

# RECYCLAGE DU POLY (ÉTHYLÈNE TEREPHTALATE) PAR GLYCOLYSE

André Sideris - Yves Pietrasanta\*  
École nationale supérieure de chimie

**Le traitement des bouteilles et des résidus de fibres en PET, par alcoolyse, contribue au processus de la protection de l'environnement. Nous étudions la dépolymérisation du poly (éthylène téréphtalate) par glycolyse en phase homogène en utilisant le naphtalène comme solvant, avec différents catalyseurs. Nous obtenons rapidement des produits glycolysés de bas poids moléculaires, avec l'orthotitanate de butyle. Ces produits servent de matières premières dans l'industrie des plastiques.**

**Treatment of bottles and fibers wastes, by alcoholysis, contribute to the development of environmental processes. Depolymerization of polyethylene terephthalate by glycolysis in homogeneous phase (naphthalene as solvent) is studied, using different catalysts. Low molecular weight glycolysis products are quickly obtained with tetrabutylorthotitanate. These products are suitable for fabrication of raw materials in the plastics industries.**

La forte production de déchets plastiques, associée à un marché en progression, ainsi que la nouvelle réglementation stricte visant la maîtrise de ces déchets, impose un nouveau comportement dont les finalités sont, bien sûr, la promotion de filières de valorisation et de recyclage afin de réduire au maximum l'enfouissement.

Des traitements pour le recyclage du poly (éthylène téréphtalate), PET, existent ; la plus ancienne étant la récupération des bouteilles en PET pour fabriquer des produits comme des fibres industrielles, fibres pour tapis ou de rembourrage, contenant non alimentaires.

Cette première approche de traitement ne peut être que partielle car il est connu qu'un polymère ne peut pas être indéfiniment recyclé et donc qu'il faut, à terme, procéder à une dépolymérisation.

Diverses méthodes chimiques de recyclage du PET existent, ce sont l'hydrolyse, la méthanolyse, l'aminolyse, la glycolyse.

L'hydrolyse est un procédé qui a suscité un grand intérêt chez les industriels puisque Amoco, Eastman Kodak, Celanese<sup>1-3</sup> ont déposé des brevets sur ce type de valorisation qui permet d'obtenir principalement de l'acide téréphtalique et de

l'éthylène glycol.

Ces hydrolyses s'effectuent en présence de vapeur d'eau et de catalyseurs mais également en milieux basiques ou acides forts, nécessitant des températures et pressions élevées, suivies de purifications successives pour obtenir un produit final satisfaisant.

Les mises en oeuvre sont lourdes et délicates freinant le développement de ce type de procédé.

Signalons toutefois le procédé Recopet développé par l'Institut Français du pétrole en collaboration avec Technochim Engineering<sup>4</sup> qui consiste en une saponification en continu, à pression atmosphérique, de déchets de PET. Ce procédé a l'avantage de tolérer 4 à 10 % d'impuretés (PVC, PE, adhésifs, encres) et permet d'obtenir après divers traitements, de l'acide téréphtalique d'une bonne pureté. Une usine pilote de l'IFP est installée à Solaize.

La méthanolyse utilise le méthanol sous forme vapeur (180 à 230°), soit dans un réacteur haute pression, soit dans un procédé de cracking<sup>5-7</sup> à l'aide de catalyseurs de transestérification. Le procédé n'est pas simple et nous obtenons, après traitement, des produits de la réaction, du diméthyle téréphtalate. Le procédé a tendance à être abandonné pour des raisons de rentabilité économique.

Dans l'aminolyse, le PET est traité avec une amine en présence de catalyseurs (acides, acétate de zinc) pour conduire au téréphtalamide correspondant<sup>8-10</sup>. Ce n'est guère un procédé utilisé fréquemment et il concerne plutôt le domaine de la modification chimique des polyesters à applications textiles.

La glycolyse consiste en fait en une alcoolyse par un diol de faible poids moléculaire (éthylène glycol, diéthylène glycol, propylène glycol) en présence d'un catalyseur de transestérification à une température comprise entre 180 et 280°C. On obtient, par ce procédé, des oligomères à extrémités hydroxyles dont les poids moléculaires dépendent fortement des conditions expérimentales. Ces produits peuvent être utilisés, notamment, comme précurseurs de polyuréthanes<sup>11-12</sup>. Ainsi Lee<sup>13</sup> prépare des élastomères de polyuréthane, qui présentent une bonne stabilité thermique. Sur le même principe, Tersac<sup>14</sup> en collaboration avec le Centre

scientifique et technique du bâtiment obtient des mousses de polyuréthane susceptibles d'être utilisées en tant qu'isolants thermiques. Lusinchi et Coll<sup>15</sup> utilisent les produits de la dépolymérisation du PET pour amorcer la polymérisation de l' $\epsilon$  caprolactone. Ils obtiennent alors des macrodiols dont ils assurent l'extension de chaîne par des diisocyanates pour obtenir des polyuréthanes. L'originalité de ce travail réside dans le fait que la première étape de dégradation du PET s'opère sur un mélange PET/PVC et qu'au terme du traitement, ils obtiennent un mélange miscible de PVC dans une matrice polyuréthane.

La glycolyse est couramment menée en milieu hétérogène : le milieu réactionnel est composé d'une phase liquide, le diol en excès et d'une phase solide, le PET, dont les caractéristiques structurales sont importantes dans l'évolution de la réaction<sup>16-17</sup>. En effet, la dépolymérisation est gouvernée par un phénomène de diffusion de l'éthylène glycol dans les grains de polymère. La vitesse dépend de la taille des grains, de la surface spécifique, du degré de cristallinité, facteurs qui influencent considérablement le temps de glycolyse.

Pour pallier les inconvénients de l'hétérogénéité et raccourcir le temps de la réaction, nous avons réalisé une étude en milieu homogène.

## MÉTHODES ET RÉSULTATS

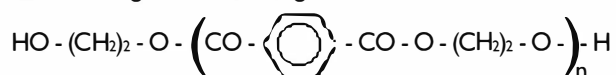
Les recherches bibliographiques que nous avons effectuées sur la dépolymérisation du PET par glycolyse ne nous ont pas permis de trouver des publications faisant référence à un procédé de dépolymérisation du PET par glycolyse en milieu homogène. Il existe cependant des solvants qui peuvent permettre d'envisager une telle opportunité. On peut citer, par exemple, le naphthalène, le tétrachlorobenzène, le 2-chlorophénol, le dibenzyl, le dibenzyl éther et l'hexafluoroisopropanol qui est beaucoup plus onéreux.

Si l'on prend en compte les critères spécifiques de la glycolyse (température, prix et recyclage du solvant) le naphthalène semble être le plus acceptable économiquement et chimiquement<sup>18</sup> puisqu'il a des affinités avec le PET, par la présence de noyaux aromatiques dans les deux composés.

Dans un premier temps, nous introduisons dans un réacteur le PET et le naphthalène en excès, à une température supérieure à la température de fusion du naphthalène (80°C). Lorsque le milieu réactionnel est homogène et que la température atteint 196°C, point d'ébullition de l'éthylène glycol, nous introduisons ce dernier, dans la quantité désirée, 75 à 150 % par rapport au PET en présence de catalyseurs. Le temps de la glycolyse dure de 1 à 4 heures.

A la fin de la réaction, le naphthalène est extrait à l'éther, séché et récupéré dans sa totalité avec une pureté équivalente au naphthalène commercial.

La formule générale des oligomères obtenus est :



Leur séparation se fait par dissolution sélective. Le composé le plus simple,  $n = 1$ , ou Bis (2-hydroxy diéthylène) téréphthalate (BHET) est soluble dans le méthanol. Son point de fusion est de 110°C.

Le dimère,  $n = 2$  ou Bis (2-hydroxy ethyl terephthaloyl éthylène) est soluble dans l'acétone, son point fusion est de 174°C. Les oligomères de degré supérieur,  $n \geq 3$  sont insolubles dans le méthanol et l'acétone, leurs points de fusion sont compris entre 200 et 220°C.

La caractérisation des oligomères obtenus se fait par les méthodes classiques de la chimie, dont la RMN du proton, et par comparaison des points de fusion.

Trois séries d'expériences ont été effectuées dans des conditions différentes afin d'optimiser la réaction de dépolymérisation pour obtenir un pourcentage maximum d'oligomères de faibles masses moléculaires.

### Première série

Nous travaillons, classiquement, en réacteur de verre avec réfrigérant, à 196°C, en présence de 1 % d'acétate de zinc et d'acide para toluène sulfonique.

Nous faisons varier le taux massique d'éthylène glycol (75 à 150 %), ainsi que le temps de la glycolyse.

La composition du mélange d'oligomères obtenus en pourcentage par rapport à la masse totale d'oligomères est donnée dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composition du mélange

		Taux d'éthylène glycol				
		Oligomères obtenus	75 %	100 %	125 %	150 %
Temps de glycolyse	1 heure	$n = 1$	-	-	-	-
		$n = 2$	-	-	-	-
		$n \geq 3$	99,6 %	99,8 %	99,7 %	99,8 %
	2 heures	$n = 1$	8,4 %	9,7 %	10,6 %	10,6 %
		$n = 2$	3,2 %	5,4 %	4,6 %	5,3 %
		$n \geq 3$	88,4 %	84,9 %	84,8 %	80,0 %
	3 heures	$n = 1$	35,0 %	35,1 %	36,6 %	35,4 %
		$n = 2$	4,0 %	5,4 %	5,4 %	5,3 %
		$n \geq 3$	61,0 %	59,1 %	58,0 %	59,3 %

Les valeurs de  $n$  correspondent au degré de polymérisation des oligomères du PET

Après trois heures de réaction, nous obtenons 35 % de BHET, quelque soit le taux d'éthylène glycol utilisé.

Le naphthalène ayant tendance, au cours des manipulations, à se déposer sur les parois du réfrigérant, nous avons effectué une deuxième série d'expériences en réacteur inox fermé.

### Deuxième série

Nous travaillons dans les mêmes conditions de catalyse et de température que précédemment, seul le réacteur change.

La composition du mélange de produits glycolysés est détaillée dans le tableau 2.

Les résultats sont satisfaisants en réacteur fermé puisque nous obtenons 40 % de BHET après trois heures de réaction et près de 50 % en quatre heures.

**Tableau 2 : Composition du mélange**

		Taux d'éthylène glycol		
		Oligomères obtenus	100 %	150 %
Temps de glycolyse	2 heures	n = 1	29,8 %	31,1 %
		n = 2	11,4 %	10,1 %
		n ≥ 3	58,8 %	58,8 %
	3 heures	n = 1	39,4 %	40,2 %
		n = 2	21,7 %	24,1 %
		n ≥ 3	38,9 %	35,7 %
4 heures	n = 1	48,0 %	47,2 %	
	n = 2	24,1 %	24,0 %	
	n ≥ 3	27,9 %	28,8 %	

Nous avons cependant effectué une dernière série de manipulations pour étudier l'influence de la nature des catalyseurs sur la vitesse de la réaction en remplaçant les catalyseurs précédents par un tétraorthotitanate d'alkyle.

### Troisième série :

Nous avons utilisé le tétraorthotitanate de butyle à 2 % en poids par rapport au PET, dans un réacteur inox fermé, avec un taux d'éthylène glycol de 150 %.

La composition du mélange obtenu est reproduite au tableau 3.

**Tableau 3 : Composition du mélange**

		Temps de glycolyse		
		1h 30 min	2 heures	4 heures
Taux d'éthylène glycol de 150 %	Oligomères séparés			
	n = 1	60,5 %	80,6 %	75,8 %
	n = 2	11,2 %	12,0 %	16,2 %
	n ≥ 3	28,3 %	7,4 %	8,0 %

## CONCLUSION

Le but que nous nous étions assigné, obtenir une dépolymérisation rapide du PET en place homogène, en ses oligomères les plus simples, a été atteint, puisque nous obtenons 80 % de BHET après deux heures de réaction en utilisant le Ti (OBu)<sub>4</sub> comme catalyseur. Ce temps est très court par rapport à la glycolyse en place hétérogène et représente donc un bon critère économique.

D'autres enseignements intéressants peuvent être tirés à partir des expériences effectuées. En effet, si comme l'indiquent certains auteurs<sup>19,20</sup> le taux de diol utilisé en milieu hétérogène est important en influant sur le degré d'avancement de la réaction et la composition finale de oligomères obtenus, il n'en est pas de même en milieu homogène. Nous remarquons, dans notre cas, pour des temps de réactions identiques bien sûr, que des pourcentages d'oligomères de même degré de polymérisation sont pratiquement semblables pour des taux d'éthylène glycol différents.

Cela peut s'expliquer par le fait que le PET, soluble dans la naphtalène, est plus facilement glycolysé que dans un milieu hétérogène ou la dépolymérisation est gouvernée par un phénomène de diffusion du diol dans le polymère qui doit prendre en compte la microstructure et les phénomènes d'interface.

Un autre point à souligner est l'influence de la nature des catalyseurs. J.-R. Campanelli et Coll<sup>21</sup> estiment que le cata-

lyseur n'a pas d'influence dans le mécanisme de la glycolyse en milieu hétérogène. Par contre, en milieu homogène notre étude montre l'influence des catalyseurs puisque nous obtenons un fort taux de BHET, oligomère le plus simple du PET avec un catalyseur au titane qui s'avère plus efficace que les acétates de métaux.

Enfin, l'étude de la composition des mélanges d'oligomères montre toujours la présence de BHET et oligomères de degré de dépolymérisation supérieur à un, montrant qu'il s'établit des équilibres entre le PET, le BHET et son dimère.

Des études complémentaires seront effectuées pour optimiser la réaction et en connaître la cinétique, mais on peut dire que la catalyse en milieu homogène, en présence d'orthotitanate de butyle offre de belles perspectives pour la valorisation du PET.

\* **André Sideris, Yves Pietrasanta**

École nationale supérieure de chimie - 8, rue de l'École Normale - 34053 Montpellier Cedex 2

## Bibliographie

- 1 - B.I. Rosen, US, n°5 095 145, Amoco Corporation, Application Number 609 202 (1992)
- 2 - G.W. Tindal et R.L. Perry, US n° 5 045 122, Eastman kodak Company, application Number 680 441 (1986)
- 3 - M.L. Doerr, US n° 4 578 510, Celanese corporation, Application Number 680 441 (1986)
- 4 - RECOPEP, plaquette d'information sur le recyclage du PET (1993)
- 5 - M.N. Marathe, D.A. Dabholhar, UK patent 79 4444, Padempat Research Center, Publication number 2 04 916 (1980)
- 6 - M.R. Everette, European Patent n° 91 119 061 9 E.I. Dupont de Nemours Company, Publication number 0 484 963 A2 (1992)
- 7 - US Patent 3 448 298, Eastman Kodak Company (1992)
- 8 - V.A. Popoola, J. Macromol. Sci. Chem., A26 (7), 1989, p 999
- 9 - K. Fukatsu, J.Appl. Polym. Sci., 45, 1992, p 2037
- 10 - K. Kim, S.W. Ko, J. Appl. Polym. Sci., 37, 1989, p 2855
- 11 - Bauer, Gunther, Ger. Offen. DE 3,702,495 (Cl. CO8J11/24), 11 Aug. 1988, Applied 28 Jan. 1987.
- 12 - Londrigan, Michael E., Skowronski, Michael J.; US 4,714,717 (Cl. 521-131; CO8G 18/14), 22 Dec. 1987, Applied 34,970, 06 avril 1987; 20 pp.
- 13 - S C lee, Y W Sze, C C Lin, J. of Appl. Polym. Sci., 52, 1994, 869-873
- 14 - Tersac G., Hubert F., Durand G., Cell. Pol., 14, 1995, 14
- 15 - Brevet n°93 142 42 Procédé de valorisation de mélanges plastiques PVC/PET et produits obtenus.
- 16 - N.S. Allen, M Edge, N. Mohammadian, K. Jones, Eur. Polym. J., 27, 1993, 1373
- 17 - F. J. Balta Calleja, M.E. Cagliao, J. Macromol. Sci.- Phys., B33,333-346, 1994
- 18 - M. Tang, S.L. Kim Polymer Engineering and Science, Nov 1944, vol. 34, n° 22, p 1656
- 19 - S. Baliga, W.T. Wong, J. Pol. Sci., Part A, 27, 1989, 2071
- 20 - U.R. Vaidya, V.M. Nadkarni, J.Appl. Polym. Sci., 63, 1990, 1029
- 21 - J.-R. Campanelli, M.R. Kamal, J.Appl. Polym. Sci., 54, 1994, 1731