performed by coupling thermogravimetry or pyrolysis experiments with the analytical techniques described above (Huang et al., 2017; Shi et al., 2018; Wu et al., 2011; Xu et al., 2017). These techniques provide not only the chemical formula of the analytes but also their evolution profile in real time. Consequently, temperature dependent pyrolysis products can be analyzed. So far, numerous studies focused on polymers

such as polyethylene, polypropylene, polystyrene and polyvinyl chloride (Huang et al., 2017; Kai et al., 2019; Saraji-Bozorgzad et al., 2008; Wang et al., 2015; Wu et al., 2011; Zhou et al., 2019). However, limited studies have been conducted on oxygenated macromolecules such as polyethylene terephthalate (PET). Some PET pyrolysis experiments have been conducted on-line by using conventional analytical tools such as thermogravimetry (TGA) coupled to mass spectrometry (Gupta et al., 2004), TGA coupled to Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (Badia et al., 2013; Czégény et al., 2012; Kinoshita et al., 1993; Pan et al., 2016), and Pyrolysis-gas chromatography (PyGC) (Ohtani et al., 1986).

In this study, three different analytical techniques were coupled to thermogravimetry for on-line monitoring of volatile compounds emitted by the slow pyrolysis of PET. Single-photon ionization (SPI) at 118 nm (10.5 eV) and resonance enhanced multi photon ionization (REMPI) at 266 nm were coupled to a time of flight mass spectrometer (TOF-MS). SPI is aiming at detection of organic species whose ionization energy are lower than 10.5 eV, whereas REMPI is suitable for the sensitive detection of aromatic and polyaromatic constituents. Another thermogravimetry analyzer was coupled to a Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer (FT-ICR MS) using atmospheric pressure chemical ionization (APCI). APCI FT-ICR MS is suitable to ionize medium-polar and polar species with a mass range [100 - 1000]. Using the FT-ICR MS exact mass data, detailed chemical information was gained and combined with the results obtained with SPI and REMPI. This procedure allowed for the detailed description of the pyrolysis process.

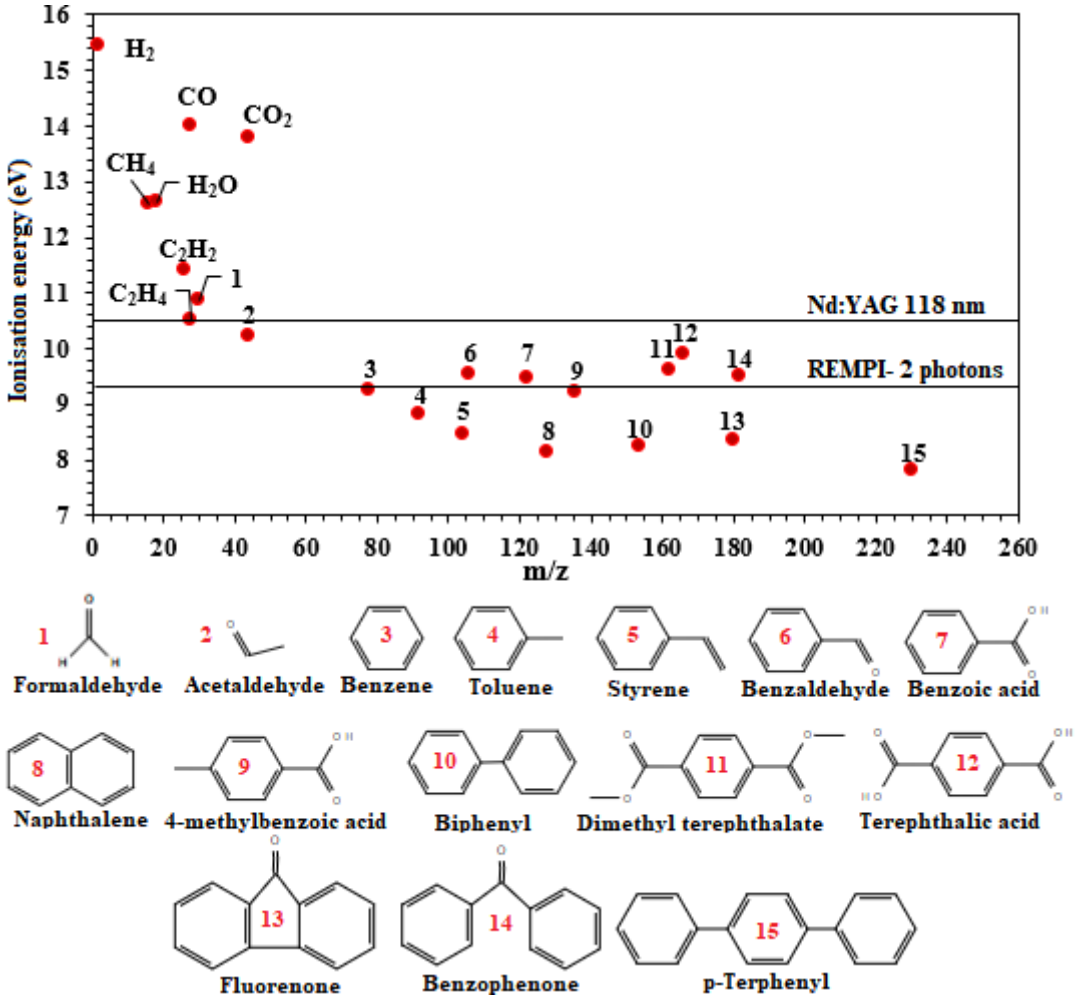


Figure V. 1: Ionization energies of selected molecules identified in PET pyrolysis (adapted from refs (Hanley and Zimmermann, 2009; Jia et al., 2016)).

2. Materials and methods

2.1. Materials

PET was purchased from Goodfellow SARL (Lille, France) in a powder form (particle size of 300 microns). This polymer is amorphous with a crystallinity of 16%. The elemental analysis of carbon, hydrogen and oxygen content in PET was determined using a Flash Smart CHNS/O Analyser by Thermo Fisher Instrument. The oxygen content was calculated by difference. The results showed that PET contains about 45.5% carbon by mass, 36.4% hydrogen and 18.2% oxygen.

2.2. Instrumentation

2.2.1. Thermogravimetry coupled to SPI/REMPI-TOF-MS

A schematic overview of TG-REMPI/SPI-TOF-MS is presented in Figure V. 2.a) (Rüger et al., 2018). The thermobalance (STA 409, Netzsch Gerätebau, Selb, Germany) was on-line coupled to the ionization source of the mass spectrometer using a heated transfer line (280°C, ID 280 µm × 2.25 m length). 8 - 10 mg of PET was filled in an aluminum oxide crucible and heated up to 550°C with a constant heating rate of 5 °C/min. The nitrogen flow rate around the sample was fixed to 50 mL/min for reactive gas and 50 mL/min for protective gas.

The ionization source was operated under vacuum conditions (around 10^{-4} mbar) which allows transferring an aliquot fraction of evolved gas out of the thermobalance inside the mass spectrometer based on the pressure gradient. A Nd:YAG laser (Surelite III, Continuum, Inc., Santa Clara, CA, U.S.A; wavelength: 1064 nm (Czech et al., 2016)) was used in this experiment. A beam at 355 nm was produced by frequency tripling conversion. It operated with pulse energies of 25 mJ, pulse width of 5 ns, and repetition rate of 10 Hz. For SPI, the wavelength was again tripled, generating a vacuum ultraviolet light (118 nm, 10.5 eV), by using a xenon-filled gas cell (Xe 4.0, 12 mbar). For REMPI, a wavelength of 266 nm (4.66 eV) was obtained by frequency-quadrupling of the Nd:YAG laser 1064 nm. Consequently, the energy ionization with REMPI using two photons is 9.32 eV. Further details are available elsewhere (Czech et al., 2016; Fendt et al., 2013).

Once the ions are generated, they are m/z-separated using a reflectron TOF analyzer (Kaesdorf Instrumente für Forschung and Industrie, Munich, Germany) and detected by a microchannel plate (MCP, Chevron Plate, Burle Electro-Optics Inc.) (Czech et al., 2016; Rüger et al., 2018). The ions were recorded up to m/z 500. A custom LabView-software was used for data processing (Czech et al., 2016).

2.2.2. Thermogravimetry coupled to APCI/FT-ICR-MS

A thermobalance (STA 209, Netzsch Gerätebau GmbH, Germany) was used for pyrolysis experiments (Figure V. 2.b). A mass of 1-1.5 mg sample was loaded in an aluminum crucible and heated under a constant nitrogen flow of 200 mL/min from 20 °C to 600 °C with a heating rate of 5 °C/min. Approximately 2 mL/min of the evolved gas mixture was transferred to the ionization chamber via a slight overpressure of 5 mbar by a heated transfer line (deactivated fused silica capillary, 2 m, 0.53 mm ID, 300 °C). The chemical ionization was carried out by a modified Bruker GC-APCI II source, operating at atmospheric pressure in positive ion mode. For ionization, a stainless-steel needle was used, generating a corona discharge with a current of 2.5 µA. More details have been given elsewhere (Rüger et al., 2015). The ions produced were detected by a Bruker Apex II ultra FT−MS equipped with a 7 T magnet (InfinityCell, Bruker Daltonics, Bremen, Germany). A mass range of 100-1000 was recorded with five microscans per spectrum. A 4 Megaword transient of approximately 2 s length was applied, offering an ultrahigh resolution of 260,000 at m/z 400 was obtained.

Data processing was carried out using Bruker DataAnalysis for m/z-calibration of the spectra and a self-written tool CERES based on Matlab scripting for further processing and sum formula calculation. Every measurement was internal linearly calibrated in DataAnalysis and again every single spectrum during processing in CERES. For sum formula assignment, the following restrictions were applied: $C_{4\text{-}100}H_{4\text{-}200}N_0O_{15}S_0$, H/C ratio of 0-3 and Double Bond Equivalent (DBE) of 0-40.

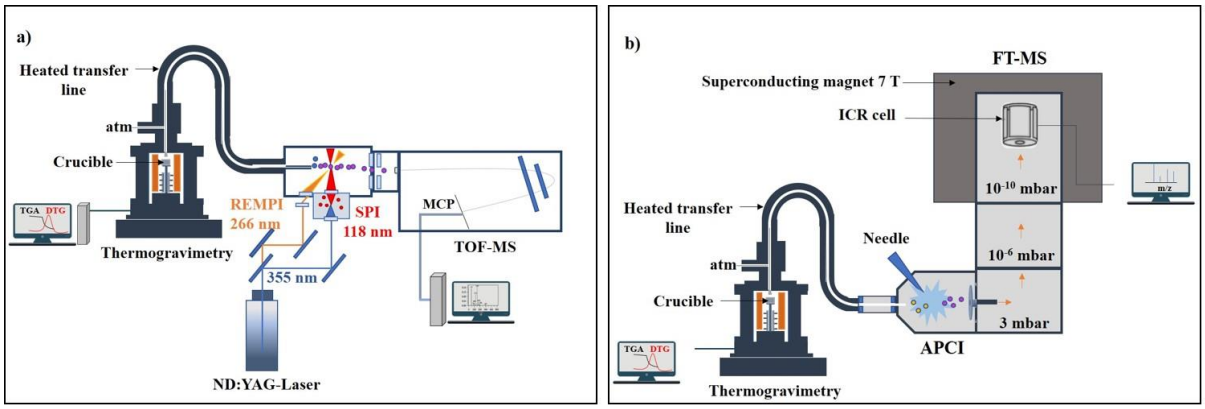


Figure V. 2: Schematic of the instrumental setup of: a) TGA-REMPI/SPI-TOF-MS; b) TGA-APCI FT-ICR MS (adapted from refs (Rüger et al., 2018; Rüger et al., 2015)).

3. Results and discussion

3.1. Evolved gas analysis by Single-photon ionization (SPI) mass spectrometry

Figure V. 3.a) shows the residual mass (TGA), the derivative of the mass loss signal (DTG) and the total ion current (TIC) as a function of temperature. Over the whole pyrolysis time, the TIC is obtained by adding all ions of the spectra obtained at a defined time. Visibly, the evolution of TIC coincides with the DTG curve. This indicates that SPI detected some of the major volatile degradation products of the PET pyrolysis, excluding CO_2 and CO. The decomposition starts at roughly 350 °C and lasts approximately up to 500 °C. The maximum of TIC and DTG corresponds to 435 ± 1 °C.

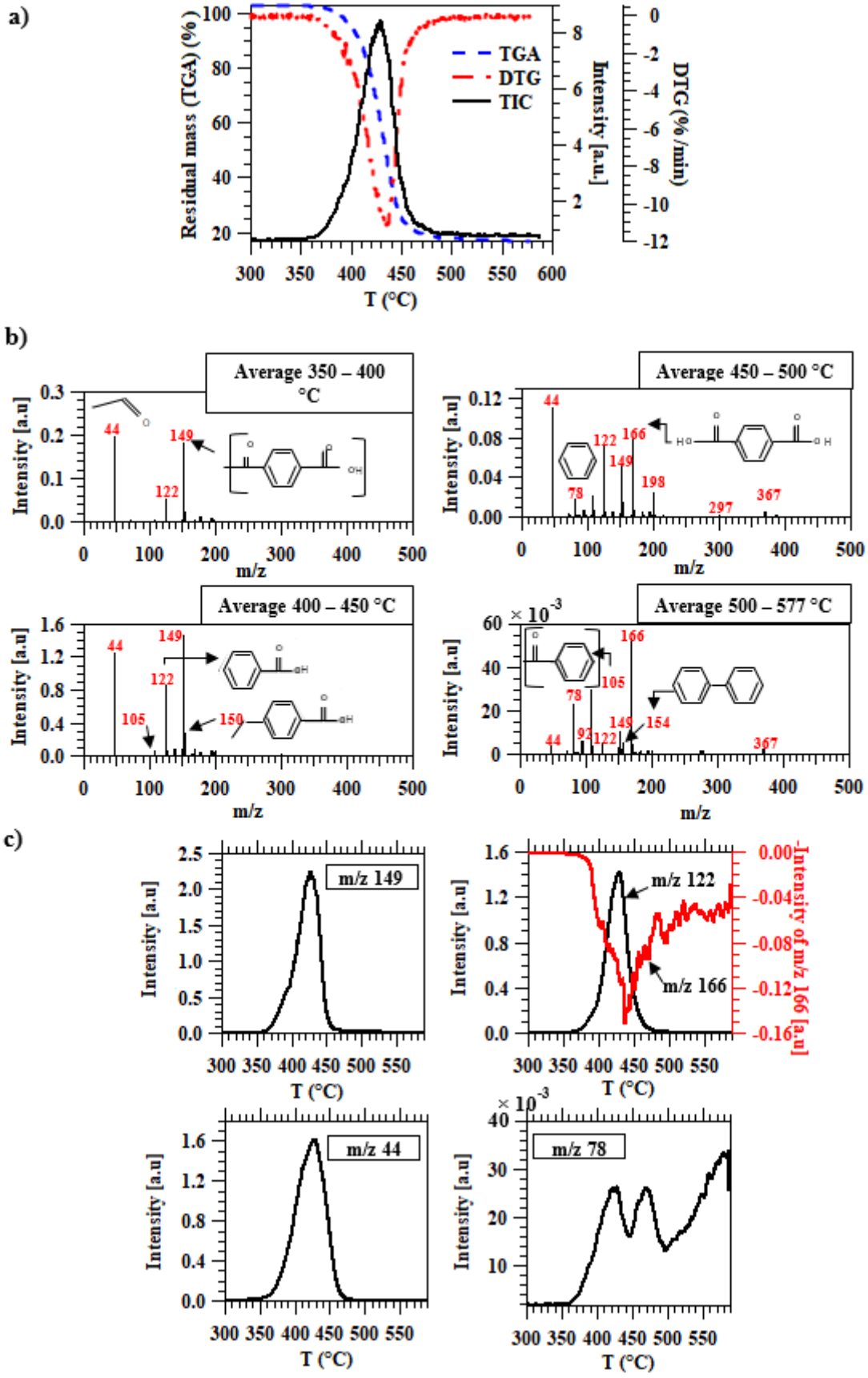


Figure V. 3: TGA-SPI TOF-MS results: a) TGA, DTG, TIC curves, b) Average mass spectra of the products at various temperatures, c) thermal evolution profiles of major m/z.

Figure V. 3.b) displays the average mass spectra for selected temperature ranges of the emitted compounds. The structure of the molecules was determined based on literature. It should be noted that the temperature indicates the evaporation of molecules and they can be generated before in the condensed phase. Signal intensities increase steadily up to a temperature of 450 °C. In the 350-400°C temperature range, major degradation products appear, and their intensities increase as the pyrolysis temperature increases. Signals at m/z 44, 122, and 166 most likely correspond to acetaldehyde, benzoic acid, and terephthalic acid, respectively. Based on the literature, the peak corresponding to m/z 149 is a characteristic fragment of vinyl terephthalate (M_w=192 g/mol) which is reported to be one of the primary compounds of PET degradation (Garozzo et al., 1987; Plage and Schulten, 1990). Thus, a mass loss of m/z 43 occurs, which can be attributed to a [O-CH=CH_2] fragment (Garozzo et al., 1987; Plage and Schulten, 1990). Despite soft ionization, the carbon - carbon double bond (C=C) is destabilized followed by the oxygen ester, undergoing photo-fragmentation under these conditions (Van Dam and A. Oskam, 1978). An example in the literature of photoionization of vinyl butyrate which has the same fragment in its structure proved that the fragmentation occurs from 9.5 eV by losing m/z 43 (Czekner et al., 2018). Losing the same group, the peaks at m/z 105 and 175 may also be the results of fragmentation of vinyl benzoate (M_w= 148 g/mol) and di-vinyl terephthalate (M_w= 218 g/mol), respectively. On the other hand, the intensities of major products reach a maximum between 400 °C and 450 °C and decrease there after which shows either the end of the pyrolysis or the presence of secondary reactions causing their intensities diminution. The intensity of terephthalic acid (m/z 166) decreases slightly between 450 - 500 °C, even so it becomes the compound with the highest intensity at high temperatures, as shown in Figure V. 3.b).

Possible peak assignments of major compounds are summarized in Table S1. The mixture mostly contains acids and vinyl end groups. The same observation was made by (Garozzo et

al., 1987) using electron ionization at low electron energy (18 eV) for copolyesters containing ethylene terephthalate and p-oxybenzoate units. They studied the on-line pyrolysis coupled to mass spectrometry with a heating rate of 10 °C/min. (Garozzo et al., 1987) observed the loss of 43 [O-CH=CH_2] and 17 [OH] mass units, confirming the metastable transitions of fragments and indicating the presence of open chain structures with carboxyl and vinyl end groups. Each compound corresponding to a specific m/z can be easily real-time-monitored. The thermal evolution profiles of major m/z are plotted in Figure V. 3.c). Acetaldehyde (m/z 44) is the first compound detected by TOF-MS, at about 315 °C, followed by benzoic acid (m/z 122) at 350 °C. The terephthalic acid (m/z 166) is detected at 371 °C, 21 °C after the detection of benzoic acid and 7°C after benzene (m/z 78). The maximum productions of major compounds are observed at 431°C, except for terephthalic acid (m/z 166) which is observed at 440 °C. Interestingly, the benzene curve shows a bi-modal emission behaviour in which the maximum of the first peak is detected at 427 °C and the second maximum at 470 °C. Benzene goes through a minimum at 447 °C. The same trend was observed in (Dhahak et al., 2019) using a horizontal reactor. In this study, online monitoring of gases (carbon oxides, ethylene and benzene) during slow pyrolysis (5 °C / min) was performed. Benzene profile also showed two peaks at 431 °C and 469 °C. The first and the second peaks may be due to the decarboxylation of benzoic acid and terephthalic acid, respectively. The production of benzene is accelerated at higher temperature, as shown in Figure V. 3.c).

3.2. Evolved gas analysis by Resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) mass spectrometry

Using REMPI, only aromatic species can be detected. However, aromatic carboxylic acids such as terephthalic acid and benzoic acid cannot be ionized because of their high ionization energy (Figure V. 1). Benzene, which has a ionization energy of 9.24 eV, also requires a little more energy to be ionized ($\geq$ 9.5 eV) (Boesl et al., 1978). Figure V. 4.a)

shows the TIC, TGA and DTG curves. Contrary to the SPI-TIC, REMPI-TIC exhibits a bi-modal behavior as the temperature increases. The first peak coincides with the DTG curve, whereas the second peak appears in a region where the mass loss is almost finished, indicating the presence of secondary reactions with a small mass loss. The maximum peaks correspond to 435 °C and 473 °C, respectively. These two peaks highlight the presence of two different mechanisms responsible for the formation of aromatic species such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). REMPI mass spectra are shown in Fig. S1. For both peaks observed in the REMPI-TIC curve, an average mass spectrum is presented in Fig. S2. The mass spectrometric pattern is significantly different when comparing the two stages, and they depend mainly on temperature. The effect of temperature on the pyrolysis product intensities is depicted in Figure V. 4.b). As can be seen, a higher variety of compounds is detected in REMPI than in SPI. Different series of pyrolysis products are observed at different temperature intervals. This evolved gas complexity confirms the presence of different and various reactions involved in the pyrolysis of PET. In fact, between 300 °C and 350 °C, m/z of 274, 298, 264, and 288 are detected with low average intensities. With the increase of temperature, the mass spectrum shows other peaks such as m/z of 192, 188, 148, 144, 94, and 162. The m/z of 148, 94, and 162 presumably correspond to vinyl terephthalate, vinyl benzoate, phenol, and vinyl 4-methylbenzoate, respectively. Using REMPI, compounds with [O-CH=CH_2] do not undergo a photo-fragmentation, because of the low energy. However, their sensitivity of detection by REMPI is much lower than by SPI.

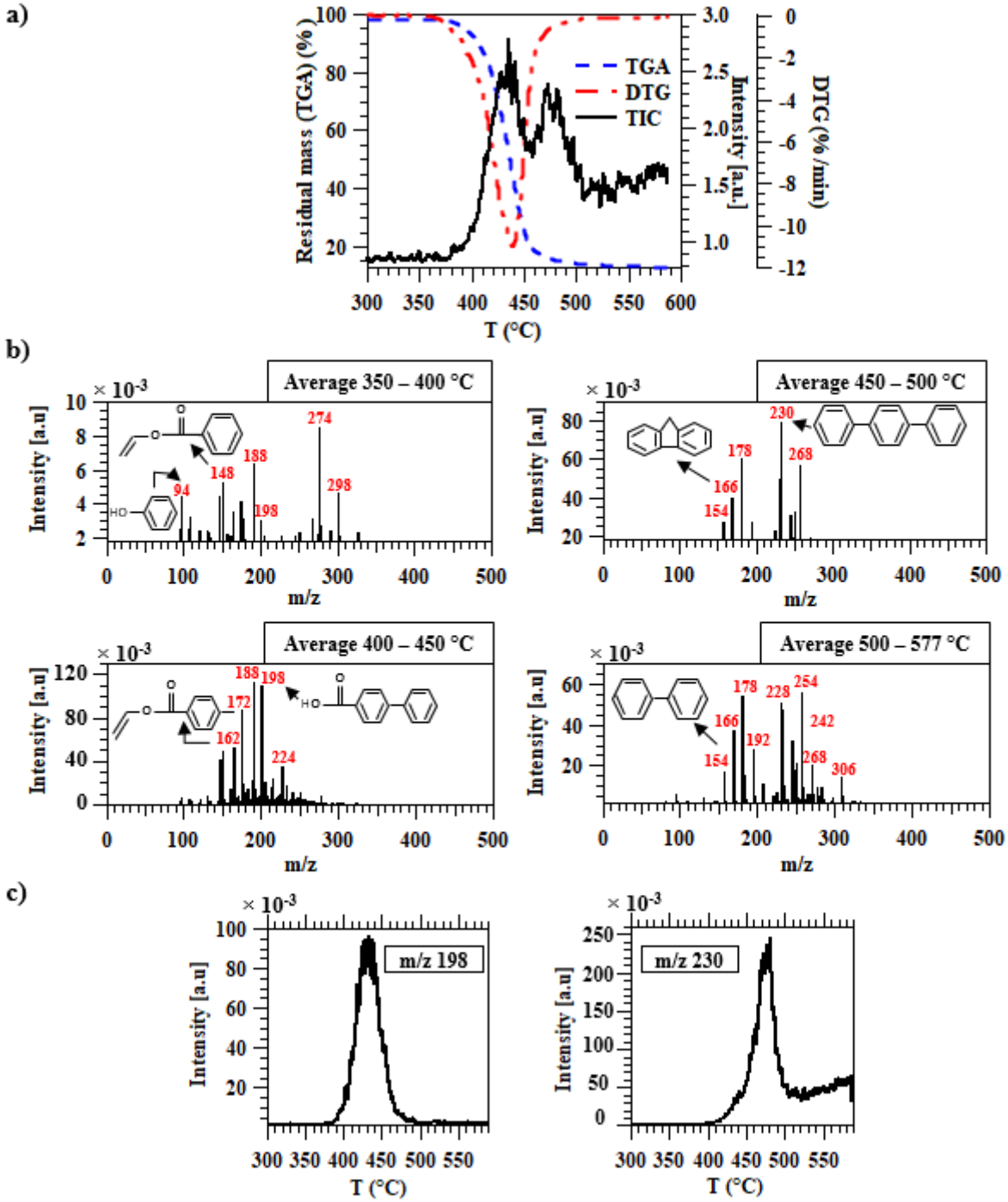


Figure V. 4: TGA-REMPI TOF-MS results: a) TGA, DTG, TIC curves, b) Average mass spectra of the products at various temperatures, c) thermal evolution profiles of major m/z.

The signal intensities of aromatic products increase at higher temperatures. The highest intensities are observed between 400 °C and 450 °C, which corresponds to the maximum decomposition rate of PET. In this phase, the major compounds correspond to m/z of 188, 198, 172, and 162. At higher temperature (450 - 577 °C), other compounds appear such as

m/z 254, 228, 178, 230, 166, and 154. Based on literature (Hujuri et al., 2013; Sovová et al., 2008), those peaks may be attributed to 1,2'-binaphthalene, benzo[a]anthracene, anthracene or/and phenanthrene, terphenyl, 9H-fluorene and biphenyl or/and acenaphthene, respectively (Table S1). The presence of PAHs is mainly detected between 450- 500 °C, confirming the presence of secondary reactions and most likely causing the second peak in REMPI-TIC.

The evolution profile of major peaks is shown in Figure V. 4.c). The maximum productions of the different aromatics do not occur at the same time. Terphenyl, which corresponds to m/z 230, approximately appears at 415 °C and reaches a maximum at 477 °C. The peak at m/z 198, which may probably correspond to biphenyl-4-carboxylic acid ($C_{13}H_{10}O_2$) (Deng et al., 2006; Guo et al., 2015; Sovová et al., 2008), evolves starting from 389 °C to 492 °C. Its maximum production occurs at 439 °C. The evolution profile of m/z 198 detected by REMPI resembles to the SPI signals (Fig. S3).

3.3. Evolved gas analysis by TGA-APCI FT-ICR MS

The DTG, TIC, and temperature curves revealed by thermogravimetric coupling to APCI FT-ICR MS are shown in Fig. S4. The temporal evolution of the decomposition rate (DTG) is consistent with the TIC curve, showing a single peak. A similar trend was observed by SPI-TOF-MS (Section 3.1). The maximum decomposition rate is found at about 417°C. Typical diagrams are constructed to facilitate the visualization and interpretation of high-resolution mass spectrometric data, such as double bond equivalence (DBE) against carbon number and Van-Kreleven plot. DBE is a measure of unsaturation (double bonds and rings) in a molecule and contributes to the prediction of the chemical structure from a given elemental formula. Besides, Van-Krevelen diagram is a graphical distribution of H/C ratio versus O/C, providing an overall view on compound categories (Miettinen et al., 2017; Oni et al., 2015). The evolution of double bond equivalence (DBE) versus carbon number is shown in Figure V. 5.a). It indicates that there are compounds with DBE values ranging from 2 to 15 and carbon

numbers ranging from C_6 to C_{20}. The high DBE values confirm the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons. Most of the detected compounds have a relatively low abundance (in blue color). The highest abundances (red color) correspond to species with a carbon number C_8-C_{10} and a DBE of 6-7. The core structure of these compounds is probably based on one benzene ring (DBE of 4) or two aromatic rings (DBE of 7). Figure V. 5.b) represents the Van-Krevelen plot, highlighting different compound classes. For instance, a complex mixture of aromatic compounds with expanded oxygen content is mainly distributed within a H/C range of 0.7-1 and O/C values in the range of 0.1-0.5, as well as highly unsaturated compounds (H/C $\leq$1.5) and little aliphatic compounds (1.5 $\leq$ H/C $\leq$ 2) (Li et al., 2018). Furthermore, polycyclic and aromatic compounds without oxygen are also present with H/C $\approx$ 0.5-1 and account for roughly 6.4% of the overall signal. The class distribution of detected species is shown in Figure V. 5.c). Seven classes are observed in APCI FT-ICR MS in which the oxygenated category CHO_x is the prevailing class. The most abundant CHO_x compounds are those containing 4 and 3 oxygen atoms with a percentage of 45.5% and 37.6% respectively. Very low abundances of highly oxygenated compounds (7 and 8) (<1%) are also detected.

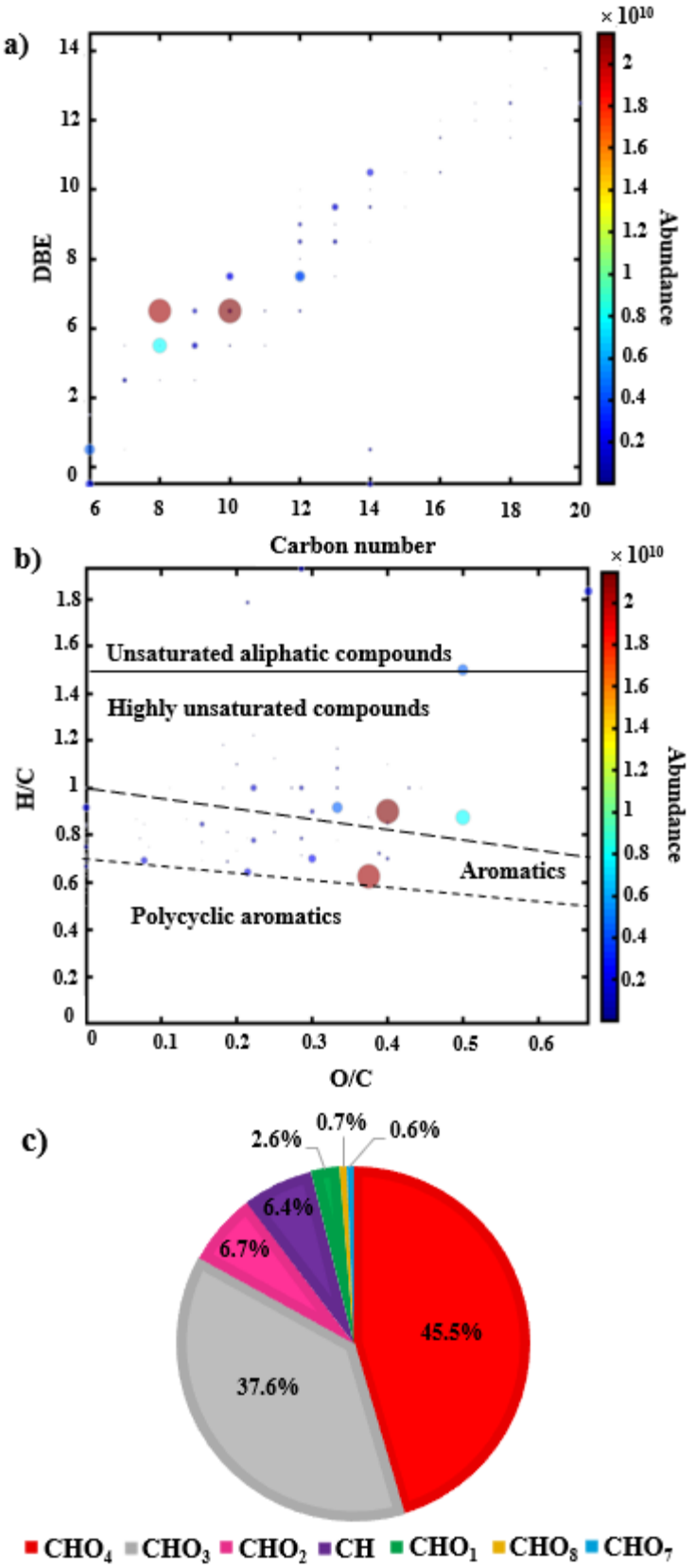


Figure V. 5: TGA-APCI FT-ICR MS results: a) Double bond equivalent (DBE) vs carbon number plot, b) Van Krevelen plot (H/C vs O/C), c) Pie chart representing the compound class distribution. In a) and b), the size of the dots is proportional to the abundance.

An APCI FT-ICR mass spectrum is shown in Figure V. 6. A unique molecular formula is attributed to each peak detected using the accurate mass measurement.

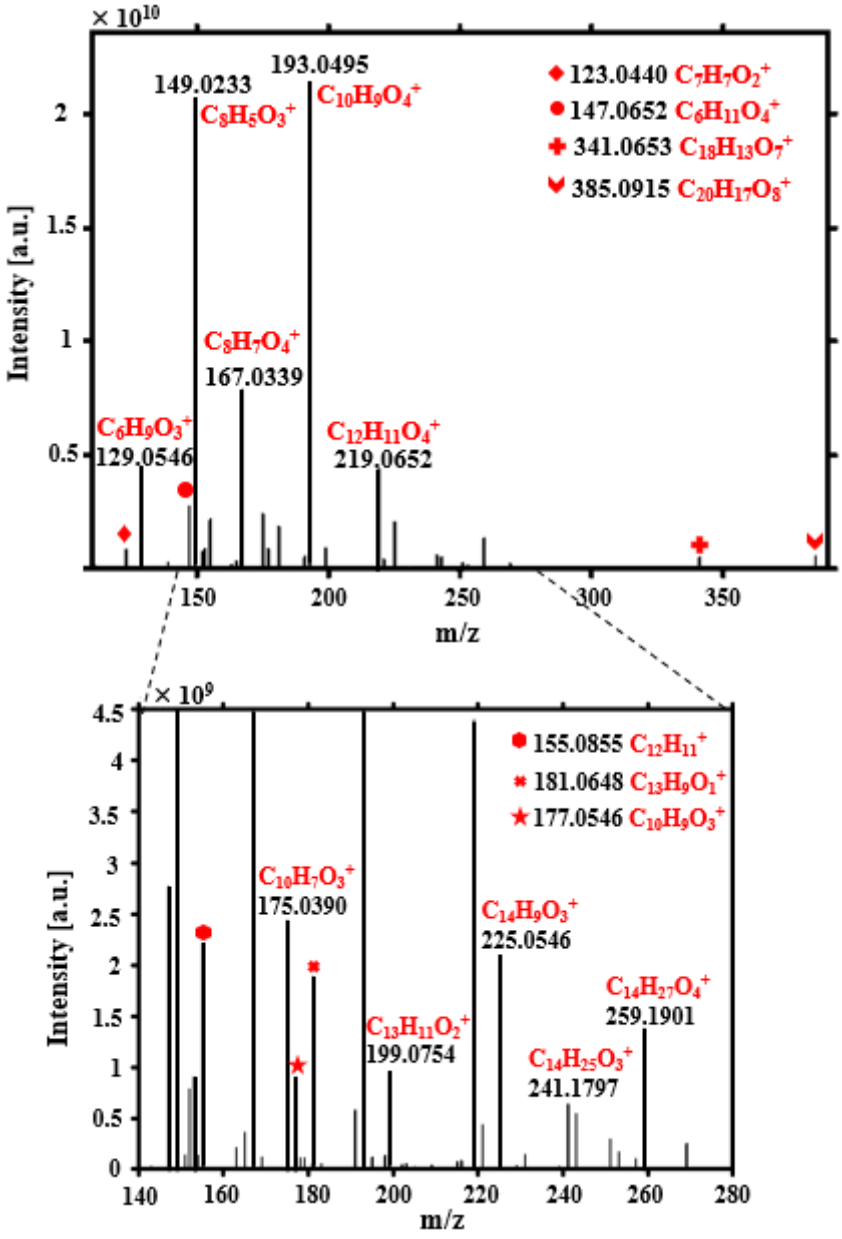


Figure V. 6: Average APCI FT-ICR MS spectrum of pyrolysis products of PET.

The species are detected mainly as protonated molecule $[M+H]^+$ and to a part as molecular cation $[M]^+$, where M refers to the molecule. Seventy-seven peaks are assigned unambiguously in the 100-400 m/z range. Possible peak assignments of major compounds are summarized in Table S1. The highest intensities are observed at m/z 193.0495 and 149.0233,

corresponding to $C_{10}H_9O_4^+$ and $C_8H_5O_3^+$ respectively. The peak at m/z 385.0915 ($C_{20}H_{17}O_8^+$) is the highest mass obtained by FT-ICR-MS and may be attributed to cyclic or/and linear dimer (Nasser et al., 2005). (Ubeda et al., 2018) reported similar results. In their study, they analyzed the oligomer of PET by using ultra-high-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-MS-QTOF). They found that the cyclic monomer and dimer are characterized by an exact m/z of 193.0498 and 385.0915, respectively. Signals corresponding to m/z 219.0652 ($C_{12}H_{11}O_4^+$) and m/z 167.0339 ($C_8H_7O_4^+$) can be attributed to di-vinyl terephthalate and terephthalic acid, respectively. The temporal evolution profiles of the compounds with the highest intensities are shown in Fig. S5. Peaks at m/z 193.0495 ($C_{10}H_9O_4^+$) and 149.0233 ($C_8H_5O_3^+$) are detected by FT-ICR MS at the same temperature, about 346 °C. Terephthalic acid (m/z 167.0339 ($C_8H_7O_4^+$)) is detected at 361 °C. A cyclic dimer (m/z 385.0915 ($C_{20}H_{17}O_8^+$)) and an anhydride compound at m/z 341.0653 ($C_{18}H_{13}O_7^+$) appear later at 381 °C (Fig. S6). These compounds are among the primary products of the degradation of PET, and their delayed detection may indicate that they are generated in condensed phase (solid or liquid) and transferred into the gas phase at higher temperatures.

In the literature, (Dhahak et al., 2020) characterized molecules formed during PET pyrolysis and analyzed offline by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT ICR–MS) coupled to electrospray (ESI). Some molecules such as m/z 358 and m/z 550 that had been detected by ESI-FT-ICRMS are not observed in the present study and this seems to indicate that these molecules may be formed by repolymerization in the condensers or in the cold zone. This highlights the strength of online analysis versus offline analysis.

3.4. Possible reaction pathways for PET degradation

Different reaction pathways for PET degradation can be proposed, involving most likely two back-biting possibilities through a concerted mechanism (Figure V. 7). Reaction in Figure V. 7.a) is more energetically favorable than the reaction in Figure V. 7.b), involving the six-membered cyclic transition state, as reported in previous studies (Hujuri et al., 2013; Montaudo et al., 1993; Plage and Schulten, 1990). The transition state energy of dissociation is about 50 kcal/mol (Dayma et al., 2019). It leads to the formation of carboxyl and vinyl end groups. In the second possibility, PET may undergo a decarboxylation reaction, producing benzene and vinyl end groups. Vinyl decompose via six-membered cyclic transition state, as shown in Figure V. 8.a), producing di-vinyl terephthalate (m/z 218), vinyl terephthalate (m/z 192), as expected (Hujuri et al., 2013), and other carboxyl and vinyl end groups, having lower molecular weights. Carboxyl end groups may undergo two different reactions (Figure V. 8.b). In fact, a six-membered cyclic transition state which generates terephthalic acid (m/z 166), vinyl terephthalate (m/z 192), and carboxyl and vinyl end groups, according to two different branches in the same molecule.

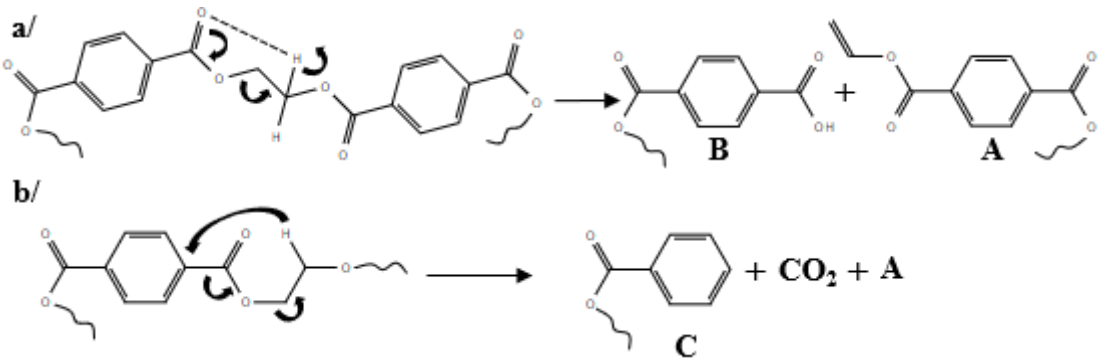


Figure V. 7: Intramolecular possibilities in PET degradation.

Additionally, an intramolecular carboxy-ester interchange may take place, leading to the formation of cyclic products, such as cyclic dimer (m/z 384), hydroxy and carboxy end groups. (Montaudo et al., 1993) investigated the direct pyrolysis of PET using negative chemical ionization. They found that cyclic oligomers are the primary products at about 300

°C that decompose further by β-H transfer reactions at 400 °C generating open-chain oligomers with olefin and carboxylic end groups.

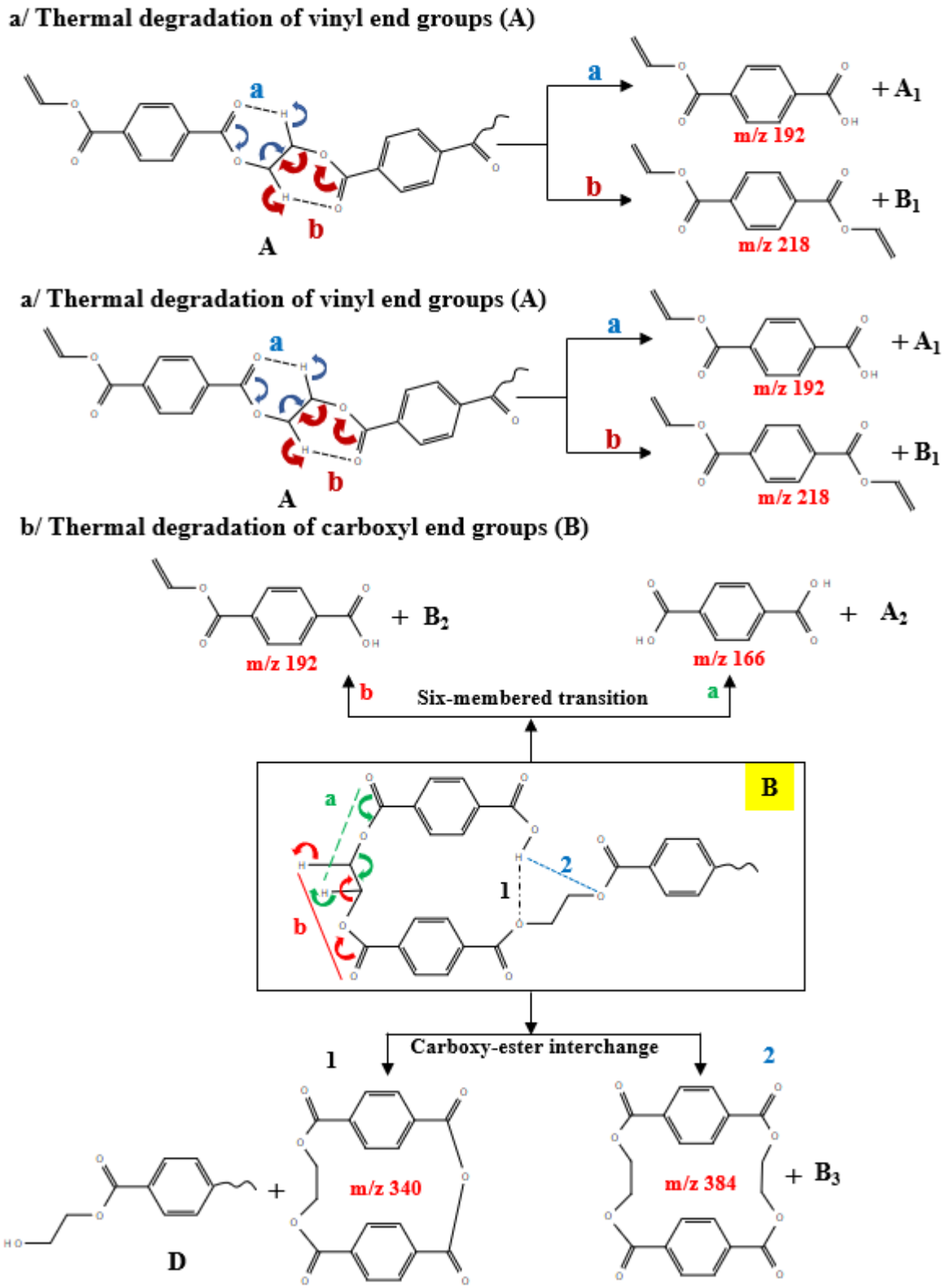


Figure V. 8: Proposed reaction pathways for the degradation of: a/ vinyl end groups, b/ carboxyl end groups.

(Samperi et al., 2004) also studied the isothermal degradation of PET in the temperature range of 270–370 °C using matrix-assisted laser desorption ionization–time of flight (MALDI-TOF) mass spectrometry and NMR analysis. They indicated the formation of cyclic oligomers, and proposed their structural characterization. Anhydrides containing oligomer may also be generated at m/z 340, which is in agreement with literature (Samperi et al., 2004).

Possible reaction pathways for the degradation of cyclic dimer and anhydrides are shown in Figure V. 9. Six-membered transition state occurs to generate linear dimer and anhydride. These linear dimers may undergo carboxy-ester interchange producing cyclic anhydrides and acetaldehyde. Figure V. 10.a) shows that benzoic acid (m/z 122), vinyl benzoate (m/z 148) and carboxyl and vinyl end groups can be generated via the six-membered transition in benzene end groups (**C**).

In the case of hydroxy end groups, an intramolecular hydroxy-ester interchange, as shown in Figure V. 10.b), may occur and produces cyclic dimer (Murillo et al., 2010). In literature, the presence of hydroxy end in the structure accelerates the interchange reaction and favored the formation of cyclic products (Chikh et al., 2003; Kamoun et al., 2006). Vinyl alcohol (m/z 44) is also generated via six-membered transition, however, it transforms to acetaldehyde, which is one of primary volatile products in PET degradation (Figure V. 10.b). Among the volatile PET degradation species are ethylene (C_2H_4), which is formed with a smaller extent. An intermolecular reaction through an eight-membered transition between PET and vinyl end groups is proposed for its formation (Figure V. 11) (Levchik and Weil, 2004).

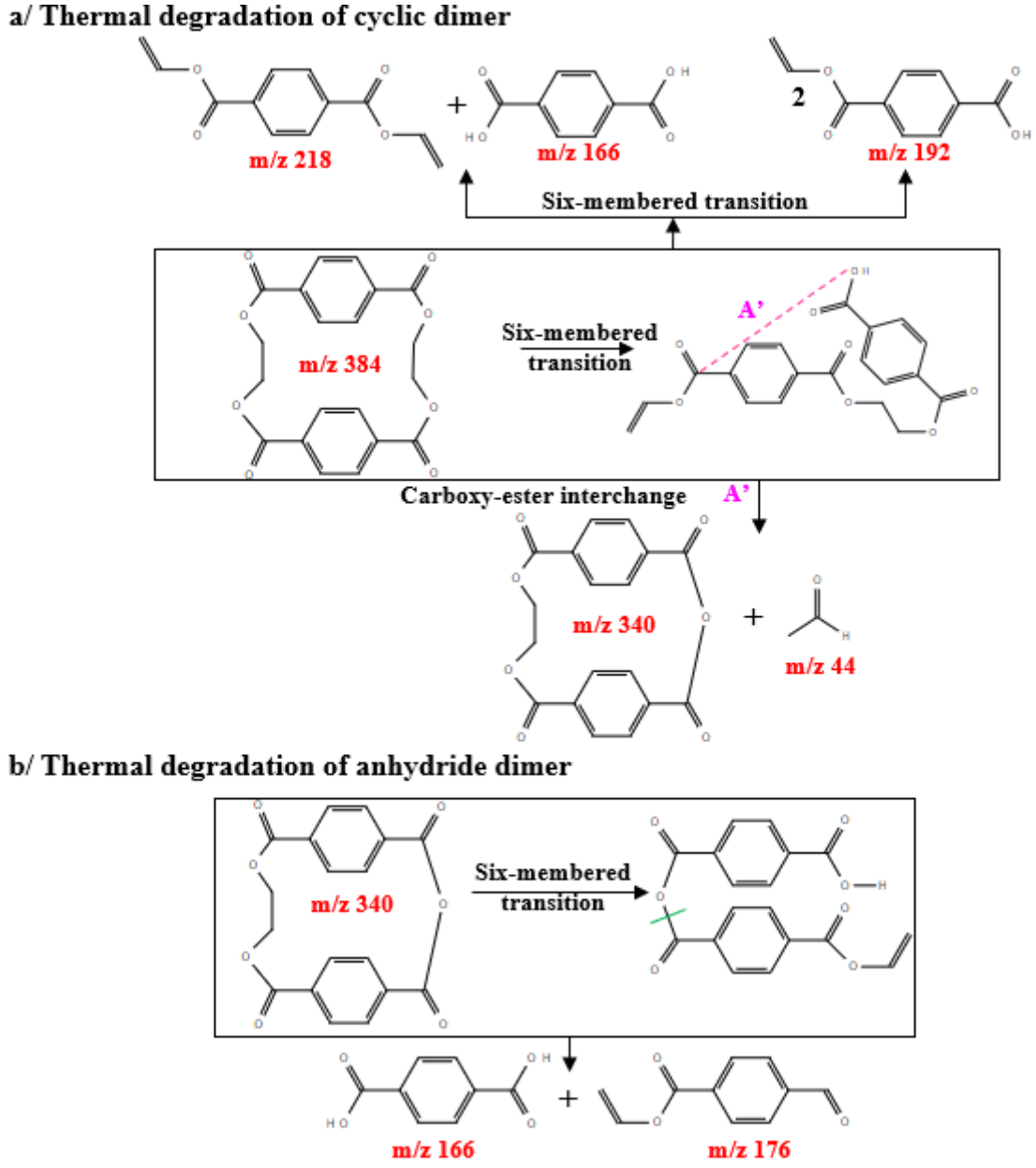


Figure V. 9: Proposed reaction pathways for the degradation of: a/cyclic dimer, b/ cyclic anhydride.

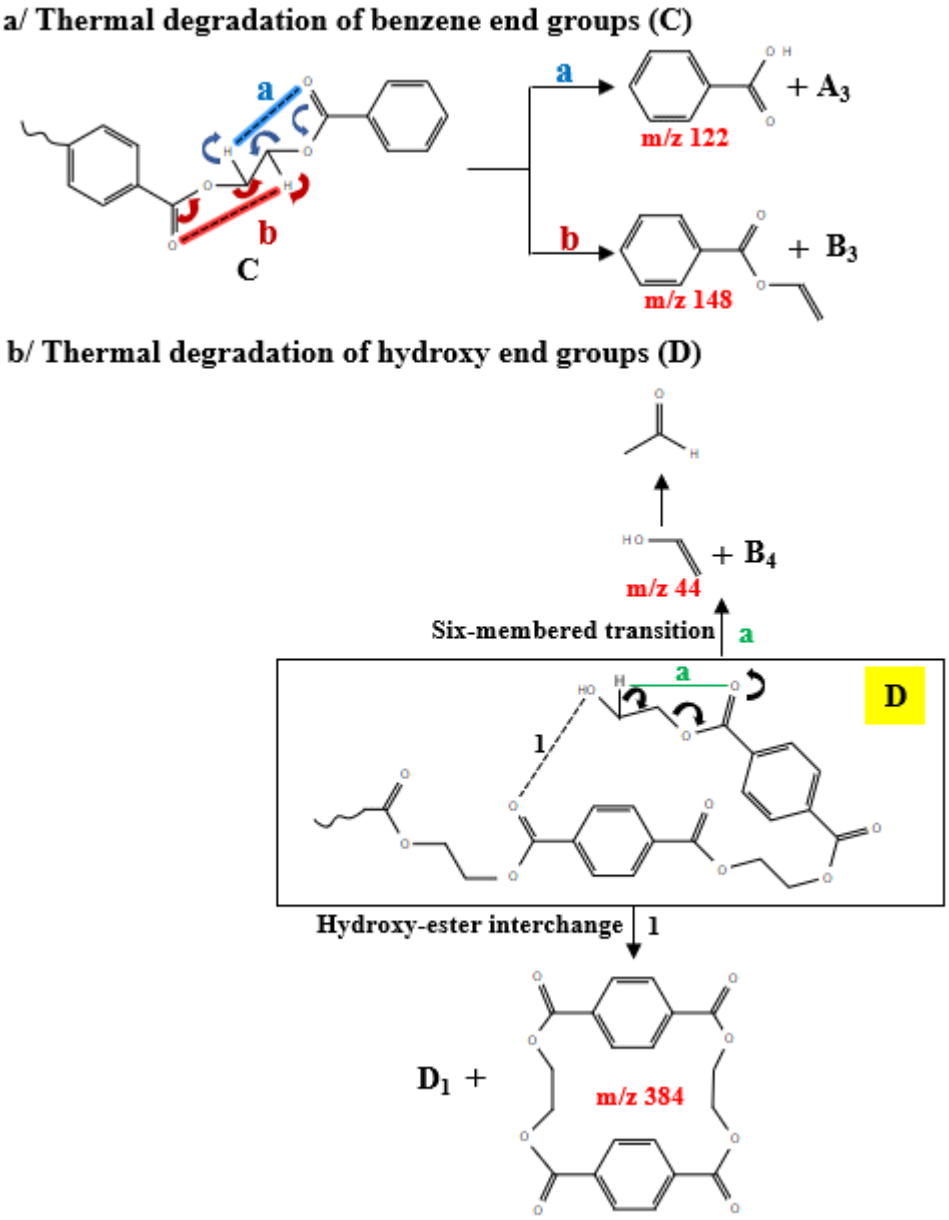


Figure V. 10: Proposed reaction pathways for the degradation of: a/benzene end groups, b/ hydroxyl end groups.

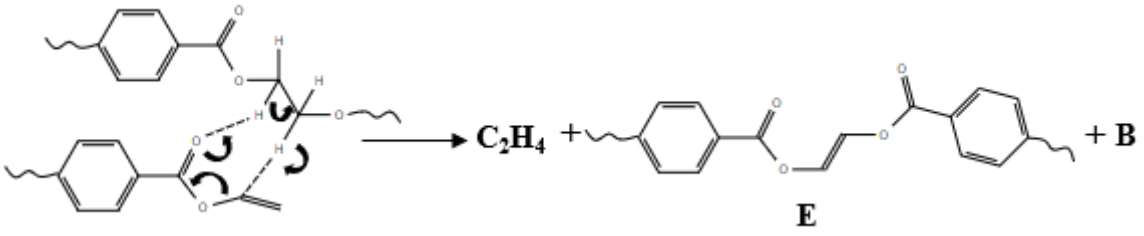


Figure V. 11: Formation of ethylene.

In addition, tentative degradation pathways of major products are illustrated in Figure V. 12. The routes proposed here are consistent with the main products identified by the three techniques. The starting point is the di-vinyl terephthalate (m/z 218). In literature, Taylor reported various reactions occurred in vinyl acetate decomposition between 363- 448 °C (Taylor, 1983). By analogy, every compounds with a [(C=O)O(CH=CH_2)] segment undergoes the same routes.

Traces of acetylene (C_2H_2) also exists in PET degradation (Sovová et al., 2008; Turnbull et al., 2013). Unfortunately, it cannot be detected with the three techniques because of its high ionization energy and lower molecular weight. The formation of acetylene may be the by-product of vinyl end groups degradation. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), such as biphenyl (m/z 154) and terphenyl (m/z 230), are also presented. They are most likely produced via benzene.

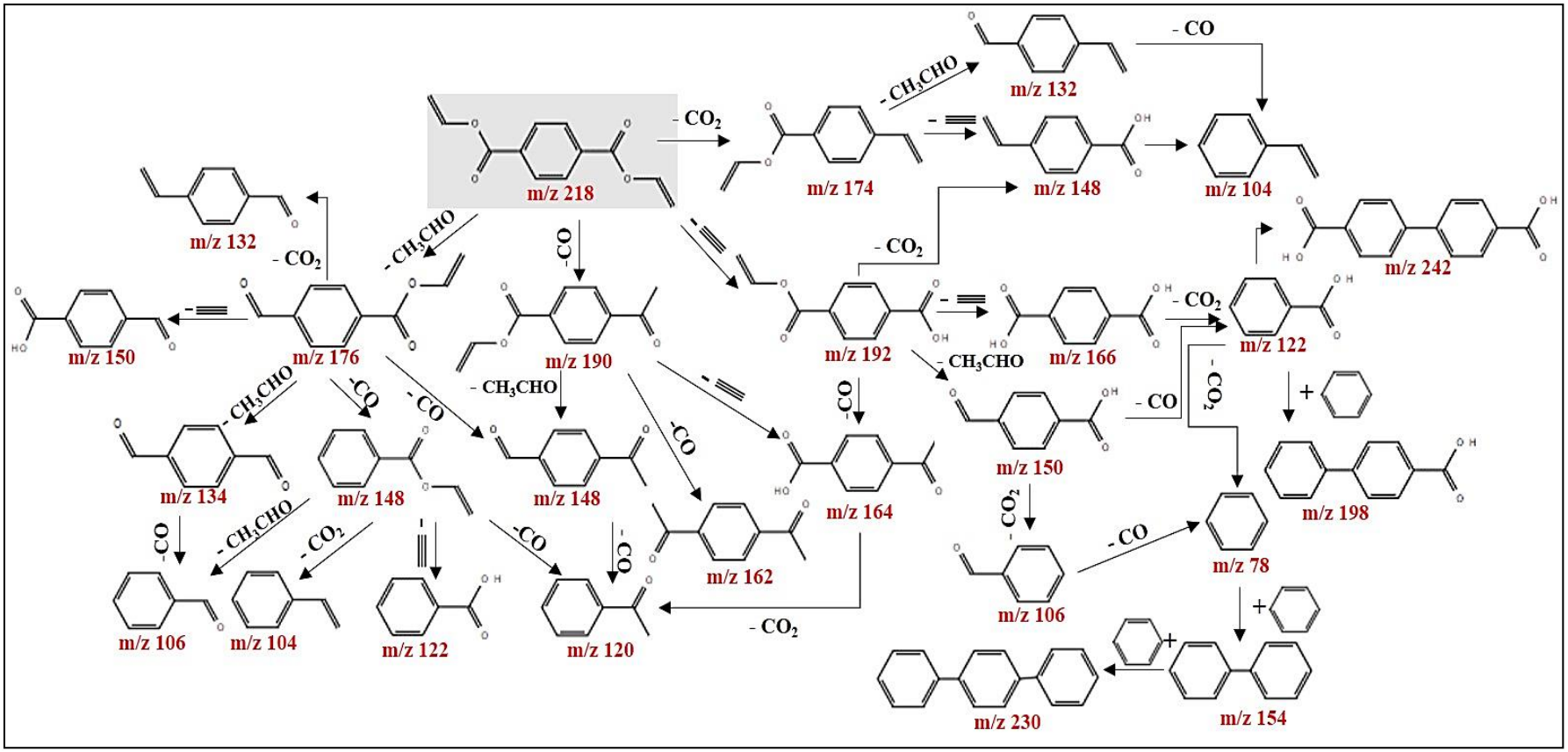


Figure V. 12: Proposed reaction pathways for the degradation of major products.

4. Conclusion

In this study, three different soft ionization mass spectrometric approaches have been applied, allowing a comprehensive overview and understanding of the slow pyrolysis of PET in real time. The originality of this paper firstly lies in on-line monitoring of the emitted decomposition products and their thermal dependent evolution profiles. Secondly, the combination of these techniques allows the almost complete identification of volatile species and therefore, the typical reactions that can occur. TG-SPI-TOF-MS was used for the description of organic species with ionization energies below 10.5 eV. This technique showed that the main major peaks were acetaldehyde (m/z 44), benzoic acid (m/z 122) and a peak at m/z 149 which is a fragment of the monomer of PET (m/z 192). Despite the use of soft ionization, some compounds fragmented with the loss of a [O-CH=CH_2] fragment. Aromatic compounds, such as benzene and toluene, exhibited a bi-modal behavior in their profiles showing the existence of two different reactions involved in their formation. The second soft ionization technique used was REMPI-TOF-MS, selective for aromatic species. REMPI-TIC has the same trend as the benzene profile. Different series of pyrolysis products are observed in different temperature intervals. The main products correspond to m/z 230, 178, and 254. Possible structures were proposed in SPI and REMPI techniques. Additionally, FT-ICR MS was applied, detecting medium-polar and polar species in a mass range of [100–40]. Compounds with DBE values ranging from 2 to 15 and carbon numbers ranging from C_6 to C_{20} were detected. Seven classes were observed in which the most abundant was CHO_4, with a percentage of 45.5%. Detailed chemical information was gained using FT-ICR exact mass data. The signals with the highest intensities found in mass spectrum are m/z 193.0495 and 149.0233, corresponding to $C_{10}H_9O_4^+$ and $C_8H_5O_3^+$ respectively. Possible structures for some peaks were suggested, helping the construction of reaction pathways that showed the formation of both cyclic monomer and dimer and linear compounds. Typical reactions

(intramolecular exchange, via hydroxy-ester and carboxy-ester interchange and six-membered transition state, and intermolecular exchange) have been proposed which may explain the majority of products emitted.

Acknowledgements

Access to a EU_FT-ICR_MS network installation funded by the EU Horizon 2020 grant 731077 and support for conducting research is gratefully acknowledged". This work has been funded additionally by Trans National Access (TNA) and LRGP-CNRS, from University of Lorraine. The authors thank Lukas Friederici for his help in SPI and REMPI measurements and Professor René Fournet who provided his expertise on chemical reactions. The authors are grateful to Netzsch Gerätebau for using the thermobalances and to German Research Foundation (DFG) for using the Bruker FT-ICR MS.

References

Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J., 2010. Operating conditions for the pyrolysis of poly-(ethylene terephthalate) in a conical spouted-bed reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 49, 2064–2069. https://doi.org/10.1021/ie900557c

Badia, J.D., Martinez-Felipe, A., Santonja-Blasco, L., Ribes-Greus, A., 2013. Thermal and thermo-oxidative stability of reprocessed poly(ethylene terephthalate). J. Anal. Appl. Pyrolysis 99, 191–202. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.003

Bae, E., Na, J.G., Chung, S.H., Kim, H.S., Kim, S., 2010. Identification of about 30 000 chemical components in shale oils by electrospray ionization (ESI) and atmospheric pressure photoionization (APPI) coupled to 15 T fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) and a comparison to. Energy Fuels 24, 2563–2569. https://doi.org/10.1021/ef100060b

Barrow, M.P., Peru, K.M., Headley, J. V., 2014. An added dimension: GC atmospheric

pressure chemical ionization FTICR MS and the athabasca oil sands. Anal. Chem. 86, 8281–8288. https://doi.org/10.1021/ac501710y

Boesl, U., Neusser, H.J., Schlag, E.W., 1978. Two-photon ionization of polyatomic molecules in a mass spectrometer. Zeitschrift für Naturforsch. A 33, 1546–1548. https://doi.org/10.1002/chin.197913069

Chikh, L., Arnaud, X., Guillermain, C., Tessier, M., Fradet, A., 2003. Cyclizations in hyperbranched aliphatic polyesters and polyamides. Macromol. Symp. 199, 209–221. https://doi.org/10.1002/masy.200350918

Çit, I., Sinağ, A., Yumak, T., Uçar, S., Misirlioğlu, Z., Canel, M., 2010. Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE)and PET. Polym. Bull. 64, 817–834. https://doi.org/10.1007/s00289-009-0225-x

Crepier, J., Le Masle, A., Charon, N., Albrieux, F., Duchene, P., Heinisch, S., 2018. Ultra-high performance supercritical fluid chromatography hyphenated to atmospheric pressure chemical ionization high resolution mass spectrometry for the characterization of fast pyrolysis bio-oils. J. Chromatogr. B 1086, 38–46. https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.04.005

Czech, H., Schepler, C., Klingbeil, S., Ehlert, S., Howell, J., Zimmermann, R., 2016. Resolving coffee roasting-degree phases based on the analysis of volatile compounds in the roasting off-gas by Photoionization Time-of-Flight Mass Spectrometry (PI-TOFMS) and statistical data analysis: Toward a PI-TOFMS roasting model. Agric. food Chem. 64, 5223–5231. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b01683

Czégény, Z., Jakab, E., Blazsó, M., Bhaskar, T., Sakata, Y., 2012. Thermal decomposition of polymer mixtures of PVC, PET and ABS containing brominated flame retardant: Formation of chlorinated and brominated organic compounds. J. Anal. Appl. Pyrolysis 96, 69–77. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.006

Czekner, J., Taatjes, C.A., Osbornb, D.L., Meloni, G., 2018. Study of low temperature chlorine atom initiated oxidation of methyl and ethyl butyrate using synchrotron photoionization TOF-mass spectrometry. Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 5785–5794. https://doi.org/10.1039/c7cp08221e

Dayma, G., Thion, S., Lailliau, M., Serinyel, Z., Dagaut, P., Sirjean, B., Fournet, R., 2019. Kinetics of propyl acetate oxidation: Experiments in a jet-stirred reactor, ab initio calculations, and rate constant determination. Proc. Combust. Inst. 37, 429–436. https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.05.178

Deng, Y., Wang, Y.Z., Ban, D.M., Liu, X.H., Zhou, Q., 2006. Burning behavior and pyrolysis products of flame-retardant PET containing sulfur-containing aryl polyphosphonate. J. Anal. Appl. Pyrolysis 76, 198–202. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.11.002

Dhahak, A., Carré, V., Aubriet, F., Mauviel, G., Burklé-Vitzthum, V., 2020. Analysis of products obtained from slow pyrolysis of Polyethylene Terephthalate by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry coupled to Electrospray Ionization (ESI) and Laser Desorption Ionization (LDI) (Just accepted). Ind. Eng. Chem. Res. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05879

Dhahak, A., Hild, G., Rouaud, M., Mauviel, G., Burkle-Vitzthum, V., 2019. Slow Pyrolysis Of Polyethylene Terephthalate: Online Monitoring of Gas Production and Quantitative Analysis of Waxy Products. J. Anal. Appl. Pyrolysis 142, 104664. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104664

Dorfner, R., Ferge, T., Yeretzian, C., Kettrup, A., Zimmermann, R., 2004. Laser Mass Spectrometry as On-Line Sensor for Industrial Process Analysis: Process Control of Coffee Roasting. Anal. Chem. 76, 1386–1402. https://doi.org/10.1063/1.1405610

Dzięcioł, M., Trzeszczyński, J., 2001. Temperature and Atmosphere Influences on Smoke Composition during Thermal Degradation of Poly(ethylene terephthalate). J. Appl.

Polym. Sci. 81, 3064–3068. https://doi.org/10.1002/app.1757

Dzięcioł, M., Trzeszczyński, J., 2000. Volatile products of poly(ethylene terephthalate) thermal degradation in nitrogen atmosphere. Appl. Polym. Sci. 77, 1894–1901.

Fendt, A., Geissler, R., Streibel, T., Sklorz, M., Zimmermann, R., 2013. Hyphenation of two simultaneously employed soft photo ionization mass spectrometers with thermal analysis of biomass and biochar. Thermochim. Acta 551, 155–163. https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.002

Garozzo, D., Giuffrida, M., Montaudo, G., Lenz, R.W., 1987. Mass spectrometric characterization of Poly(ethylene Terephthalate-co-p-Oxybenzoate). J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 25, 271–284.

Giri, A., Coutriade, M., Racaud, A., Okuda, K., Dane, J., Cody, R.B., Focant, J.F., 2017. Molecular characterization of volatiles and petrochemical base oils by photo-ionization GC×GC-TOF-MS. Anal. Chem. 89, 5395–5403. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00124

Green, C.S., Martin, H., 2006. Fragment-free accurate mass measurement of complex mixture components by gas chromatography/field ionization-orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry: an unprecedented capability for mixture analysis. Rapid Commun. Mass Spectrom. 15, 236–239. https://doi.org/10.1002/1097-0231(20010215)15:3<236::AID-RCM197>3.0.CO;2-B

Guo, D.M., Fu, T., Ruan, C., Wang, X.L., Chen, L., Wang, Y.Z., 2015. A new approach to improving flame retardancy, smoke suppression and anti-dripping of PET: Via arylene-ether units rearrangement reactions at high temperature. Polym. (United Kingdom) 77, 21–31. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.09.016

Gupta, Y.N., Chakraborty, A., Pandey, G.D., Setua, D.K., 2004. Thermal and thermooxidative degradation of engineering thermoplastics and life estimation. Appl. Polym. Sci. 92,

1737–1748. https://doi.org/10.1002/app.20134

Hanley, L., Zimmermann, R., 2009. Light and molecular ions: The emergence of vacuum UV single-photon ionization in MS. Anal. Chem. 81, 4174–4182. https://doi.org/10.1021/ac8013675

Hsu, H., Ni, C.-K., 2018. Vacuum Ultraviolet Single-Photon Postionization of Amino Acids. Appl. Sci. 8, 1–14. https://doi.org/10.3390/app8050699

Huang, Q., Liu, C., Wei, R., Wang, J., 2017. Experimental study of polyethylene pyrolysis and combustion over HZSM-5, HUSY, and MCM-41. J. Hazard. Mater. 333, 10–22. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.029

Huba, A.K., Huba, K., Gardinali, P.R., 2016. Understanding the atmospheric pressure ionization of petroleum components: The effects of size, structure, and presence of heteroatoms. Sci. Total Environ. 568, 1018–1025. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.044

Hujuri, U., Ghoshal, A.K., Gumma, S., 2013. Temperature-dependent pyrolytic product evolution profile for polyethylene terephthalate. J. Appl. Polym. Sci. 130, 3993–4000. https://doi.org/10.1002/app.39681

Jia, L., Brech, Y. Le, Mauviel, G., Qi, F., Frowein, M.B., Ehlert, S., Zimmermann, R., Dufour, A., 2016. Online Analysis of Biomass Pyrolysis Tar by Photoionization Mass Spectrometry. Energy Fuels 30, 1555–1563. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02274

Kai, X., Yang, T., Shen, S., Li, R., 2019. TG-FTIR-MS study of synergistic effects during co-pyrolysis of corn stalk and high-density polyethylene (HDPE). Energy Convers. Manag. 181, 202–213. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.11.065

Kamoun, W., Salhi, S., Rousseau, B., El Gharbi, R., Fradet, A., 2006. Furanic-aromatic copolyesters by interchange reactions between poly(ethylene terephthalate) and

poly[ethylene 5,5′-isopropylidene-bis(2- furoate)]. Macromol. Chem. Phys. 207, 2042–2049. https://doi.org/10.1002/macp.200600390

Kawecki, D., Scheeder, P.R.W., Nowack, B., 2018. Probabilistic Material Flow Analysis of Seven Commodity Plastics in Europe. Environ. Sci. Technol. 52, 9874–9888. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01513

Kekäläinen, T., Venäläinen, T., Jänis, J., 2014. Characterization of birch wood pyrolysis oils by ultrahigh-resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: Insights into thermochemical conversion. Energy Fuels 28, 4596–4602. https://doi.org/10.1021/ef500849z

Kinoshita, R., Teramoto, Y., Yoshida, H., 1993. TG-DTA/FT-IR method for analyzing thermal decomposition mechanism of polyesters. J. Therm. Anal. 40, 605–611. https://doi.org/10.1007/BF02546630

Kumagai, S., Yamasaki, R., Kameda, T., Saito, Y., Watanabe, A., Watanabe, C., Teramae, N., Yoshioka, T., 2017. Tandem μ-reactor-GC/MS for online monitoring of aromatic hydrocarbon production via CaO- catalysed PET pyrolysis. React. Chem. Eng. 2, 776–784. https://doi.org/10.1039/C7RE00097A

Lee, J., Lee, T., Tsang, Y.F., Oh, J.I., Kwon, E.E., 2017. Enhanced energy recovery from polyethylene terephthalate via pyrolysis in CO2 atmosphere while suppressing acidic chemical species. Energy Convers. Manag. 148, 456–460. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.026

Levchik, S. V., Weil, E.D., 2004. A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters. Polym. Adv. Technol. 15, 691–700. https://doi.org/10.1002/pat.526

Li, D.X., Gan, L., Bronja, A., Schmitz, O.J., 2015. Gas chromatography coupled to atmospheric pressure ionization mass spectrometry (GC-API-MS): Review. Anal. Chim.

Acta 891, 43–61. https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.08.002

Li, X., Sun, G., Chen, S., Fang, Z., Yuan, H., Shi, Q., Zhu, Y., 2018. Molecular Chemodiversity of Dissolved Organic Matter in Paddy Soils. Environ. Sci. Technol. 52, 963–971. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00377

Miettinen, I., Kuittinen, S., Paasikallio, V., Mäkinen, M., Pappinen, A., Jänis, J., 2017. Characterization of fast pyrolysis oil from short-rotation willow by high- resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Fuel 207, 189–197. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.053

Montaudo, G., Puglisi, C., Samperi, F., 1993. Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT. Polym. Degrad. Stab. 42, 13–28. https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90021-A

Murillo, E.A., Vallejo, P.P., López, B.L., 2010. Characterization of hydroxylated hyperbranched polyesters of fourth and fifth generation. E-Polymers 10, 1347–1358. https://doi.org/10.1515/epoly.2010.10.1.1347

Nasser, A.L.M., Lopes, L.M.X., Eberlin, M.N., Monteiro, M., 2005. Identification of oligomers in polyethyleneterephthalate bottles for mineral water and fruit juice Development and validation of a high-performance liquid chromatographic method for the determination of first series cyclic trimer. J. Chromatogr. A 1097, 130–137. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.08.023

NIST Chemistry webbook [Gas phase ion energetics data] Available online : https://webbook.nist.gov/chemistry/ (last accessed Mai 2019) [WWW Document], n.d.

Ohtani, H., Kimura, T., Tsuge, S., 1986. Analysis of Thermal by High-Resolution Degradation of Terephthalate Chromatography. Anal. Sci. 2, 179–182.

Oni, O., Schmidt, F., Miyatake, T., Kasten, S., Friedrich, M.W., 2015. Microbial communities and organic matter composition in surface and subsurface sediments of the helgoland

mud area, North Sea. Front. Microbiol. 6, 1290. https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.01290

Pan, Y., Wang, W., Pan, H., Zhan, J., Hu, Y., 2016. Fabrication of montmorillonite and titanate nanotube based coatings: Via layer-by-layer self-assembly method to enhance the thermal stability, flame retardancy and ultraviolet protection of polyethylene terephthalate (PET) fabric. RSC Adv. 6, 53625–53634. https://doi.org/10.1039/c6ra05213d

Parr, M.K., Wüst, B., Teubel, J., Joseph, J.F., 2018. Splitless hyphenation of SFC with MS by APCI, APPI, and ESI exemplified by steroids as model compounds. J. Chromatogr. B 1091, 67–78. https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.05.017

Plage, B., Schulten, H.R., 1990. Thermal degradation and mass spectrometric fragmentation processes of polyesters studied by time-/temperature-resolved pyrolysis-field ionization mass spectrometry. Macromolecules 23, 2642–2648. https://doi.org/10.1021/ma00212a008

Qian, K., Dechert, G.J., 2002. Recent advances in petroleum characterization by GC field ionization time-of-flight high-resolution mass spectrometry. Anal. Chem. 74, 3977–3983. https://doi.org/10.1021/ac020166d

Rüger, C.P., Grimmer, C., Sklorz, M., Neumann, A., Streibel, T., Zimmermann, R., 2018. Combination of different thermal analysis methods coupled to mass spectrometry for the analysis of asphaltenes and their parent crude oils: comprehensive characterization of the molecular pyrolysis pattern. Energy Fuels 32, 2699–2711. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02762

Rüger, C.P., Miersch, T., Schwemer, T., Sklorz, M., Zimmermann, R., 2015. Hyphenation of thermal analysis to ultrahigh-resolution mass spectrometry (fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry) using atmospheric pressure chemical ionization

for studying composition and thermal degradation of complex materials. Anal. Chem. 87, 6493–6499. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00785

Samperi, F., Puglisi, C., Alicata, R., Montaudo, G., 2004. Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature. Polym. Degrad. Stab. 83, 3–10. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00166-6

Saraji-Bozorgzad, M., Geissler, R., Streibel, T., Mühlberger, F., Sklorz, M., Kaisersberger, E., Denner, T., Zimmermann, R., 2008. Thermogravimetry coupled to single photon ionization quadrupole mass spectrometry: A tool to investigate the chemical signature of thermal decomposition of polymeric materials. Anal. Chem. 80, 3393–3403. https://doi.org/10.1021/ac702599y

Shi, Z., Jin, L., Zhou, Y., Li, H., Li, Y., Hu, H., 2018. In-situ analysis of catalytic pyrolysis of Baiyinhua coal with pyrolysis time-of-flight mass spectrometry. Fuel 227, 386–393. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.109

Sophonrat, N., Sandström, L., Johansson, A.C., Yang, W., 2017. Co-pyrolysis of Mixed Plastics and Cellulose: An Interaction Study by Py-GC×GC/MS. Energy Fuels 31, 11078–11090. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01887

Sovová, K., Ferus, M., Matulková, I., Španěl, P., Dryahina, K., Dvořák, O., Civiš, S., 2008. A study of thermal decomposition and combustion products of disposable polyethylene terephthalate (PET) plastic using high resolution fourier transform infrared spectroscopy, selected ion flow tube mass spectrometry and gas chromatography mass spectrometr. Mol. Phys. 106, 1205–1214. https://doi.org/10.1080/00268970802077876

T.Fukuzawa, S.Tanimizu, 1978. Flourescence decay characteristics of Tb3+-activated phosphates under H2-VUV laser excitation. J. Lumin. 16, 447–456.

Taylor, R., 1983. The mechanism of thermal elimination. Part 17. Rate data for Pyrolysis of vinyl acetate and 1,2-Diacetoxyethane. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 0, 1157–1160.

Tose, L. V., Cardoso, F.M.R., Fleming, F.P., Vicente, M.A., Silva, S.R.C., Aquije, G.M.F.V., Vaz, B.G., Romão, W., 2015. Analyzes of hydrocarbons by atmosphere pressure chemical ionization FT-ICR mass spectrometry using isooctane as ionizing reagent. Fuel 153, 346–354. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.004

Trukhin, A.N., Golant, K.M., 2009. Peculiarities of photoluminescence excited by 157 nm wavelength F2 excimer laser in fused and unfused silicon dioxide. J. Non. Cryst. Solids 355, 1719–1725. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.06.020

Turnbull, L., Liggat, J.J., Macdonald, W.A., 2013. Thermal degradation chemistry of poly(ethylene naphthalate) - A study by thermal volatilisation analysis. Polym. Degrad. Stab. 98, 2244–2258. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.018

Ubeda, S., Aznar, M., Nerín, C., 2018. Determination of oligomers in virgin and recycled polyethylene terephthalate (PET) samples by UPLC-MS-QTOF. Anal. Bioanal. Chem. 410, 2377–2384. https://doi.org/10.1007/s00216-018-0902-4

Van Dam, H., A. Oskam, 1978. He(I) and He(II) photoelectron spectra of some substituted ethylenes. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 13, 273–290.

Wang, Y., Huang, Q., Zhou, Z., Yang, J., Qi, F., Pan, Y., 2015. Online study on the pyrolysis of polypropylene over the HZSM-5 zeolite with photoionization time-of-flight mass spectrometry. Energy Fuels 29, 1090–1098.

Wu, Q., Hua, L., Hou, K., Cui, H., Chen, W., Chen, P., Wang, W., Li, J., Li, H., 2011. Vacuum ultraviolet lamp based magnetic field enhanced photoelectron ionization and single photon ionization source for online time-of-flight mass spectrometry. Anal. Chem. 83, 8992–8998. https://doi.org/10.1021/ac201791n

Xu, J., Zhuo, J., Zhu, Y., Pan, Y., Yao, Q., 2017. Analysis of volatile organic pyrolysis products of bituminous and anthracite coals with single-photon ionization time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry. Energy Fuels 31, 730–

737. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02335

Yoshioka, T., Grause, G., Eger, C., Kaminsky, W., Okuwaki, A., 2004. Pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant. Polym. Degrad. Stab. 86, 499–504. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.06.001

Yuzawa, T., Watanabe, C., Nemoto, N., Ohtani, H., 2013. Rapid evaluation of photo, thermal and oxidative degradation of high impact polystyrene by a xenon lamp-based online ultraviolet irradiation-pyrolysis-GC/MS system. Polym. Degrad. Stab. 98, 671–676. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.005

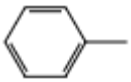
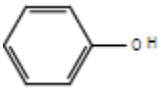
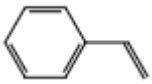
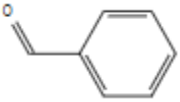
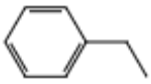
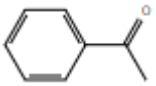
Zander, N.E., Gillan, M., Lambeth, R.H., 2018. Recycled polyethylene terephthalate as a new FFF feedstock material. Addit. Manuf. 21, 174–182. https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.03.007

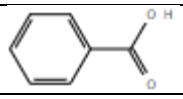
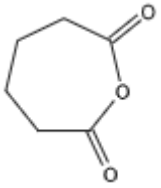
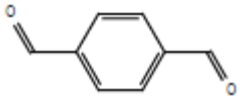
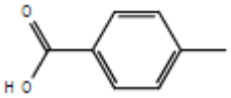
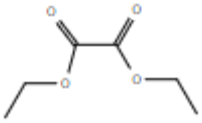
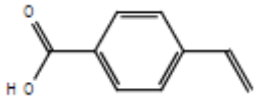
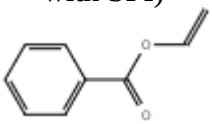
Zhou, Z., Chen, X., Wang, Y., Liu, C., Ma, H., Zhou, C., 2019. Bioresource Technology Online photoionization mass spectrometric evaluation of catalytic co- pyrolysis of cellulose and polyethylene over HZSM-5. Bioresour. Technol. 275, 130–137. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.045

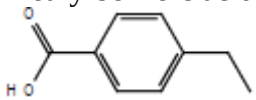
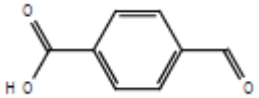
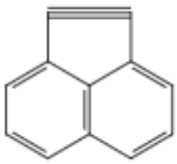
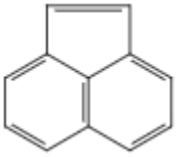
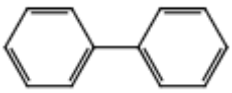
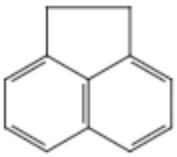
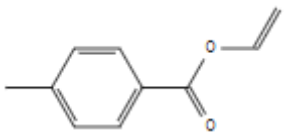
Zimmermann, R., Heger, H.J., Kettrup, A., 1999. On-line monitoring of traces of aromatic-, phenolic- and chlorinated components in flue gases of industrial scale incinerators and cigarette smoke by direct-inlet laser ionization-mass spectrometry (REMPI-TOFMS). Fresenius. J. Anal. Chem. 363, 720–730. https://doi.org/10.1007/s002160051281

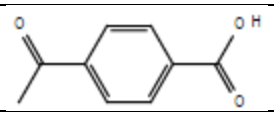
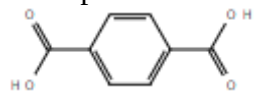
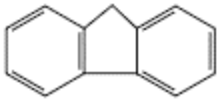
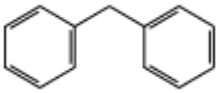
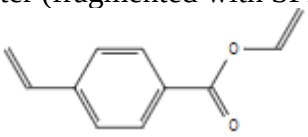
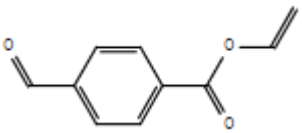
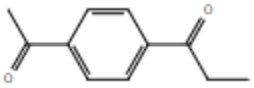
Supplementary materials

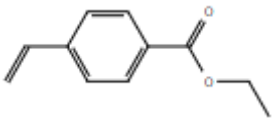
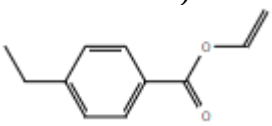
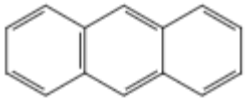
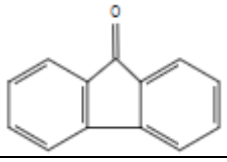
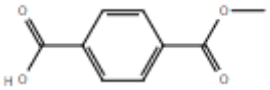
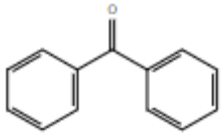
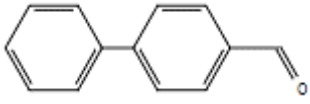
Table S1: Compounds at m/z detected by SPI/REMPI-TOF-MS and APCI FT-ICR MS and possible structures.

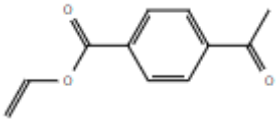
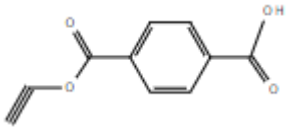
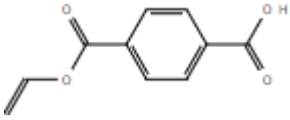
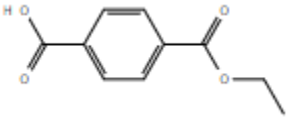
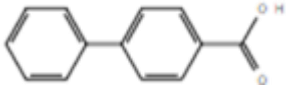
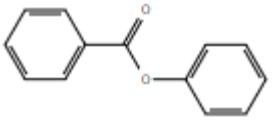
m/z	TGA-SPI-TOFMS	TGA-REMPI-TOFMS	TGA-APCI FT-ICR MS	Noun/ Possible structure
44	- SI= 934 (rel= 93%) - T_{max}= 431°C			Acetaldehyde 
78	- SI= 55.8 (rel= 5.5%) - T_{max-1}= 427°C - T_{max-2}= 470°C			Benzene 
92	- SI= 23.6 (rel= 2.3%) - T_{max-1}= 432°C - T_{max-2}= 473°C	- SI= 24 (rel= 17.4%) - T_{max}= 476°C		Toluene 
94	- SI= 13.3 (rel=1.3 %) - T_{max}= 426°C	- SI= 21.4 (rel= 15.5%) - T_{max}= 424°C		Phenol 
104	- SI= 12.8 (rel= 1.3%) - T_{max}= 429.7°C	- SI= 16.5 (rel= 11.9%) - T_{max}= 427°C		Styrene 
106	- SI= 26 (rel= 2.6%) - T_{max}= 431.5°C	- SI= 23 (rel= 16.9%) - T_{max}= 430°C		Benzaldehyde  Or/and Ethylbenzene  Or/and p-Xylene 
120	- SI= 15.3 (rel= 1.5%) - T_{max}= 434°C			Acetophenone 
122	- SI= 595.9 (rel= 59.1%) - T_{max}= 431°C		**$C_7H_6O_2 + H^+$:** - SI= 882354852 (rel = 4.1%)	Benzoic acid

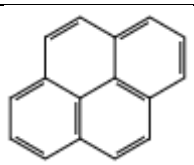
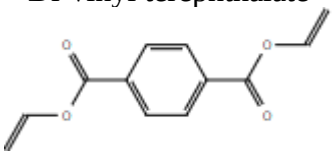
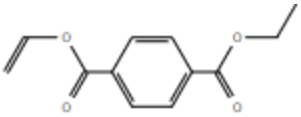
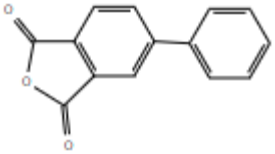
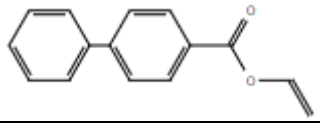
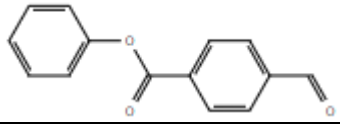
			- T_{max}= 417°C	
128	- SI= 9.2 (rel= 0.9%) - T_{max}= 430°C	- SI= 21.9 (rel= 15.9 %) - T_{max}= 428°C	**$C_6H_8O_3 + H^+$:** - SI= 4513194219 (rel= 21.1%)	Hexanedioic anhydride 
132	- SI= 12.1 (rel= 1.2%) - T_{max}= 430°C	- SI= 13.4 (rel= 9.7 %) - T_{max}= 431°C	**$C_9H_8O_1 + H^+$:** - SI= 19887890 (rel=0.1 %)	Benzaldehyde, 4-ethenyl- 
134	- SI: 9.5 (rel=0.9 %) - T_{max}= 440°C		**$C_8H_6O_2 + H^+$:** - SI=13523356 (rel=0.06%)	Terephthalaldehyde 
136	- SI= 64.4 (rel= 6.4%) - T_{max}= 431.6°C		**$C_8H_8O_2 + H^+$:** - SI= 107295477 (rel= 0.5%) - T_{max}= 416°C	4-methylbenzoic acid 
146	- SI= 8.8 (rel= 0.9%) - T_{max}= 429.5°C	- SI=11.7 (rel= 8.5%) - T_{max}= 423°C	**$C_6H_{10}O_4 + H^+$:** - SI= 2772694791 (rel= 12.9%)	Ethanedioic acid, diethyl ester 
			$C_9H_6O_2 + H^+$: - SI= 1095320931 (rel=5.1%) - T_{max}= 413°C	
148	***With fragmentation "m/z 105":** - SI: 93.7 (rel= 9.3%) - T_{max}= 424.6°C ***Without fragmentation** - SI: 71.9 (rel=7.1%) - T_{max}= 431°C	-SI= 42 (rel= 30.4%) -T_{max-2} = 431.5°C	**$C_9H_8O_2 + H^+$:** - SI= 1'619'763'136 (rel= 7.5 %) - T_{max}= 414°C	4-vinylbenzoic acid  Or /and 4-acetylbenzaldehyde  Or/and Vinyl benzoate (fragmented with SPI) 
			$C_8H_4O_3 + H^+$: -SI= 20'704'930'442 (Relatif= 96.6%) -T_{max}= 413°C	

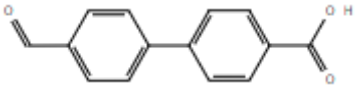
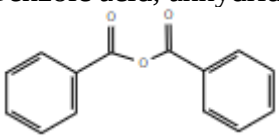
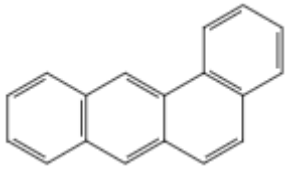
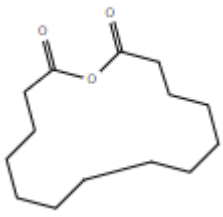
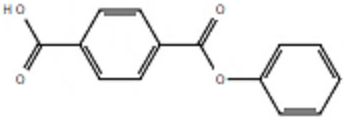
150	- SI= 199.7 (rel= 19.8%) - T_{max}= 434°C	- SI= 10.8 (rel= 7.9 %) - T_{max}= 419°C	**$C_9H_{10}O_2 + H^+$**: - SI= 144'363'321 (rel= 0.67%) - T_{max}= 414°C	4-ethylbenzoic acid 
			$C_8H_6O_3 + H^+$: - SI= 86898944 (rel= 0.4%) - T_{max}= 420°C	Terephthalaldehydic acid 
			* **$C_{12}H_6 + H^+$**: - SI= 51035238 (Relatif= 0.24%) * **$C_{12}H_6^+$**: SI= 24640706 (rel= 0.11 %)	Acenaphthyne 
152	- SI= 9.7 (rel= 1%) - T_{max}= 433°C	- SI= 10.9 (rel= 7.9%) - T_{max}= 440°C	* **$C_{12}H_8 + H^+$**: - SI= 910502632 (rel= 4.2%) - T_{max-1}= 416°C - T_{max-2}= 426°C * **$C_{12}H_8^+$**: - SI= 786244657 (rel= 3.67%) - T_{max-1}= 418°C - T_{max-2}= 428.4°C	Acenaphthylene 
154	- SI= 19.9 (rel= 2%) -T_{max-1}= 432°C -T_{max-2}= 472°C	- SI= 57.4 (rel= 41.6%) -T_{max-1}= 431°C -T_{max-2}= 472°C	* **$C_{12}H_{10} + H^+$**: - SI= 2'216'673'089 (rel= 10.3%) - T_{max-1}= 420.8°C - T_{max-2}= 425.7°C * **$C_{12}H_{10}^+$**: - SI= 143'658'274 (rel= 0.67%)	Biphenyl  Or/and Acenaphthene 
162	***With fragmentation** "m/z 119" - SI= 12 (rel= 1.2%) - T_{max}= 431°C ***Without fragmentation** - SI= 27.7 (rel=2.7%) - T_{max}= 429°C	- SI= 43 (rel= 31.3%) - T_{max}= 429.8°C	**$C_{10}H_{10}O_2 + H^+$**: - SI= 216899146 (rel= 1%) - T_{max}= 415°C	4-acetylacetophenone  Or/and p-Toluic acid, vinyl ester (fragmented with SPI) 
164	- SI= 27.8 (rel= 2.8%) - T_{max}= 433°C		**$C_9H_8O_3 + H^+$**: - SI= 368492822 (rel=1.72 %)	4-acetylbenzoic acid

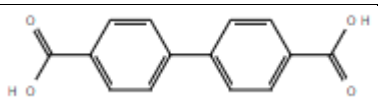
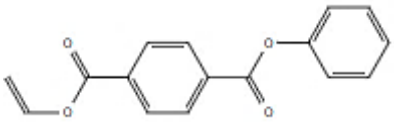
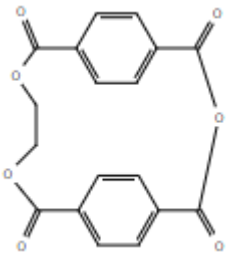
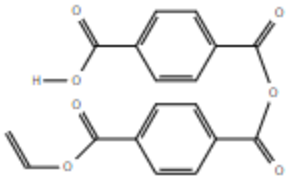
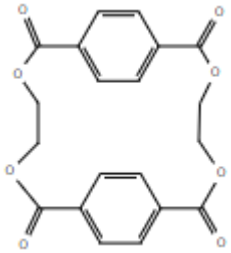
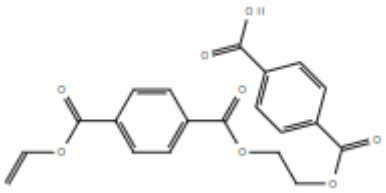
			- T_{max}= 417°C	
			$C_{13}H_8 + H^+$ (protonated) : - SI= 353154444 (rel=1.64 %)	
166	- SI= 171.7 (rel=17%) - T_{max}= 440°C		**$C_8H_6O_4$+ H^+:** - SI= 7'901'451'455 (rel=36.87%) - T_{max}= 417°C	Terephthalic acid 
		- SI= 72 (Relatif= 52.5%) - T_{max}= 473°C	**$C_{13}H_{10}^+$** - SI= 23597933 (rel=0.11%) -T_{max}= 438°C **$C_{13}H_{10} + H^+$:** - SI= 179722275 (rel=0.84%) -T_{max}= 438°C	9H-Fluorene 
168	-SI= 11.8 (rel=1.2%) - T_{max}= 473°C	- SI= 41 (rel=29.7%) - T_{max}= 477°C	**$C_{13}H_{12} + H^+$** - SI= 124325594 (rel=0.6%) - T_{max}= 430.6°C	1,1-Diphenylmethane 
174	***With fragmentation** "m/z 131": - SI= 16 (rel= 1.6%) - T_{max}= 430°C ***Without fragmentation** - SI= 10.5 (rel= 1%) - T_{max}= 429°C	- SI= 22 (rel=16.1%) - T_{max}= 426°C	**$C_{11}H_{10}O_2 + H^+$:** - SI= 130231187 (Relatif= 0.6%) - T_{max}= 414°C	Benzoic acid, p-vinyl-, vinyl ester (fragmented with SPI) 
			$C_{10}H_6O_3 + H^+$: - SI= 2442268654 (rel=11.39%) - T_{max}= 412°C	
176	***With fragmentation** "m/z 133": - SI= 15.3 (rel=1.5%) - T_{max}= 431°C ***Without fragmentation** - SI= 18.61 (rel=1.8%) - T_{max}= 429°C	- SI= 16.3 (rel=11.8%) - T_{max}= 429.7°C	**$C_{10}H_8O_3 + H^+$:** - SI= 907155013 (rel=4.23%) -T_{max}= 416°C	Benzoic acid, 4- formyl ethenyl ester (fragmented with SPI) 
			$C_{11}H_{12}O_2 + H^+$: - SI= 153516847 (rel=0.72%) -T_{max}= 414°C	1-Propanone, 1-(4-acetylphenyl)-  And/or Ethyl 4-vinyl benzoate

				 And/or Benzoic acid, 4-ethyl-, ethenyl ester (fragmented with SPI) 
178	- SI= 11 (rel= 1.1%) -T_{max-1}= 429°C -T_{max-2}= 471°C	- SI= 106 (rel=77.2%) -T_{max-1}= 430°C -T_{max-2}= 472°C	***$C_{14}H_{10}$ + H^+:** - SI= 111’388’785 (rel=0.52%) - T_{max}= 428°C * **$C_{14}H_{10}^+$:** - SI= 118’829’499 (rel= 0.55 %) - T_{max-1}= 428 °C - T_{max-2}= 440 °C	Anthracene  Or/and Phenanthrene 
180	- SI= 14.8 (rel=1.5%) - T_{max}= 437°C	- SI= 42 (rel=30.6%) -T_{max-1}= 438°C -T_{max-2}= 477 °C	**$C_{13}H_8O_1$ + H^+:** - SI= 1’889’102’809 (rel= 8.81%) - T_{max-1}= 418°C - T_{max-2}= 428 °C	9H-Fluoren-9-one 
			$C_9H_8O_4$ + H^+: SI= 58537490 (rel=2.72%)	Terephthalic acid, monomethyl ester 
			$C_{14}H_{12}$ + H^+: SI= 19007595 (rel=0.09%)	
182	- SI= 9.8 (rel= 1%) -T_{max}= 444°C	- SI= 18.4 (rel= 13.4%) -T_{max}= 437°C	**$C_{13}H_{10}O_1$ + H^+:** - SI= 53922277 (rel=0.25%) - T_{max}= 442°C	Benzophenone  And/Or [1,1'-Biphenyl]-4-carboxaldehyde 

190	* **With fragmentation "m/z 147":** - SI= 10.8(rel=1.1%) - T_{max}= 424°C * **Without fragmentation :** - SI= 15.2 (rel=1.5%) - T_{max}= 440°C	- SI= 11.8 (rel= 8.5%) -T_{max}= 429°C	**$C_{11}H_{10}O_3 + H^+$:** - SI= 201504627 (rel=0.94%) - T_{max}= 415°C	Benzoic acid, p-acetyl-, vinyl ester (fragmented with SPI) 
			$C_{10}H_6O_4 + H^+$: - SI= 584164222 (rel=2.7%) - T_{max}= 416°C	
192	* **With fragmentation "m/z 149":** - SI= 1008.9 (rel=100%) - T_{max}= 431°C * **Without fragmentation :** - SI= 65.8 (rel=6.5%) - T_{max}= 430.6°C	- SI= 53.5 (rel= 38.8%) -T_{max}= 482°C	**$C_{10}H_8O_4 + H^+$:** - SI= 21432606852 (rel= 100%) - T_{max}= 417°C	Vinyl terephthalate (fragmented with SPI) 
194	- SI= 40 (rel= 4%) -T_{max}= 431.5°C	- SI= 23 (rel=16.7%) -T_{max}= 432°C	**$C_{10}H_{10}O_4 + H^+$:** - SI= 69616059 (rel=0.32%) - T_{max}= 413°C	Terephthalic acid, monoethyl ester  And/ or Dimethyl terephthalate 
			$C_{14}H_{10}O_1 + H^+$: - SI= 123994162 (rel=0.58%) - T_{max}= 425°C	
198	- SI= 70.5 (rel= 7%) - T_{max}= 440°C	- SI= 95 (rel=68.9%) - T_{max}= 437°C	* **$C_{13}H_{10}O_2 + H^+$:** - SI= 949'502'264 (rel= 4.43%) - T_{max}= 417°C * **$C_{13}H_{10}O_2^+$** - SI= 138493179 (rel= 0.65%)	Biphenyl-4-carboxylic acid  Or/and Benzoic acid, phenyl ester 
202	- SI= 9 (rel= 0.9%)	- SI= 25 (rel=18.1%)	***$C_{16}H_{10} + H^+$:**	Pyrene

	- T_{max}= 432°C	- T_{max}= 437°C	- SI= 60710265 (rel=0.28%) - T_{max}= 443.65°C *** $C_{16}H_{10}^{+}$** - SI= 48062015 (rel=0.22%) - T_{max}= 440°C	
218	*** With fragmentation "m/z 175":** - SI= 44.5 (rel=4.4%) - T_{max}= 425°C *** Without fragmentation:** - SI= 8.27 (rel=0.8%) - T_{max}= 424°C	- SI= 18 (rel=13.1%) - T_{max-1}= 434°C - T_{max-2}= 483°C	**$C_{12}H_{10}O_4 + H^+$:** - SI= 4403359432 (rel=20.54%) - T_{max}= 417°C	Di-vinyl terephthalate 
220	***With fragmentation "m/z 177":** - SI= 12.6 (rel=1.2%) - T_{max}= 427°C ***Without fragmentation :** - SI= 6.9 (Relatif= 0.7%) - T_{max}= 427°C	- SI= 18.6 (rel= 13.5%) - T_{max}= 436°C	**$C_{12}H_{12}O_4 + H^+$:** - SI= 442'163'133 (rel= 2.06%) - T_{max}= 421°C	Terephthalic acid, ethyl vinyl ester 
224	***Fragmentation "m/z 181"** - SI= 10.4 (rel= 1%) - T_{max}= 437.4 °C ***Without fragmentation** - SI= 19.8 (rel= 2%) - T_{max}= 453°C	- SI= 49.6 (rel= 36%) - T_{max}= 445°C	**$C_{14}H_8O_3 + H^+$:** - SI= 2087076024 (rel=9.74 %) - T_{max}= 421°C	4-Phenylphthalic anhydride 
			$C_{15}H_{12}O_2 + H^+$: - SI= 41034683 (rel=0.19%) - T_{max}= 420.8°C	Vinyl p-phenylbenzoate 
226	- SI= 17.6 (rel=1.7%) -T_{max}= 440°C	- SI= 20 (rel=14.7%) -T_{max}= 437°C	**$C_{14}H_{10}O_3 + H^+$:** - SI= 19634956 (rel=0.09 %)	Benzoic acid, 4-formyl-, phenyl ester 

				And/or 4'-Formylbiphenyl-4-carboxylic acid  And/or Benzoic acid, anhydride 
			$C_{18}H_{10}^{+}$: SI= 18043930 (rel=0.08%)	
228	- SI= 7 (rel= 0.7%) -T_{max-1}= 423°C -T_{max-2}= 483°C	- SI= 85 (rel=61.9%) -T_{max}= 481.6°C	***$C_{18}H_{12}$ + H^{+}:** - SI= 37'404'783 (rel=0.17%) - T_{max}= 443°C * **$C_{18}H_{12}^{+}$** - SI= 26'151'451 (rel=0.12%)	Benzo [a] anthracene 
230	- SI= 9 (rel= 0.9%) -T_{max-1}= 427°C -T_{max-2}= 474°C	- SI= 138 (rel=100%) -T_{max}= 479°C	***$C_{18}H_{14}$ + H^{+}:** - SI= 152'436'018 (rel= 0.71%) - T_{max-1}= 425°C - T_{max-2}= 442°C ***$C_{18}H_{14}^{+}$**: - SI= 18'837'033 (rel=0.09%)	Terphenyl 
240	- SI= 7.4(rel= 0.7%) -T_{max}= 435°C	- SI= 12.2(rel=8.9%) -T_{max}= 437°C	**$C_{14}H_{24}O_3$ + H^{+}:** - SI= 641561436 (rel=3%)	Dodecanedicarboxylic anhydride 
242	- SI= 7.8 (rel=0.8%) -T_{max}= 434°C	- SI= 59 (rel=42.8%) -T_{max}= 479.7°C	**$C_{14}H_{10}O_4$ + H^{+}:** - SI= 544407515 (rel=2.54%) - T_{max}= 420.8°C	Terephthalic acid, phenyl ester  And/or 4,4'-Biphenyldicarboxylic acid

				
268	* **Fragmentation "m/z 226":** - SI= 17 (rel=1.7%) - T_{max}= 440 °C * **Without fragmentation:** - SI= 7 (rel=0.7%) - T_{max}= 465°C	- SI= 38 (rel=27.5%) - T_{max}= 494 °C	**$C_{16}H_{12}O_4 + H^+$:** - SI= 255375076 (rel=1.19 %) - T_{max}= 420.8 °C	Terephthalic acid, phenyl vinyl ester 
340	* **Fragmentation "m/z 297":** - SI= 28 (rel=2.8%) - T_{max}= 431 °C * **Without fragmentation:** - SI= 5 (rel=0.5%)		**$C_{18}H_{12}O_7 + H^+$:** - SI= 533593513 (rel=2.49%) - T_{max}= 413 °C	 Or  (fragmented with SPI)
384	- SI= 7 (rel=0.7%) -T_{max}= 449°C		**$C_{20}H_{16}O_8 + H^+$:** - SI= 581359430 (rel=2.71%) - T_{max}= 415 °C	Terephthalic acid, bimol. cyclic ethylene ester  And/or 

SI= Summed intensity

$$Rel_i \text{ (relative intensity)} = \frac{\text{Summed intensity of compound i}}{\text{Summed intensity of major compound}}$$

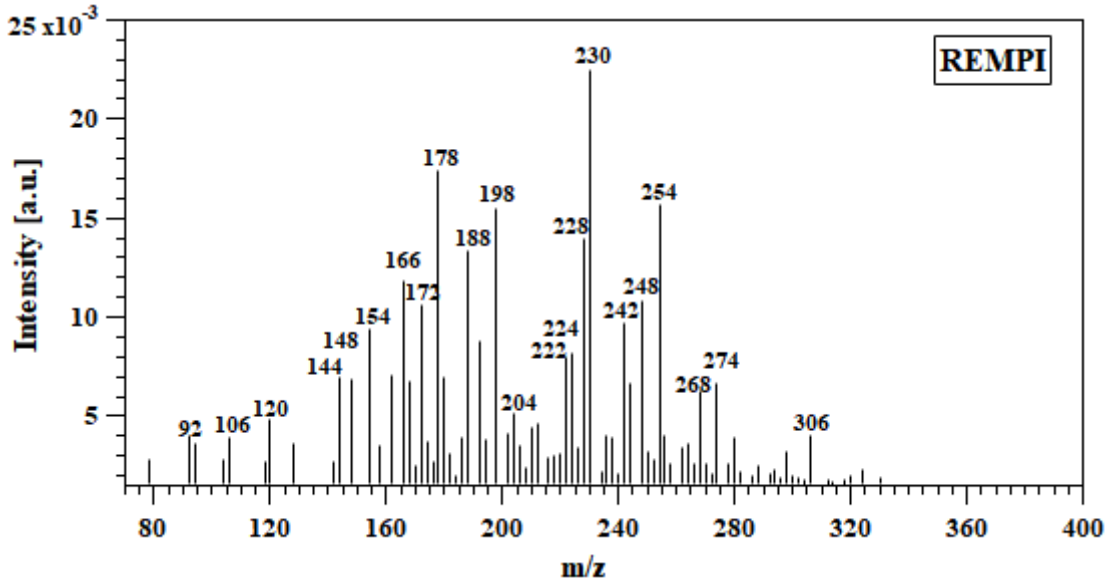
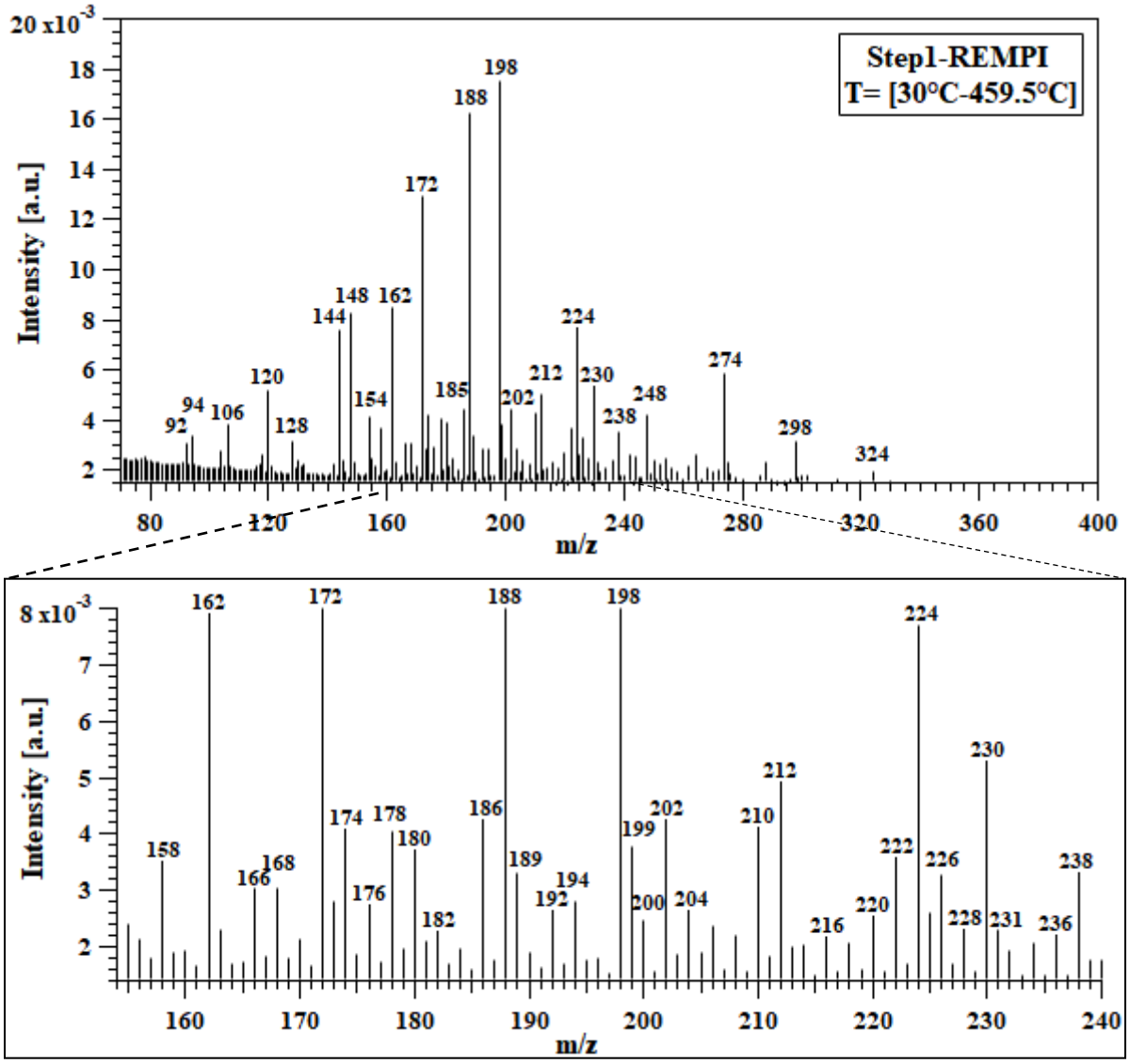


Fig. S1: Average TG REMPI-TOF mass spectra of PET pyrolysis.


Step1-REMPI
T= [30°C-459.5°C]
Intensity [a.u.]
m/z
20 x10-3
8 x10-3

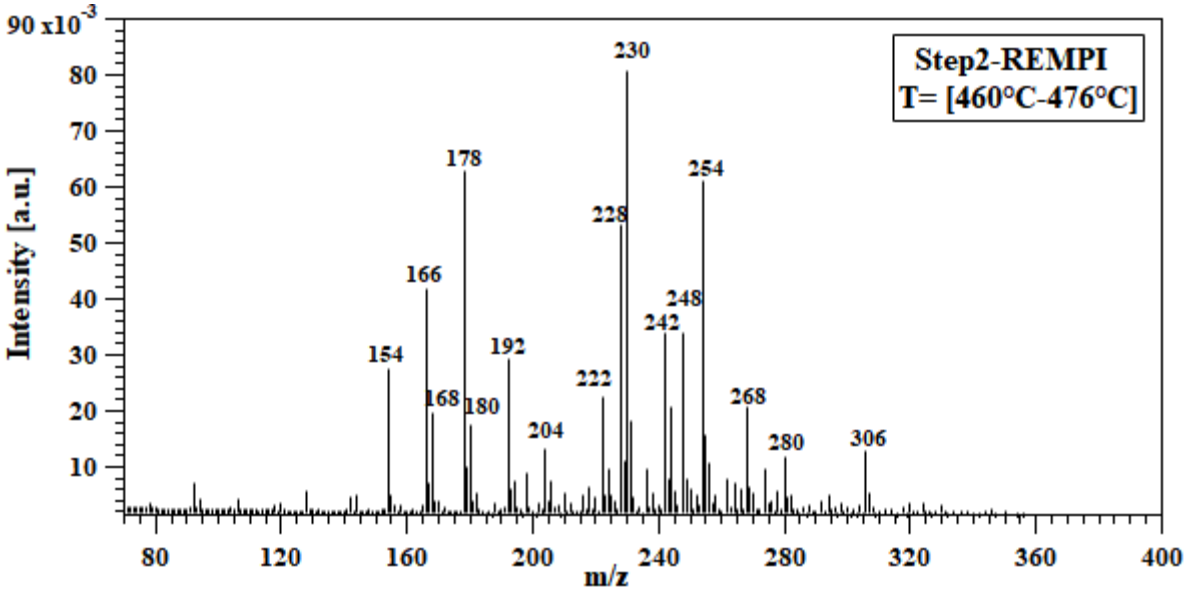


Fig. S2: Selected time-ranges of TG REMPI-TOF mass spectra of PET pyrolysis.

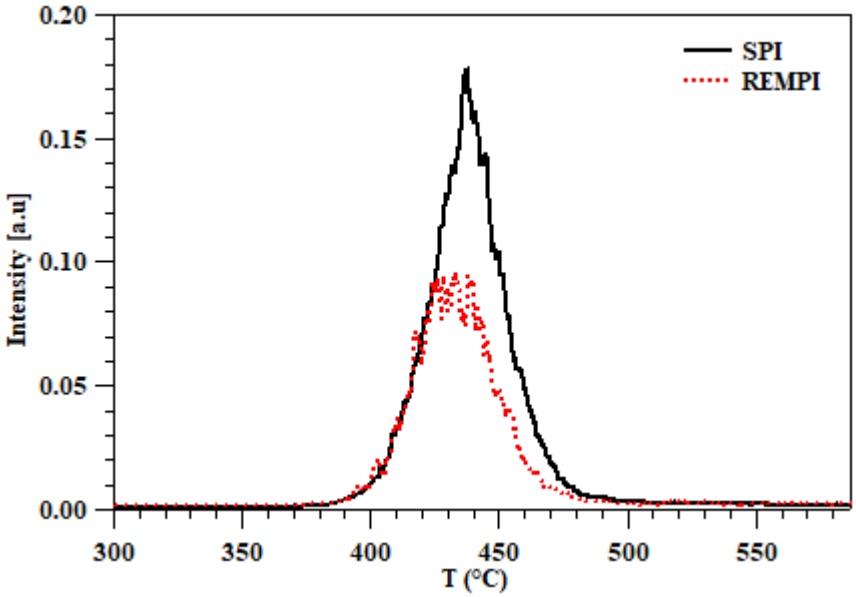


Fig. S3: Temporal profile of m/z 198 by REMPI and SPI.

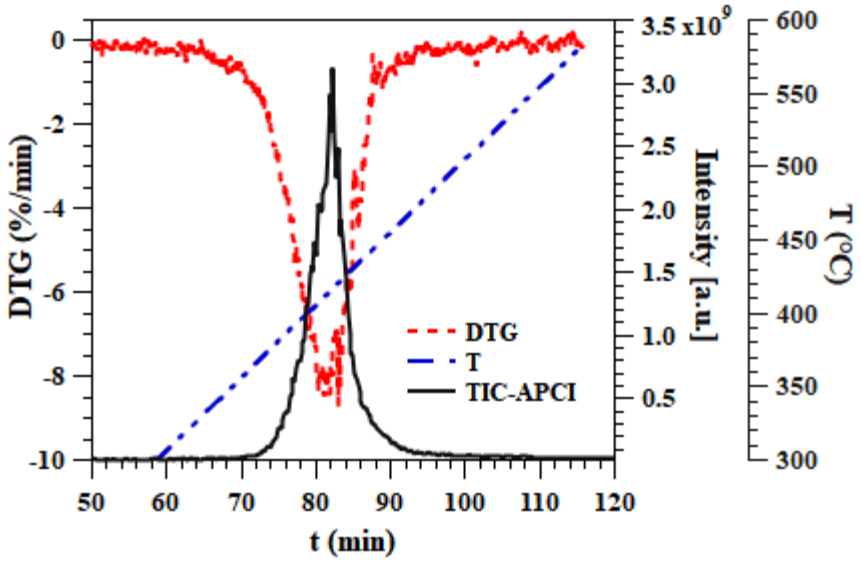


Fig. S4: DTG, TIC and temperature curves for APCI FT-ICR MS.

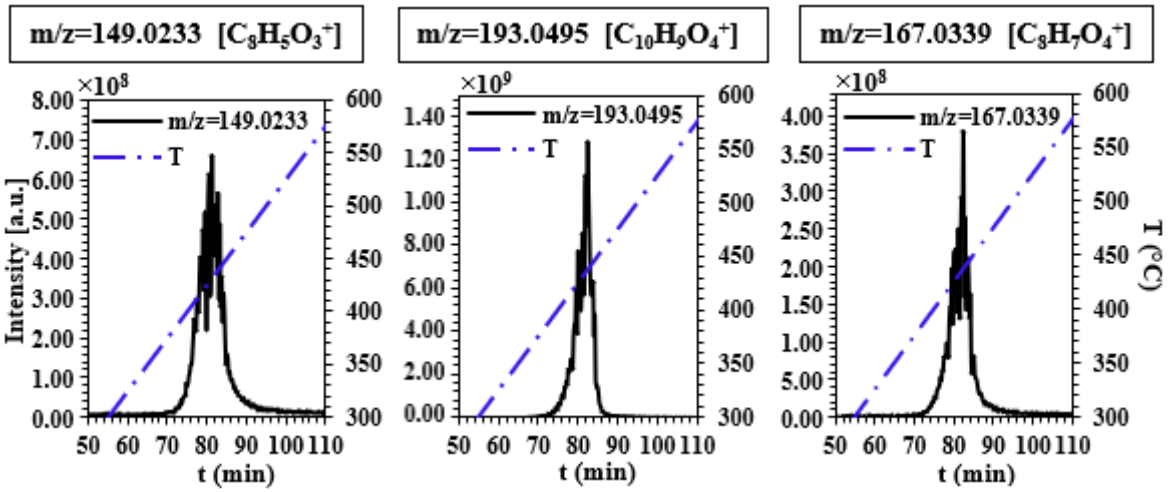


Fig. S5: Temporal evolutions of major m/z detected by APCI FT-ICR MS.

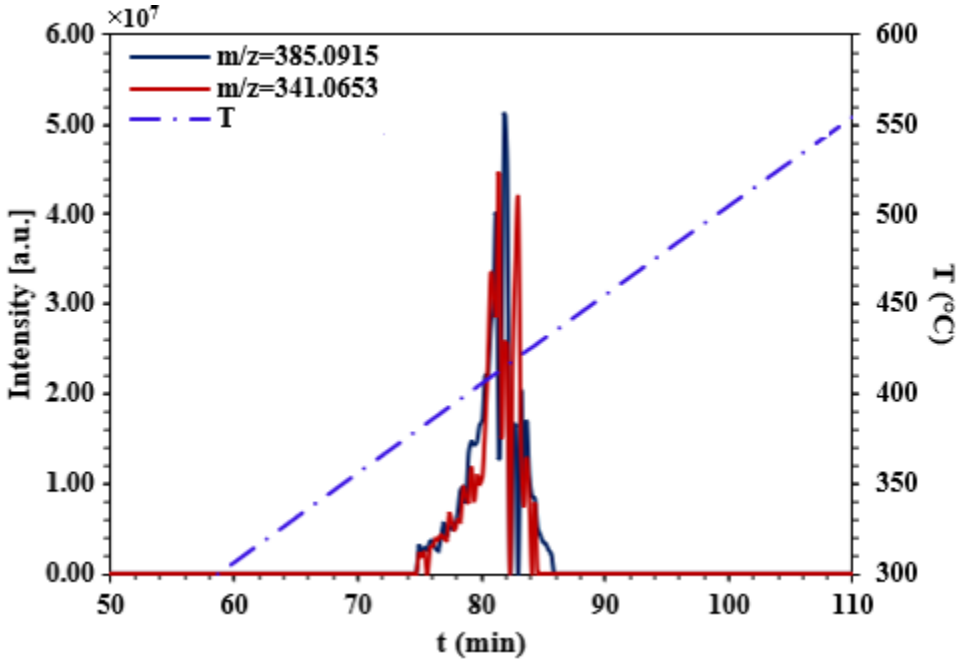


Fig. S6: Temporal evolutions of m/z 385.0915 and 341.0653 by APCI FT-ICR MS.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

L'utilisation de polymères est en constante croissance à travers le monde. Cette consommation excessive de polymères pose des véritables enjeux économiques et environnementaux. 285 millions de tonnes métriques de déchets issus de résine et de fibres sont produites en 2015. Ces déchets polluent les sols et les eaux, par exemple, environ 150 millions de tonnes par an sont déversées dans les océans (World Economic Forum, 2016), causant ainsi la mort de 100 000 animaux marins chaque année (Zerowastefrance, 2018). Elles posent également le problème de la consommation de ressources fossiles : 91% des plastiques sont d'origine pétrolière et leur production nécessite 17 millions de barils chaque année (François-Michel Lambert, 2019; Zerowastefrance, 2018).

Pour résoudre ce problème et valoriser ces déchets, plusieurs technologies sont envisagées telles que le recyclage de matière, la valorisation thermique, etc. Les procédés thermochimiques peuvent être une voie efficace pour transformer un polymère en des produits liquides, solides et gazeux valorisables énergétiquement ou chimiquement. Contrairement au recyclage matière, ces procédés peuvent être utilisés même si le polymère est impur (mélanges avec d'autres polymères, charge minérale). Le polymère choisi pour cette thèse est le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET). Il est le deuxième polymère utilisé mondialement avec 19,4% et le deuxième producteur de déchets plastiques avec 21% (Geyer et al., 2017).

Dans ce contexte, les travaux de cette thèse visent à mieux comprendre la pyrolyse de PET, première étape de tous les procédés thermochimiques (pyrolyse, gazéification, combustion). Pour analyser le comportement du PET, des conditions de pyrolyse lente sont choisies car elles permettent de mieux distinguer les différentes phases de la décomposition. Pour identifier les mécanismes de dégradation mis en jeu, une caractérisation fine des produits de décomposition est nécessaire. Une étude bibliographique exhaustive a illustré les études expérimentales rapportées dans la littérature et les mécanismes proposés sur la décomposition thermique de ce polymère. D'après cette recherche bibliographique, peu d'études ont été publiées sur la pyrolyse lente du PET, comparée à d'autres polymères, ce qui est principalement dû à la facilité de son recyclage de matière lorsqu'il est pur. Ces études ont permis une description globale des produits de la pyrolyse, mais sans caractériser et suivre, de façon détaillée, leurs formations et leurs évolutions en fonction du temps et de la température. Ces informations expérimentales sont pourtant nécessaires dans l'optique du développement d'un modèle cinétique détaillé. Pour ce faire, nous avons entrepris des analyses en ligne et hors ligne des produits de pyrolyse du PET en utilisant différents appareils analytiques classiques et modernes.

Conclusion et perspectives

Au début de cette thèse, des méthodes thermiques classiques telles que la Thermogravimétrie (ATG) et la Calorimétrie (DSC) ont été utilisées. La DSC a permis de déterminer la cristallinité et les températures caractéristiques du PET. Les expériences d'ATG ont été conduites afin d'étudier les effets de certains paramètres tels que la température finale, la vitesse de chauffage, le débit de gaz vecteur et l'effet d'un couvercle sur le creuset. Elles ont également permis de déterminer les paramètres de fonctionnement requis pour le réacteur tubulaire. Les résultats ont montré que la dégradation du PET s'est principalement effectuée entre 350 °C et 500 °C. La température finale et les vitesses de chauffage ont fortement influencé la décomposition du PET, alors que le débit d'azote semble avoir un effet négligeable. L'utilisation du couvercle sur le creuset a légèrement augmenté la masse résiduelle finale et le taux de décomposition maximal.

Des expériences de pyrolyse lente (5 °C/min) ont été également réalisées dans un réacteur tubulaire horizontal à des températures finales allant de 410 °C à 480 °C. La pyrolyse de PET a engendré trois types de produits : les gaz non condensables, les condensats et le résidu solide. Les gaz sont 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 composés carbonylés présents dans le gaz ont été piégés, analysés et quantifiés par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC). Les condensats ont été caractérisés par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et par Spectrométrie de Masse à Résonance Cyclotronique Ionique (FT-ICR MS) en utilisant une Ionisation par Electronébuliseur (ESI). Certaines molécules de ces condensats ont été quantifiées par Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GC/MS-FID). La caractérisation du résidu solide a été réalisée par FT-ICR MS couplé avec une Désorption Ionisation Laser (LDI).

Le troisième chapitre de cette thèse rapporte les résultats obtenus sur les analyses des gaz et des condensats. Les résultats ont montré que le gaz est formé majoritairement par des oxydes de carbone (CO et CO_2), de l'acétaldéhyde et des quantités mineures de C_2H_4 et de benzène. En utilisant la µ-GC, leurs profils temporels, à l'exception de l'acétaldéhyde, ont permis de déterminer les températures d'apparition de chaque gaz et leurs quantités dégagées. Ce genre de résultats peut être utilisé pour la modélisation cinétique. A basses températures, les décarboxylations prédominent devant les réactions de décarbonylation, ce qui est vérifié par le rendement élevé de CO_2. Le profil de benzène a montré deux maxima, soulignant l'existence de deux étapes responsables de son émission. Les composés carbonylés ont été piégés,

dérivatisés et analysés hors ligne par HPLC. Une quantité importante d'acétaldéhyde a été également détectée. En se basant sur la quantification obtenue par µ-GC et HPLC, le rendement de gaz total a été calculé et comparé à celui trouvé par soustraction (bilan de matière). La différence obtenue reste faible ce qui indique la bonne qualité de nos protocoles expérimentaux. Les condensats ont été caractérisés par IRTF et certaines de leurs molécules ont été quantifiées par GC/MS-FID. Cette analyse a montré que les produits principaux sont l'acide benzoïque et l'acide 4-[(vinyloxy)carbonyl] benzoïque. La combinaison des résultats obtenus par µ-GC, HPLC et GC/MS-FID a permis de proposer certaines voies réactionnelles de la dégradation du PET. La technique de GC/MS présente des limites à cause de la difficulté de détection des isomères et des molécules de hautes masses moléculaires présentes dans le condensat. C'est pour cela que des analyses par FT-ICRMS ont été utilisées, ce qui a fait l'objet du quatrième chapitre.

Ce quatrième chapitre a été consacré à l'analyse des condensats par ESI-FT-ICR MS et du résidu solide par LDI-FT-ICR MS. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie et de Physique Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) à Metz. L'analyse détaillée des produits lourds constitue une des originalités de cette thèse. Les analyses par ESI-FT-ICR ont été effectuées en mode négatif : cela a permis d'ioniser, sans fragmentation, les composés oxygénés. Le résultat a montré que l'acide téréphtalique et l'acide 4,4'-[1,2-éthanediylbis(oxycarbonyl)]dibenzoïque ($C_{18}H_{14}O_8$) sont les pics les plus abondants. Sept classes ont été observées dans lesquels la contribution la plus significative est due à CHO_4 et CHO_8. Les données de LDI, en mode positif, sur le résidu solide ont confirmé les résultats de la littérature sur la réticulation ou la formation d'un réseau interconnecté au cours de la pyrolyse. Dans la plage de température étudiée, trois différentes classes ont été observées dans ce résidu : classe oxygénée (CHO), carbone pur (C) et hydrocarbures (CH). À mesure que la température augmente, le résidu solide tend à former un composé homogène correspondant aux fullerènes C_n (n compris entre 30 et 96 à 410 °C et entre 50 et 106 à 480 °C).

En appliquant les techniques hors ligne mentionnées précédemment, la caractérisation des produits a pu être effectuée. Cependant, il est impossible de suivre la cinétique de formation des composés, notamment les composés lourds. Cela était également l'un des principaux objectifs de cette thèse. Pour ce faire, des couplages ATG - spectrométrie de masse ont été mis en œuvre dans un laboratoire à l'Institut de Chimie Analytique à Rostock (Allemagne) et les résultats ont fait l'objet du dernier chapitre de cette thèse.

Conclusion et perspectives

Ces expériences d'ATG ont été menées avec couplage à différents spectromètres de masses à ionisation douce : ionisation à photon unique (SPI), ionisation multiphotonique améliorée par résonance (REMPI) ou ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI). SPI et REMPI ont été couplés à un analyseur à temps de vol (TOF-MS), tandis que l'APCI a été couplé avec un FT-ICR-MS. Les résultats d'ATG-SPI-TOF-MS ont montré que les pics majeurs sont l'acétaldéhyde, l'acide benzoïque et un pic à m/z 149 qui est un fragment du monomère du PET (m/z 192). Les composés aromatiques, tels que le benzène et le toluène, ont présenté un comportement bimodal dans leurs profils temporels, ce qui a confirmé les résultats trouvés dans le réacteur tubulaire. Les résultats de REMPI-TOF-MS, méthode sélective pour les espèces aromatiques, ont montré différentes séries de produits de pyrolyse, observées à différents intervalles de température. Le TIC (Total Ion Current) a la même tendance que le profil de benzène, confirmant la présence de deux voies réactionnelles de formation des composés aromatiques, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). De plus, le APCI-FT-ICR MS a détecté des espèces polaires de taille moyenne dans une plage de masse de [100-400]. Des informations chimiques détaillées ont été obtenues à l'aide des données de masse exactes du FT-ICR. Les structures proposées pour certains pics ont permis de construire des voies réactionnelles, impliquant la formation de monomères cycliques et de composés dimères et linéaires. Des réactions typiques (échanges intramoléculaires [par les interactions hydroxy-ester, les interactions carboxyl- ester carboxylique et l'état de transition à six chaînons] et échanges intermoléculaires entre le PET et les terminaisons vinyliques, déjà décrits dans la littérature) ont été proposées, qui pourraient expliquer la majorité des produits émis.

En conclusion, les travaux de cette thèse répondent non seulement aux objectifs initialement proposés mais ils apportent également des informations utiles pour un bon développement des technologies appropriées au traitement de ce polymère et leurs applications à l'échelle industrielle. Les condensats de la pyrolyse de PET peuvent être une source d'acides carboxyliques, notamment l'acide téréphtalique (TPA) et l'acide benzoïque. Ces molécules peuvent être utilisés dans la synthèse de différents produits, par exemple la production de PET à partir de TPA. Dans ce cas, un procédé de séparation et de purification est indispensable ce qui induit un coût économique et énergétique. Ces acides peuvent, malheureusement, poser des problèmes de corrosion des installations à l'échelle industrielle. Le résidu carboné issu de la pyrolyse de PET suscite un intérêt grandissant dans plusieurs applications à cause de la présence de fullerènes. Ces produits, notamment le C_{60}, font l'objet d'une grande attention à cause de leur

utilisation dans plusieurs applications telles que les cellules photovoltaïques, traitement des eaux et production des matériaux plastiques, etc.

Plusieurs perspectives à ces travaux de thèse peuvent être proposées dans le but d'améliorer certains points et d'en ajouter d'autres. Premièrement, les molécules de condensat qui ont été quantifiées ne représentent que 19% à 30% de la masse totale de condensat. Les produits non quantifiés sont l'acide téréphtalique et d'autres composés de hautes masses moléculaires. La quantification de l'acide téréphtalique pourrait être réalisée par une réaction de dérivatisation avec le tétraméthylsilane. Cela permettra également de quantifier les autres acides carboxyliques. Deuxièmement, afin de mieux comprendre les réactions mises en jeu lors de la pyrolyse, de développer et d'optimiser les procédés, il serait nécessaire de disposer d'un modèle cinétique fiable, permettant de prendre en compte les phénomènes tels qu'ils se déroulent à l'échelle moléculaire. Cela implique l'écriture d'un modèle cinétique mécanistique lumpé (par regroupement d'espèces proches et de réactions similaires) et l'estimation des constantes de vitesse associées. Ce modèle devra être validé par les expériences de pyrolyse ayant permis de suivre qualitativement et quantitativement les produits de dégradation du polymère. En particulier, les profils temporels des gaz pourront être utilisés pour la modélisation cinétique. Le manque de données quantitatives expérimentales pour les composés lourds est l'un des challenges à résoudre pour valider le modèle de décomposition du PET. Pour simplifier le développement de ce modèle cinétique, on pourrait définir un composé modèle, plus simple mais représentatif du polymère, afin de mettre en évidence les réactions génériques qui serviront de base à la construction du modèle de pyrolyse du polymère. Une tentative a été effectuée dans cette thèse avec le monomère de PET, qui est Bis(2-Hydroxyethyl) téréphtalate (BHET). Cependant, des expériences d'ATG et des analyses en ligne avec les appareils du laboratoire à Rostock ont montré que ce monomère est susceptible de subir une polycondensation, produisant ainsi du PET. Une autre molécule a été choisie qui est le diethyl terephthalate (DET), mais elle s'évapore très facilement et sort du réacteur avant d'atteindre la température de début de pyrolyse. Dans ce cas, il conviendrait de mettre en place une autre installation, constituée par un générateur de vapeur de DET qui serait injectée dans un réacteur en phase gazeuse (Réacteur Parfaitement Auto-Agité par exemple). En jouant sur le temps de passage et sur la température de ce réacteur, il serait possible d'obtenir des résultats intéressants pour le développement d'un modèle cinétique.

Référence

François-Michel Lambert, 2019. Stop aux pollutions plastiques.

Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. Sci. Adv. 3, 25–29. https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782

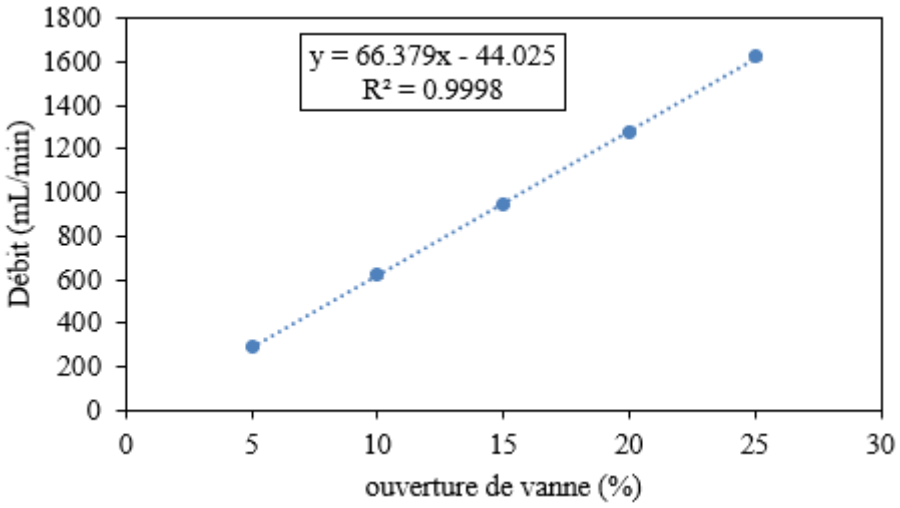
World Economic Forum, 2016. The new plastics economy: rethinking the future of plastics.

Zerowastefrance, 2018. Déchets plastiques : actualité et enjeux [WWW Document]. URL https://www.zerowastefrance.org/wp-content/uploads/2018/08/201806_note-zwf-enjeux-et-actualite-autour-du-plastique.pdf (accessed 6.10.19).

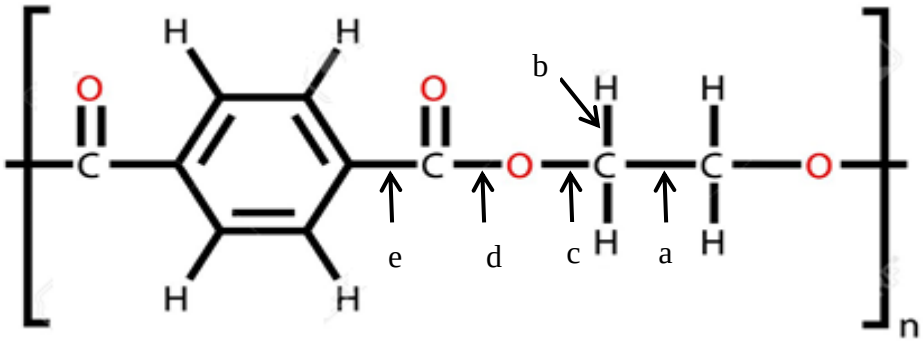
Annexes

Annexe 1: Etalonnage du régulateur de débit massique (RDM) 247
Annexe 2: Calcul des énergies de liaisons de PET par une méthode de contribution de groupe 247
Annexe 3: Caractérisation microscopique du PET et de ses produits de pyrolyse 249
Annexe 4: Courbe d'étalonnage d'acétaldéhyde-2,4-dinitrophénylhydrazone (Ac-DNPH) 251
Annexe 5: Quantification des condensats par GC/FID 251
Annexe 6: Techniques appliquées dans FTICR pour exciter simultanément toute une gamme de m/z (Scigelova et al., 2011) 254
Annexe 7: Quantification des gaz non condensables par µ-GC 255

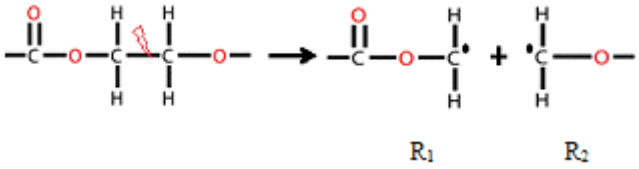
Annexe 1: Etalonnage du régulateur de débit massique (RDM)



Annexe 2: Calcul des énergies de liaisons de PET par une méthode de contribution de groupe



Calcul de BDE (a) :



$\Delta H_{f(}(R_1)$= 2×GAV **(**$^{\bullet}$C-(H)$_2$(O)) = 2×140,2 = 280,4 kJ.mol^{-1}

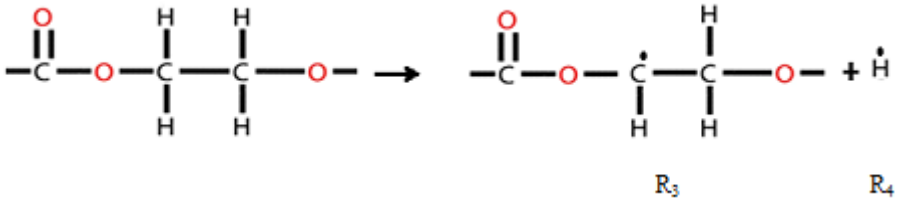
$\Delta H_{f(}(R_2)$= 2×GAV **(**O-($^{\bullet}$C)(CO))= 2× (-180,3) = -360,6 kJ.mol^{-1}

BDE(a) = $\Delta H_{f(}(R_1) + \Delta H_{f(}(R_2) - 2\times\Delta H_f$ **(**C-(H)$_2$(C)(O) - 2×ΔH_f **(**O-(C)(CO)

= 280-390,6 - 2 × (-8,1) ×4,184- 2 × (-43,1) × 4,18

BDE (a) = 348,24 kJ.mol^{-1} = 83,23 kcal.mol^{-1}

Calcul de BDE (b) :



R_3 R_4

$\Delta H_{f(}(R_3)$= GAV (˙C- (H)(O)(C)) + GAV (O- (˙C)(CO))+ GAV (C- (˙C)(O)$(H)_2$) = 146,4-180,3-33,9 = -67,8 kJ.mol^{-1}

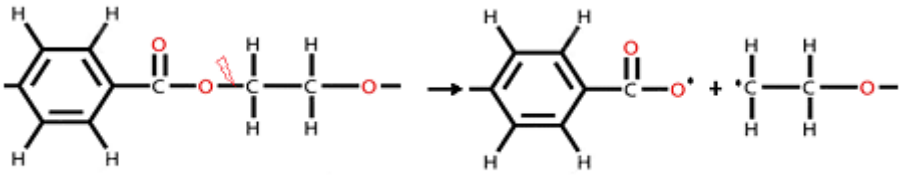
$\Delta H_{f(}(R_4)$= $\Delta H_{f(}(\dot{H})$= 218 kJ.mol^{-1}

BDE(b) = $\Delta H_{f(}(R_3)$ + $\Delta H_{f(}(R_4)$ - 2×ΔH_f (C-$(H)_2$(C)(O)) - ΔH_f (O-(C)(CO)

= -67,8 +218 - 2 × (-8,1) ×4,184- (-43,1) × 4,184

BDE (b) = 398,3 kJ.mol^{-1} = 95,2 kcal.mol^{-1}

Calcul de BDE (c) :



R_5 R_6

$\Delta H_{f(}(R_5)$= GAV (˙O-(CO))+ GAV (CO-(˙O)(C_b) = 4.2-44.41 =-40.21 kcal.mol^{-1}

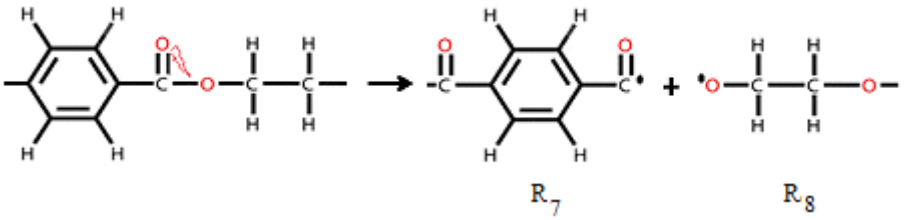
$\Delta H_{f(}(R_6)$= GAV (˙C-$(H)_2$(C))+ GAV (C-(˙C) $(H)_2$(O)) = 38.4-8.1=30.3 kcal.mol^{-1}

BDE(c)= $\Delta H_{f(}(R_5)$ + $\Delta H_{f(}(R_6)$- 2× ΔH_f (C-$(H)_2$(C)(O)) - ΔH_f (CO- (O)(C_b))- ΔH_f (O- (CO)(C))

= -40.24+30.3- 2×(-8,1) - (-36,6) - (-43,1)

BDE(c)= 85.99 kcal.mol^{-1} = 355,64 kJ.mol^{-1}

Calcul de BDE (d) :



R_7 R_8

$\Delta H_{f(}(R_7)$ = GAV (˙CO-C_b) + GAV (C_b- ˙C) = 24,7 +23= 47,7 kJ.mol^{-1}

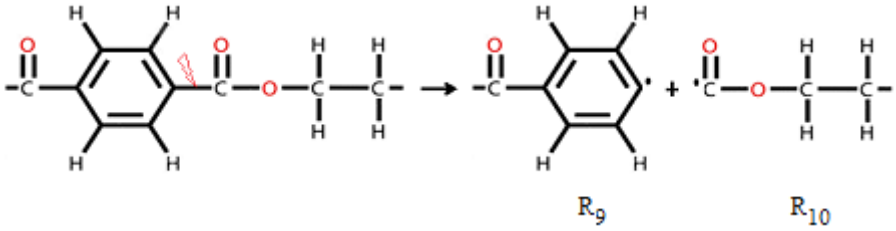
$\Delta H_{f(}(R_8)$ = GAV (˙O-C) + GAV (C-(˙O)$(H)_2$(C)) = 61,1-33,9 =27,2 kJ.mol^{-1}

BDE(d) = $\Delta H_{f(}(R_7) + \Delta H_{f(}(R_8) - \Delta H_f$ **(**C-$(H)_2$ (C)(O)) - ΔH_f (CO- (O)(C_b))- ΔH_f (O- (CO)(C)) - ΔH_f (C_b- C)

= 47,7+27,2- 4,18 × (-8,1)- 4,18 × (-36,6) - 4,18 × (-43,1) - 4,18 × (5,51)

BDE(d) = 419,2 kJ.mol^{-1} = 100.2 kcal.mol^{-1}

Calcul de BDE (e) :



$\Delta H_{f(}(R_9)$ = GAV **(**•C_b-) =261,5 kJ.mol^{-1}

$\Delta H_{f(}(R_{10})$ = GAV **(**•CO- (O)) + GAV **(**O-(•CO)(C)) = 50,2-180,3 = -130,1 kJ.mol^{-1}

BDE(e) = $\Delta H_{f(}(R_9) + \Delta H_{f(}(R_{10}) - \Delta H_f$ **(**C_b-(CO)) - ΔH_f (CO- (O)(C_b))- ΔH_f (O- (CO)(C))

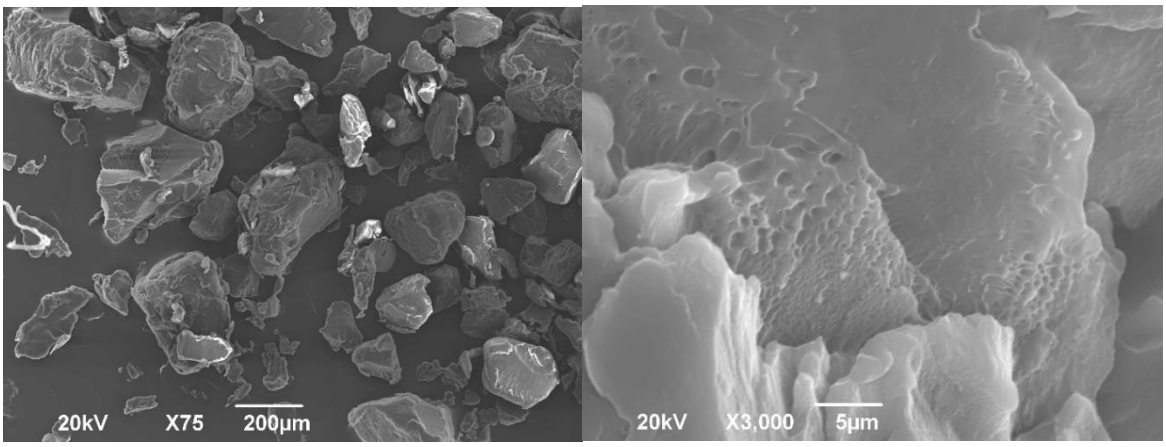
= 261,5-130,1- 4,18 × (-43,1)- 4,18 × (-36,6) - 4,18 × 3,7

BDE(e) = 449,3 kJ.mol^{-1} = 107,38 kcal.mol^{-1}

Annexe 3: Caractérisation microscopique du PET et de ses produits de pyrolyse

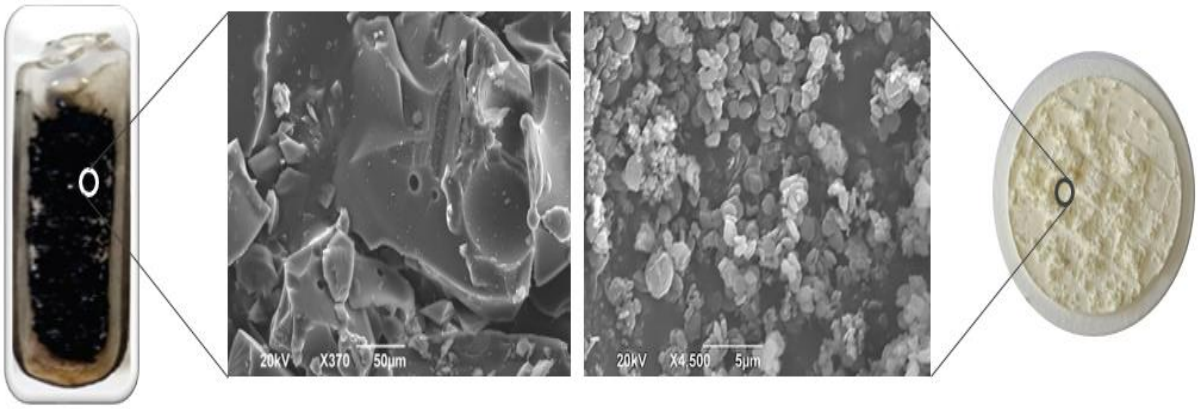
Des images en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été préparées à l'aide du microscope électronique JEOL JSM-6490 LV**.** L'Annexe 3. 1 présente l'image MEB du PET acheté chez Goodfellow. Sous faible grossissement, on s'aperçoit que la taille des grains n'excède pas 300µm. Cependant leur taille reste très variable allant de 300 µm à quelques dizaines de µm. Par ailleurs, leur forme varie également, certains se rapprochent d'une sphère tandis que d'autres possède des faces planes et des angles vifs.

Sous plus fort grossissement, on peut observer l'état de surface des grains. Ceux-ci présentent une grande rugosité, composée d'une structure en couches ainsi que de micropores.



Annexe 3. 1: Poudre de PET issu du fournisseur observée au MEB

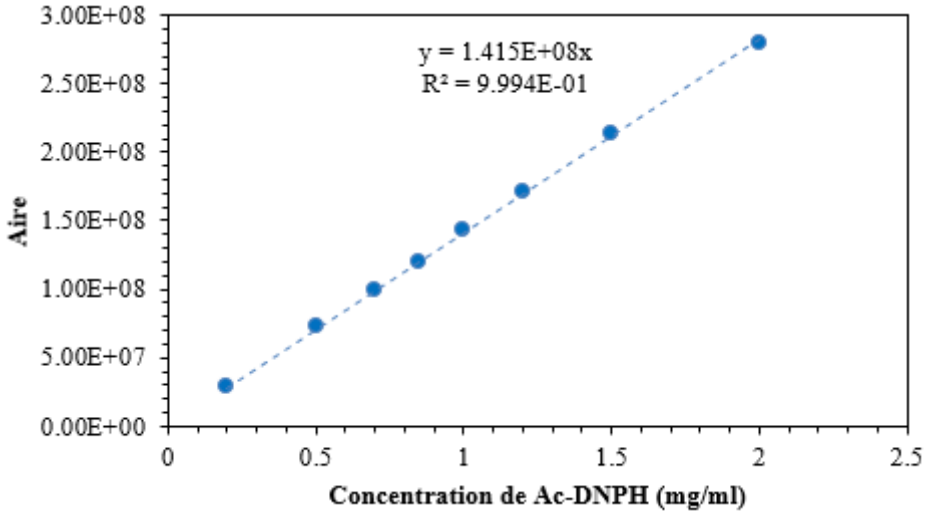
L'Annexe 3. 2 montre l'aspect macroscopique des différents produits de pyrolyse. Le condensat est une poudre fine (récupérée essentiellement sur le filtre) alors que ce qui reste dans la nacelle est un résidu noir.



Annexe 3. 2: Observation au MEB : résidu de pyrolyse broyé (à gauche) et condensats de pyrolyse provenant du filtre (à droite) à 600 °C avec un débit de 600 mL/min et une vitesse de chauffe de 10°C/min.

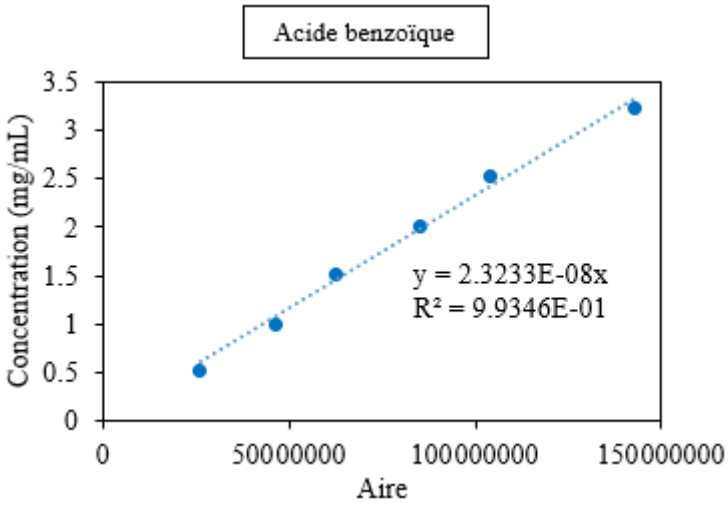
Le résidu noir présente une structure fragile et cassante contenant des cavités de l'ordre du millimètre faisant penser à des bulles de gaz qui se seraient formées dans le PET et qui auraient éclatées à la surface. De plus, le condensat se présente sous la forme de plaquettes circulaires de 1 à 2 µm formant des agrégats comme le montre l'Annexe 3. 2. Cette structure explique leur faible densité apparente. De plus, le condensat se présente sous la forme de plaquettes circulaires de 1 à 2 µm formant des agrégats comme le montre l'Annexe 3. 2. Cette structure explique leur faible densité apparente.

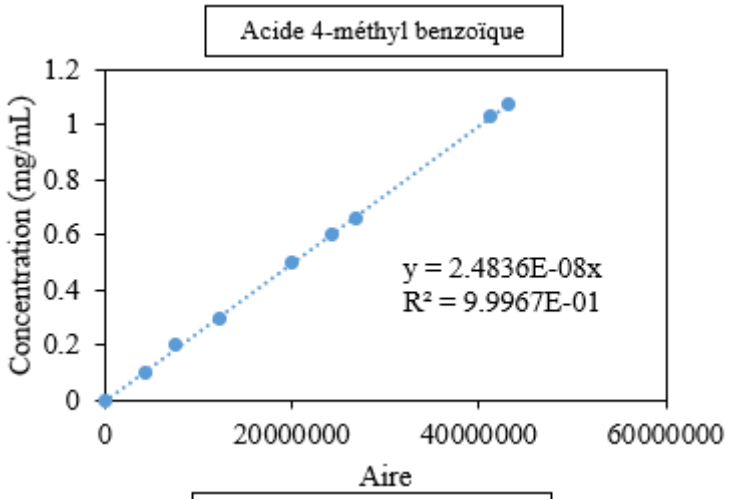
Annexe 4: Courbe d'étalonnage d'acétaldéhyde-2,4-dinitrophénylhydrazone (Ac-DNPH)

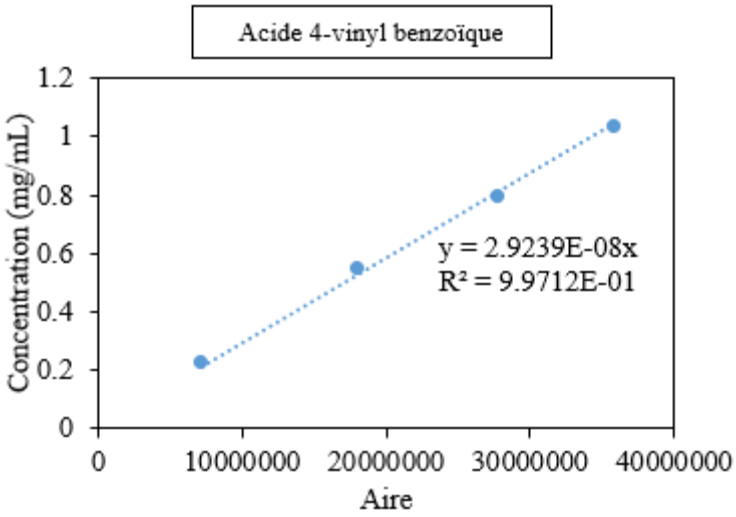


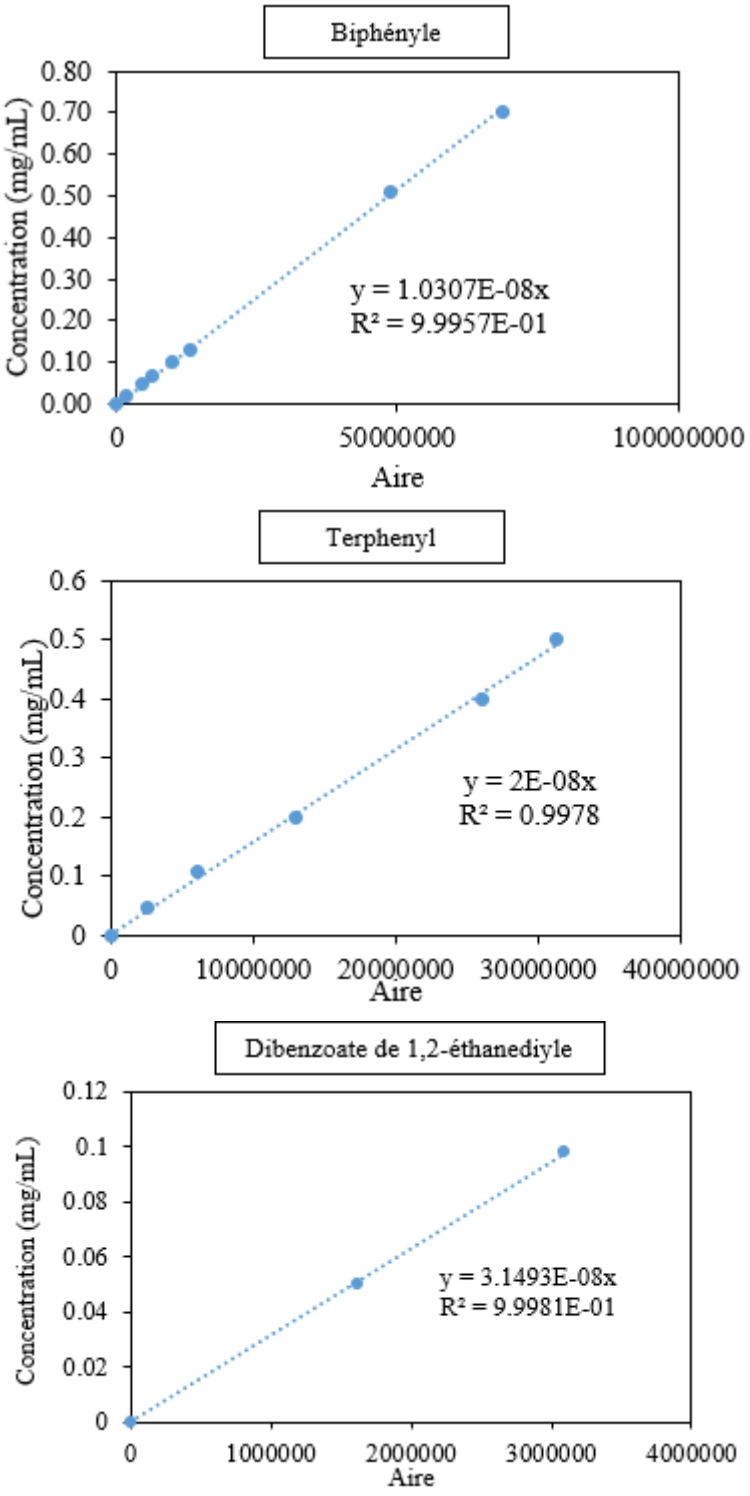
Annexe 5: Quantification des condensats par GC/FID

Annexe 5. 1: Courbes d'étalonnage de quelques molécules de condensats.




Acide 4-méthyl benzoïque
Concentration (mg/mL)
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
20000000
40000000
60000000
Aire
y = 2.4836E-08x
R² = 9.9967E-01


Acide 4-vinyl benzoïque
Concentration (mg/mL)
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
10000000
20000000
30000000
40000000
Aire
y = 2.9239E-08x
R² = 9.9712E-01



Annexe 5. 2: Méthode de Saint Laumer

(De Saint Laumer et al., 2010) ont développé une méthode permettant de prédire le facteur de réponse relatif de toute molécule d'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 :

$$n_i = \frac{1}{-0.071+(0.000857*(11.06+(103.51*n_{i-C})+(21.85*n_{i-H})-(48.18*n_{i-O})+(0.127*n_{i-ar}))}$$

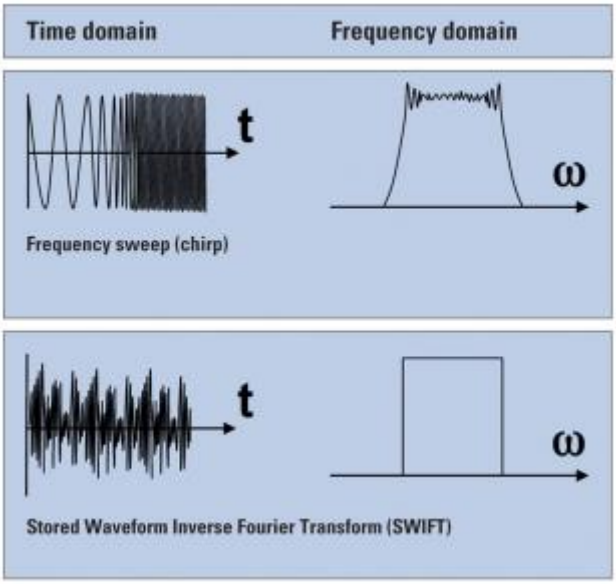
Où n_{i-C}, n_{i-H}et n_{i-O}sont le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et n_{i-ar} est le nombre de cycles aromatiques sur la molécule. n_i est le nombre de de Saint Laumer du composé i.

Sur un même FID, la surface du produit i (A_i) divisée par la surface d'undécène (A_{und}), l'étalon interne, est proportionnelle au rapport molaire entre le produit i et le undécène (n_i / n_{und}). (αi / α_{und}) est le facteur de réponse relatif :

$$\frac{n_i}{n_{und}} = \frac{\alpha_i}{\alpha_{und}} \times \frac{A_i}{A_{und}}$$

Le facteur de réponse ($\frac{\alpha_i}{\alpha_{und}}$) peut donc être calculé à partir de la composition atomique et le nombre de noyaux aromatiques de la molécule.

Annexe 6: Techniques appliquées dans FTICR pour exciter simultanément toute une gamme de m/z (Scigelova et al., 2011) .

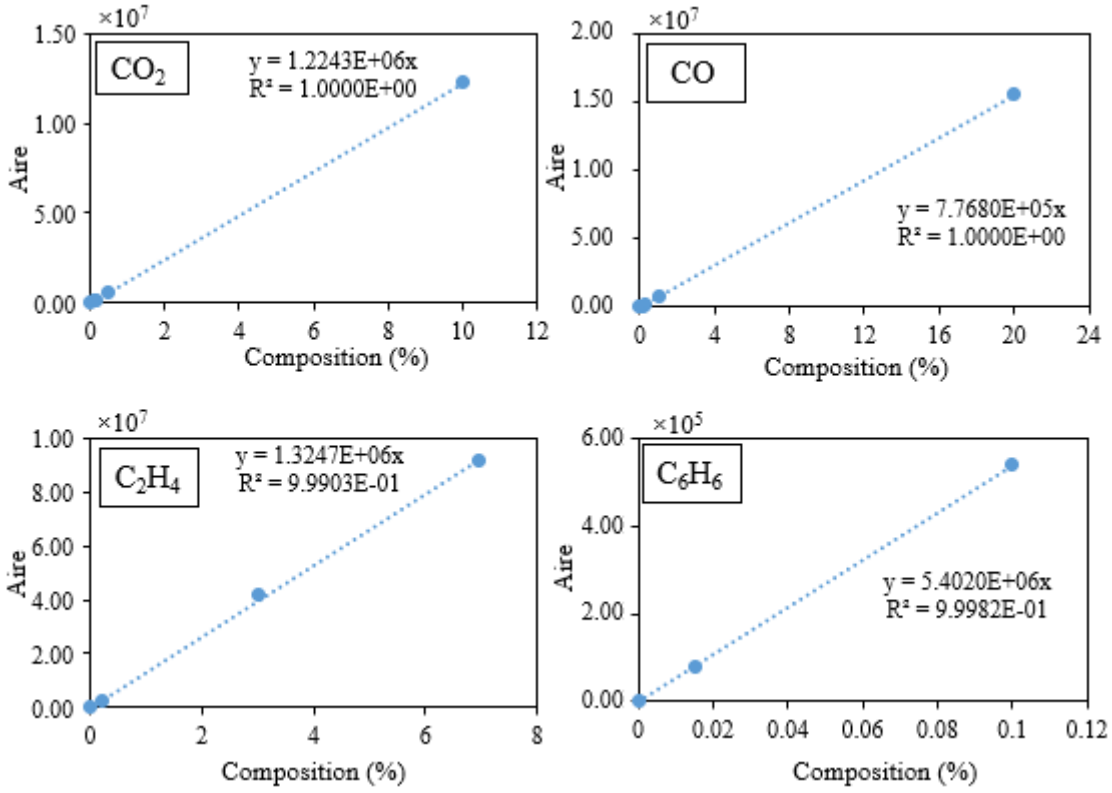


Annexe 7: Quantification des gaz non condensables par µ-GC

Annexe 7. 1: Paramètres de µ-GC

Colonne	MS5A	Poraplot U	CP-Wax 52 CB	MS5A
Température de colonne (°C)	60	50	67	50
Température de l'injecteur (°C)	100			
Temps d'injection (ms)	50	100	100	100
pression (kPa)	180	180	200	180
Gaz vecteur	Argon	Helium	Helium	Helium

Annexe 7. 2: Courbes d'étalonnage de µ-GC



Publications et communications au cours de la thèse

Communications dans des journaux internationnaux:

Dhahak, A., Hild, G., Rouaud, M., Mauviel, G. & Burkle-Vitzthum, V. Slow Pyrolysis Of Polyethylene Terephthalate: Online Monitoring of Gas Production and Quantitative Analysis of Waxy Products. *Journal of analytical and applied pyrolysis,* 142**,** 104664 (2019).

Dhahak, A., Carré, V., Aubriet, F., Mauviel, G. & Burkle-Vitzthum, V. Analysis of Products Obtained from Slow Pyrolysis of Poly(ethylene terephthalate) by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Coupled to Electrospray Ionization (ESI) and Laser Desorption Ionization (LDI). *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research (2020).*

Dhahak, A., Grimmer, C., Neumann, A., Rüger, C., Sklorz, M., Streibel, T., Zimmermann, R., Mauviel, G. & Burkle-Vitzthum, V. Real time monitoring of slow pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET) by different mass spectrometric techniques.

Soumis au journal « Waste management ».

Communications par poster:

Dhahak A., Hild G., Mauviel G., Burklé-Vitzthum V. Dhahak A., Hild G., Mauviel G., Burklé-Vitzthum V. Experimental study of polyethylene terephthalate pyrolysis. 22nd International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (Pyro2018).

Conférences sans communication :

Congrès de Société Française de Génie des Procédés (SFGP), Juillet 2017, Nancy, France.

Etude expérimentale de la pyrolyse de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET): Caractérisation fine des produits et de leur cinétique de formation

La pyrolyse est l'étape primaire de toutes les transformations thermochimiques des solides organiques et, par conséquent, la caractérisation fine des produits de pyrolyse et la compréhension des mécanismes mis en jeu sont indispensables. Dans ce contexte, cette thèse vise à étudier la pyrolyse du PET en utilisant différents appareils analytiques. Dans une première partie, des expériences de pyrolyse lente (5 °C/min) ont été réalisées dans un réacteur tubulaire pour quatre températures finales allant de 410 °C à 480 °C. Contrairement à d'autres études issues de la littérature, les produits légers mais aussi les produits lourds ont été identifiés. Les gaz non condensables ont été analysés en 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 composés carbonylés ont été piégés, dérivatisés et analysés par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC). Les condensats ont été caractérisés par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et par Spectrométrie de Masse à Résonance Cyclotronique Ionique (FT-ICR MS) en utilisant une Ionisation par Electronébuliseur (ESI). Certaines molécules de ces condensats ont été quantifiées par Chromatographie Gazeuse/ Spectrométrie de Masse et Détection par Ionisation de Flamme (GC/MS-FID). La caractérisation du résidu solide a été réalisée par FT-ICR MS couplé avec une Ionisation Désorption Laser (LDI). Dans une seconde partie, la cinétique de formation des composés volatiles au cours de la pyrolyse de PET a été étudiée en couplant la Thermogravimétrie avec des méthodes d'ionisation douces (SPI : Single Photo Ionisation ; REMPI : Resonance Enhanced Multiple Photon Ionization ; APCI : Atmospheric Pressure Chemical Ionization). La combinaison de ces différentes techniques a permis de caractériser de façon détaillée les produits et par conséquent d'identifier les voies réactionnelles de la dégradation de PET, qui sont majoritairement des voies moléculaires.

Mots clés : Pyrolyse, PET, analyse, cinétique

Experimental study of pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET): Detailed characterization of products and their formation kinetics

Pyrolysis is the primary step in all thermochemical transformations of solids and therefore the detailed characterization of the pyrolysis products and the understanding of the involved mechanisms are mandatory. In this context, this PhD thesis aims to study the slow pyrolysis of PET using different analytical devices. In the first part, slow pyrolysis experiments (5 °C/min) were carried out in a tubular reactor for four final temperatures ranging from 410 °C to 480 °C. Unlike other studies from the literature, light products as well as heavy products were identified. The non-condensable gas was analyzed online using Gas micro-Chromatography (µ-GC), which allows acquiring the gas temporal profiles. The carbonyl compounds were trapped, derivatized and analyzed by High Performance - Liquid Chromatography (HPLC). The waxy products were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and by Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS) using an Electrospray Ionization (ESI). Some waxy molecules were quantified by Gas Chromatography / Mass Spectrometry and Flame Ionization Detection (GC/MS-FID). The characterization of the solid residue was performed by FT-ICR MS coupled with Laser Desorption ionization (LDI). In the second part, the formation kinetics of volatile compounds during PET pyrolysis was studied using a Thermogravimetric Analyzer coupled with mild ionization methods (SPI: Single Photon Ionization; REMPI: Resonance Enhanced Multiple Photon Ionization; APCI: Atmospheric Pressure Chemical Ionization). The combination of these different techniques allowed a detailed characterization of the products and consequently the identification of reaction pathways of PET degradation, which are mostly molecular pathways.

Keywords: Pyrolysis, PET, analysis, kinetics