



RECYCLAGE CHIMIQUE DES PLASTIQUES

Application aux plastiques issus des DEEE

Etude réalisée pour le compte d'ecosystem
Décembre 2020



Auteurs :

- Dr. Arnaud PARENTY - LAVOISIER CIRCULAR TRANSITION
- Pr. Gérard ANTONINI, Professeur des Universités – PROCETECH
- Magali PALLUAU et Charlotte HUGREL – BLEU SAFRAN

Résumé

Les plastiques sont aujourd'hui omniprésents dans nos vies. Cette matière légère, adaptable et peu coûteuse a ainsi conquis de nombreux secteurs tels que l'emballage, le bâtiment, l'automobile ou les équipements électriques et électroniques... Répondant à de nombreux besoins, l'utilisation croissante de plastiques est cependant aujourd'hui devenue une menace pour notre environnement et notre santé, en l'absence de gestion de ses fins de vie. La dissémination de ces matériaux dans la nature liée à des fins de vie mal maîtrisées a un impact important sur la biodiversité notamment marine. Ces plastiques vont mettre des dizaines, voire des centaines d'années... pour se dégrader. Durant ce laps de temps, ils pourront être ingérés par les animaux et/ou se transformer en micro puis en nanoplastiques, dont les conséquences sur la santé humaine sont aujourd'hui très incertaines. Ces plastiques vont aussi être responsables de la dissémination dans la nature de nombreuses substances chimiques dont certaines sont polluantes, bio-accumulatives et/ou toxiques. Si le **développement des collectes** doit permettre de limiter ces fuites dans l'environnement, il est aussi nécessaire de faire **progresser le recyclage et l'incorporation des plastiques recyclés, pour rendre ces matériaux plus circulaires et moins consommateurs de ressources primaires**. Enfin, il est essentiel de travailler à **l'éco-conception des produits** pour gagner en efficacité sur l'ensemble de ces étapes (collecte, recyclage et incorporation).

Afin de mieux gérer la fin de vie des plastiques, **les réglementations se sont fortement renforcées ces dernières années**. Le secteur de l'emballage est en première ligne compte tenu de son poids dans la consommation de plastiques (40%). **Les enjeux du recyclage des plastiques dans ce secteur sont principalement d'ordre réglementaire** au niveau européen (stratégie plastiques, directive SUP, directive emballages...) et national (LTECV, loi EGALIM, loi AGECE et objectifs de la REP). **Les enjeux sont aussi techniques** (emballages sans solution de recyclage ou problématique de retour contact alimentaire) **et économiques** (taxe de 80cts d'euros par kilo d'emballages plastiques non recyclés).

Le secteur des DEEE est lui aussi soumis à une forte pression réglementaire à travers les directives DEEE, RoHS et POP imposant des taux de recyclage importants et l'élimination des substances réglementées dont font partie les retardateurs de flamme bromés, les phtalates et les métaux lourds (Pb, Cd). **Pour atteindre ces objectifs, le recyclage des plastiques issus de DEEE est essentiel**. Néanmoins, le cas des DEEE est nettement plus complexe que celui des emballages compte tenu de la diversité importante des équipements/ produits, des plastiques et des acteurs de la chaîne de valeur. Cette diversité induit également des difficultés en termes de traçabilité des fractions. Enfin, le tri et le traitement des fractions dites bromées est un enjeu clé pour la filière tant sur les plans réglementaire, technique qu'économique. Les solutions actuelles ne permettent de valoriser que quelques résines, certes majoritaires (PP, ABS, PS/HIPS) mais limitent l'atteinte des objectifs. Parmi les différents flux de déchets plastiques issus de DEEE, certaines fractions sont aujourd'hui valorisées énergétiquement sous forme de CSR ou éliminées en déchets dangereux. Ceux-ci ne contribuent donc pas à l'atteinte des objectifs de recyclage. Parmi ces fractions, on peut citer **les mousses isolantes en polyuréthane (PU) issues du GEM Froid ou des fractions de plastiques bromés des écrans et du flux de PAM**. Enfin, **certaines fractions résiduelles après la récupération de résines majoritaires** sont également perdues pour le recyclage et sont valorisées en CSR ou via des unités d'incinération de déchets non dangereux (UIDND) ou éliminées en installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND). Pour améliorer le pourcentage de plastiques recyclés, **il est donc essentiel de disposer de solutions complémentaires au recyclage mécanique des plastiques de DEEE**. Les technologies de recyclage chimique pourraient potentiellement contribuer à valoriser ces différentes fractions plastiques et contribuer à l'atteinte des taux de valorisation matière, c'est pour explorer cette piste qu'ecosystem a souhaité lancer cette étude.

Ce sujet du recyclage chimique est cependant aujourd'hui majoritairement regardé sous l'angle des emballages compte tenu des enjeux d'atteinte des taux de recyclage pour cette filière.

Au cours de l'étude, d'autres éco-organismes européens DEEE ont été contactés afin de recueillir leur vision concernant ces technologies. Dans l'ensemble, le recyclage chimique leur semble intéressant pour valoriser les plastiques notamment d'emballages. Pour autant, peu se sont aujourd'hui intéressés au recyclage chimique de leurs fractions plastiques. Ils indiquent que compte-tenu de la complexité des plastiques des DEEE, les grands développeurs de ces technologies ne s'intéressent pas à ces gisements et il est trop tôt selon eux pour considérer ces technologies comme une solution réelle et viable pour les plastiques de DEEE.

Le recyclage chimique est défini par la norme ISO 15270 comme la conversion en monomère ou la production de nouvelles matières premières par modification de la structure chimiques des plastiques

par cracking, gazéification ou dépolymérisation. Aujourd'hui, deux grandes voies de recyclage chimique sont explorées : la thermolyse (essentiellement pyrolyse rapide) et la solvolyse. Alors que la première consiste à chauffer les plastiques sous atmosphère inerte (c'est-à-dire en l'absence d'oxygène), la seconde consiste à faire réagir la résine avec un solvant comme l'eau, le méthanol ou l'éthylène glycol. Une troisième technologie dite de dissolution sélective est souvent incluse dans les procédés de recyclage chimique bien que ne l'étant pas au sens normatif. En effet, par opposition avec la solvolyse qui « découpe » la chaîne polymère en morceaux, la dissolution sélective va simplement dissoudre le polymère sans pour autant la décomposer ou le modifier chimiquement. Cette technologie peut être utilisée à la fois pour séparer des types de plastiques différents en dissolvant uniquement l'un des plastiques du mélange ou pour « extraire » certains additifs (en dissolvant uniquement soit le polymère soit l'additif ciblé). Compte tenu du grand nombre de solvants disponibles, cette technologie peut trouver beaucoup d'applications mais nécessite notamment un recyclage efficace de ces solvants pour être compétitive. Dans cette étude, la dissolution sera incluse dans les technologies de recyclage chimique **Les technologies de solvolyse** sont assez **sélectives** dans le sens où elles permettent la récupération des monomères (ou de leurs précurseurs). Cette voie est particulièrement adaptée aux polymères issus de la polycondensationⁱ (c'est-à-dire des résines comme le PET, les polyamides, le polycarbonate et les PU). Compte tenu de la sélectivité de la réaction, il est essentiel d'avoir un flux de **plastiques assez purs** pour ces technologies.

Parmi les technologies de thermolyse, **la pyrolyse rapide qui consiste à un chauffage « Flash » du plastique en absence d'oxygène** est la plus étudiée aujourd'hui. Selon les conditions opératoires (température, forme du réacteur...) et les plastiques traités, **celle-ci va conduire à une huile** (ce qu'on cherche à obtenir), **une fraction gazeuse et à une fraction solide** appelée « coke » ou « char ». La pyrolyse rapide est capable de traiter un plus large spectre de plastiques que la solvolyse et permet de traiter des plastiques en mélange. Elle est particulièrement adaptée aux polymères issus de polyaddition comme les polyéthylènes (PE), polypropylènes (PP), les styréniques (PS, HIPS, ABS, SAN...) ainsi que le PMMA.

Dans quelques cas (résines styréniques et PMMA), **la pyrolyse pourra être sélective** ; c'est-à-dire produire majoritairement des monomères qui pourront être réutilisés presque directement pour reproduire des plastiques.

Pour les autres cas (PE/PP ou plastiques en mélange), **l'huile de pyrolyse obtenue sera plus ou moins équivalente à un naphta** et pourra être utilisée comme intrant des vapocraqueurs. Ce point constitue une des limites de la pyrolyse relevée par les ONG environnementales dans la mesure où l'huile de pyrolyse peut être alors transformée en plastiques mais aussi en carburant et ces deux applications n'ont pas la même valeur au sens réglementaire (respectivement valorisation matière ou valorisation énergétique). La qualité de l'huile obtenue est un facteur important pour la compétitivité économique et environnementale de ces procédés.

La France accueille aujourd'hui un peu moins d'une dizaine projets de recyclage chimique. La plupart de ces projets sont centrés sur l'emballage mais deux projets ciblent d'autres gisements. Il s'agit du projet de Dow Chemicals en lien avec éco-mobilier pour traiter les mousses PU issues de matelas par solvolyse et du projet de la start-up Polyloop qui vise à recycler le PVC de différents gisements (bâtiments, emballages, PVC médicaux...) par dissolution sélective.

Dans le secteur des DEEE, le recyclage pourrait s'appliquer aux de fractions suivantes.

En premier lieu, **la fraction des plastiques bromés pourrait être traitée soit par pyrolyse rapide soit par dissolution sélective.** En effet, de nombreux travaux académiques étudient le traitement de la fraction bromée des plastiques de DEEE. **La pyrolyse permet la dégradation des retardateurs de flamme bromés** et la récupération d'une partie de la masse plastique sous forme d'huile. La difficulté de cette voie réside dans **la capacité à libérer et à piéger le brome pour obtenir une huile de qualité.** Par contre, cette voie peut permettre au-delà de la récupération du brome, **de récupérer également de l'antimoine** qui est un métal stratégique. Plusieurs projets Européens s'intéressent de leurs côtés à **la dissolution sélective pour traiter ces fractions bromées.** Deux stratégies sont aujourd'hui investiguées : **l'extraction des retardateurs de flamme bromés d'un flux de plastiques homogènes** préalablement séparé (résine unique) d'un côté et de l'autre **le traitement de la fraction en mélange**

ⁱⁱ Les termes « polyaddition » et « polycondensation » désignent la méthode (ou réaction) qui permet d'obtenir le polymère :

- Polyaddition : on additionne les monomères : il n'y a pas de pertes d'atomes. Dans cette famille se trouvent les polyoléfines (PE et PP), le polystyrène (PS), le PVC, le PMMA ou même le POM.
- Polycondensation : les monomères réagissent entre eux pour former le polymère et (le plus souvent) une petite molécule est éliminée. Dans cette famille se trouvent le PET, les polyamides (de manière générale)

(contenant les plastiques bromés mais aussi plusieurs autres résines comme le PMMA ou le PC...)) **par des dissolutions sélectives en cascade**. Un projet européen dénommé NONTOX et géré par l'éco-organisme DEEE italien ERION est actuellement en cours et investigate ces deux stratégies pour la dissolution sélective.

La seconde application du recyclage chimique dans le secteur des DEEE pourrait être **pour la valorisation matière des mousses polyuréthanes issues du flux de GEM Froid**. Ces mousses pourraient être traitées par solvolysse comme dans le projet de DOW/éco-mobilier. Par contre, il ne pourrait pas y avoir de mutualisation avec les flux de matelas dans la mesure où ce sont deux types de mousses différentes (souples dans le cas des matelas et rigides pour les DEEE). Plusieurs travaux académiques se sont également intéressés à la pyrolyse des mousses polyuréthanes. Néanmoins, cette voie semble être moins mature aujourd'hui que la voie solvolysse.

Le recyclage chimique pourrait être envisagé pour traiter certaines fractions résiduelles après la récupération des résines d'intérêt (PP/ABSHIPS). Aujourd'hui ces fractions résiduelles sont plus ou moins perdues au cours des phases de tri, dispersées chez les différents opérateurs et mélangées avec d'autres. Ces résidus sont au mieux envoyés en négoce (qui induit une perte de traçabilité) ou en valorisation énergétique sous forme CSR voire en enfouissement. Celles-ci pourraient être en partie traitées par pyrolyse rapide ou par dissolution sélective. Néanmoins, la grande dispersion de ces fractions, le peu d'informations disponibles en termes de composition et l'hétérogénéité des procédés utilisés par les différents opérateurs traitant des DEEE semblent rendre cette dernière piste assez limitée.

S'agissant de l'intérêt environnemental des technologies de recyclage chimique, force est de constater que les études sont encore peu nombreuses et que les travaux rendus publiques par les acteurs industriels se limitent souvent à des synthèses ou à des communiqués de presse. Ainsi, ces communications sont rarement accompagnées de la publication d'un rapport d'évaluation complet et transparent permettant de connaître les données techniques clés et les choix méthodologiques mis en œuvre.

Des premiers enseignements, traitant principalement de la problématique de l'effet de serre et ne couvrant pas spécifiquement le cas des plastiques issus de DEEE, montrent que les procédés de recyclage, qu'ils soient mécaniques ou chimiques, seraient plus intéressants que l'incinération avec valorisation énergétique. En revanche, leur intérêt comparativement à une valorisation des plastiques sous forme de CSR (substitution à des combustibles fossiles conventionnels, en cimenterie par exemple) a peu été étudié. Les études transversales consultées tendent également à établir que les technologies permettant de conserver les polymères ou d'obtenir des monomères présenteraient un intérêt plus élevé que les procédés de craquage thermique et de gazéification.

Il est également important de souligner que la question de l'intérêt environnemental des procédés de recyclage chimique fait l'objet à ce jour de prises de position contradictoires, notamment entre des ONG environnementales et des acteurs industriels. Ceci est particulièrement saillant concernant la voie « pyrolyse/vapocraquage », les débats portant sur les aspects techniques mais également sur la mise en œuvre d'une chaîne de contrôle de type « Mass balance » (au sens de l'ISO 22095 : 2020) permettant de justifier des quantités de matières recyclées, voire des modalités de calcul des taux d'incorporation de recyclé et des taux de recyclage.

Dans tous les cas, les publications identifiées dans le cadre de cette étude ne portent pas sur des plastiques issus de DEEE. Ainsi, des approfondissements prenant en compte leurs spécificités et les incidences pour la mise en œuvre de procédés de recyclage chimique restent à conduire. Dans cette optique et afin d'éclairer les questionnements techniques et méthodologiques à couvrir, ce rapport s'attache donc à :

- i) présenter et questionner certains choix méthodologiques mis en œuvre dans des études ACV existantes portant sur la voie « pyrolyse/vapocraquage »
- ii) expliquer les principes de la chaîne de contrôle « Mass balance » promue par certains acteurs et les aspects qui mériteraient d'être clarifiés et approfondis
- iii) formuler des recommandations quant aux données techniques qui seront à prendre en compte dans le cadre de travaux ultérieurs sur ce sujet.

En conclusion, les technologies de recyclage chimique pourraient contribuer à accroître la valorisation matière des plastiques issus de DEEE en premier lieu en permettant une meilleure valorisation des mousses PU issus de GEM Froid (solvolysse). En second lieu, les technologies de pyrolyse rapide ou de dissolution sélective pourraient également être investiguées pour valoriser la fraction des plastiques bromés issue du traitement des écrans et du PAM qui est souvent traitée en élimination de déchets

dangereux. Enfin, le traitement des fractions résiduelles après retrait et recyclage mécanique des résines principales pourrait être envisagé notamment par pyrolyse rapide à condition d'avoir une meilleure information sur les caractéristiques de ces fractions notamment en termes de composition.

Néanmoins, les technologies de recyclage chimique ne sont pas miraculeuses et nécessitent souvent un travail de préparation matière en amont ou des étapes de purification en aval qui peuvent être coûteuses.

L'importante diversité des plastiques contenus dans les DEEE, l'organisation de la filière, la faiblesse des volumes par rapport à d'autres filières comme l'emballage sont des facteurs qui peuvent limiter l'application de ces technologies au secteur des DEEE. Les coûts de ces technologies ainsi que les questions d'impacts environnementaux et réglementaires sont aussi des points de vigilance importants qu'il faudra surveiller.

SUMMARY

Today plastics are present everywhere in our lives. This lightweight, flexible and inexpensive material has won over many sectors such as packaging, construction, automobile and electric and electronic equipment. Fulfilling many needs, the increased use of plastics has, however, become a threat to our environment and our health in the absence of its end-of-service life management. The dispersal of these materials in nature related to the poor end-of-service life management has an impact on biodiversity especially marine biodiversity. It will take dozens if not hundreds of year for these plastics to ... break down. During this time, they can be ingested by animals and/or transformed into micro-particles and then nano-particles, and whose impact on human health is very unclear. These plastics are also going to be responsible for the dispersal of many chemicals into nature, some of which are pollutants, bioaccumulative and/or toxic. Even if the development of collection activities will limit releases into the environment, it is also necessary **to advance in recycling and the incorporation of recycled plastics in order to make these materials more circular and reduce their use of primary resources**. Lastly, it is essential to work on the **eco-design of products** in order to increase efficiency in of it stages (collection, recycling and incorporation of materials).

In order to better manage the end-of-service life of plastics, **regulations have been boosted over the last few years**. The packaging sector is in the front line given its weight in plastics consumption (40%). **The challenges in recycling plastics in this sector are mainly related to regulations** at a European level (plastics strategy, SUP Directive, packaging directive, etc.) and national in France (LTECV, EGALIM law, AGECE law and ERP objectives). **The challenges are also technical** (packaging without a recycling solution or feedback about a problem regarding food contact) **and financial** (80 euro cents per kilo of non-recycled plastic packaging).

The WEEE sector is also subject to extreme regulatory pressure through the WEEE, RoHS and POP Directives, imposing high recycling and removal rates for regulated substances including brominated flame retardants, phthalates and heavy metals (Pb, Cd). **To achieve these targets, it is essential to recycle plastics from WEEE**. However, the case of WEEE is clearly more complex than that of packaging given the high diversity of equipment/products, plastics and stakeholders in the value chain. This diversity also induces difficulties in terms of fraction traceability. Lastly, sorting and treating the fractions called "brominated", is a key challenge in regulatory, technical and financial terms. Current solutions allow some resins to be recovered, admittedly the majority (PP, ABS, PS/HIPS), but limit achieving the targets.

Amongst the different plastic waste streams in WEEE, some fractions are recovered today as energy in the form of SRF or disposed of as hazardous waste. These do not, therefore, contribute to the recycling targets to be achieved. Amongst these fractions are **polyurethane (PU) insulating foam from cooling LHA or fractions of brominated plastics from screens and SHA streams**. **Lastly, after having recovered the majority of resins, certain residual fractions** do not enter recycling processes but are recovered as SRF or via non-hazardous incineration plants or disposed of in non-hazardous waste landfills. In order to improve the percentage of recycled plastics, it is therefore essential to have additional solutions to the mechanical recycling of WEEE plastics. Chemical recycling technologies could potentially contribute to these different plastic fractions and contribute in achieving material recovery rates. Through this study **ecosystem** wants to examine this area.

Currently, the topic of chemical recycling is essentially examined from a packaging angle given the challenges to achieve recycling rates in this sector.

During the study, other European WEEE take-back scheme operators were contacted in order to have their views on these technologies. On the whole, chemical recycling appears to be of interest in order to recover plastic in particular for packaging. However despite this, very few have been interested in the chemical recycling of their plastics. They indicated that given the complexity of plastics in WEEE, the major developers of these technologies do not take into account the sources and it is too early, according to them, to consider these technologies as a genuine and viable solution for WEEE plastics.

Chemical recycling is defined by the ISO 15270 standard such as the conversion of monomer or the production of new primary materials through the modification of the chemical structure of plastics via cracking, gasification or de polymerisation. Today, two important chemical recycling avenues are being examined: thermolysis (essentially rapid pyrolysis) and solvolysis. Whereas the first consists in heating plastics in an inert atmosphere (i.e. in the absence of oxygen), the second consists in causing a reaction between the resin with a solvent such as water, methanol or ethylene glycol. A third technology known as selective dissolution is often included in chemical recycling processes even though this is not

performed under the cover of a standard. Indeed, compared to solvolysis, which “cuts up” the polymer chain into pieces, selective dissolution will simply dissolve the polymer without breaking down or modifying it chemically. This technology can be used for both separating different types of plastics by dissolving only one of the plastics in the blend or for “extracting” certain additives (by dissolving only either the polymer or the targeted additive). Given the number of solvents available, this technology can be applied to many situations but requires, in particular, the efficient recycling of these solvents in order to be competitive. In this study, dissolution will be included in chemical recycling technologies.

Solvolysis technologies are quite selective in the sense that they enable monomers to be recovered (or their precursors). This avenue is particularly adapted to polymers resulting from polycondensationⁱⁱ (i.e. resins such as PET, polyamides, polycarbonate and PU). Given the selectiveness of the reaction it is essential to have **pure plastic** streams for these technologies.

Amongst thermolysis technologies, the one that is most studied is **rapid pyrolysis which consists in “flash” heating plastics in the absence of oxygen**. According to operating conditions (temperature, type of the reactor, etc.), **this will produce oil** (the aim of the process), **a gaseous fraction and a solid fraction** called “coke” or “char”. Rapid pyrolysis is capable of treating a larger range of plastics than solvolysis and enables plastic blends to be treated. It is particularly suited to polymers resulting from polyaddition such as polyethylenes (PE), polypropylene (PP), styrenics (PS, HIPS, ABS, SAN, etc.) as well as PMMA.

In some cases (styrenic resins and PMMA), **pyrolysis may be selective**, i.e. mainly produce monomers that could be used nearly directly to reproduce plastics.

For other cases (PEP/PP or blended plastics), **the oil obtained from pyrolysis will be more or less equivalent to a naphtha** and could be used as input to steamcrackers. This point constitutes one of the limits of pyrolysis observed by environmental NGOs in as much as oil from pyrolysis can be transformed not only into plastics but also into fuel and these two applications do not have the same value in regulatory terms (material and energy recovery respectively). The quality of oil obtained is an important factor for the economic and environmental competitiveness of these processes.

Today France has just a little less than a dozen chemical recycling projects. Most of these projects are focused on packaging but two projects target other sources. One is a Dow Chemicals project in partnership with Eco-mobilier to treat PU foams from mattresses using solvolysis and the second, a project by the start-up Polyloop which aims at recycling PVC from different sources (construction, packaging, medical PVC, etc.) via selective dissolution.

In the WEEE sector, recycling could be applied to the following fractions.

In the first instance, **brominated plastic fractions could be treated either by rapid pyrolysis or by selective dissolution**. Indeed, several academic works study the treatment of the brominated fraction of WEEE plastics. **Pyrolysis breaks down brominated flame retardants** and recovers a portion of the plastic mass in the form of oil. The difficulty in this process lies in **the capacity to free and to capture bromine in order to obtain quality oil**. However, in addition to recovering bromine this technology may also enable **antimony to be recovered**, a strategic metal. Several European projects are examining selective dissolution **to treat brominated fractions**. Two strategies are today being investigated: **the extraction of brominated flame retardants from uniform plastic streams** with prior sorting (single resin) and **the treatment of the blended fractions** (containing brominated plastics as well as other resins such as PMMA or PC, etc.) **by successive selective dissolution operations**. A European project called NONTOX, managed by an Italian WEEE take-back scheme operator, ERION, is currently in progress to investigate these two strategies using selective dissolution.

The second application of chemical recycling in the WEEE sector could be **for the material recovery of polyurethane foams from cooling LHA streams**. This type of foam could be treated using solvolysis as in the DOW/ Eco-mobilier project. However, pooling with the mattress streams is not possible because these are two different types of foams (flexible in the case of mattresses and rigid for WEEE). Several academic works are also interested in the pyrolysis of polyurethane foam. However, this seems to be less mature today than solvolysis.

ⁱⁱⁱThe terms “polyaddition” and “polycondensation” designate the method (or reaction) allowing a polymer to be obtained:

- Polyaddition: monomers are added together: no atoms are lost. Polyolefins (PE and PP), polystyrene (PS), PVC, PMMA and even POM are found in this family.
- Polycondensation: monomers react amongst themselves forming a polymer and (often) a small molecule is removed. PET, polyamides are found in this family (generally)

Chemical recycling could be envisaged to treat certain residual fractions after the recovery of resins of interest (PP/ABSHIPS). Today these residual fractions are more or less lost during the sorting phase, dispersed amongst the different operators and mixed with others. These residues are at best traded (which causes a loss in traceability) or in energy recovery in the form of SRF or even landfilled. This could be partly treated by pyrolysis or by selective dissolution. Nevertheless it would seem that this area is limited given the dispersal of these fractions, the little information available in terms of composition and the different processes used by the different operators treating WEEE.

Relating to the environmental interest of the chemical recycling technologies, it is clear that there are still few studies and those that are made public by industrials are often limited to a summary or press releases. This type of communication is rarely accompanied by the publication of a comprehensive and transparent evaluation allowing key technical data and the methodologies implemented to be known.

Some initial findings, mainly deal with the problem of greenhouse gases, not specifically covering plastics from WEEE, show that recycling processes, whether mechanical or chemical, would be of more interest than energy recovery via incineration. However, the comparative interest of recovering plastics in the form of SRF (substitute for traditional fossil fuels, in cement kilns for example) has received little attention. The cross-disciplinary studies examined, also tend to establish that the technologies allowing polymers to be kept or monomers to be obtained would be of a higher interest than thermal cracking or gasification processes.

It is also important to emphasise that the question of environmental interest of the chemical recycling processes is currently subject to different points of views, in particular that of environmental NGOs and industrials. This is particularly prominent in the “pyrolysis/steam cracking, the debates focus on both technical aspects and the implementation of a mass balance-type control chain (as defined by ISO 22095: 2020) enabling the quantities of recycled materials to be justified and even methods for calculating the rate of incorporation of recycled materials as well as recycling rates.

In all cases, the publications identified in this study do not focus on plastics from WEEE. Therefore, their specifics and the effects of implementing chemical recycling procedures need to be further studied in detail. In view of this and in order to shed light on technical and methodological questions this report therefore focuses on:

- i) presenting and challenging some of the methodological choices implemented in existing LCA studies focusing on “pyrolysis/steamcracking”;
- ii) explaining “mass balance” control chain principles fostered by certain stakeholders and the aspects that deserve to be clarified;
- iii) providing recommendations as to technical data to be considered in the context of future studies on the subject.

To conclude, chemical recycling technologies may contribute to increasing plastics recovery from WEEE in the first instance by allowing better recovery of PU foam in cooling LHA (solvolysis). Secondly, rapid pyrolysis or selective dissolution technologies could also be investigated for the recovery of brominated plastic fractions from screen and SHA treatment that are often disposed of as hazardous waste. Lastly, the residual fractions following the withdrawal and mechanical recycling of the main resins could be envisaged in particular by rapid pyrolysis on condition that better information on the characteristics of these fractions is available, in particular in terms of composition.

Nevertheless, **chemical recycling technologies are not miraculous solutions and often require preparation of the material upstream or purification steps downstream, which may be costly.**

The high diversity of plastics contained in WEEE, the sector’s organisation and the low volumes compared to other sectors such as packaging are all factors which may limit the application of these technologies in the WEEE sector. The technological costs as well as the question of environmental and regulatory impacts are points to be watch out for.

SOMMAIRE

RESUME	2
SOMMAIRE.....	9
1. CONTEXTE ET ENJEUX.....	11
A. Consommation de plastiques en Europe.....	11
B. Fin de vie des plastiques en Europe.....	11
C. La collecte et le recyclage des plastiques en France	12
D. Evolution récente du contexte des plastiques et la question des substances.....	14
Actions au niveau Européen	15
Actions au niveau Français	15
La Chine et les autres pays asiatiques	16
E. Impacts sur la chaîne de valeur	17
F. Les plastiques issus des DEEE.....	18
Problématique des retardateurs de flammes bromés	20
La question de l'antimoine	22
Les défis du recyclage des plastiques issus de DEEE	22
2. LE RECYCLAGE CHIMIQUE	24
A. Cadre normatif et réglementaire du recyclage chimique	24
B. Intérêt actuel pour le recyclage chimique.....	25
Cas de l'emballage	25
Cas des plastiques issus des DEEE	26
C. Vision prospective : quelle place pour le recyclage chimique ?	29
3. LE RECYCLAGE MATIERE DES PLASTIQUES :.....	31
A. Le recyclage mécanique :	31
B. Le recyclage chimique :	34
Les différents modes de recyclage « chimique » des plastiques en fin de vie :	34
C. Bilan	53
4. APPLICATION DES TECHNOLOGIES DE RECYCLAGE CHIMIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE AUX PLASTIQUES ISSUS DE DEEE.....	54
A. Recyclage des PP/ABS/HIPS Bromés.....	54
Thermolyse des plastiques bromés	54
Dissolution sélective et extraction par solvant	60
Bilan des technologies de pyrolyse et de dissolution sélective	65
B. Traitement des fractions plastiques résiduelles issues du traitement des PAM et écrans	65

C. Traitement de la fraction résiduelle de plastiques issus de GEM Hors-Froid en mélange par pyrolyse	67
D. Traitement des mousses polyuréthanes issu de GEM Froid	68
Recyclage chimique des polyuréthanes par solvolysse	68
Autres voies pour le recyclage chimique des polyuréthanes	70
5. CONCLUSIONS.....	72
6. POUR RESUMER	73
7. ALLER PLUS LOIN : VERS UNE EVALUATION ENVIRONNEMENTALE DES PROCEDES DE RECYCLAGE CHIMIQUE DES PLASTIQUES ISSUS DE DEEE. 74	
A. Des communications nombreuses, mais peu transparentes quant aux données techniques et aux choix méthodologiques.....	74
L'intérêt environnemental, un enjeu clé	74
Des évaluations qui peinent à s'inscrire dans le cadre d'un dialogue scientifique et technique	75
B. Revue de quelques travaux existants : des premières tendances, des questionnements. 76	
Intérêt respectif des différents procédés	76
Pyrolyse de déchets plastiques et utilisation de l'huile de pyrolyse en vapocraqueur	78
Approche Mass Balance (chaîne de contrôle)	80
C. Recommandations en vue de la conduite d'évaluations environnementales portant sur des fractions plastiques de DEEE	82
Connaitre les caractéristiques spécifiques des déchets et comprendre les critères d'acceptation en entrée des procédés	83
Identifier les différentes étapes de la chaîne de recyclage et établir les données techniques clés : bilans des flux entrants et sortants, rendement, etc.	83
Etablir le ou les scénario(s) de référence ainsi que les profils évités grâce à la substitution matière	84
BIBLIOGRAPHIE	85

1. Contexte et enjeux

Depuis 60 ans, la consommation de plastiques n'a fait que s'accroître grâce aux propriétés exceptionnelles de ces matières, en premier lieu légèreté, adaptabilité, durabilité et faible coût. Selon les chiffres annuels diffusés par Plastics Europe¹, la consommation mondiale a encore progressé de plus de 3% entre 2017 et 2018 pour atteindre 359 millions de tonnes (Mt). L'Europe aujourd'hui ne représente plus que 17% de la production mondiale de plastique avec 61,8 Mt produites. Cette part diminue d'année en année ; l'essentiel de la production se situant maintenant en Asie (51%).

A. Consommation de plastiques en Europe

L'Europe a transformé 51,2 millions de tonnes de plastiques en 2018 pour l'essentiel dans l'emballage (39.9%), la construction (19.8%) et l'automobile (9.9%). Ces 3 secteurs représentent près de 70% de la demande européenne annuelle de plastiques. **Le secteur des équipements électriques et électroniques vient en 4^{ème} position avec 6.2% de la demande** (Figure 1).

En termes de résines plastiques, les polyoléfines (PP et PE) sont les plus utilisées. Elles sont suivies par le PVC, les mousses polyuréthanes et le PET.



Figure 1 : Demande Européenne de plastiques par secteur et par résine en 2018¹

B. Fin de vie des plastiques en Europe

Le recyclage des plastiques post-consommation a fortement progressé durant les 15 dernières années passant de 5Mt en 2006 à presque 10 Mt en 2018. Malgré cette progression importante, la majorité des plastiques post-consommation collectés est toujours incinérée (42%) ou enfouie (25%) ; le reste (32%) étant recyclé en Europe pour 81% et hors Europe pour 19%, comme le montre la Figure 2.

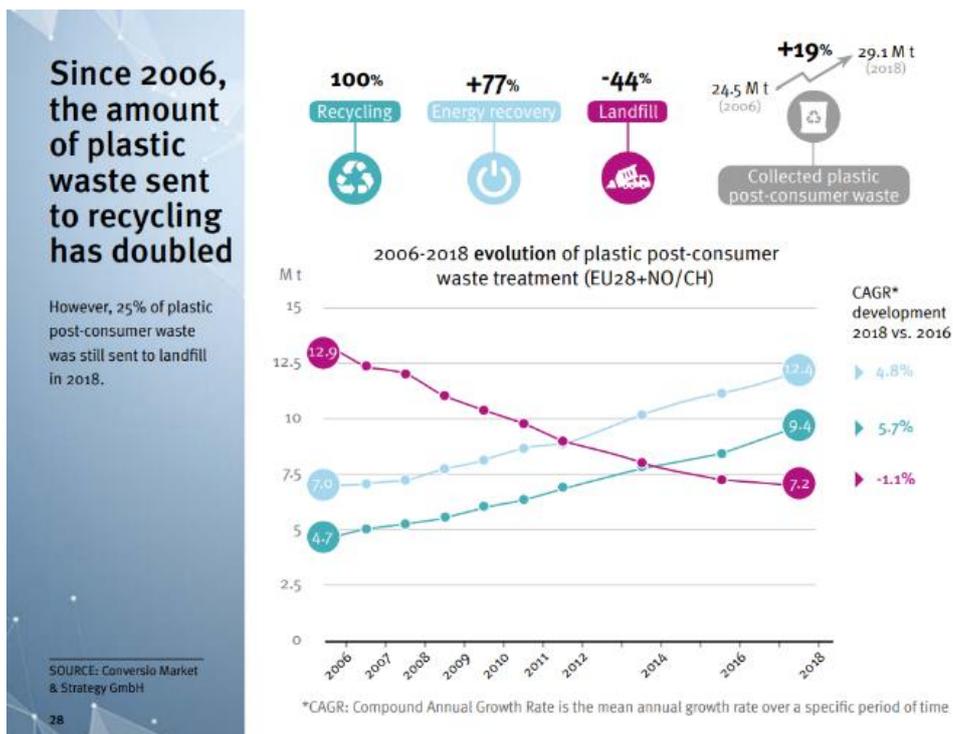


Figure 2 : Evolution de la fin de vie des plastiques en Europe (source Plastics Europe)¹

C. La collecte et le recyclage des plastiques en France

La France se distingue des autres pays Européens en matière de filières de recyclage des plastiques par ses filières à responsabilité élargie des producteurs. En effet, la France a créé de nombreuses filières REP dont plusieurs doivent gérer des flux de plastiques. Il est important de noter que dans la majeure partie des cas, ces filières ne vont pas recycler des plastiques mais plutôt des produits en fin de vie qui contiennent seulement une partie de plastiques et beaucoup d'autres matériaux. A titre d'exemple, dans la filière emballage, les emballages plastiques ne représentent que 20% du flux traité par CITEO. Ces emballages étant eux-mêmes composés à 80% de plastiques. Dans la filière automobile (VHU) et des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), la proportion de plastiques est respectivement de l'ordre de 13% et de 17%.²

La répartition des déchets plastiques par filière se répartit de la manière suivante :

- Les déchets d'emballages** – Le gisement théorique des emballages plastiques en fin de vie représentent environ 2Mt/an² :
 - ⇒ 1,1Mt/an sont des emballages ménagers et sont traités par CITEO
 - ⇒ 0,9Mt sont des emballages industriels et commerciaux et sont collectés de gré à gré. Malheureusement sur ces 2Mt/an, seules 700kt sont collectées en vue du recyclage.² Ces gisements sont majoritairement composés de Polyoléfines (PEhd, PEbd, PP), de PET et de PS. On y trouve aussi des emballages multicouches et quelques emballages en PVC.
- Les déchets issus du BTP** - Le gisement de plastiques dans le flux des déchets du BTP est estimé à environ 390 000t/an selon l'étude ADEME, DGE, 2ACR de 2015.² Cette filière n'ayant pas d'éco-organismes, les données restent assez imprécises. La première résine retrouvée dans le bâtiment est le PVC, suivie par les isolants comme le polystyrène et le polyuréthane.
- Les déchets de la filière VHU** - Le gisement de plastiques dans le flux des VHU est estimé à environ 415 000t/an selon l'étude ADEME, DGE, 2ACR de 2015.² Le PP est la résine majoritaire dans ce flux.

- **Les déchets de la filière des plastiques pour l'agriculture** - La filière des plastiques agricoles est gérée par ADIVALOR sous la forme d'une REP volontaire. ADIVALOR a collecté 79 000 tonnes de plastiques et emballages usagés en 2019.³ Les principales résines sont le PEbd (film, big-bag...), le PEhd (emballages) et le PP (ficelles, filets et big-bag).
- **Les déchets de la filière des DEEE** - Le gisement potentiel des déchets DEEE est estimé à près de 2 millions de tonnes. Cependant, ces déchets sont constitués essentiellement de métaux. La part potentielle des plastiques est estimée à 315 000t soit environ 17% de la masse. Aujourd'hui sur la base des objectifs de collecte annoncés, le flux potentiel de plastique visé est de l'ordre de 205 000t.

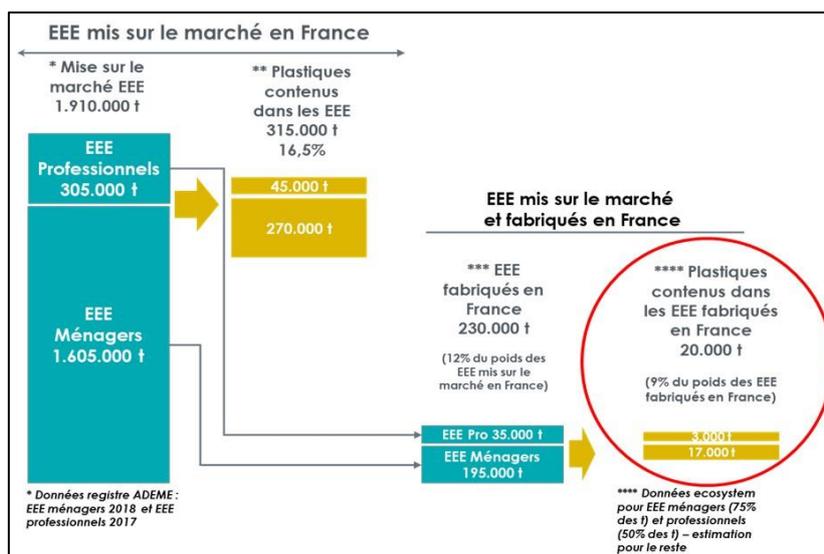


Figure 3 : Part de plastiques dans les flux d'EEE (données ecosystem)

La Figure 4 ci-dessous issue de l'étude 2ACR, ADEME, DGE sur l'analyse de la chaîne de valeur du recyclage des plastiques de 2015 donne une vision agrégée complémentaire, certes un peu plus ancienne, des flux de déchets plastiques en France.²

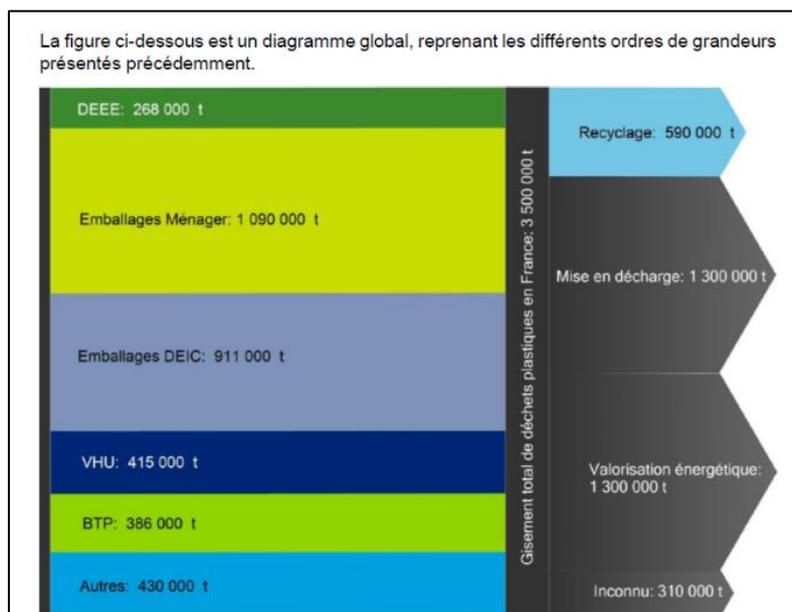


Figure 4 : Diagramme de flux des plastiques en France (Deloitte 2015)²

La collecte et le recyclage des plastiques peuvent aussi être visualisés à partir d'un autre graphique proposé par la même étude (Figure 5). Celle-ci montre que lors de cette dernière étude basée sur les chiffres de 2012, seul **1/3 du gisement de plastique en fin de vie était capté** en vue du recyclage d'une part et que **50% était envoyé en recyclage** en France.²

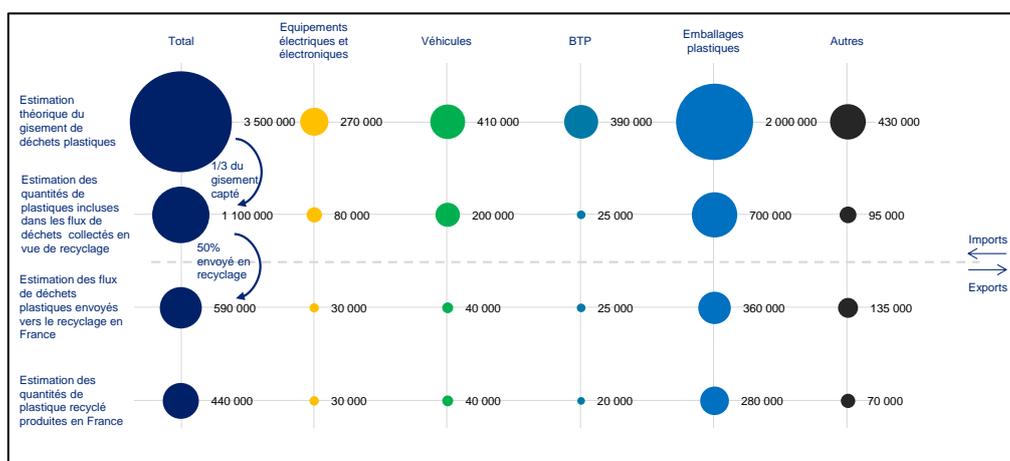


Figure 5 : Flux de déchets plastiques en France par origine (tonnes) – 2012²

Aujourd'hui, les 440 000 tonnes de plastiques recyclés produits en France sont consommés essentiellement sur le territoire Français pour environ 300 000 tonnes. Malheureusement cela ne représente que 6 à 7% de la demande française de plastiques contrairement aux autres matériaux comme la filière des papiers-cartons, des métaux ou du verre qui présentent des taux d'incorporation de matière recyclée nettement supérieurs de l'ordre de 50% à 60% (Figure 6).

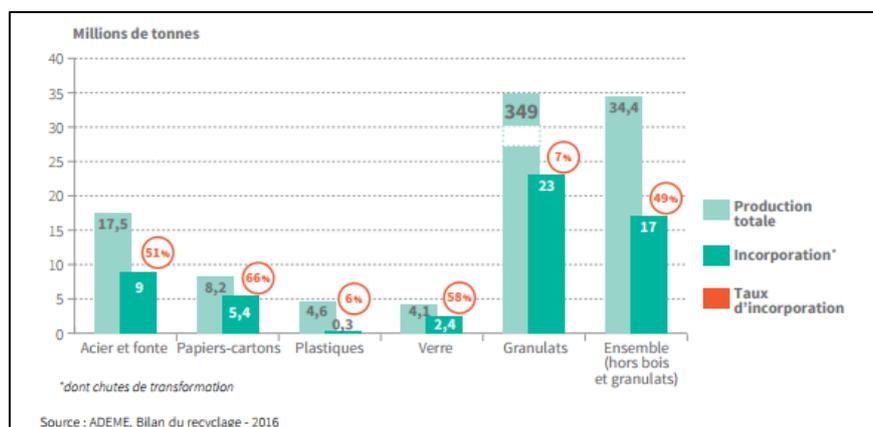


Figure 6 : Matières premières issues du recyclage et taux d'incorporation - 2014⁴

Ces différentes figures mettent en lumière le fossé à combler en termes de collecte, de recyclage et d'incorporation pour les plastiques, en particulier par rapport aux autres matériaux (acier, verre, papiers/cartons) .

D. Evolution récente du contexte des plastiques et la question des substances

Durant les 5 dernières années, le contexte du recyclage des plastiques a fortement évolué. Le problème de la pollution générée par ces plastiques qui s'accumulent dans l'environnement est devenu une inquiétude environnementale majeure. En effet, la diffusion d'images-choc d'animaux pris au piège dans des plastiques flottants ou de photos du 7^{ème} continent a interpellé le grand public et a contribué à la prise de conscience collective de cette « problématique plastique ». La dégradation de cette matière sous l'effet des effets environnementaux (abrasion, oxydation par les UV, ...) et biologiques pour former des microplastiques puis des nanoplastiques a amplifié ces inquiétudes.

La question des substances chimiques associées aux plastiques a également engendré de fortes inquiétudes. Les travaux menés dans le cadre de la réglementation REACH pour sécuriser la fabrication et l'utilisation des substances chimiques dans l'industrie européenne a permis d'identifier de nombreuses substances chimiques potentiellement à risque. Ainsi, plusieurs substances chimiques qui ont longtemps été utilisées dans les plastiques comme plastifiants ou retardateurs de flamme sont aujourd'hui interdites ou restreintes d'utilisation. Malheureusement, les plastiques les plus anciens arrivant aujourd'hui en fin de vie peuvent toujours en contenir et risquent de se retrouver à nouveau dans des produits si ces anciens plastiques sont recyclés. Pour limiter ces risques, les pouvoirs publics ont mis en place des exigences sur la séparation et l'élimination de certains plastiques au cours du traitement des déchets. C'est le cas, dans la filière de gestion des DEEE, des plastiques contenant des retardateurs de flammes bromés. Par ailleurs, les réglementations relatives aux produits évoluent pour intégrer progressivement des restrictions ou obligations de suivi sur l'utilisation de certaines substances, ces restrictions pouvant s'appliquer aux plastiques recyclés (ex : RoHS, substances SVHC ciblées via REACH...)

Les progrès scientifiques récents ont également permis de mettre en lumière de nouveaux mécanismes de toxicité comme les effets de perturbateurs endocriniens. Aujourd'hui certains additifs utilisés dans les plastiques ou les papiers-cartons sont soupçonnés d'être des perturbateurs endocriniens inquiétant les législateurs et la population.

Les pouvoirs publics se sont donc engagés dans des politiques pour réduire drastiquement d'une part la dissémination des plastiques dans l'environnement et d'autre part le risque chimique pour la population (Chemical Strategy for Durability Européenne).

Actions au niveau Européen

C'est dans ce contexte que l'Union Européenne s'est dotée en 2015 d'un **Plan d'action pour l'économie circulaire**⁵ puis en janvier 2018 d'une **Stratégie « Plastique »**⁶ dont le principal objectif en 2030 est que **50% des déchets plastiques soient recyclés**. La stratégie « Plastique » impose également que **100% des emballages plastiques** (qui représentent 60% des déchets plastiques) **soient recyclables et/ou réutilisables**. Pour atteindre ces objectifs, l'Union Européenne compte d'une part sur **l'éco-conception** (et en particulier **la conception en vue du recyclage**) pour faciliter le tri et le recyclage (notamment mécanique) des plastiques mais aussi sur **une consommation accrue de matières plastiques issues du recyclage** en dynamisant la demande ; au départ sous forme d'**engagements volontaires** des filières voire sous forme de **contenu en recyclé obligatoire**. L'Union Européenne compte aussi sur la contribution des chimistes pour **garantir des normes de qualité plus élevées**.

Si la stratégie plastique a une portée très large, celle-ci s'est essentiellement focalisée sur les volets éco-conception, réemploi, recyclage et intégration de plastiques issus du recyclage.

Cependant, le volet « réduction/prévention » des déchets, prioritaire dans la hiérarchie des modes de traitement (de la directive cadre « déchets » de 2008) n'a pas réellement été traité. Cet aspect de la gestion des déchets plastiques a été adressé dans **la directive « SUP »** (pour single-use plastics) publiée en juin 2019 qui a interdit de nombreux plastiques à usage unique (paille, pic à steak...) et a mis de nouvelles contraintes en matière de conception, d'usages et de collecte de plusieurs produits à usage unique (mégot, emballages, gobelets...)⁷.

A ces deux textes, il faut ajouter toutes les réglementations Européennes qui ont été modifiées ces dernières années comme les directives « Emballages et déchets d'emballages », DEEE ou VHU...

Actions au niveau Français

De son côté, la France s'est également engagée depuis plusieurs années dans un virage réglementaire autour des plastiques notamment à partir de la **Loi de Transition Energétique pour la Croissance Verte** (LTECV) de 2015.⁸ Mais c'est réellement à partir de mi-2017 avec l'annonce du Premier Ministre Edouard Philippe d'un objectif de 100% des plastiques recyclés en 2025 (transformé quelques mois plus tard en « tendre vers 100% de plastiques recyclés en 2025 »), que la pression sur les plastiques

s'est accrue. Cela a commencé par les travaux de la **Feuille de Route vers l'Economie Circulaire (FREC)**⁹ dont la problématique « plastique » était l'un des points centraux. Cette Feuille de Route de 50 mesures, coconstruite avec les industriels et les ONG a été publiée en mai 2018 aux termes d'un débat de plus de 6 mois. Celle-ci reprenait certains points de la stratégie plastique Européenne comme les **engagements volontaires d'incorporation** et s'appuyait sur les filières à Responsabilité Elargie du Producteur pour **généraliser l'éco-modulation** pour favoriser l'intégration de plastiques recyclés. Elle prévoit aussi la **création de nouvelles filières (Jouets, articles de sports et de loisirs, de bricolages et de jardin, matériaux du bâtiment)** et **l'élargissement d'autres** comme par exemple pour les emballages industriels et commerciaux.

La loi Anti-Gaspillage et pour l'Economie Circulaire (Loi AGEC)¹⁰ promulguée en février 2020 traduit une grande partie de cette feuille de route ainsi que la transposition en droit Français de certains objectifs européens dont par exemple ceux de la directive SUP.

A ces deux lois (LTECV et Loi AGEC), il faut également ajouter la loi EGALIM¹¹ qui avait aussi anticipé certains articles de la directive SUP. L'infographie ci-dessous reprend l'ensemble des interdictions progressives.

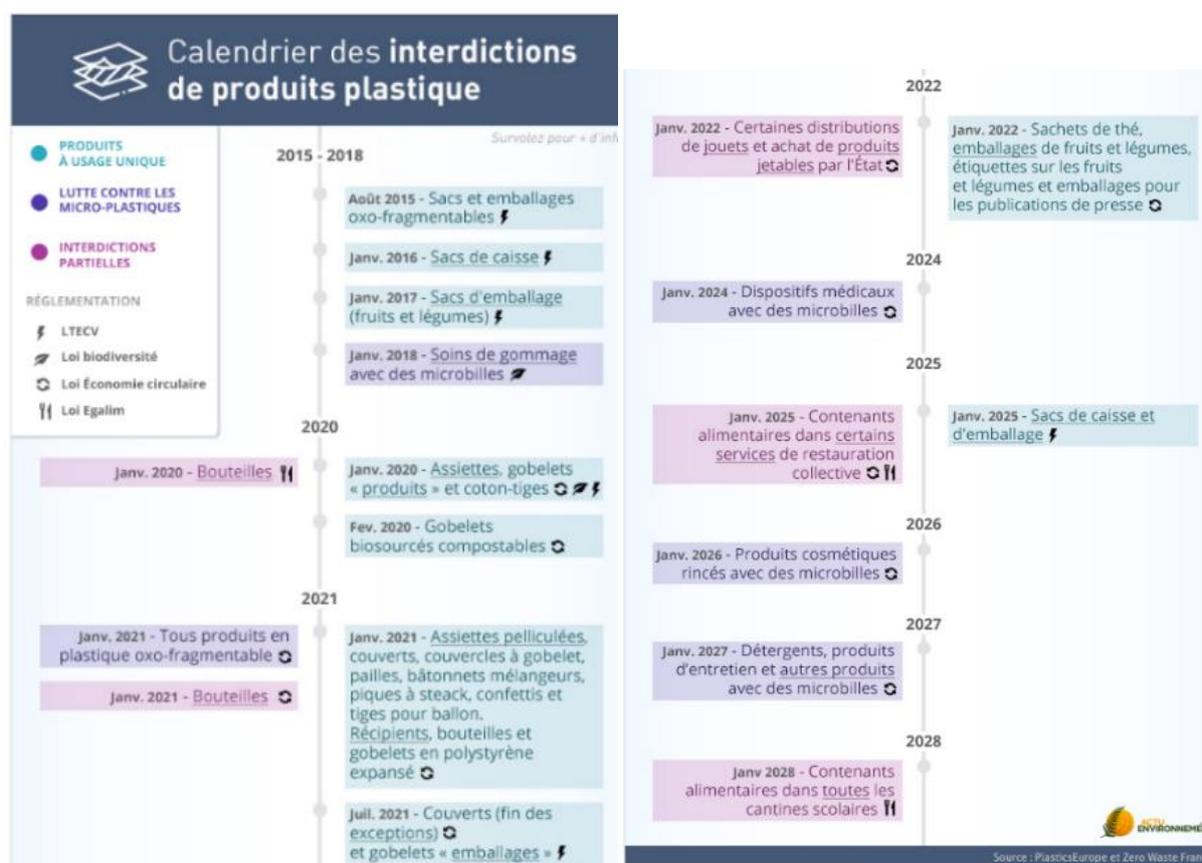


Figure 7 : Calendrier des interdictions de produits plastiques selon les différentes lois¹²

La Chine et les autres pays asiatiques

Par achever le panorama mondial, en Aout 2017, la Chine a annoncé l'**interdiction de l'importation d'un grand nombre de déchets sur son territoire** dont notamment les déchets plastiques post-consommation et même certains plastiques post-production.¹³ Cette annonce a profondément modifié le marché mondial des déchets plastiques. En effet, selon les estimations, la Chine importait 45% des déchets plastiques depuis les pays développés. A partir du 1^{er} Janvier 2018, les flux se sont alors réorientés vers d'autres pays asiatiques à bas coût qui se sont rapidement retrouvés débordés par ces flux de déchets.¹⁴ Ce bouleversement a mis en lumière les exportations de déchets des pays développés vers ceux en voie de développement. Ces pays n'ont pas tardé à réagir en interdisant à leur tour, l'importation de certains déchets (Thaïlande¹⁵, Malaisie¹⁶) et également à renvoyer à leurs « producteurs » les conteneurs de déchets importés illégalement¹⁷.

Les déchets Européens qui étaient précédemment exportés vers l'Asie semble aujourd'hui s'être reportés vers des pays plus proches comme l'Afrique et la Turquie.¹⁸

E. Impacts sur la chaîne de valeur

L'ensemble des éléments énoncés précédemment montre les défis à relever pour la chaîne de valeur des plastiques (Figure 8).

- En premier lieu, développer **la collecte** pour stopper les fuites de plastiques dans l'environnement et les orienter vers le recyclage notamment.
- **Le second défi est le recyclage.** Aujourd'hui, plus de 99% des plastiques qui sont recyclés, le sont mécaniquement. Hors, ces technologies ont montré leurs limites notamment pour certains plastiques complexes, souillés ou pollués. De plus, les technologies de recyclage mécanique entraînent une dégradation progressive de la qualité du plastique. Aussi est-il nécessaire de développer de nouvelles techniques permettant de recycler les matières qui ne peuvent être recyclées mécaniquement comme les plastiques multicouches ou les plastiques contaminés. Le défi est aussi d'obtenir des plastiques à plus haute valeur ajoutée (meilleures propriétés techniques et esthétiques);
- Le troisième défi est celui de **l'intégration des plastiques recyclés.** Effectivement avec seulement 6 à 7 % de plastiques recyclés aujourd'hui incorporés dans de nouveaux produits, les acteurs de la plasturgie vont devoir mettre les bouchées doubles pour atteindre les objectifs fixés par les nouvelles réglementations et notamment l'objectif de 100% de plastiques recyclés à horizon 2025 en France.
- Le dernier défi est celui de **l'éco-conception** par les metteurs en marché. Une meilleure conception de produits doit permettre d'en faciliter le tri et donc le recyclage tant techniquement qu'économiquement. A titre d'exemple, les méthodes d'assemblage par collage peuvent être fortement pénalisantes pour les étapes de recyclage.
- Au-delà de ces 4 premiers défis, un défi supplémentaire repose dans la traçabilité des matières durant l'ensemble des opérations allant de la collecte en fin de vie jusqu'à la réintégration dans de nouveaux produits. En effet, au regard des objectifs de collecte et de recyclage d'un côté (tendre vers 100% de plastiques recyclés à horizon 2025) et d'intégration de matières recyclées de l'autre, sans oublier les questions réglementaires liées à la sécurité sanitaire des matières recyclées, cette notion de traçabilité est devenue cruciale.

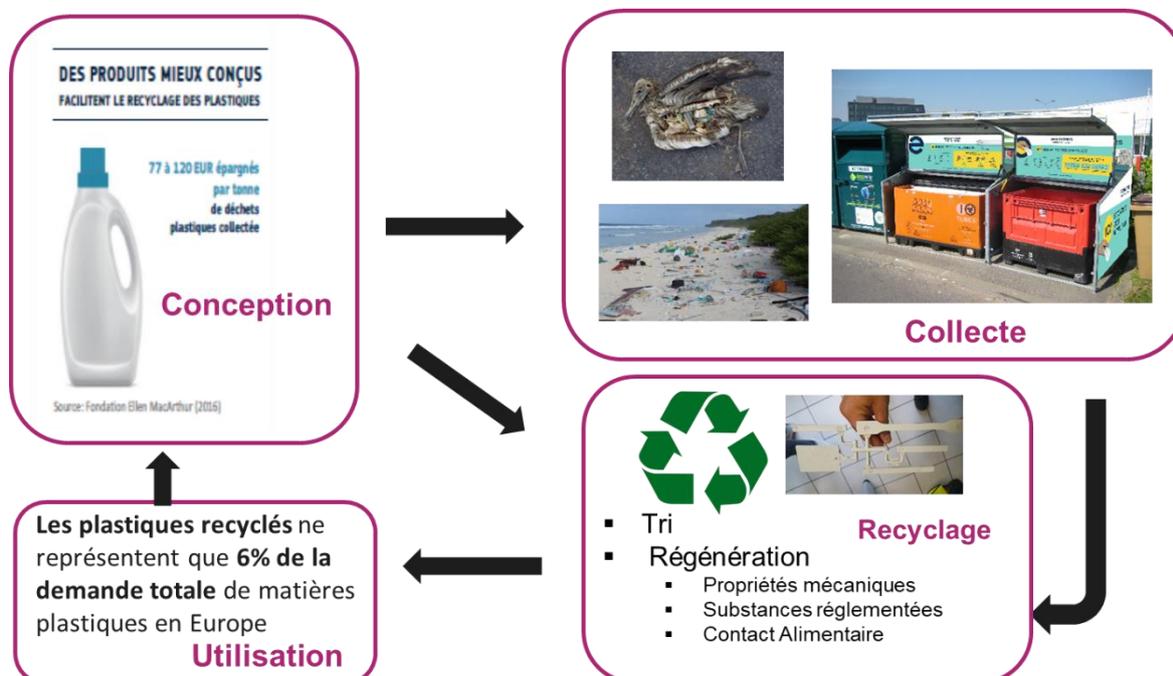


Figure 8 : Les défis du recyclage des plastiques

C'est par l'action conjuguée sur ces 4 défis que les plastiques pourront réellement entrer dans une économie circulaire.

F. Les plastiques issus des DEEE

La collecte des DEEE ne cesse d'augmenter depuis la création de sa filière. Ainsi en 2019, ecosystem a collecté près de 600 000t de DEEE ménagers auxquels il faut ajouter près de 40 000t de DEEE professionnels et 5 000t de lampes. Ces chiffres sont à mettre en perspective avec près de 1.5 millions de tonnes d'équipements électriques et électroniques mis sur le marché la même année.

Les 5 principaux flux collectés par ecosystem contenant des plastiques sont :

- Les écrans à tube cathodique (CRT)
- Les écrans plats
- Les gros appareils ménagers froid (GEM Froid)
- Les gros appareils ménagers hors froid (GEM HF)
- Les petits appareils ménagers (PAM).

Chacun de ces flux présente une part de plastiques différente comme le montre le tableau ci-dessous. Le taux moyen de plastiques dans les DEEE est de l'ordre de 17% avec des différences importantes autour de cette moyenne (6% pour le GEM HF contre 31% pour le GEM froid).

Flux	Collecte 2019 (t)	Part plastique moyenne extraite en 2019	Tonnage plastique extrait (t)
PAM	163 973	22%	36 861
Ecrans CRT	28 403	16%	4 550
Ecrans Plats	12 328	29%	3 559
GEM HF	279 234	6%	16 863
GEM Froid	101 922	31%	31 596
Tonnage total	585 860		

Tableau 1 : Flux de DEEE collectés par ecosystem (données ecosystem 2019)

La composition en termes de plastiques est également très variable en fonction des différents flux. En effet, l'un des flux les plus simples en termes de diversité est le flux de GEM Froid qui est essentiellement composé de 4 types de résines (PS, ABS, PP et mousse polyuréthane). Le flux des vieux écrans CRT est aussi relativement homogène (Figure 9).ⁱⁱⁱ

ⁱⁱⁱ Il est important de noter que dans l'ensemble de ces « camemberts », le terme de « plastiques bromés » définit les plastiques certes bromés mais aussi les plastiques dont la densité est similaire ou supérieur (densité supérieure à environ 1.1) à celle des plastiques bromés (voir plus loin)



Figure 9 : Composition en plastiques des flux GEM Froid et écrans CRT (données ecosystem)

Cette diversité s'accroît dans le flux de GEM HF avec près d'une vingtaine de résines différentes (Figure 10). Fort heureusement, l'une des résines (PP) est très majoritaire par rapport aux autres.

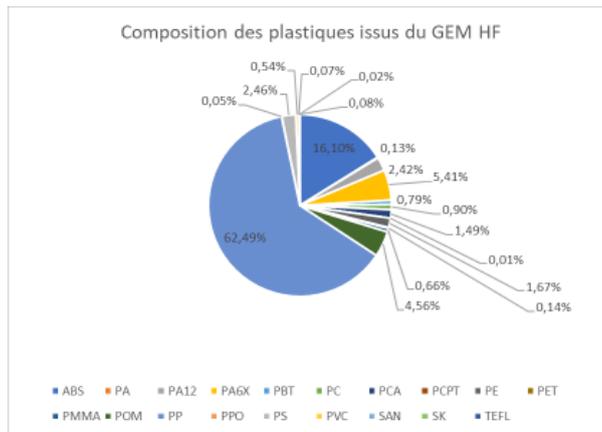


Figure 10 : Composition du flux de GEM Hors Froid

Enfin dans les deux flux restants (Ecrans plats et PAM), la diversité est très importante même si quelques résines semblent former des clusters importants (Figure 11).

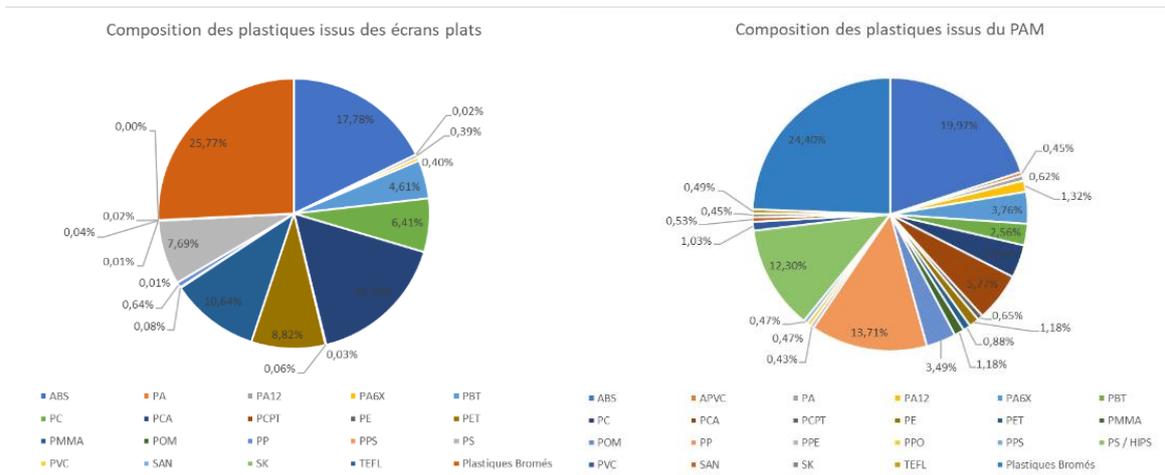


Figure 11 : Composition en plastique des flux de DEEE (données ecosystem)

Malgré la très grande diversité de ces 5 flux (surtout les 2 derniers), 3 résines sont globalement majoritaires dans les DEEE. Il s'agit de :

- l'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène) et du polystyrène (PS ou HIPS), qui font partie de la famille des polymères styréniques (qui compte également le SAN),
- le polypropylène (PP) qui appartient à la famille des polyoléfinés (qui compte également le PE).

Malheureusement, ces résines peuvent être chargées avec charge minérale et/ ou des additifs comme des retardateurs de flamme bromés, les rendant pratiquement impossible à recycler mécaniquement.

Trois autres résines sont également importantes :

- le polycarbonate (PC),
- le mélange de polymères (ABS-PC),
- le polyuréthane (PU) utilisé sous forme de mousses isolantes dans le GEM Froid.

Problématique des retardateurs de flammes bromés

Pour des questions évidentes de sécurité (limiter les départs de feu et ralentir leur propagation), de nombreux équipements électriques et électroniques ne peuvent être fabriqués avec des polymères sans y ajouter des agents retardateurs de flammes (RF), en particulier phosphorés RFP ou des composés bromés (RFB).

On dénombre aujourd'hui environ 350 substances différentes utilisées comme retardateurs de flamme et répertoriées dans la littérature, comme par exemple dans *The index of Flame Retardants (The Swedish National Chemicals Inspectorate. A compilation of flame retardants. PM no. 6/1995, Kemikalieinspektionen, Solna* qui, bien qu'ancien, fournit une liste de pas moins de 200 retardateurs de flammes bromés.

Les principaux retardateurs de flammes bromés utilisés sont :

- Polybromodiphényléther (PBDE)
- TBBPA
- HBCD(D)
- Polybromobiphényl (PBB)

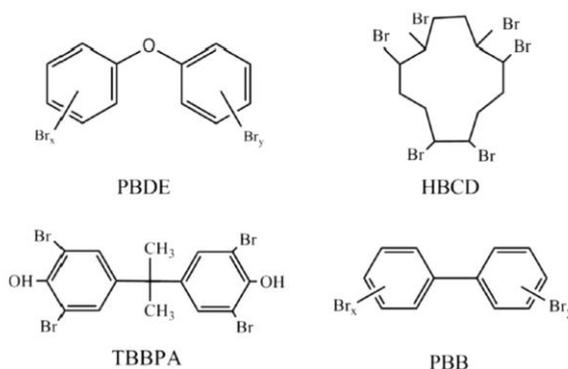


Figure 12 : Formule chimique des principaux retardateurs de flamme bromés¹⁹

Les deux premiers ont été interdits d'usage (RoHS²⁰, REACH²¹, POP²²) et ne sont donc plus utilisés mais des quantités substantielles restent dans les plastiques issus d'équipements électriques et électroniques anciens. Le DécaBDE reste le RFB le plus fréquemment retrouvé dans les DEEE historiques. Ce composé a été ajouté à la liste des POP de la convention de Stockholm en 2019 et par ricochet au règlement POP de l'UE et a été utilisé encore durant plusieurs années dans de nombreux pays jusque 2019.²³ L'annexe 4 relative aux déchets établit un seuil de 1000 ppm maximum pour la somme des 5 PBDE (tetra, penta, hexa, hepta et deca-BDE).

Plus largement, dans les années 2000, des quantités importantes de plastiques ont été ignifugés comme le montre le tableau ci-dessous.²⁴ Le tableau 2 donne une idée des retardateurs de flamme bromés selon les résines, les taux d'incorporation et la production annuelle de ces plastiques ignifugés. Le tableau 3 résume les substances réglementées par la directive RoHS dans les équipements électriques et électroniques anciens.

Table 1
Global annual production of polymers in 2000 and their BFR content
(Arias, 2001)

Polymer	BFR content (%)	Type of BFR	Annual production (1000 TPA)
Polystyrene foam	0.8–4	HBCDD	600
High-impact polystyrene	11–15	d-PBDE, Br PS	350
Epoxy resin	19–33	TBBPA	300
Polyamides	13–16	d-PBDE, Br PS	200
Polyolefins	5–8	d-PBDE, DBS	200
Polyurethanes	10–18	p-PBDE, Br Polyols	150
Polyterephthalate	8–11	Br PS, der-TBBPA	150
Unsaturated polyesters	13–28	TBBPA	150
Polycarbonate	4–6	Br PS, der-TBBPA	100
Styrene copolymers	12–15	o-PBDE, Br PS	50

HCBDD, hexabromocyclododecane; PBDE, polybrominated diphenyl ethers (d: deca, o: octa, and p: penta formulations); TBBPA, tetrabromobisphenol A, (der: derivative); Br PS, brominated polystyrene; DBS, propylene dibromo styrene; Br Polyols, esters of TBBPA; TPA, tonnes per annum (metric).

Tableau 2 : Retardateurs de flamme bromés et taux utilisés dans les différentes résines²⁴

Table 7-1: Classification of measured concentrations according to the RoHS maximum concentration levels (MCVs) for lead (Pb), cadmium (Cd), mercury (Hg), chromium (Cr), polybrominated diphenyl ethers (PentaBDE, OctaBDE, DecaBDE) and polybrominated biphenyls (DecaBB) in the analysed mixed WEEE categories, WEEE categories and single product types.

		Pb	Cd	Hg	Cr	Penta BDE	Octa BDE	Deca BDE	Deca BB
Mixed WEEE categories	Small appliances w/o CRT- and flat screens (M1, 7)	[Red]	ABS, PP				ABS	ABS, HIPS, PP	
	Small household appliances, tools, toys, leisure and sports equipment (M2, 2)		ABS, PP					ABS, HIPS, PP	
	ICT and consumer equipment w/o CRT- and flat screens (M3, 2)		ABS, ABS/PC				ABS	ABS, HIPS	
WEEE categories	Large household appliances w/o cooling and freezing appliances (C1, 5)							ABS, PP	
	Small household appliances (C2, 2)		ABS, PP						
	ICT equipment w/o CRT - and flat screens (C3, 2)	[Red]	ABS, ABS/PC				ABS	ABS, HIPS	
	Consumer equipment w/o CRT- and flat screens (C4, 1)	[Red]	ABS, ABS/PC				ABS	ABS, HIPS	
Single product types	Cooling and freezing appliances (inside lining without drawers) (P11, 5)		ABS, PP					ABS, HIPS, PP	
	Cooling and freezing appliances (all plastics, except foams) (P12, 6)		ABS, PP					ABS, HIPS, PP	
	Vacuum cleaners w/o hoses (P22, 1)		ABS, PP					ABS, HIPS	
	Small appliances for high temperature applications (P24, 1)		ABS, PP					ABS, HIPS, PP	
	CRT monitors (P31, 5)		ABS				ABS	ABS, HIPS	
	Flat screen monitors (P32, 3)								
	Printers (P33, 3)							ABS, HIPS	
	CRT TVs (P41, 7)		ABS, PP, ABS/PC				ABS	ABS, HIPS	

in brackets: sample code and number of sampling campaigns
w/o: without

[Green] not detected or at average concentrations clearly (i.e. more than an order of magnitude) below the RoHS MCV
[Yellow] average concentrations below or in the vicinity (shaded cells) of the RoHS MCV
[Red] average concentrations above the RoHS MCV

XXX Plastic type predominantly containing the substance (according to the literature review in chapter 3)

Tableau 3 : Récapitulatif des substances réglementées^{iv} par la directive RoHS 2 dans les flux de DEEE²⁵

^{iv} La directive RoHS 3 ajoute 4 phtalates (DEHP, BBP DBP et DIBP)

Les données bibliographiques nous apprennent que pour avoir une activité efficace en tant que retardateur de flamme, la molécule de RFB est présente à des concentrations de l'ordre de 5% à 15% (50 000ppm à 150 000ppm) dans la matrice plastique.

Par ailleurs, un programme de caractérisation mené annuellement par ecosystem sur un échantillon représentatif de chacun des flux évalue qu'en moyenne 8% en masse des plastiques de PAM et d'écrans sont ignifugés.

Au vu de la part très faible de plastiques bromés dans le flux de GEMF et GEMHF, il est considéré que les plastiques issus de ces 2 derniers flux ne sont pas concernés par une problématique de RFB.

ecosystem demande aujourd'hui à tous ses opérateurs de traitement d'appliquer la norme CENELEC EN50625-1 et son TS50625-3-1 qui obligent les acteurs de la filière à trier les plastiques bromés des flux PAM et écrans pour n'orienter vers la boucle du recyclage que les plastiques considérés comme « non bromé » caractérisés par une concentration en brome inférieure à 0,2% (2000ppm). Les plastiques bromés extraits et isolés sont aujourd'hui envoyés vers les centres d'incinération de déchets dangereux.

Les plastiques bromés sont sortis de la fraction plastique principalement par tri optique ou par bain de flottaison. Cette dernière option de tri entraîne d'autres plastiques avec les plastiques bromés. Ces autres plastiques sont notamment des plastiques chargés (ie contenant des charges minérales comme le carbonate de calcium, des fibres de verre...). De ce fait c'est alors environ 25% de plastiques considérés comme bromés. Cette fraction est orientée vers l'incinération de déchets dangereux pour destruction. Le coût de traitement de ces fractions plastiques est très significatif.

La question de l'antimoine

Les déchets des équipements électriques et électroniques (DEEE) contiennent des concentrations significatives en brome, mais également en antimoine, sous forme de trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), lui-même agissant en tant qu'agent synergisant des RFB. Ce métal est aujourd'hui sur la liste des métaux critiques de l'Union Européenne.²⁶

Les campagnes d'analyse menées par ecosystem ont permis de déterminer la concentration moyenne de brome et d'antimoine dans les fractions bromées obtenues après tri.

Flux	Concentration en brome (ppm)	Concentration en antimoine (ppm)
PAM	12 000	2 100
Ecrans CRT	31 800	3 200
Ecrans Plats	37 000	2 950

Tableau 4 : Concentration d'antimoine et de brome relevée dans les différentes fractions de plastiques des flux d'ecosystem

Une revue de 2020 publiée par Monteserrat Filella et all. est dédiée à la présence d'antimoine dans les plastiques.²⁷ Cette revue fait en particulier le point sur le statut réglementaire de cette substance. Celle-ci n'est pas actuellement classée dans les différentes réglementations. Cependant, elle est suspectée d'être cancérigène et a donc été incluse dans le plan d'action continu communautaire (CoRAP). Les états membres de l'UE seront donc amenés à statuer sur son classement dans les prochaines années.²⁸

Les défis du recyclage des plastiques issus de DEEE

Les taux de recyclage des plastiques des DEEE sont très inégaux selon les flux comme le montre le tableau ci-dessous. Le GEM froid est le flux le mieux valorisé avec une part très faible éliminée. A l'opposée, le flux de GEM hors froid est le flux le moins bien recyclé avec un taux de recyclage seulement légèrement supérieur à la moyenne. Ces chiffres sont à nuancer compte tenu des difficultés

de traçabilité de certaines fractions et donne certainement une vision minimaliste des tonnages de plastiques non recyclés.

Flux	Part thermoplastique recyclé	Part thermoplastique valorisé	Part thermoplastique éliminé	Part non recyclée	Total Tonnage non recyclé
PAM	69,89%	13,19%	16,92%	30,11%	11 100
Ecrans CRT	73,33%	9,62%	17,05%	26,67%	1 214
Ecrans Plats	64,87%	18,00%	17,13%	35,13%	1 250
GEM HF	53,72%	27,23%	19,05%	46,28%	7 804
GEM Froid	84,80%	13,28%	1,92%	15,20%	4 803

Tableau 5 : taux de recyclage par flux de DEEE et total du tonnage non recyclé (données ecosystem)^v

Face aux objectifs réglementaires de la filière, il est très important de poursuivre les efforts pour augmenter les taux de recyclage. Chaque flux présente ses propres défis :

- **Le GEM hors froid** présente un gros avantage sur les autres flux (PAM et écrans) car il ne contient qu'une part très minoritaire de plastiques bromés. Ce flux est constitué essentiellement de PP (62.5%) et d'ABS (16.1%) qui sont des plastiques assez facilement séparables des autres résines compte tenu de leur densité (<1.1). Malheureusement, une partie du PP et de l'ABS est chargé (CaCO3 et fibres de verre) ce qui pose des problèmes de séparation (densité >1.1) et de régénération (le marché du PP chargé n'est pas très développé). Aussi, il reste une grosse partie des plastiques de densité supérieure à 1.1 qui n'est aujourd'hui pas valorisée. Pourtant, parmi les résines résiduelles, certaines ont de la valeur (Polyamides, POM) et d'autres pourraient être facilement recyclées si elles n'étaient pas chargées.
- **Le GEM Froid**, ne contient pas de retardateurs de flamme bromés et sa composition assez homogène permet une séparation assez aisée des différents plastiques (ABS, PS et PP de couleur clair). Pour pouvoir gagner encore quelques points en termes de recyclage, il reste la fraction des mousses polyuréthanes qui pourrait être travaillée pour une valorisation matière étant donné que cette fraction est à date majoritairement envoyée en valorisation énergétique en cimenterie. Cela pourrait représenter environ 15kt/an d'après les chiffres d'ecosystem
- **Pour le PAM et les écrans CRT et écrans plats**, ces trois flux sont assez similaires. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les plastiques bromés doivent être séparés des autres plastiques. Généralement, la séparation des flux plastiques issus de DEEE contenant des retardateurs de flamme bromés est réalisée par flottaison où les opérateurs (recycleurs et/ou régénérateurs) réalisent différentes coupes de densité (Figure 13):
 - Coupe **1** : $d < 1$ pour récupérer les polyoléfines non chargés (PP et PE)
 - Coupe **2** : $1 < d < 1.1$ (voire 1.08) pour récupérer les PS, HIPS et ABS essentiellement. Cette fraction inclue également les PP chargés.
 - Coupe **3** : $1.1 < d < 1.25$ pour séparer les plastiques contenant des retardateurs de flamme bromés. Cette fraction contient également d'autres résines comme l'ABS/PC, le PMMA, les PP très chargés et du PVC
 - Coupe **4** : $d > 1.25$ récupère les résines résiduelles (PVC, PET, POM)...

La coupe 4 n'est pas toujours réalisée et donc on peut récupérer les coupes 3 et 4 ensemble chez certains opérateurs.

^v Pour le GEM Froid, ces chiffres ne prennent en compte la mousse polyuréthane qui n'est pas un thermoplastique. Ces mousses sont majoritairement valorisées énergétiquement sous forme de CSR (70%). Une partie (18%) est recyclée et le restant 11% est éliminé.

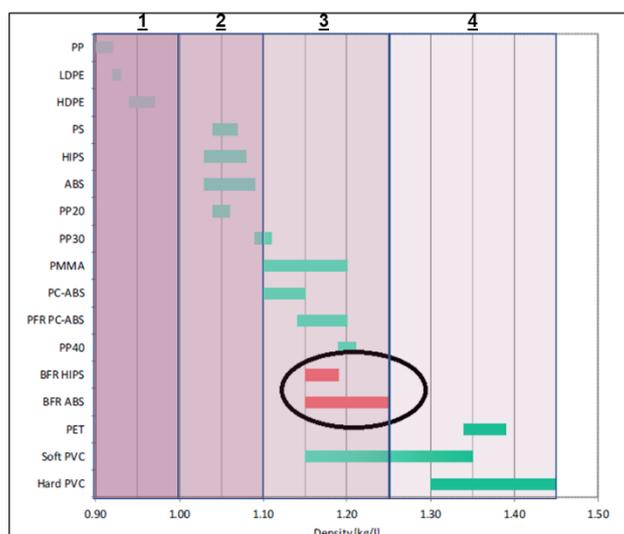


Figure 13 : Densité des différents plastiques de DEEE et coupes de densité réalisées pour les séparer

2. Le recyclage chimique

A. Cadre normatif et réglementaire du recyclage chimique

La différence entre le recyclage chimique et le recyclage mécanique est définie par la norme ISO 15270 (*Lignes directrices pour la valorisation et le recyclage des déchets plastiques*)²⁹ :

- **Le recyclage mécanique correspond** au traitement des déchets plastiques en matières premières secondaires ou en produits sans modifier de manière significative la structure chimique du matériau,
- **Le recyclage chimique est** la conversion en monomère ou la production de nouvelles matières premières par modification de la structure chimique des plastiques par cracking, gazéification ou dépolymérisation.

Cette dernière définition du recyclage chimique exclue la production d'énergie par combustion directe des plastiques comme il pourrait être fait avec la combustion de CSR. Au niveau réglementaire, l'utilisation de produits issus du recyclage des plastiques à des fins de production d'énergie est considérée comme de la valorisation énergétique.

Ce point est particulièrement sensible pour les associations environnementalistes comme Zero Waste, Greenpeace ou GAIA.³⁰ En effet, certaines technologies de recyclage chimique peuvent conduire à des substituts pétroliers. En fonction de l'utilisation de ces substituts, la qualification en termes réglementaires du type de valorisation pourra varier de valorisation matière à valorisation énergétique. Cela pourra donc avoir une incidence sur les « reportings » réglementaires réalisés par les opérateurs et éco-organismes sur leurs objectifs contractuels.

Techniquement, pour qu'une technologie soit qualifiée de recyclage chimique, il faut que le polymère (plastique) recyclé subisse une réduction notable de la taille du polymère et/ou une modification chimique substantielle et volontaire de sa structure comme le montre le schéma ci-dessous.

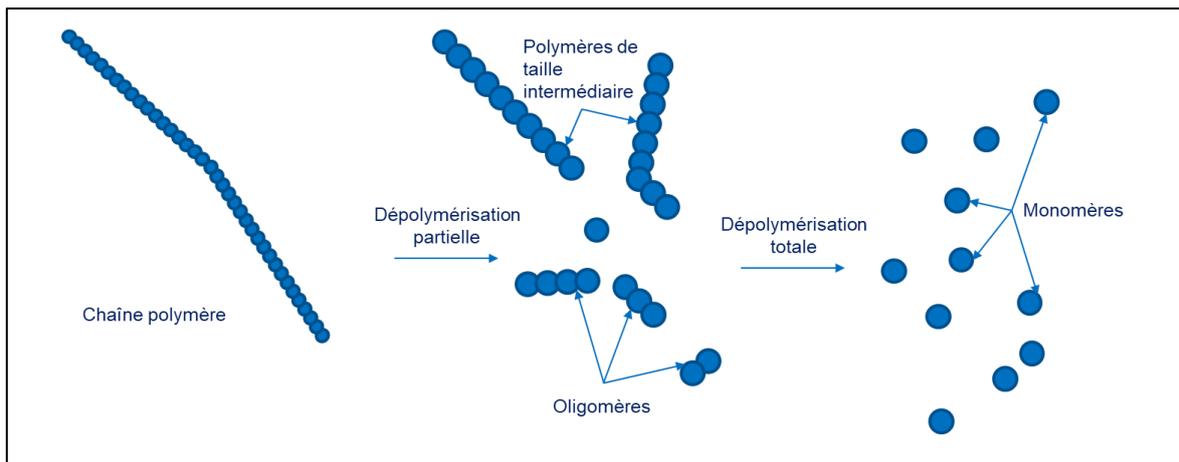


Figure 14 : Représentation schématique du recyclage chimique

B. Intérêt actuel pour le recyclage chimique

La première partie de cette étude présentant le contexte et les enjeux des plastiques a mis en avant deux raisons fondamentales de l'intérêt pour le recyclage des plastiques :

- La dissémination des plastiques dans l'environnement,
- La difficulté de recycler certains déchets plastiques avec une qualité appropriée. La notion de qualité inclut ici des problématiques comme celles des « substances chimiques »).

Ces deux éléments ont mis une pression importante sur toute la filière allant des producteurs de résines aux metteurs en marché. Cette pression s'est exprimée par une défiance à l'égard des plastiques (essentiellement dans le domaine des emballages) et s'est traduite notamment par des mouvements de substitution de ces matériaux au profit d'autres alternatives comme les papiers cartons ou les métaux.

Pour répondre à ces critiques, la chaîne de valeur des plastiques en particulier des fabricants de résines plastiques et les metteurs en marché se sont engagés dans une course pour augmenter le recyclage des plastiques (en quantité et en qualité) d'une part et intégrer plus de plastiques recyclés dans leurs produits par ailleurs.

Cas de l'emballage

Ce mouvement est particulièrement visible dans le secteur de l'emballage. En effet, pour rappel, ce secteur est le premier consommateur de plastiques avec près de 40% de la demande de plastiques. Compte tenu de la durée de vie des produits (<1an), ce secteur représente aussi 60% des déchets plastiques produits. Ce secteur est aussi le principal contributeur à la pollution plastique. Cette question de la dissémination est essentiellement un problème de collecte au niveau mondial.

Au-delà de ce constat, l'attrait du secteur de l'emballage et donc de CITEO en France pour le recyclage chimique peut s'expliquer à plusieurs niveaux différents :

- Au niveau réglementaire

La filière emballage tout comme la filière des DEEE est soumise à des objectifs de taux de collecte mais aussi de taux de recyclage ambitieux. Les objectifs de taux de recyclage des emballages ménagers (tout matériaux confondus) est de 75%. Cet objectif était à atteindre en 2012 mais celui-ci a progressivement été reporté à 2016 puis 2022. En 2019, le taux de recyclage global des emballages était de 70,3%.³¹ Cependant, le taux de recyclage des emballages plastiques était seulement de 29% en 2019 (alors que les objectifs européens sont de 55% en moyenne et de 90% pour les bouteilles d'ici 2030) rendant urgent, certes, d'augmenter le taux de collecte des emballages ménagers plastiques (ce sera une réalité d'ici 2022 avec l'extension des consignes de tri qui couvrira tout le territoire national) mais aussi de disposer de solutions de recyclage pour l'ensemble des typologies d'emballages plastiques.

- Au niveau technique

Si le recyclage des bouteilles de boissons en PET fonctionne bien dans la mesure où il est possible d'obtenir un PET recyclé apte au contact alimentaire par recyclage mécanique, ce n'est pas tout à fait le cas pour d'autres produits en PET comme les barquettes.

Les autres flacons ainsi que les pots et barquettes en polyoléfine (PEHD ou PP) ou en PS ne peuvent être aujourd'hui recyclés pour fabriquer des produits aptes au contact alimentaire limitant leur potentiel d'incorporation dans des produits d'emballages.

D'autres produits comme les films et les emballages laminés, multicouches ou métallisés qui vont être collectés dans le cadre de l'extension des consigne de tri, n'ont actuellement pas de solutions efficaces de recyclage ; les techniques actuelles de recyclage mécanique ne permettant pas de séparer les différents matériaux et les solutions éco-conçues devant permettre un recyclage mécanique plus efficace de ces films ne sont pas encore toutes disponibles et à un coût acceptable même si beaucoup de projets sont en cours.

- Au niveau économique :

La Commission Européenne a annoncé en juillet 2020 une taxe sur les emballages plastiques non recyclés afin d'accélérer leur recyclage et financer le plan de relance Européen. Cette taxe qui s'appliquera à partir du 1^{er} janvier 2021 sera de **0,8€/kg d'emballages plastiques non recyclés**. Les syndicats professionnels des fabricants d'emballages français ELIPSO et son homologue allemand estiment cette contribution à 1,33Md€ pour l'Allemagne, 1,27Md€ pour la France, 846M€ pour l'Italie, 512M€ pour l'Espagne et 326M€ pour la Pologne.³²

- Au niveau stratégique

Aujourd'hui certaines résines plastiques comme le polystyrène sont particulièrement sur la sellette. Une part importante est utilisée dans la fabrication de pots de yaourt ou d'emballages alimentaires expansés et les metteurs en marché envisagent de substituer ce plastique par d'autres plastiques comme le PET,³³ voire d'autres matériaux comme le papier ou même le verre. Il est donc stratégique pour les fabricants de polystyrène et pour toute la filière d'agir pour développer des filières de recyclage de leurs produits, compte tenu des investissements réalisés dans leurs outils industriels de production.³⁴ Ce raisonnement peut s'appliquer à l'ensemble des plastiques classiquement utilisés dans l'emballage. Les polyoléfines sont par exemple challengés par le PET (qui est facilement recyclable en contact alimentaire) ou par les nouveaux plastiques biosourcés et compostables comme le PLA, PHA ou amidon thermoplastiques. Ils sont aussi challengés par tous les autres matériaux qui ont déjà été évoqués (papier, aluminium, verre...) et par le développement du vrac et du réemploi.

Cas des plastiques issus des DEEE

Par comparaison avec les plastiques d'emballages, le gisement des DEEE est un gisement de déchets plastiques nettement plus compliqué à travailler compte tenu de la grande diversité des équipements concernés et de l'importante hétérogénéité des plastiques qui les composent.

Pour autant, plusieurs problématiques restent communes. En effet, aujourd'hui, la marge de progrès nécessaires en termes de taux de recyclage reste substantielle. La problématique de la qualité des plastiques recyclés pour satisfaire un plus grand nombre d'usages est également un point crucial. Enfin, la thématique de l'innocuité chimique est aussi un sujet. Dans le cas des emballages, il s'agira plutôt de la question de la décontamination en vue d'un contact alimentaire. Pour les DEEE, il s'agira des substances héritées comme les retardateurs de flamme bromés.

Le recyclage chimique doit donc être vu comme une solution complémentaire au recyclage mécanique conventionnel. En effet, autant certains plastiques pourront être recyclés mécaniquement avec une qualité satisfaisante comme c'est le cas aujourd'hui, d'autres ne pourront malheureusement pas l'être efficacement. Les questions des coûts économiques et environnementaux seront aussi souvent des questions fondamentales quant au choix d'une option par rapport à l'autre à court terme.

Plusieurs flux de plastiques de DEEE sont encore en quête de solutions comme nous l'avons vu car difficilement recyclables mécaniquement. Ces différents flux sont :

- Pour le PAM et les écrans
 - Les fractions de plastiques bromés obtenues après tri pour répondre aux prescriptions réglementaires et normatives,

- Les plastiques résiduels (obtenus après récupération des matrices PP, ABS et PS/HIPS majoritaires non chargées destinées au recyclage mécanique),
- Les fractions résiduelles chargées (CaCO₃ et fibre de verre) issues du tri des plastiques PP du GEM HF,
- Les flux de mousses polyuréthanes issus de GEM Froid.

Pour le premier (fractions bromées), la difficulté repose dans la faculté des procédés à éliminer les retardateurs de flamme bromés tout en permettant a minima une bonne valorisation énergétique (par opposition à l'élimination en incinérateur de déchets dangereux coûteux et avec une très faible valorisation de l'énergie). Au mieux, il est attendu une valorisation matière de ces plastiques avec récupération du brome et de l'antimoine (métal stratégique) qu'ils contiennent et dont la valeur économique peut être importante (La valeur de l'antimoine métal était supérieure à 5000\$/t en juin 2020³⁵).

Concernant la seconde catégorie (tri des fractions résiduelles hors fractions bromées issues du PAM et des écrans) ainsi que la troisième (la fraction résiduelle du GEM hors froid), la problématique est assez similaire dans la mesure où ces fractions ont été triées pour récupérer les résines d'intérêt (PP ABS, HIPS). Le tri de chacune des résines en vue d'un recyclage mécanique est impossible essentiellement pour des raisons de coûts et de dissémination dans la chaîne de valeur. En effet, ces fractions résiduelles sont produites chez les différents opérateurs et régénérateurs durant les multiples opérations qu'ils réalisent. Il pourrait donc être intéressant de trouver des solutions alternatives de recyclage pour ces fractions plutôt qu'une valorisation énergétique ou une élimination en installation de stockage comme réalisée actuellement par chaque intervenant.

Enfin, les mousses polyuréthanes (thermodurcissables), ne peuvent être recyclées par chauffage comme les thermoplastiques (PET, PE, PP...). Elles sont en général incinérées avec récupération d'énergie comme CSR. Disposer de solutions qui permettraient de produire à nouveau de nouvelles matières premières et donc augmenter le taux de recyclage serait intéressant à étudier.

Au-delà de trouver des solutions pour les fractions de plastiques issues des DEEE, les techniques de recyclage chimique peuvent aussi être vues comme des technologies permettant une certaine forme d'upcycling dans la mesure où ces techniques permettent de valoriser des plastiques qui n'ont plus réellement de valeur pour des raisons réglementaires (présence de substances problématiques) ou techniques. Ainsi, certaines technologies « hybrides » pourraient permettre par exemple d'upcycler certains flux déjà recyclés mécaniquement pour garantir des taux de substances chimiques toujours plus bas sans pour autant réduire les volumes de matières recyclées.

Cependant, il reste essentiel de s'assurer que le coût technique et environnemental ne dépasse pas les autres options de la hiérarchie des modes de traitement.

Enquête auprès des éco-organismes DEEE Européens

Dans le cadre de cette étude, une enquête a été lancée auprès des éco-organismes DEEE européens pour recueillir leur vision du recyclage chimique appliqué aux plastiques de DEEE. Un appel a été donc lancé début août au sein du WEEE Forum (organisation regroupant les éco-organismes gérant les DEEE) afin de connaître les éco-organismes qui souhaitaient participer à cette enquête. Malheureusement, seul ECODOM (maintenant ERION) s'est manifesté et un entretien a été réalisé le 20 Aout avec Luca Campadello.

Afin de susciter d'autres intérêts, une présentation sur les technologies de recyclage chimique a été réalisée dans le cadre de la réunion de la « Plastic taskforce » du 23 septembre 2020. Cette présentation a permis d'obtenir plusieurs nouveaux entretiens dont 2 éco-organismes :

- REPIC : Sandra Downes et Graeme Milne (15/10/2020)
- RECUPEL : Lorenzo Glorie (05/11/2020)

Ainsi qu'un entretien avec Andreas Bill du bureau d'études suisse EMPA qui participait aussi à la réunion.

Le faible nombre de répondants est déjà un indice qui montre qu'aujourd'hui la majorité des éco-organismes DEEE n'a pas encore réellement investigué le sujet du recyclage chimique voire le considère aujourd'hui hors de leur périmètre.

Parmi les 3 éco-organismes interrogés, le plus avancé sur le sujet serait ECODOM. Pour autant, il semble prématuré de parler de maturité. En effet, ECODOM participe actuellement à un projet européen qui fait appel à des technologies de recyclage par dissolution sélective dont nous parlerons plus largement après. Ce projet NONTOX vise à extraire les retardateurs de flamme bromés des plastiques. Luca Campadello a également évoqué des contacts qu'il a pris avec VERSALIS, société pétrochimique, filiale du groupe pétrolier Italien ENI à propos du recyclage chimique. Luca Campadello indique que le retour de VERSALIS était assez pessimiste quant à la possibilité de traitement des plastiques issus de DEEE dans leurs installations. VERSALIS a fait part en début d'année de travaux pour traiter les plastiques en mélange et a noué une collaboration avec COREPLA, l'éco-organisme qui gère la filière emballages en Italie. Selon les propos de VERSALIS rapportés par Lucas Campadello, ils lui ont expliqué qu'il y a aujourd'hui **une trop grande diversité de plastiques dans les DEEE**. Traiter des plastiques issus d'emballages à usage unique pose déjà un certain nombre de défis alors que la diversité des plastiques est pourtant plus limitée. D'après eux, les procédés qu'ils utilisent aujourd'hui (i.e. les vapocraqueurs) ont des tolérances relativement faibles et nécessitent donc des flux très homogènes et de compositions assez stables ce qui semble difficile à atteindre pour eux à partir de plastiques de DEEE. De plus, Lucas Campadello ajoute qu'envisager de recycler chimiquement **des plastiques qui sont déjà recyclés mécaniquement (typiquement les plastiques majoritaires que sont l'ABS, l'HIPS et le PP) n'est pas intéressant (environnementalement et économiquement)**. Pour aller plus loin et trouver des solutions au recyclage des plastiques résiduels (composées d'un mélange important de plastiques minoritaires) via recyclage chimique, le sujet du tri est essentiel. Mais, il rappelle que si les opérateurs doivent aller plus loin dans le tri des autres plastiques pour garantir des flux de plastiques à valoriser plus homogènes en termes de résines voire pratiquement mono-matière, alors le recyclage mécanique reprend tout son sens et semble prioritaire par rapport au recyclage chimique.

Ces propos sont également confirmés par Sarah Downes et Graeme Milne de l'éco-organisme britannique REPIC. En effet, si Graeme Milne considère que **le recyclage chimique pourrait être une solution de valorisation intéressante pour les plastiques, il nuance cela à propos des plastiques issus de DEEE**, compte-tenu des discussions qu'il a pu avoir avec la société Recycling Technologies qui développe une technologie de pyrolyse de plastiques en mélange issus des emballages ménagers (PE/PP/PS).³⁶ Cette société a obtenu un financement de 3.1 millions de livres sterling (soit 3,4 millions d'€) pour la construction en Ecosse à Perth d'une usine de 7000t/an et a indiqué à Graeme Milne qu'elle n'étudie pas les flux de plastiques issus des DEEE pour le moment. C'est également le cas de la société Plastic Energy.

Actuellement au Royaume Uni, les flux de plastiques issus des DEEE sont traités dans deux usines différentes appartenant respectivement à ENVA (anciennement Blue Sky Plastics) et SUN RECYCLING. La première traite environ 80% du flux. Ces plastiques sont séparés en deux flux :

- Les « bons plastiques » ou plastiques majoritaires d'un côté (ABS, HIPS, PP) qui sont recyclés mécaniquement
- Les « mauvais plastiques » d'un autre côté (autres résines dont celles contenant des retardateurs de flamme bromés ou autres charges).

Ce dernier flux est « mélangé » avec d'autres plastiques depuis 1 an et vendu comme CSR à des acteurs comme GEMINOR (Norvège) qui les brûle dans ses incinérateurs municipaux pour produire de l'énergie. Ces CSR sont aussi valorisés énergétiquement en Cimenterie et le « gate fee » oscille entre 150£/t to 240£/t (160€/t to 260€/t).

Selon Graeme Milne et Sarah Downes, la méthode de valorisation actuelle des plastiques de DEEE telle que décrite ci-dessus est suffisante pour atteindre les objectifs de recyclage et de valorisation des DEEE fixés par la réglementation britannique. **Cela peut aussi expliquer pourquoi les britanniques ne s'intéressent pas aujourd'hui au recyclage chimique des plastiques issus de DEEE.**

Andreas Bill de la société Suisse EMPA confirme également l'idée qu'aujourd'hui le recyclage chimique des plastiques issus des DEEE n'a pas été réellement investigué par les acteurs qui traitent ces plastiques. Il considère malgré tout le recyclage chimique comme **une solution potentielle pour la valorisation de ces plastiques**. Cependant, **ces solutions ne sont pas arrivées à maturité**. Il explique que les recycleurs de DEEE suisses aujourd'hui ne gagnent pas réellement d'argent avec les plastiques. Après tri des métaux, les plastiques de DEEE sont envoyés en Allemagne ou en Autriche. Les derniers résidus métalliques sont alors extraits et certaines résines sont triés ($d < 1,1$) et recyclées mécaniquement. La fraction résiduelle est alors valorisée énergétiquement. Cette fraction contient notamment les plastiques bromés et la réglementation est stricte sur sa gestion. Pour Andreas, l'enjeu

aujourd'hui est de mieux trier. Les recycleurs veulent recycler plus mais la qualité n'est pas suffisante à ce jour car la diversité des plastiques issus des DEEE est trop importante et les flux sont relativement restreints et donc insuffisants pour amortir les coûts notamment de tri complémentaire. Enfin, la valeur des matières plastiques recyclées est trop faible et les metteurs en marché sont assez réticents à l'utilisation de matières recyclées.

Andreas conclue que le recyclage chimique des plastiques doit être vu comme **une option qui pourrait être une solution future** pour les plastiques de DEEE mais **il est trop tôt pour considérer ces techniques comme une solution réelle et viable**. Cela nécessite pour lui encore du travail d'investigation. Andreas termine en ajoutant que s'il y a des solutions alternatives potentielles pour recycler les plastiques de DEEE qui ne le sont pas encore, les recycleurs les exploreront.

Lorenzo Glorie de RECUPEL, indique qu'il a apprécié la présentation réalisée dans le cadre du WEEE forum car il n'était pas familiarisé avec ces technologies et qu'il découvrait un peu le sujet. Il indique que son rôle est essentiellement de coordonner les opérations le recyclage des DEEE et que selon lui, **c'est aux opérateurs d'investiguer ces sujets**. Cependant, il pense qu'il est important pour un éco-organisme comme RECUPEL de s'intéresser au potentiel de ces technologies pour mieux valoriser les plastiques. Sans présager de la suite à donner à ce travail, **RECUPEL pourrait être intéressé à poursuivre le travail d'investigation sur les technologies de recyclage chimique appliquées aux différents flux de plastiques issus de DEEE** car beaucoup de questions se posent à la fois techniques, économiques et environnementales.

Bilan et conclusion de l'enquête

L'enquête met en évidence très clairement qu'à part ECODOM, les autres éco-organismes ne semblent pas s'être réellement penchés sur le sujet du recyclage chimique des plastiques de DEEE.

Le faible taux de réponses lors de l'appel à manifestation montre également un certain manque d'intérêt pour le sujet de la part des membres du WEEE-Forum dans la mesure où seulement quelques membres du WEEE Forum (ELECTRAO, REPIC, RECUPEL et ECODOM) ont participé à la réunion sur les plastiques du 23 septembre 2020 qui était pourtant plutôt centrée sur le recyclage chimique avec la présentation de L-CT puis celle du projet NONTOX.

Comme évoqué précédemment, ECODOM par sa participation dans le projet R&D NONTOX est probablement le plus mature des 3 éco-organismes contactés.

Les deux autres REPIC et surtout RECUPEL ont expliqué qu'ils n'avaient pas vraiment de vision sur le sujet. Certains comme REPIC se posent aussi la question de l'intérêt des opérateurs pour ces technologies dans la mesure où les taux de recyclage réglementaires sont atteints avec les technologies actuelles (recyclage mécanique + CSR). A cela, il faut ajouter que les principaux développeurs de technologies de pyrolyse qui peuvent traiter des plastiques en mélange (RECYCLING TECHNOLOGIES ou PLASTIC ENERGY) ou des pétrochimistes (VERSALIS) ne semblent pas avoir commencé à s'intéresser à ce type de flux.

C. Vision prospective : quelle place pour le recyclage chimique ?

L'ensemble des informations que nous avons décrites précédemment en termes de politique publique ou de stratégies d'entreprises met en lumière l'évolution en cours de l'industrie chimique. Beaucoup d'articles de presse semblent mettre le recyclage chimique comme la technologie pour la circularité des matières plastiques.

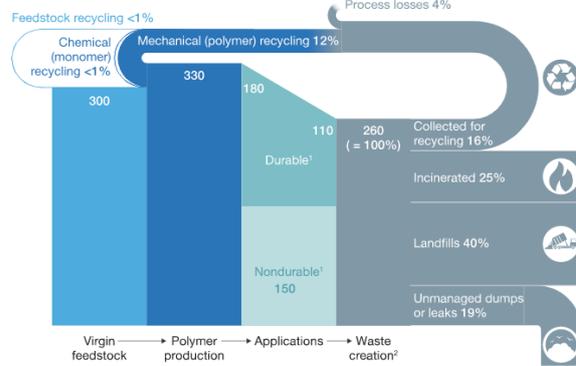
Cette vision ne semble pas totalement partagée par tous les acteurs. En effet, si peu d'études prospectives sont aujourd'hui disponibles, la plus connue est sans doute celle du cabinet McKinsey qui a réalisé en décembre 2018 une étude prospective à 2030.³⁷ Pour lui, en 2016 dans le monde, seuls 16% des déchets plastiques ont été collectés en vue du recyclage et ont donné environ 12% de plastiques recyclés (Figure 15). A la même période, **le recyclage chimique était quasiment inexistant (<1%)**.

Le cabinet estime que d'ici 2030, la consommation de plastiques va continuer à augmenter pour atteindre un flux de déchets de 440Mt/an contre 260Mt/an en 2016. Le cabinet estime également qu'à cet horizon, 50% des déchets plastiques seront collectés en vue du recyclage : 22% pourraient être traités par recyclage mécanique, 4% par dépolymérisation (pour produire des monomères) et 13% par pyrolyse pour redonner des substituts de pétrole ; les 11% restant étant perdus dans les différents

procédés de recyclage). Ramené à 100% des déchets collectés en vue du recyclage, cela donnerait 44% des plastiques issus du recyclage proviendrait du recyclage mécanique et 34% du recyclage chimique. Cela représenterait respectivement 97Mt et 75Mt.

The majority of plastics waste currently goes to landfills and incineration.

Global polymer flows, millions of metric tons per annum, 2016¹

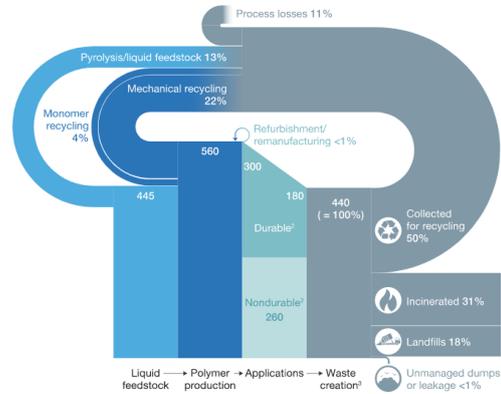


¹Durable applications with an average lifetime >1 year will end up as waste only in later years; non-durable applications go straight to waste.
²150 million metric tons of mixed plastic waste from non-durable applications that end up as waste in same year, plus 110 million metric tons of mixed plastic waste from production in previous years.

McKinsey&Company

Achieving a 50 percent reuse and recycling rate in 2030 would entail reshaping plastics-waste flows.

Global waste polymer flows 2030, millions of metric tons per annum¹



¹Scenario based on a multi-stakeholder push to boost recycling, regulatory measures to encourage recycling, consistent progress on technologies, and \$75-per-barrel oil price.
²Durable applications with an average lifetime >1 year will end up as waste only in later years, while non-durable applications go straight to waste.
³260 million metric tons mixed plastic waste from non-durable applications that end up as waste in same year plus 180 million metric tons of mixed plastic waste from production in previous years.

Figure 15 : Evolution prospective du traitement des déchets plastiques en fin de vie de 2016 à 2030³⁷

La figure précédente met clairement en lumière que le recyclage chimique d'ici 2030 ne serait qu'une solution supplémentaire pour le traitement et la valorisation des plastiques en fin de vie. Le recyclage mécanique garderait une place prépondérante dans le recyclage de ces matières (44% des plastiques resteront en 2030 recyclés par recyclage mécanique). Attention car le terme « recyclage mécanique » inclut ici la technologie de dissolution sélective (que nous incluons dans ce rapport sur le recyclage chimique).

3. Le recyclage matière des plastiques :

Comme nous l'avons vu précédemment, les principaux procédés de recyclage matière des plastiques, sont donc :

- ✓ soit des **procédés de recyclage mécanique** « conventionnels » (tri/séparation des polymères, extrusion, granulation), destinés à fournir une matière plastique secondaire,
- ✓ soit **des procédés dits de recyclage chimique** qui consistent à déconstruire les macromolécules constituant les polymères. Ils visent dans un cas idéal à l'obtention du ou des monomères initiaux qui, par repolymérisation, pourra ou pourront donner un matériau strictement équivalent au polymère initial ou dans un cas plus global à la formation d'un produit pétrochimique de base (ex. un grand intermédiaire), qui servira de matière première pour l'obtention d'autres produits chimiques à plus haute valeur ajoutée.

Une dernière catégorie de recyclage qui se situe à mi-chemin entre les procédés de recyclage mécanique et de recyclage chimique peut aussi être décrite. Il s'agit des techniques dites de « **dissolution sélective** » qu'on peut également trouver sous le nom de « **tri chimique** » ou « **recyclage physico-chimique** ». Le principe de ces technologies est d'utiliser un solvant pour dissoudre sélectivement une résine ou plusieurs résines sans dégrader les chaînes polymères. Cette idée de dissolution sélective peut également s'appliquer à certains additifs. Il s'agit alors d'extraire certains additifs du polymère.

Au sens de la norme ISO15270, ces technologies de recyclage de dissolution ou extraction sélective entrent dans la catégorie du recyclage mécanique puisque la chaîne polymère n'est pas réduite en taille. Cependant, elles se rapprochent des technologies de recyclage chimique par la manipulation de solvants et de techniques utilisées par les chimistes (dissolution, distillation, filtration, évaporation...).

Le schéma ci-dessous permet de donner une vision synthétique des différentes options

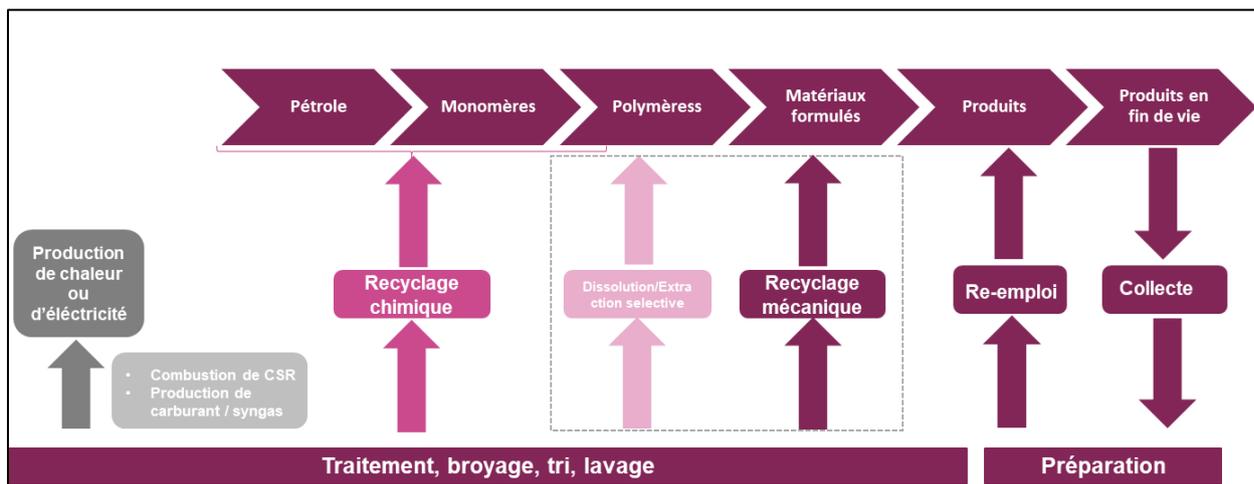


Figure 16 : Schéma récapitulatif des différentes technologies de recyclage

A. Le recyclage mécanique^{vi} :

^{vi} Cette partie est extraite du rapport de Gérard Antonini sur l'état de l'art des technologies de recyclage chimique avec quelques modifications pour s'appliquer aux plastiques issus de DEEE

Le recyclage mécanique des produits contenant des plastiques, est basé sur une succession d'opérations unitaires :

- Tri sur objets par tri manuel ou tri automatisé (magnétique ou optique)
- Dépollution/préparation
- Broyage
- Séparation des différents types de matériaux (Métaux ferreux, non ferreux, plastiques)
- Séparation des différents types de plastiques (tri densimétrique, optique ou électrostatique...)
- Extrusion, Formulation et Granulation pour la préparation de granulés de plastiques recyclés.

La figure ci-dessous reprend les étapes classiques du traitement des plastiques issus de DEEE.

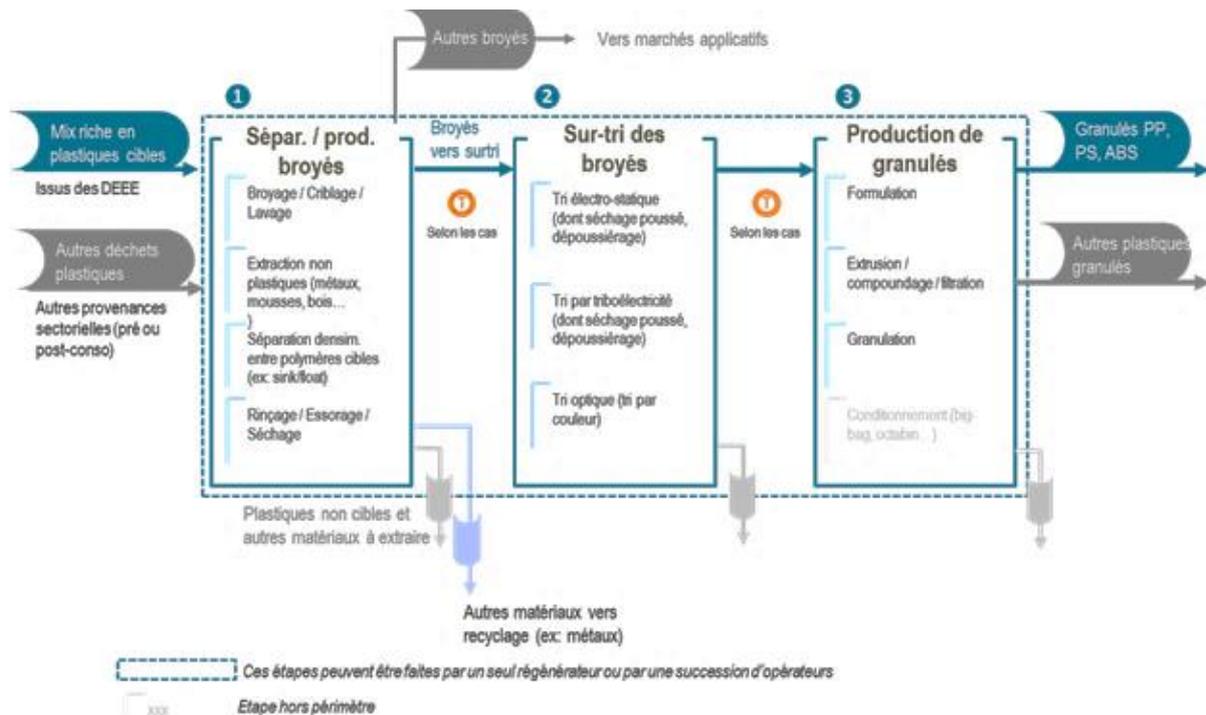


Figure 17 : Traitement des plastiques issus de DEEE

Le **recyclage mécanique** offre, comme principaux avantages, sa relative simplicité et un investissement réduit.

En revanche, il présente les **inconvénients** suivants :

- ✓ Nécessité d'une séparation amont poussée des différents types de plastiques, pour aboutir à des flux mono-matériaux. En effet ceux-ci ont des propriétés physiques et mécaniques très différentes, ne sont pas miscibles ni même compatibles chimiquement entre eux, rendant difficile leur « *compoundage* » et conduisant à des plastiques recyclés de qualité médiocre.

On peut pallier une partie du problème par l'introduction d'agents compatibilisants permettant de limiter la perte de propriétés mécaniques liées à la présence d'autres résines polymères. Ceux-ci, partiellement miscibles avec chacun des deux polymères, viennent former une interface entre les polymères immiscibles (un peu comme la moutarde dans la vinaigrette). Les agents de comptabilisation sont souvent des copolymères de chacune des espèces à compatibiliser et sont, en général, coûteux et leur taux d'incorporation proportionnel au degré de mélange des plastiques à traiter. Cette pratique est peu courante.

- ✓ Le recyclage mécanique conduit, même avec des flux mono-matériaux en entrée à des produits présentant des propriétés d'usage qui diminuent, en fonction du nombre de cycles de recyclage et qui présentent des qualités différentes de celles des plastiques vierges (coloration, odeur et problèmes sur leur caractère alimentaire, en particulier).

Le maintien des propriétés d'usage peut, dans une certaine mesure être obtenu par mélange des produits recyclés avec des plastiques vierges. Cependant, il n'est pas rare aujourd'hui de voir des produits plastiques fabriqués à partir de 100% de plastiques recyclés. Pour cela, les plasturgistes ont adapté leurs cahiers des charges matières pour permettre l'usage de recyclés comme l'ont montré EDAFIM ou LEGRAND dans les vidéos produites par 2ACR (https://www.youtube.com/channel/UCNw-9bQ_OGEIgalHGz9SZQ/videos)

Compte-tenu de ces différents inconvénients, on observe, en France et dans plusieurs autres pays de l'UE, une tendance au plafonnement du taux de recyclage mécanique pour certains gisements à fort contenu en déchets plastiques, tels que les emballages.

Dans le cas des DEEE, notons que la fraction des déchets plastiques considérés comme bromés ne peut pas être recyclés mécaniquement, compte-tenu de la nécessité réglementaire de les écarter du flux destiné au recyclage.

Les procédés de recyclage chimique constituent donc une piste à ne pas négliger pour augmenter le taux de valorisation matière des déchets plastiques, y compris ceux issus de DEEE à moyen et long-terme, dans un objectif d'économie circulaire. Ils ouvrent en particulier des perspectives quant au traitement de déchets souillés et / ou mélangés qui, pour beaucoup, sont aujourd'hui mis en installation de stockage ou éliminés (ex : destruction thermique).

A plus long terme, le développement du recyclage chimique ouvre de nouvelles perspectives pour la valorisation des plastiques. Cela peut aussi être vu comme une opportunité de repenser plus largement le traitement des DEEE en vue d'atteindre des taux de valorisation supérieurs.

B. Le recyclage chimique :

De fait, afin de pouvoir réintégrer ces flux de déchets plastiques dans les filières d'élaboration des plastiques vierges, il faut pouvoir disposer d'une matière secondaire recyclée de haute qualité, idéalement pouvoir retourner au monomère qui compose les polymères couramment utilisés.

Par recyclage chimique, on entend la possibilité offerte par un processus de dépolymérisation ménagée, soit de permettre de régénérer le monomère initial pouvant être engagé à nouveau dans la synthèse de plastiques vierges, soit d'aboutir à un mélange de polymères légers formant l'équivalent d'un mélange d'hydrocarbures, équivalent à un naphta pétrolier, dont on peut séparer les composants par raffinage/distillation, pour reformer du plastique vierge. Il s'agit de la filière « plastic to plastic ».

Le recyclage chimique apparaît comme pouvant être une technique d'avenir pour la valorisation des plastiques en fin de vie

Les différents modes de recyclage « chimique » des plastiques en fin de vie :

Les principales voies permettant le recyclage « chimique » des plastiques en fin de vie, impliquent des procédés de :

- solvolyse des plastiques incluant également les technologies de recyclage biologique
- pyrolyse des plastiques,

Bien que n'étant pas au sens normatif (ISO 15270) du terme une technologie de recyclage chimique, les technologies de dissolution ou d'extraction sélective seront intégrées dans cette partie dans la mesure où ces dernières technologies sont nouvelles et nécessitent l'emploi de solvants et de procédés plutôt maîtrisés par les industriels de la chimie.

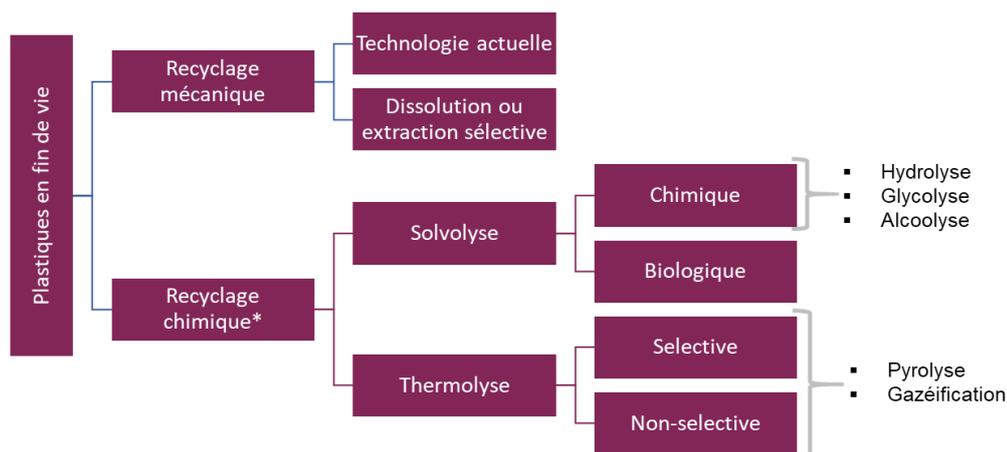


Figure 18 : Schéma des modes de recyclage des déchets plastiques

Les procédés de dissolution sélective des plastiques :

Les procédés de dissolution sélective des plastiques dans un solvant ou un mélange de solvants spécifiques, **séparent les chaînes moléculaires des plastiques, mais ne les cassent pas**. Ils n'entraînent donc pas de modification chimique des polymères. Ils permettent de recycler le polymère directement, et évitent un retour au monomère.

1. Techniquement (Figure 19), dans le flux de plastiques en mélange (exemple des flux de DEEE) ou de plastiques multicouches (comme dans le cas des emballages laminés), le choix du solvant va permettre de sélectionner l'une des résines plastiques (dans notre exemple le PA) qui sera alors dissoute dans le solvant (Étape 1).
2. Les autres résines (ici le PE) restant alors à l'état solide, ces dernières pourront être alors récupérées par filtration (étape 2). Cette étape de filtration peut également permettre de séparer certains additifs de la résine sélectionnée (dans notre exemple le PA) qui ne seraient pas solubles dans le solvant choisi (pigments par exemple).

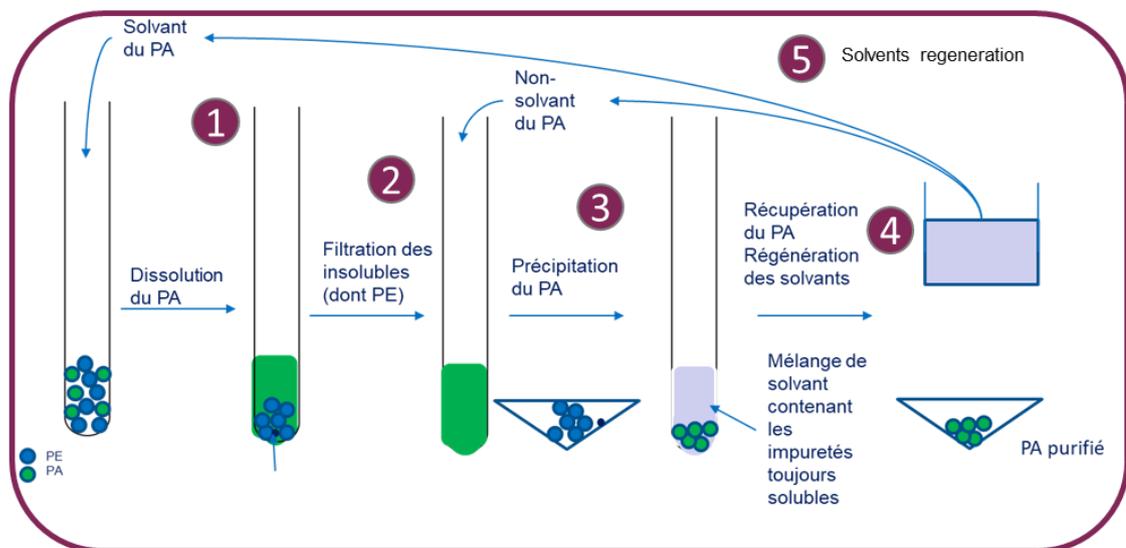


Figure 19 : Schéma de principe de la dissolution sélective

3. Après l'étape de filtration qui a éliminé tous les insolubles (plastiques et additifs non dissouts par le solvant), un non-solvant du PA (aussi appelé anti-solvant) est ajouté pour faire précipiter le polymère qui avait été dissout initialement (étape 3), en vue de sa récupération.
4. Une nouvelle étape de filtration (étape 4) permet de récupérer le polymère qui a précipité. A cette étape comme lors de l'étape 2, certains additifs et autres impuretés peuvent rester dans le solvant et donc être éliminées du polymère.
5. Les solvants peuvent alors être régénérés pour intervenir dans un nouveau cycle de dissolution/précipitation.

Il est intéressant de noter que si on applique ce procédé à un flux de plastiques mono-matériaux triés, il est alors envisageable d'en extraire certains additifs qui seraient interdits par la réglementation ou intéressants à valoriser. Dans ce cas, cette technologie sera alors une méthode « d'upcycling » par rapport au recyclage mécanique classique.

Dans le cas de mélanges contenant plusieurs plastiques, alors cette étape de dissolution peut permettre de réaliser une forme de tri entre les résines solubles et insolubles dans le solvant, d'où l'appellation parfois rencontrée de « tri chimique ».

Quelque-soit le cas, le choix des solvants est un élément crucial et dépendra fortement de la composition du flux à traiter. Dans certains cas, il faudra parfois envisager plusieurs dissolutions successives.

Pour une application aux principaux plastiques issus de DEEE, la figure ci-dessous propose un résumé synthétique des solvants possibles.³⁸

Table 1
Solubility tests of the polymers at several solvents.

Dissolution tests	ABS	HIPS	PC	PP	PVC
Tetrahydrofuran	1Δ	●	●	x	-
Chloroform	1Δ	●	●	x	-
Acetone	●	x	x	-	-
Diethyl ether	x	x	1Δ	x	-
Tetrachloroethylene	x	1Δ	x	x	-
Dimethylformamide	1Δ	1Δ	2Δ	x	-
Chlorobenzene	2Δ	1Δ	3Δ	4Δ	3Δ
2-Butanon	1Δ	1Δ	x	x	-
Trichloroethylene	●+	●	x	x	-
Xylenes	4Δ	2Δ	3Δ	4Δ	4Δ

x: Insoluble.

1Δ: Dissolution after heated at low temperature (< bp, ultrasonic bath or water bath) for a little while < 1 h and shaking.

2Δ: Dissolution after heated at low temperature (< bp, ultrasonic bath or water bath) and additional solvent for a little time < 1 h and shaking.

3Δ: Dissolution after heated at low temperature (< bp, ultrasonic bath or water bath) and additional solvent for a long time.

4Δ: Dissolution after heated (at bp) at reflux for several hours.

●: Dissolution after shaking, without heating.

● + : Dissolution after shaking, without heating and additional solvent.

-: no solubility test was performed.

Figure 20 : Solubilité des principaux polymères présents dans les DEEE

Ainsi, dans une publication récente, Steven de Meester fait le point sur les additifs classiquement utilisés dans les plastiques et leurs voies d'extraction par des solvants.³⁹

Applications et développement en cours

L'application industrielle la plus connue et la plus ancienne est sans doute le procédé de dissolution Vinyloop, développé par SOLVAY pour le recyclage du PVC issu de câbles électriques. Lancé en 2002, ce procédé a par la suite été complété par un module permettant de recycler les bâches en PVC renforcées par des fibres PET produites par la société SERGE FERRARI.

Malheureusement, l'usine, installée en Italie à Ferrare, a cessé son activité en 2018 à la suite d'un incendie. Le changement de réglementation sur les phtalates lié au règlement REACH et à la directive RoHS ainsi que la trop grande capacité de l'usine ont impacté fortement la rentabilité du procédé. Les actionnaires (VINOVA et SERGE FERRARI) n'ont pas souhaité réinvestir dans le redémarrage. Récemment, la start-up **Polyloop** a repris cette technologie pour la régénération des PVC composites sous la forme de smart factory (www.polyloop.com).

Le second exemple, le plus connu, est la technologie brevetée CREASOLV développée par l'Institut Fraunhofer IVV à Freising (Allemagne), en collaboration avec **CreaCycle GmbH**. Cette technologie a été licenciée à différentes sociétés pour purifier par exemple le polyéthylène (PE) d'emballages métallisés ou des emballages multicouches PE/PA. C'est aussi cette technologie qui est utilisée pour la séparation du HBCDD des isolants PS. Plusieurs usines sont actuellement en construction dans le monde sur la base de la technologie CREASOLV.

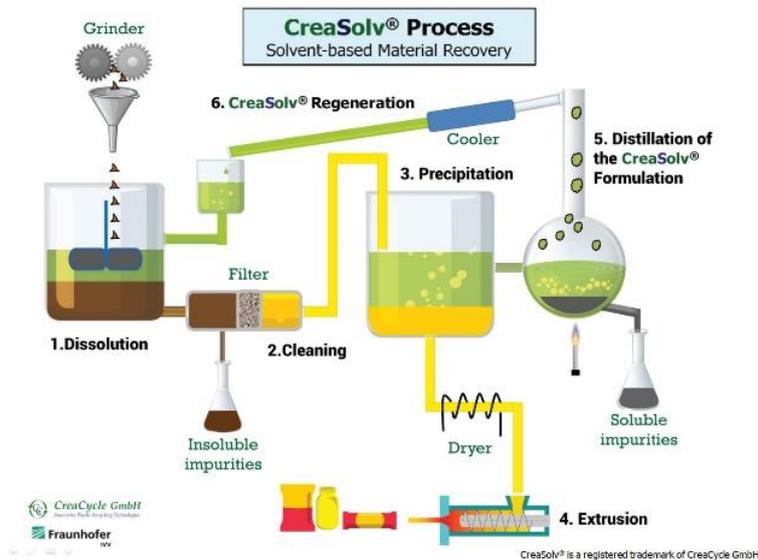


Figure 21 : Schema du procédé CREASOLV

Le canadien **Polystyvert** développe aussi une technologie de dissolution sélective du polystyrène (PS), en le dissolvant dans une huile essentielle issue du bois. Ce type de technologie a aussi été choisi par l'américain **PureCycle** pour recycler le polypropylène (PP). La société néerlandaise **OBOTEC** développe aussi une technologie d'extraction des PE et PP des plastiques en mélange. Cette technologie est dénommée Selective Plastic Extraction. Enfin, la société espagnole CADEL DEINKING propose ce type de technologie pour le désencrage des films plastiques.

Variantes et développements émergents

De nombreuses variantes techniques existent selon les flux à traiter et les additifs à extraire. Il peut s'agir notamment d'augmenter l'efficacité extractive du solvant, en particulier pour les flux mono-matériaux dont on veut éliminer des substances indésirables. Cela permet des économies de solvant. Il peut s'agir d'extraction à chaud, en continue (type soxhlet^{vii}), à l'aide d'ultrasons, de micro-ondes, par des fluides supercritiques^{viii} comme le CO₂ (31°C et 73.8 Bars).³⁹

A titre d'exemple dans les DEEE, des additifs, comme les retardateurs de flamme (RFB) des plastiques (contenus dans de l'HIPS), ont pu être récupérés à l'aide de CO₂ supercritique (utilisé comme non-solvant (i.e. précipitant)).⁴¹

Plusieurs acteurs développent des procédés d'extrusion assistée par CO₂ supercritique ou d'autres solvants pour extraire les additifs des plastiques⁴² ou purifier les plastiques recyclés et les rendre aptes au contact alimentaire⁴³. Ces solutions permettent de disposer de procédés continus.

Avantages et inconvénients de des technologies de dissolution sélective

Ce type de technologie présente plusieurs avantages :

- ☑ Tout d'abord, cette technologie est **très adaptable** selon les résines que l'on cherche à récupérer compte tenu de la diversité des solvants disponibles.
- ☑ Cette technologie peut aussi permettre **d'extraire certaines substances indésirables** comme les charges minérales ou les additifs. C'est donc dans certains cas, **une méthode de**

^{vii} Un appareil de soxhlet est un appareil qui permet de faire de l'extraction en continue de matrice solide⁴⁰

^{viii} En chimie physique, on qualifie de fluide supercritique l'état de la matière soumise à une forte pression et à une forte température. On parle de fluide supercritique lorsqu'un fluide est chauffé au-delà de sa température critique et lorsqu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique

purification voire d'upcycling des plastiques. En effet, le choix du solvant peut permettre de dissoudre le polymère tout en laissant les additifs à l'état solide ou inversement d'extraire certains additifs qui vont passer en solution sans pour autant dissoudre le polymère.

- ☑ L'intérêt des technologies de dissolution sélective est que **celle-ci ne dégrade pas la structure du polymère**. Cela permet donc de limiter le retour en arrière dans la chaîne de valeur de la synthèse des plastiques et donc **de limiter les impacts environnementaux** liés aux étapes de production des monomères puis de leur polymérisation.
- ☑ Ces technologies sont également très intéressantes pour des résines qui ne peuvent être recyclées par d'autres technologies purement chimiques comme par exemple le PVC

- ☒ Compte tenu de l'utilisation de solvants pouvant être toxiques ou explosifs, ce type de technologies nécessite **une bonne maîtrise du risque chimique**.
- ☒ Il est également important de noter que **la régénération du ou des solvants est un point critique pour la rentabilité du procédé**. En effet, le procédé de régénération notamment par distillation peut nécessiter une dépense importante d'énergie. La perte de solvants au cours du procédé est aussi un élément majeur.
- ☒ Le traitement de flux très mélangés va nuire à la qualité (risque de dissolution de plusieurs résines en même temps) et au rendement du procédé (faible quantité de la résine sélectionnée dans le mélange. S'il faut réaliser des dissolutions sélectives en cascade alors les coûts risquent de s'empiler rapidement.
- ☒ Ce procédé **ne convient pas** aux plastiques thermodurcissables et réticulés comme les mousses polyuréthanes. En effet, la réticulation rend le polymère impossible à dissoudre

Pour aller plus loin sur ces technologies, on pourra se référer au rapport de Gérard Antonini sur l'état de l'art des technologies de recyclage chimique bien plus complet techniquement.

Les procédés de solvolysé des plastiques :

Contrairement aux procédés de dissolution sélective qui ne dégradent pas la structure chimique du polymère, les procédés de solvolysé des plastiques mettent en œuvre des réactions chimiques entre un polymère (thermofusible ou thermodurcissable) et un solvant, conduisant à la décomposition chimique par rupture de la chaîne polymère de manière sélective.

Les technologies de solvolysé sont particulièrement adaptées aux plastiques issus de polycondensation. De manière un peu réductrice, cela concerne les polymères dont la chaîne polymère principale contient des hétéroatomes (Oxygène ou azote) qui sont autant de points de réaction possibles. Il s'agit essentiellement de polymères comme les polyesters (PET, PBT, PLA...), de polyamides (PA6, PA6-6, PA 11, PA12...), les polycarbonates mais également les polyuréthanes.

La solvolysé peut aussi être appliquée aux composites thermodurcissables ce qui n'était pas le cas de la dissolution sélective. Cependant, lorsqu'on s'intéresse à ce type de matériaux, il est souvent nécessaire de disposer de conditions opératoires nettement plus « drastiques » que dans le cas des polymères thermoplastiques.

Aujourd'hui ce type de technologie est particulièrement étudié pour le recyclage du PET. En effet, les polyesters (PET, PBT ou PLA) sont parmi les polymères les plus faciles à recycler par solvolysé. La présence de fonctions ester dans la chaîne polymère permet une dépolymérisation par des « solvants réactifs » tels que l'eau, les alcools comme le méthanol ou les glycols ou encore des amines dans des conditions relativement douces. On parlera alors respectivement d'hydrolyse, d'alcoololyse (méthanolyse ou glycolyse) ou d'aminolyse.

Selon le solvant choisi, la réaction de solvolysé conduit à des produits plus ou moins proches des monomères d'origine. A titre d'exemple, dans le cas du PET (Figure 22), si le solvant est l'eau (Hydrolyse) ou le méthanol (méthanolyse), les produits obtenus (respectivement PTA/MEG et DMT/MEG) sont des précurseurs habituels pour la fabrication de PET. Une fois purifiés à l'issue de la réaction, ils peuvent être directement réutilisés pour la fabrication du PET. Dans une glycolyse, le produit obtenu n'est pas un précurseur classique de la fabrication de PET et nécessitera une légère adaptation

de l'unité de production de PET mais celui-ci pourra être malgré tout repolymérisé directement. Par contre dans le cas de l'aminolyse, le produit obtenu n'est pas du tout un bon précurseur. Cela explique pourquoi cette voie n'est pas du tout utilisée pour l'instant pour le recyclage du PET.

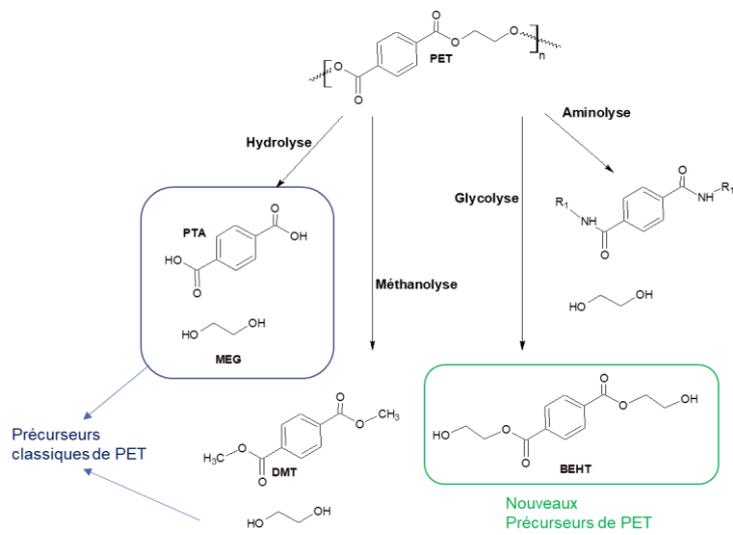


Figure 22 : Différentes options chimique pour la dépolymérisation du PET

A delà du choix du « solvant/réactif » (par opposition au solvant de la dissolution sélective qui n'est pas un réactif), les réactions de dépolymérisation chimique peuvent être accélérées par chauffage et par catalyse chimique. Il existe de nombreuses variantes de celle-ci (micro-ondes, solvants ioniques, catalyseurs chimiques ou biologiques). Pour des plastiques plus difficiles à « solvoliser », il est possible d'utiliser des conditions plus drastiques tels que l'emploi de conditions supercritiques.

L'utilisation de conditions supercritiques permet d'accélérer les cinétiques des réactions de dissolution, mais s'avère difficile dans ses conditions de mise en œuvre. Différents solvants peuvent être utilisés en conditions supercritiques : l'eau (SCWO, 380°C, 20 MPa) ou les alcools comme le méthanol (239,35 °C, 8,08 MPa). Par exemple, le PET est dépolymérisé en monomères, acide téréphtalate (TPA) et en éthylène-glycol (EG), avec un rendement de 98%, en 30 mn, en eau supercritique.⁴⁴

Applications et développements industriels actuels et en développement

La majeure partie des développements industriels porte aujourd'hui sur le recyclage du PET. Le Tableau 6 ci-dessous reprend quelques exemples de sociétés qui développent des technologies de solvolyse du PET. Chacune des entreprises a plus ou moins ses spécificités. Par exemple, GR3N utilise des micro-ondes pour activer la réaction de solvolyse, IONIQ fait appel à des liquides ioniques pour faciliter la réaction et le Français CARBIOS développe un procédé enzymatique.

SOCIETE OU PROJET	PAYS	TECHNOLOGIE
GARBO	Italie	Glycolyse
IFPEN AXENS	France	Glycolyse
IONIQA	Pays-Bas	Glycolyse
JEPLAN	Japon	Glycolyse
CARBIOS	France	Hydrolyse enzymatique
GR3N	Suisse	Hydrolyse
LOOP INDUSTRIES	Canada	Méthanolyse
EASTMANN	Etats Unis	Méthanolyse
SOPREMA	France	Glycolyse

Tableau 6 : Exemples de sociétés développant des technologies de dépolymérisation du PET

D'autres acteurs industriels se sont lancés sur d'autres résines (Tableau 7). C'est par exemple des sociétés RAMPF, H&S et Emery Oleochemicals qui développent des procédés de glycolyse des polyuréthanes. Il est intéressant de noter que DOW Chemicals a récemment annoncé la construction

d'une usine de glycolyse de mousses polyuréthane issues de matelas en fin de vie dans le cadre d'un partenariat d'innovation avec l'éco-organisme Éco-mobilier.⁴⁵ La technologie utilisée sera celle développée par RAMPF (glycolyse).

Aquafil est aussi un acteur très connu dans le recyclage chimique du Polyamides 6 (PA-6). Si la société est très discrète sur le procédé utilisé, sa technologie permet d'obtenir un précurseur de PA-6 par dépolymérisation chimique (très probablement par glycolyse).

SOCIÉTÉ OU PROJET	PAYS	PLASTIQUES	TECHNOLOGIE
RAMPF	Allemagne	PUR	Glycolyse
H&S	Allemagne	PUR	Glycolyse
EMERY OLEOCHEMICALS	Etats-Unis	PUR	Glycolyse
AQUAFIL	Italie	PA 6	?
PROJET RESYNTEX	Europe	PA/PET (textile)	Hydrolyse enzymatique
PROJET P4SB	Europe	PUR/PET	Hydrolyse enzymatique

Tableau 7 : Exemples de sociétés et projets de dépolymérisation chimique d'autres résines

Enfin, il est intéressant de noter que la solvolyse enzymatique attire de plus en plus d'acteurs par sa sélectivité et par ses conditions opératoires plus douces (et donc moins consommatrices d'énergie). Deux projets européens sont actuellement en cours pour recycler avec pour objectif au-delà du PET de recycler des polyamides ou des polyuréthanes par cette voie.

Avantages et inconvénients des technologies de solvolyse

- ☑ Les technologies de solvolyse sont souvent des technologies qui permettent une dépolymérisation maîtrisée et donc d'obtenir sélectivement les monomères ou leurs précurseurs.
- ☑ L'obtention directe de monomères permet alors d'éviter de redescendre trop loin dans la chaîne de valeur du plastique.
- ☑ Ces technologies permettent de traiter des résines thermodurcissables ou des polymères réticulés.
- ☒ Toutes les résines ne peuvent être traitées par ces procédés dans des conditions classiques. Pour les résines plus difficiles, la solvolyse est possible mais en conditions supercritiques donc nécessitant des conditions de température et de pression importantes.
- ☒ Malgré une certaine sélectivité, les procédés de solvolyse nécessitent des étapes de tri des résines en amont importantes. En effet, si certaines résines seront relativement inertes durant l'étape de solvolyse (comme par exemple des polyoléfines), d'autres résines peuvent être également « solvolysées » ce qui conduit inévitablement à un mélange de monomères. Par exemple si vous avez un mélange de polyamides classiques (PA 6, 6.6), à l'issue de la solvolyse, plusieurs produits seront obtenus :
 - Caprolactame issu du PA6
 - Acide adipique et hexaméthylènediamine du PA6.6
- ☒ Des étapes de purification (notamment de cristallisation) seront souvent nécessaires pour obtenir des monomères suffisamment propres pour pouvoir être repolymérisés directement.

Compte tenu des résines utilisées dans les DEEE, ces technologies ne sont pas les plus adaptés à ces plastiques, à l'exception des mousses polyuréthane. Nous y reviendrons plus loin dans une partie spécifique consacrée aux plastiques issus de DEEE.

Pour aller plus loin sur les technologies de dépolymérisation, on pourra se référer au rapport de Gérard Antonini sur l'état de l'art des technologies de recyclage chimique, précédemment cité.

Les procédés de Thermolyse des PLASTIQUES^{ix} :

Les procédés de thermolyse regroupent des procédés de traitement thermique en absence d'oxygène. Cette famille regroupe les procédés de pyrolyse et de gazéification. Si la pyrolyse a pour objectif

^{ix} Cette partie a été reprise et adaptée partiellement du rapport sur l'état de l'art des technologies de recyclage chimique réalisé par Gérard Antonini pour le compte d'ecosystem.

l'obtention d'une fraction majoritairement liquide, la gazéification a pour vocation d'obtenir une fraction gazeuse majoritaire composée de monoxyde de carbone (CO), de méthane (CH₄) voire d'hydrogène (H₂), essentiellement pour des applications énergétiques. Compte tenu de l'objectif de cette étude qui vise à augmenter les taux de recyclage « matière » des plastiques issus de DEEE, nous ne chercherons pas à détailler les procédés de gazéification puisqu'ils produisent essentiellement des produits énergétiques.

Principes généraux :

Les procédés de thermolyse sont des procédés endothermiques, réalisés entre 350 et 650°C, en atmosphère réductrice (O₂ < 1%), permettant la coupure des chaînes polymériques des plastiques thermofusibles, eux-mêmes éventuellement en mélange.

Différents modes de traitement thermique s'appliquent (pyrolyse lente, pyrolyse rapide, craquage thermique catalytique, vapocraquage, hydrocraquage).⁴⁶

Bien que la pyrolyse puisse traiter des flux de déchets relativement mélangés, elle fonctionne mieux avec les polyoléfines, le PS et les PMMA (c'est-à-dire avec les polymères dits de polyaddition****). La présence de résines contaminantes de la charge entrante du réacteur, tels que le PVC, le PET et le PU, ainsi que certains additifs non plastiques comme la fibre de verre, provoquent, en général, des problèmes opérationnels dans les unités de pyrolyse. Par exemple, le PVC va libérer de l'acide chlorhydrique et le PET va avoir tendance à augmenter le taux de résidu solide (et donc à réduire le rendement)...

✓ La pyrolyse (dépolymérisation/craquage thermique) :

Les procédés de pyrolyse, sous certaines conditions, permettent **le retour au monomère**, par exemple pour le PS, le PMMA et le Polyamide 6, et ce, de façon bien maîtrisée sur le plan industriel.

En pyrolyse, il faut donc distinguer la **dépolymérisation thermique** du **craquage thermique**, parce que selon la nature du polymère et son aptitude à se décomposer en ses éléments de base (monomères), certains procédés seront plus adaptés que d'autres. Ainsi, la dépolymérisation thermique sera possible avec notamment le PS, le PA ou le PMMA, alors que le craquage thermique sera nécessaire au recyclage des polyoléfines (PE, PP).

La **dépolymérisation thermique** déconstruit donc le polymère pour conduire jusqu'à son **monomère**. Par contre, le **craquage thermique** est une opération de découpage thermique non catalytique (DTNC) et **non sélective de la chaîne polymère**. Il conduit à une multitude de produits, chacun de poids moléculaire différent **pour finalement conduire à une forme d'équivalent de naphta pétrolier**, qui pourra être séparé dans un vapocraqueur de type pétrolier.

Le **vapocraquage** est un procédé pétrochimique qui consiste à obtenir, à partir de naphta, des alcènes (éthylène, propylène) mieux valorisés. Ces alcènes sont principalement à la base de l'industrie des matières plastiques (polyéthylène, polypropylène, etc.) mais aussi de nombreux autres produits chimiques.

^x Les termes « polyaddition » et « polycondensation » désignent la méthode (ou réaction) qui permet d'obtenir le polymère :

- Polyaddition : on additionne les monomères : il n'y a pas de pertes d'atomes. Dans cette famille se trouvent les polyoléfines (PE et PP), le polystyrène (PS), le PVC, le PMMA ou même le POM.
- Polycondensation : les monomères réagissent entre eux pour former le polymère et (le plus souvent) une petite molécule est éliminée. Dans cette famille se trouvent le PET, les polyamides (de manière générale)

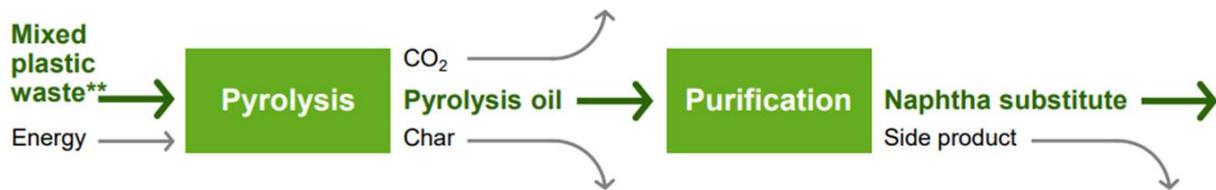


Figure 23 : Procédé BASF de recyclage chimique par craquage thermique du PE

Par craquage thermique, les plastiques sont convertis majoritairement en vapeurs, formées d'hydrocarbures gazeux, à chaînes courtes, et ayant un large spectre de poids moléculaire. Le craquage produit également un résidu solide équivalent à un charbon souvent appelé « char » en anglais ou « coke » en français.

Ainsi, cette dépolymérisation thermique fait passer un plastique, d'un polymère macromoléculaire à $N = 50\ 000 - 150\ 000$ atomes de carbone polymérisés, à un gaz contenant des hydrocarbures gazeux ayant un nombre de carbone allant de : $N = 1$ à 30 :

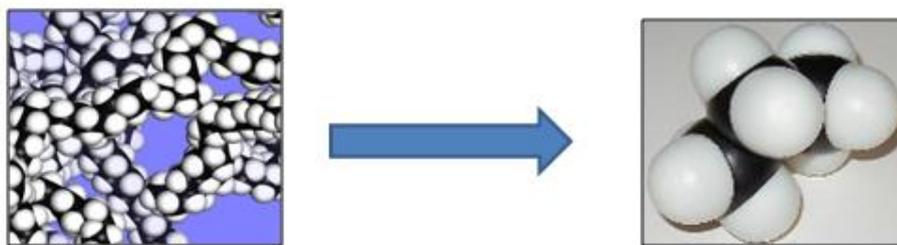


Figure 24 : Décomposition thermique d'un polymère ($N \sim 50\ 000$) en hydrocarbures gazeux légers ($1 < N < 30$)

Les fractions les plus légères de ces hydrocarbures gazeux produits, sont incondensables ($1 < N < 3$), tandis que les hydrocarbures gazeux de poids moléculaires plus élevés ($N > 6$) sont condensables, permettant ainsi d'envisager leur récupération par simple refroidissement des vapeurs d'hydrocarbures produites par la décomposition pyrolytique rapide du polymère initial :

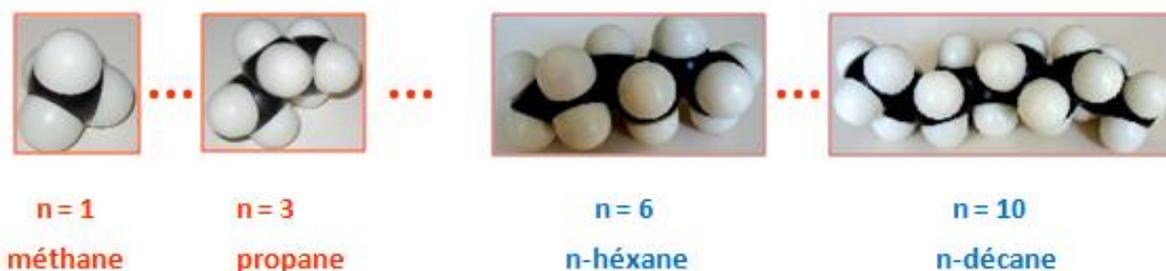


Figure 25 : Répartition des hydrocarbures gazeux produits, en fraction incondensable et condensable ($N > 6$)

La distribution en masse des hydrocarbures gazeux produits lors de cette décomposition thermique, peut être représentée schématiquement dans la figure suivante :

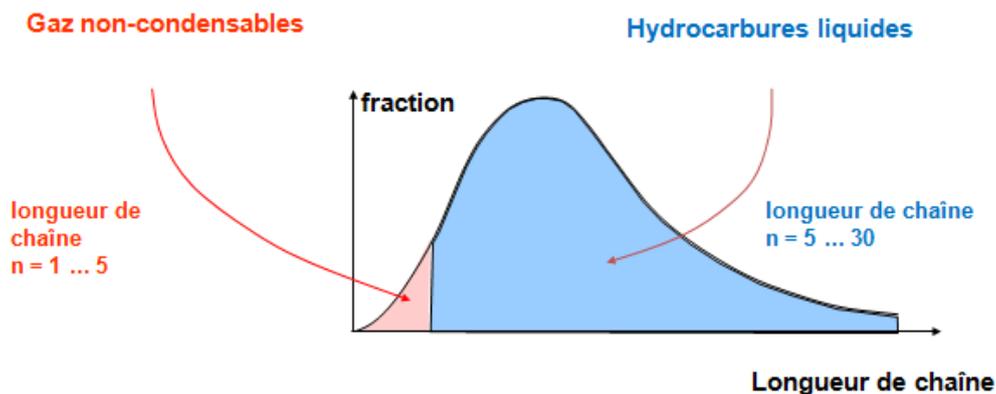


Figure 26 : Répartition massique des fractions incondensables et condensables dans les vapeurs d'hydrocarbure produites en dépolymérisation thermique

Après pyrolyse, les vapeurs sont condensées et le monomère (dans le cas d'une dépolymérisation thermique) ou l'huile (dans le cas d'un cracking), formée d'hydrocarbures liquides, récupérée. Cette huile peut être dirigée vers une colonne de distillation, permettant de séparer les coupes légères des coupes lourdes, dans la plage : $5 < \text{nb de carbones} < 30$.

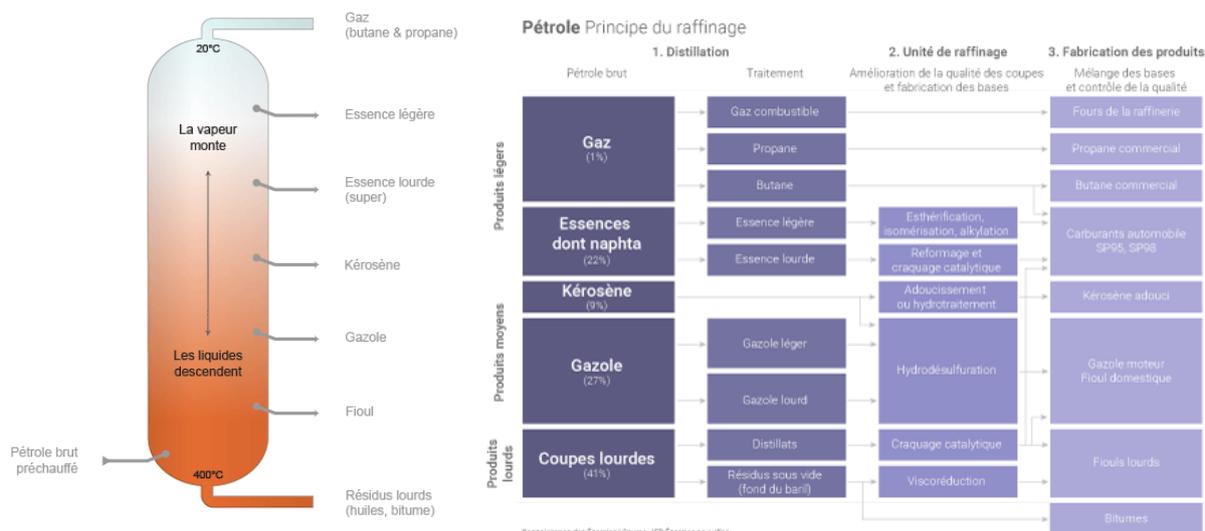


Figure 27 : Schéma d'une colonne de distillation d'une raffinerie de pétrole

En ce qui concerne le PS, par exemple, à des températures proches ou supérieures à la température de fusion, les dégradations thermiques par scission de chaîne augmentent rapidement, et suivent le schéma réactionnel suivant :

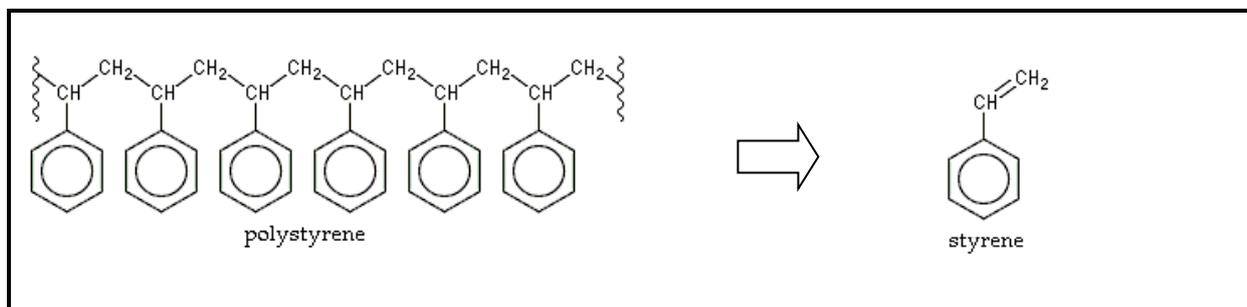


Figure 28 : Dépolymérisation thermique du PS en styrène

La dépolymérisation thermique du PS permet, par sa décomposition thermique endothermique, en atmosphère réductrice (pyrolyse), et en une étape, d'aboutir, par scission de chaînes, à :

- des produits primaires consistants en vapeurs condensables, récupérés sous forme de liquide après condensation. Ces condensats contiennent du styrène monomère et des composés mono-aromatiques (benzène, toluène, éthyl-benzène, ...),
- des produits secondaires gazeux incondensables (éthylène, propylène, ...),
- des solides (Coke), provenant de la cokéfaction du substrat lors de la pyrolyse

Différents modes de craquage thermique des plastiques

On distingue **cinq types de craquage thermique des plastiques** :⁴⁶

- ✓ **Craquage thermique non catalytique** ou dépolymérisation thermique non-catalytique (DTNC). Ses principes ont été décrits précédemment,

- ✓ **Craquage catalytique** ou dépolymérisation thermique catalytique (DTC).

La température moyenne de dépolymérisation des plastiques, peut être abaissée avec l'utilisation de **catalyseurs** (*N. Kumar, Bachelor Thesis, NIT, 2010*).

Par exemple, pour du PS, elle passe de 550-600°C à 380-400°C avec des catalyseurs tels que MgO, CaO, ..., permettant d'atteindre des conversions voisines de 79% en styrène.

L'utilisation de catalyseurs (DTC), permet donc d'améliorer la **sélectivité** du craquage thermique et **d'abaisser la température** nécessaire.

Les rendements de dépolymérisation du polystyrène (PS), sur la base de la production d'huile, ont été comparés entre un craquage DTNC et un craquage DTC, conduites à 350°C, utilisant différents catalyseurs (*Z. Zhang et al., Ind. Eng. Chem. Res.,34, 4514, 1995*).

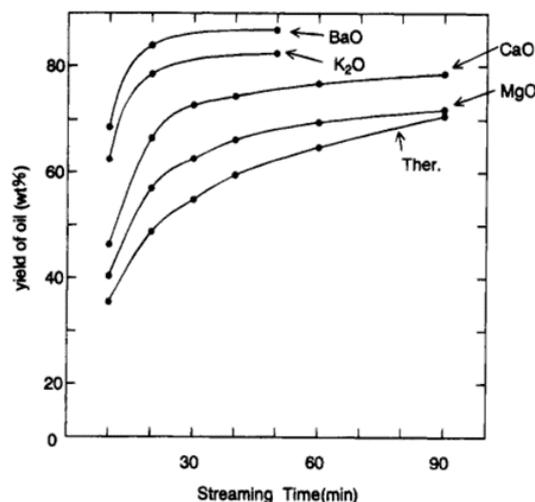


Figure 29 : Influence des catalyseurs sur le rendement et la température de craquage thermique (Zhang, 1995)

L'emploi d'un catalyseur permet d'éviter une trop grande montée en température et permet donc une diminution de l'énergie nécessaire à la chauffe du four : autour de 450°C pour une pyrolyse non catalysée, la température peut être abaissée aux environs de 300°C

Le catalyseur permet également de rendre plus sélectif le mécanisme de rupture des chaînes macromoléculaires et donc de réduire la dispersion des produits.

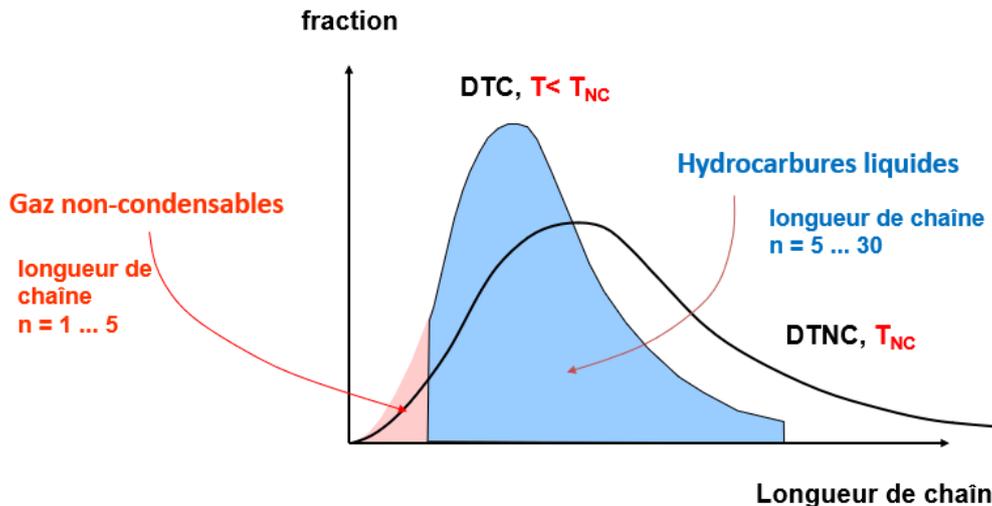


Figure 30 : Comparaison entre les distribution des longueurs de chaînes carbone des huiles de pyrolyse, sans (DTNC) ou avec (DTC) catalyseurs.

Le choix du catalyseur permet donc, avec le réglage des paramètres du procédé, d'orienter les produits et leurs usages en fin de traitement : carburant, entrants pour la chimie industrielle.^{47,48} Ce craquage catalytique peut avoir lieu en phase liquide ou solide.

Dans le premier cas, le catalyseur est en contact direct avec le polymère fondu tandis que, dans le second cas, ce sont les vapeurs formées qui entrent en contact avec le catalyseur gazeux. La conversion des oligomères en monomères est donc plus importante dans le premier cas.

D'une façon générale, la présence du catalyseur favorise la production d'oligomères ayant des chaînes contenant entre 5 et 10 atomes de carbone (composés de carburants comme le diesel ou l'essence).

L'effet du catalyseur est toutefois rapidement diminué par la présence de chlore et azote dans les résidus carbonés. Le craquage catalytique peut alors nécessiter des étapes de pré-traitement comme des pré-pyrolyses.⁴⁸

✓ **Vapocraquage** : dépolymérisation en présence de vapeur d'eau (DVC),

✓ **Hydrogénolyse/Hydrocraquage** :

Dans ces procédés la dépolymérisation des plastiques, est réalisée sous atmosphère d'hydrogène (H₂). Plus spécifiquement, l'**hydrogénolyse** fait référence à un clivage de liaison C-C suivi d'une hydrogénation sur un métal monofonctionnel catalyseur.

L'**hydrocraquage**, lui, fait référence au même procédé, mais réalisé sur un catalyseur acide monofonctionnel ou sur un catalyseur bifonctionnel comprenant un site métallique et un site acide (hydrocraquage bifonctionnel).

La différence entre l'hydrogénolyse/hydrocraquage et le craquage catalytique est évidemment liée à la présence d'hydrogène qui permet une meilleure qualité des produits avec la diminution des longueurs des chaînes.

Avec de tels procédés, les mélanges de polymères peuvent être traités.

Par hydrogénation, la réaction de dépolymérisation a lieu à des températures d'environ 400°C et des pressions de l'ordre de 70 bars. Le coût que représente ce traitement est élevé : les hautes pressions nécessitent de coûteux investissements et l'H₂ est un consommable coûteux.⁴⁸

✓ **Liquéfaction** :

La liquéfaction des plastiques fait référence à leur pyrolyse ou à leur hydropyrolyse sous fortes pressions.

L'ensemble de ces technologies vont toujours conduire aux 3 fractions (huile, gaz et coke) mais dans des proportions et dans des compositions chimiques différentes.

Orientation des réactions de craquage thermique :

Il faut noter que les réactions de pyrolyse conduisent, d'une manière générale, à des vapeurs et des liquides organiques et à un résidu solide (coke) :

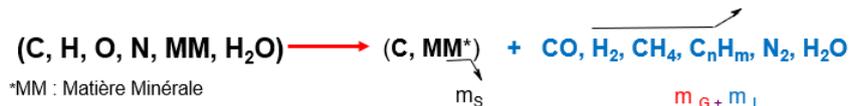


Figure 31 : Principe chimique de la dégradation de plastiques en fraction solide, liquide et gazeuse

La proportion entre vapeur (gaz + liquide) et le coke formé (solide), dépend de la vitesse de chauffe (°C/s). Celle-ci détermine l'orientation de cette répartition.

Avec des temps de séjour élevés, des températures basses (350 à 450°C), des vitesses de chauffe lentes, on favorise la formation de coke, au détriment de la formation de vapeurs organiques, dont une partie est condensable en huile de pyrolyse hydrocarbonée, l'autre étant constituée de gaz incondensables (CO, H₂, ...).

Par contre, en utilisant des temps de séjour courts, des températures plus fortes (450 à 650°C), avec des vitesses de chauffe élevées, on favorise la formation de vapeurs organiques, au détriment de celle de coke.

C'est évidemment **une pyrolyse rapide** qu'il est nécessaire d'utiliser en dépolymérisation/craquage de plastiques. Le rendement de production de vapeurs est alors maximisé, conduisant, après condensation des vapeurs, à des rendements élevés en monomères ou huiles hydrocarbonées.

Cependant, cette possibilité reste limitée par la faiblesse des coefficients de transfert thermique interne rencontrée, en général, dans les pyrolyseurs conventionnels. Ceux-ci ne permettent pas, en général, d'obtenir les vitesses de chauffe nécessaires (350-500°C/s) pour atteindre le régime de pyrolyse rapide, permettant de favoriser la production d'huiles de pyrolyse, avec en **rendement compris entre 70 et 80%**.

Dans la pratique, le coefficient de transfert thermique entre la particule de plastique et le milieu réactionnel (gaz ou liquide), doit être supérieur à 350-500 W/m²°C. Rappelons que le coefficient de transfert interne dans un réacteur batch est compris entre 50 et 60 W/m²°C, tandis que, dans un lit fluidisé dense, il atteint des valeurs comprises entre 400 et 600 W/m²°C.

En dépolymérisation thermique des plastiques, il est donc nécessaire de se centrer sur les **technologies de pyrolyse rapide ou pyrolyse flash**.

Dans la pratique, les technologies mises en œuvre pour obtenir une pyrolyse rapide, doivent permettre :

- D'utiliser un réacteur de craquage disposant de bons coefficients de transfert thermique interne (> 300 W/m²°C),
- D'imposer une vitesse de chauffe rapide, ce qui suppose, en général, l'emploi de granulométries fines (1 à 5 mm), avec des teneurs en eau faibles (10% d'humidité maximum), conditions au-delà desquelles les conditions de montée en température rapide, au sein de la particule, ne sont plus respectées.
- D'imposer une température externe voisine de 500°C,
- De réduire les temps de séjour de la phase gaz produite (< 2 s), au sein du réacteur, afin de minimiser les réactions secondaires de repolymérisation,
- De refroidir rapidement (quench) les gaz pour condenser les vapeurs, sans apparition de réactions secondaires.

Avec la température, la vitesse de chauffage est le paramètre qui gouverne quantitativement et qualitativement la nature des produits de pyrolyse.

Il est clair que la vitesse de chauffage est le paramètre le plus difficile à maîtriser.

De nombreux réacteurs ont été développés pour la pyrolyse rapide :

- à lit fluidisé dense,
- à lit swirlé,
- à *spouted bed* (lit à jet) conique (CSBR),
- à pyrolyse ablative,
- par mise en rotation en réacteur conique chauffé,
- à bain de métal ou de sels fondus,
- à pulvérisation de solution plastiques/solvant.

Chaque type de réacteur va présenter ses avantages et ses inconvénients. Pour plus d'informations, il convient de se référer au rapport sur l'état de l'art des technologies de recyclage chimique des plastiques réalisé par Gérard Antonini.

Bilan masse-énergie des procédés de craquage thermique des plastiques :

Le craquage thermique des plastiques en huiles hydrocarbonées est obtenu préférentiellement par pyrolyse rapide, conduite en atmosphère réductrice ($O_2 < 1\%$).

Les produits de pyrolyse peuvent être utilisés comme combustible (filère plastic to fuel), ou bien, convertis en monomères par des procédés similaires à ceux mis en œuvre classiquement pour la production de monomères à partir du pétrole brut, comme le vapocraquage.

Il serait cependant plus souhaitable de produire directement des monomères à partir de la pyrolyse de déchets plastiques.⁴⁹

Bien que cela soit presque impossible pour le PET et le PVC, des taux élevés de récupération des monomères peuvent être obtenus par pyrolyse rapide, pour :

- le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), à 450°C, avec plus de 95% de récupération du méthacrylate de méthyle,
- le PS, à 500°C, avec 70% en masse de récupération du monomère styrène,

Des taux modérés de récupération des monomères peuvent être obtenus pour :

- le PE, avec 40% de monomères formés,
- le PP, avec 30% de monomères formés.

Cependant, ces taux ne sont pas suffisants pour que le procédé soit considéré comme sélectif (c'est-à-dire permettant l'obtention majoritaire du monomère comme c'est le cas avec le PMMA ou le PS)

Ces réactions sont endothermiques. Le besoin d'énergie calorifique, nécessaire à l'entretien aux processus de décomposition thermique des polymères, peut être assuré par la combustion de la fraction d'hydrocarbures gazeux incondensables. Cette dernière est la fraction résiduelle obtenue après le refroidissement des vapeurs issues de la pyrolyse des plastiques. Dans ces conditions, le procédé de dépolymérisation thermique des PLASTIQUES peut devenir **autothermique** c'est-à-dire qu'il s'alimente lui-même en énergie.

Le schéma général d'un procédé de dépolymérisation autothermique des plastiques est représenté dans la figure ci-dessous :

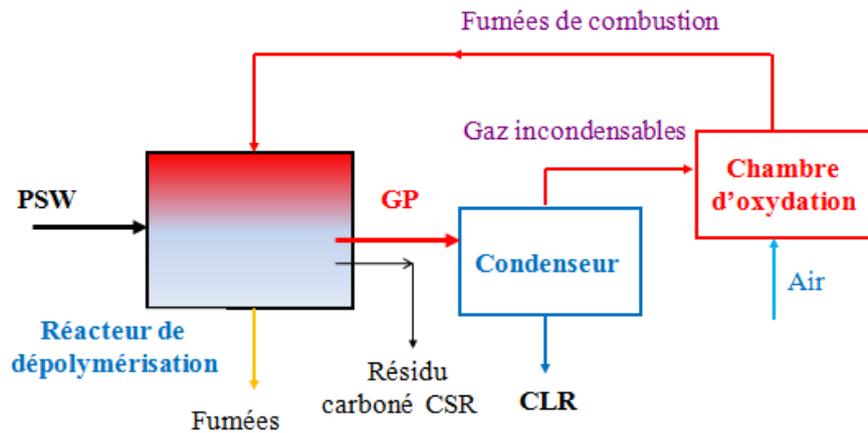


Figure 32 : Organisation générale d'un procédé autothermique de dépolymérisation thermique de plastiques

Dans ce schéma de fonctionnement, le plastique entrant est d'abord dépolymérisé, en atmosphère réductrice (c'est-à-dire en absence d'oxygène), dans un réacteur de pyrolyse rapide.

Les gaz issus de la pyrolyse sont dirigés vers un condenseur, refroidi extérieurement (air ou eau). Le monomère régénéré ou les huiles condensées (CLR) sont récupérés au pied du condenseur, et les gaz incondensables, dirigés vers une chambre d'oxydation (équivalent à une chaudière), alimentée en air comburant.

Les fumées neutres sortant de cette chambre de post-combustion, sont renvoyées en tête de procédé, vers le pyrolyseur, pour assurer l'apport calorifique, nécessaire à l'entretien, en continu, des réactions de dépolymérisation.

Les fumées sont enfin évacuées vers une cheminée, *via* un extracteur aéraulique.

Les résidus solides du procédé, sont récupérés, en continu, en sortie du réacteur de pyrolyse rapide. Ils peuvent être valorisés en tant que combustibles solides de récupération (CSR).

Dans ces conditions, le procédé est autothermique, et le bilan matière du procédé de dépolymérisation des plastiques, est reporté dans la figure ci-dessous :

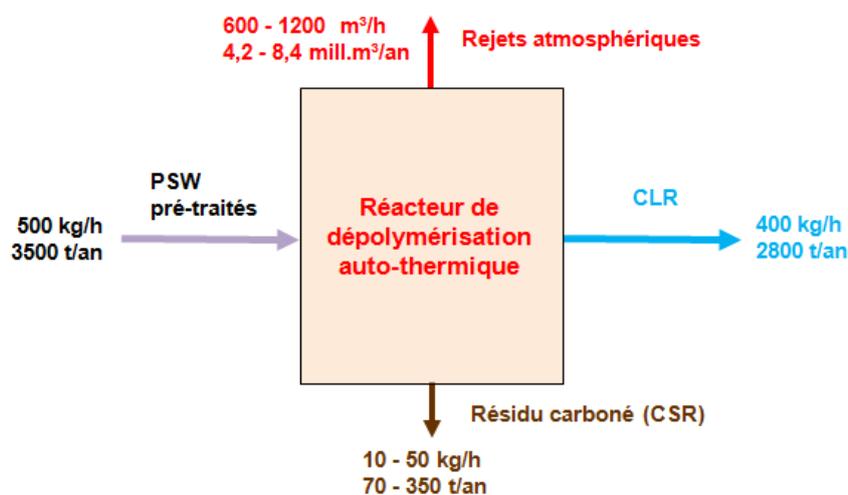


Figure 33 : Bilan masse d'un procédé autothermique de dépolymérisation de plastiques (hors charge minérale)

Le rendement massique moyen de ce type de procédé, en production d'huiles hydrocarbonées (CLR), est donc voisin de 80%.

L'huile récupérée en sortie de procédé est un liquide hydrocarboné constitué d'un mélange d'oligomères, dont les caractéristiques moyennes, comparées à celles d'un fuel-oil domestique commercial (FOD), sont les suivantes :

- PCI ~ 40 MJ/ kg (PCI_{FOD} = 42,5 MJ/kg),
- Masse volumique : 800 – 850 kg/m³ (FOD < 850 kg/m³),
- Viscosité : 5 cpo (FOD : < 6 cpo).

Cette technologie est éprouvée à échelle industrielle.

BASF, a annoncé en 2018, dans le cadre de son projet ChemCycling utiliser des huiles de pyrolyse de déchets plastiques pour alimenter ses vapocraqueurs permettant la production de produits chimiques primaires et ainsi produire notamment de nouveaux plastiques.⁵⁰

Le TRL des différents procédés de craquage thermique des PLASTIQUES, éprouvé ou en développement, est reporté dans le tableau ci-dessous.⁴⁶

L'échelle TRL (*Technology readiness level*) évalue le niveau de maturité d'une technologie jusqu'à son intégration dans un système complet et son industrialisation. Cet indicateur retient 9 niveaux. Pour : 1 < TRL < 3 : le procédé en est au stade des principes et de la validation du concept, pour : 7 < TRL < 9, le procédé est validé sur un démonstrateur industriel jusqu'à sa mise en œuvre commerciale.

Technologies	Echelle actuelle	Température du procédé (°C)	Sensibilité à la qualité des plastiques entrants	Taux de dépolymérisation	TRL
Pyrolyse conventionnelle	Commercial	300-700	élevée	modéré	9
Pyrolyse plasma	Laboratoire	1 800	faible	très poussé	4
Pyrolyse assistée micro-ondes	Laboratoire	< 1 000	modérée	poussé	4
Craquage catalytique	Commercial	450-550	élevée	modéré	9
Hydrocraquage	Stade pilote	375-500	élevée	poussé	7
Pyrolyse avec reformage in-line	Stade pilote	500-900	modérée	poussé	4

Tableau 8 : TRL des différents procédés de craquage thermique

Modèle économique de la pyrolyse

Hormis pour quelques plastiques (PS, PMMA) où la pyrolyse de ces flux de plastiques préalablement triés permet d'obtenir directement le monomère, dans la majorité des cas, les technologies de thermolyse seront appliquées au mieux à des flux de polyoléfines, mais le plus souvent à des flux de plastiques en mélange.

Comme cela a été évoqué précédemment, le traitement de ce type de flux va conduire à 3 produits :

- Une huile de pyrolyse (ce qu'on recherche)
- Des gaz incondensables qui seront utilisés pour fournir l'énergie au pyrolyseur
- Des résidus solides (char et produits minéraux comme les charges ou fibres de verre)

La proportion de chacun de ces 3 produits et donc le rendement en huile va dépendre de la composition de la charge (type de résines plastiques, type d'impuretés, taux de charge des plastiques...) qui entre dans le système, et des conditions opératoires.

La fraction ayant de la valeur est essentiellement l'huile qui va pouvoir être utilisée directement en carburant ou comme substitut de naphta dans un vapocraqueur. Selon la composition de l'huile de pyrolyse obtenue (composition chimique), des étapes de purification de cette huile peuvent être nécessaires avant l'injection dans un vapocraqueur.

Pour être compétitive, cette huile de pyrolyse doit avoir un prix de vente proche des prix du naphta comme le montre le schéma-ci-dessous. En 2020, le prix du naphta est même inférieur à 400\$/t.

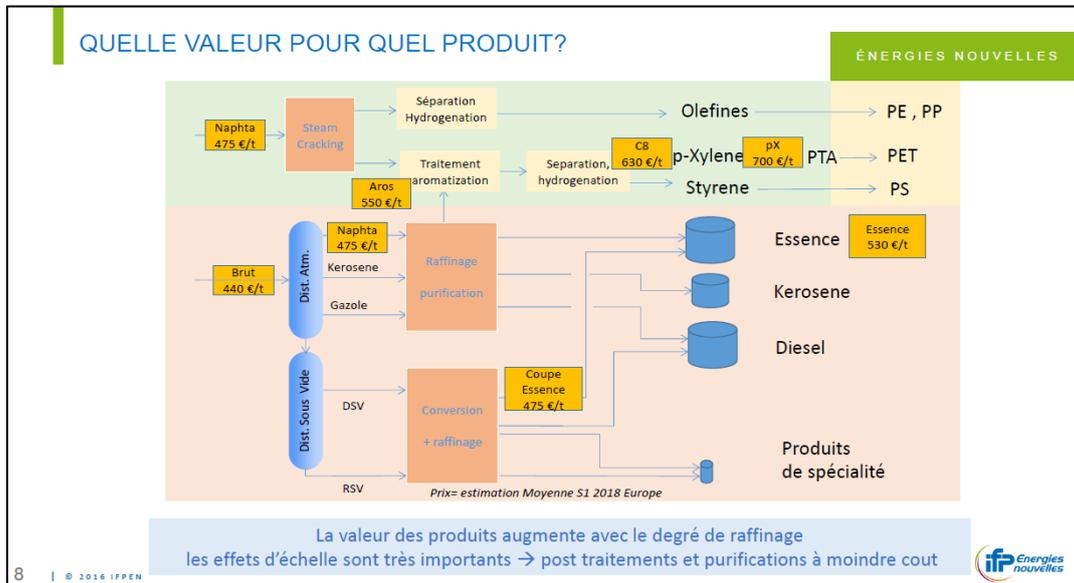


Figure 34 : Représentation schématique des sites pétrochimique et des flux de matières (source Thierry Gauthier IFPEN 2018)

Au-delà de l'investissement (CAPEX) l'équilibre financier de ce type de procédé repose essentiellement sur :

- le prix d'entrée de la charge
- le prix de revente de l'huile
- le coût d'élimination ou de valorisation des résidus (la plus part du temps il s'agit d'un coût).

Le procédé de pyrolyse étant autothermique, il est alimenté par sa propre énergie provenant de la fraction des gaz non condensables. Le schéma ci-dessous donne une petite idée des coûts actuels. Dans le cas de certains flux de DEEE, un gate-fee peut être envisagé si on considère le coût de traitement en incinération ou CSR voire incinération de déchets dangereux.

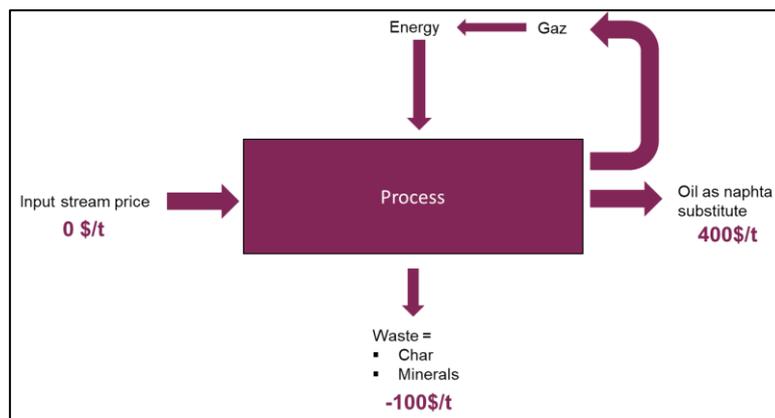


Figure 35 : Schéma représentatif du modèle économique simplifié de la pyrolyse

Beaucoup d'opérateurs qui développent ce type de technologie espèrent bénéficier d'un « gate fee » pour les flux à traiter et/ou d'une prime de marché pour les huiles de pyrolyse provenant de plastiques recyclés comme c'est actuellement le cas pour le PET recyclé qui est plus cher que le PET vierge.

Ainsi, comme le montre la Figure 36 issue d'une présentation d'un opérateur (QUANTAFUEL) qui prévoit une usine de 100 000t, celui-ci compte sur un prix de marché de 1000\$/t. ⁵¹ Ce niveau n'a été atteint que durant quelques semaines à 3 reprises en 2008, 2011 et 2018. ⁵²

WHAT IS THE ECONOMICS OF A 100,000 TON PLANT?

Approx USD 100 million CAPEX



VTTI terminal Amsterdam (Vitol sub.)

Process capacity	100,000 ton per year
Products produced	80,000 ton per ton
Estimated market price	USD 1,000 per ton
Revenue per year	USD 80 million
OPEX (direct/indirect)	USD 25 million
Licence fee (to Quantafuel ASA)	USD 5 million
EBITDA per plant	USD 50 million

Figure 36 : Projections économiques d'une usine de pyrolyse de plastiques de 100 000t⁵¹

Applications et développement en cours

Par rapport aux 2 autres technologies (dissolution sélective et dépolymérisation chimique), les technologies de pyrolyse sont de loin les plus étudiées et avancées industriellement. Dans sa cartographie, L-CT a recensé près d'une cinquantaine de projets de thermolyse de plastiques (incluant les projets de « plastic to fuel » ainsi quelques projets de gazéification). Le tableau ci-dessous extrait d'une publication de centres techniques Finlandais VTT donne une vision synthétique des plus connus.⁵³ Il est intéressant de noter que beaucoup de ces projets sont des projets de la filière « plastic to fuel ». Les projets orientés « plastic to plastic » sont moins matures. Les plus avancés sur la pyrolyse sélective sont probablement AGILYX (PS et PMMA) ainsi que PYROWAVE (PS). Les autres projets (Recycling Technologies ou Plastic Energy par exemple) produisent des substituts de Naphta qui vont être réutilisés dans des vapocraqueurs.

Table 3
Selected plastic to liquids plants in Europe and in North-America [9,52,53].

Technology provider	Capacity (TPD)	Products	Technology	Location	Status
VadXX	60	Syn crude, diesel	Rotary kiln	USA	Online
Nexus	50	Light crude, diesel, gasoline, Kerosene blendstock, wax	Melting Vessel	USA	Online
Agilyx	10-50	Light synthetic crude oil	Dual screw reactor	USA	Online
Recycling Technologies	20	Low sulphur hydrocarbon Plaxx - wax	Fluidized Bed	UK	Online
Plastic Energy	20	raw diesel, light oil, synthetic gas components	STR	Spain	Online
Susteen Technologies	12	Green Crude, Diesel, Gasoline and Jetfuel	Screw with recirculation	Germany	Online
		Green Hydrogen	TCR* Fuel		
		Anthracte Coal			
PHJK	12-14	Light crude oil	Rotary kiln	Finland	Online
		Diesel			
Renewlogy	0.24	Crude oil	Rotary kiln	USA	Online
	10				
Pyrovac	1.2	Diesel and gasoline	Multiple Hearth	Canada	Online
	12	Diesel and gasoline	Vacuum Reactor		In construction
			Idem	Canada	
Re-oil (OMV)	2.4	Synthetic crude oil	Melting vessel	Austria	Online
Thermal cracking (BP process)	1	Light and heavy wax	Fluidized bed	Germany	Dismantled
Pyrowave	0.1-0.2	Styrene monomers from PS	microwave catalytic depolymerization	Canada	Online

TPD = Tons Per Day, STR = Stirred-Tank Reactor, TCR = Thermo-Catalytic Reforming (TCR*).

Tableau 9 : Sélection de projets de pyrolyse de plastiques⁵³

Avantages et inconvénients des technologies de pyrolyse

- ☑ Les technologies de pyrolyse vont permettre pour certaines résines (PS, PMMA) une dépolymérisation sélective (c'est-à-dire d'obtenir les monomères respectivement le styrène issu du PS ou le MMA issu du PMMA),
- ☑ Les technologies de pyrolyse permettent également de traiter des plastiques en mélange. Dans ce cas, une huile de pyrolyse est obtenue qui peut être utilisée comme carburant (filiale plastic to fuel) ou comme matière première dans un vapocraqueur pour reproduire des plastiques,
- ☑ Les procédés de pyrolyse sont des procédés autothermes c'est-à-dire qu'ils ne nécessitent pas d'énergie extérieure pour fonctionner. L'énergie nécessaire aux procédés est produite par la fraction gazeuse non condensable de la pyrolyse des plastiques.

- ☒ Les réacteurs utilisés doivent impérativement être de type pyrolyse rapide, sous peine d'obtenir des rendements en huile faibles, et ce, de par la formation de résidus solides (char),
- ☒ Les procédés de pyrolyse, s'ils peuvent traiter des plastiques en mélange, sont malgré tout limités dans la mesure où certaines résines et impuretés présentes, peuvent rapidement dégrader le rendement du procédé et la qualité de l'huile produite,
- ☒ Pour la réalisation de pyrolyse sélective, il est nécessaire de réaliser un tri efficace des résines (PS ou PMMA).

Pour aller plus loin sur les technologies de pyrolyse et en particulier sur les technologies de pyrolyse rapide, on pourra se référer au rapport de Gérard Antonini sur l'état de l'art des technologies de recyclage chimique.

C. Bilan

Les technologies de recyclage chimique peuvent être regroupées sous forme de 2 grandes catégories : **la dépolymérisation par solvolyse et la thermolyse**. A ces technologies, on peut également ajouter la famille des technologies de dissolution ou extraction sélective.

Chaque grande famille présente ses avantages et ses inconvénients résumés dans le tableau ci-dessous.

Famille technologique	Avantages	Inconvénients
Dissolution sélective	<ul style="list-style-type: none"> Technologie en cours de développement industriel Pratiquement adaptée à toutes les résines Technologie qui ne détruit pas la chaîne polymère Peut traiter des plastiques en mélange 	<ul style="list-style-type: none"> Technologie pas encore totalement mature Le recyclage du solvant est un point clé du procédé Questionnement concernant l'alimentarité des polymères obtenus et/ou de l'élimination de toutes les substances. Ne permet pas de traiter des résines thermodurcissables
Solvolyse	<ul style="list-style-type: none"> Technologie en cours de développement industriel Adaptée aux polymères de polycondensation Permet d'obtenir des monomères (ou leurs précurseurs) de manière sélective Permet le traitement de résines thermodurcissables (comme la mousse PUR) Peu de questions quant à l'alimentarité des nouveaux plastiques obtenus 	<ul style="list-style-type: none"> Technologie pas encore totalement mature Traitement des résines de polyadditions (polyoléfines, PS et PMMA) uniquement dans des conditions supercritiques Nécessite une grande pureté des flux entrants (flux mono matériaux) Les monomères doivent être repolymériser par la suite Nécessite une purification efficace des monomères obtenus
Thermolyse	<ul style="list-style-type: none"> Technologie arrivant à maturité Adaptée aux polymères de polyaddition (polyoléfines, PS et PMMA) Obtention du monomère (PS ou PMMA) Traitement de plastiques en mélange possible Permet le traitement de résines thermodurcissables Obtention de substitut pétrolier L'énergie est fournie par une faction du plastique (mais consomme de l'énergie et est donc émetteur de GES) Peu de questions quant à l'alimentarité des nouveaux plastiques obtenus Grandes échelles possibles (jusqu'à 100kt/an envisagé) 	<ul style="list-style-type: none"> Nécessité de travailler en pyrolyse rapide Mélange de plastiques possible sous conditions Questionnement important sur le bilan environnemental et sur certaines pratiques (mass-balance) La présence de certains polymères peut réduire la quantité et la qualité de l'huile. Les huiles de faible qualité vont nécessiter des traitements additionnels avant de pouvoir être utilisées dans les vapo craqueurs Un tri amont permet d'obtenir des produits de meilleure qualité

Tableau 10 : Synthèse des avantages et inconvénients de chaque famille technologique

Chaque grande famille est aussi plus ou moins adaptée aux différentes résines. Le tableau ci-dessous résume de manière synthétique ces éléments. Aux 3 technologies déjà évoquées, on voit depuis quelques mois des publications autour de l'hydrogénation des plastiques. J'ai donc inclus cette nouvelle famille qui s'adapte à certains polymères (un peu comme la solvolyse).

Technologies	Résines													
	PE	PP	PS	HIPS	ABS	ABS/PC	PMMA	PVC	PET	PBT	PC	PUR	PA	POM
Thermolyse	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé	Orange	Orange	Vert foncé	Rouge	Rouge	Rouge	Rouge	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé
Solvolyse	Solvolyse supercritique							Rouge	Vert foncé					
Dissolution sélective	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé	Rouge	Vert foncé	Vert foncé
Hydrogénation									Vert foncé					

Tableau 11 : Adaptation des technologies de recyclage chimique selon les résines (Rouge = peu adapté, Orange = possible ; Vert clair = adapté ; Vert foncé = technologie choisie industriellement)

4. Application des technologies de recyclage chimique et physico-chimique aux plastiques issus de DEEE

Aujourd'hui, les nouvelles technologies de recyclage chimique (pyrolyse ou solvololyse) ou physico-chimique (dissolution sélective) se focalisent essentiellement sur les plastiques d'emballages plus pertinents par le volume qu'ils représentent (60% des déchets plastiques), la pollution visible qu'ils génèrent et les contraintes réglementaires qui s'imposent à cette filière. Cela représente en France près de 2 millions de tonnes de plastiques (Figure 5). Ce gisement doit être remis en perspective avec le flux de plastiques issus des DEEE qui représente à ce jour 130 000 tonnes de plastiques.

Cette partie spécifiquement dédiée aux plastiques de DEEE va se concentrer sur 4 grandes fractions déjà évoquées dans la première partie :

- ✓ La fraction contenant les plastiques bromés (issus des flux PAM et écrans),
- ✓ La fraction des plastiques résiduels en mélange après tri des bromés et tri des plastiques majoritaires destinés au recyclage mécanique (issus des flux PAM et écrans),
- ✓ La fraction des plastiques résiduels en mélange après tri des plastiques non chargés destinés au recyclage mécanique (issus du flux de GEM HF),
- ✓ Les mousses polyuréthane (issue du flux de GEMF).

A. Recyclage des PP/ABS/HIPS Bromés

Beaucoup de travaux académiques portent aujourd'hui sur la valorisation des plastiques bromés (ABS, HIPS et PP). Compte tenu de la structure chimique de ces résines, les technologies qui semblent les plus adaptées et prometteuses sont **les technologies de thermolyse** ou **les technologies de dissolution sélective**.

Les plastiques bromés sont en général récupérées sur la base de leur densité comme cela a été décrit précédemment (Figure 13). Cette fraction dont la densité des plastiques est comprise entre 1.1 et 1.25 contient essentiellement des ABS et HIPS bromés ainsi que d'autres résines à valeur ajoutée comme le PMMA ou l'ABS/PC qui sont perdus aujourd'hui pour le recyclage mécanique.

Thermolyse des plastiques bromés

Le polystyrène est dépolymérisé thermiquement pour donner, de manière sélective, son monomère d'origine avec un rendement et un taux de pureté correcte.

Le PP se dégrade également bien thermiquement mais de façon non sélective pour donner des substituts pétroliers (naphtas), pouvant rentrer dans des installations pétrochimiques.

Les mélanges ABS/HIPS sont effectivement bien dépolymérisés lors de leur traitement pyrolytique. Par exemple, la matrice plastique de l'ABS, composé majoritaire dans les plastiques des DEEE, est un plastique thermofusible, qui fond entre 180 et 200°C et commence à se dégrader à partir de 276°C, pour être décomposé thermiquement à 92% à 450°C (Données issues de mesures ATG de l'INRS) :

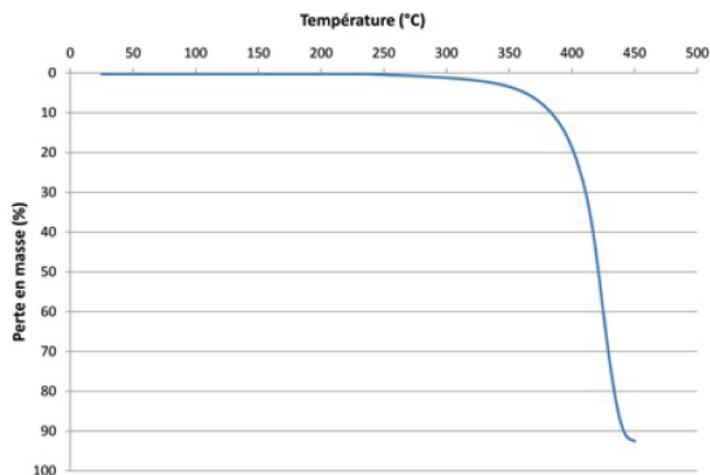


Figure 37 : Dégradation pyrolytique de l'ABS

Les principaux produits de dégradation thermique de l'ABS à ces températures, sont des :

- Aldéhydes : formaldéhyde, acétaldéhyde, acryaldéhyde,
- Aldéhydes aromatiques : benzaldéhyde, 2-phénylpropénal,
- Alcools : méthanol, éthanol, isopropanol, méthoxy-propanol,
- Alcools aromatiques : phénol, crésol,
- Cétones : acétone,
- Cétones aromatiques : acétophénone,
- Hydrocarbures aromatiques : benzène, toluène, éthylbenzène, styrène, alpha-méthyl-styrène
- Hydrocarbures saturés : en C4, C6, C8, C9,
- Nitriles : acrylonitrile, benzène-butane nitrile.

Des essais de pyrolyse de l'ABS et de l'HIPS bromés ont montré que, dans certaines conditions opératoires, une quantité importante de dérivés aromatiques peut être obtenue dans l'huile par pyrolyse rapide.⁵⁴

Cependant, la pyrolyse rapide de l'ABS conduit à une quantité nettement moindre de composés aromatiques que dans le cas de la pyrolyse de l'HIPS

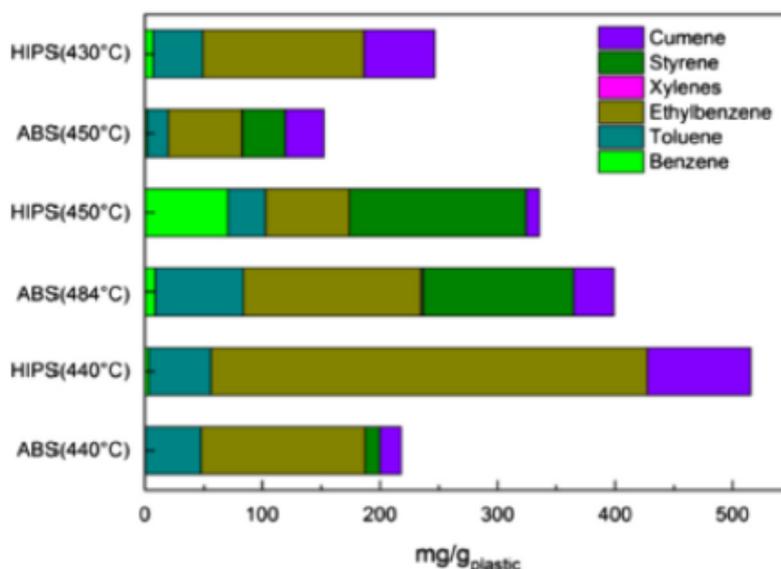


Figure 38 : Principaux composés aromatiques récupérés dans les huiles de pyrolyse de l'ABS et du HIPS, à différentes températures

Une première difficulté, lorsque l'on pyrolyse des mélange ABS/HIPS, est que ce mélange est moins favorable que la pyrolyse d'emballages PS. En effet, l'ABS et l'HIPS sont certes des résines styréniques, mais celles-ci ont été modifiées par copolymérisation avec du butadiène et de l'acrylonitrile pour changer certaines de leurs propriétés mécaniques.

La présence d'azote dans l'ABS (à cause de l'acrylonitrile) va également avoir un impact sur la qualité des huiles de pyrolyse formées, du fait de la présence de dérivés azotés, susceptibles de produire des NOx lors d'une éventuelle combustion des huiles (filière plastic to fuel).

Par exemple, la pyrolyse de carcasses de téléviseurs en ABS, conduit, dans les conditions opératoires d'une pyrolyse, à un mélange de différents dérivés du styrène (36,49% de styrène, 12,1% d' α -méthylstyrène et 9,69% de diméthylbenzène), mais aussi à 19,72% de benzènebutanenitrile.⁵⁵

Une autre étude de pyrolyse rapide à 400°C, réalisée sur un mélange modèle, représentatif des plastiques contenus dans les DEEE, conduit à 40% de benzènebutanenitrile.⁵⁶

Les auteurs ont également montré que :

- L'équilibre de pyrolyse est effectivement déplacé vers la production d'huiles, au détriment du coke formé (pyrolyse rapide) et que celle-ci croît avec l'augmentation de la température de pyrolyse,
- L'utilisation d'un catalyseur de type zéolite (cristal inorganique poreux à base aluminium et de silicium), supporté sur silice, permet de réduire la présence de composés azotés tout en préservant la quantité d'huile de pyrolyse et en augmentant la quantité de composés aromatiques dont la valeur est souvent supérieure à celle des composés aliphatiques (composés chimiques à chaîne carbonée linéaire).

Catalyst	Pyrolysis temperature (°C)	Oil (wt%)	Char (wt%)	Gas (wt%)
-	400	86 ± 1	10.9 ± 0.1	3 ± 1
HUSY	400	83 ± 1	13.2 ± 0.3	3 ± 1
HZSM-5	400	91 ± 1	7.1 ± 0.3	2 ± 1
-	600	94 ± 1	3.3 ± 0.9	2 ± 1
-	800	93.2 ± 0.6	3.5 ± 0.3	3.2 ± 0.1

Tableau 7 : Rendements massiques de pyrolyse d'un mélange de plastiques DEEE, en fonction de la température, en présence ou non d'un catalyseur⁵⁶

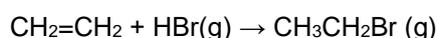
La présence de retardateurs de flamme bromés va avoir un impact supplémentaire sur les produits de pyrolyse.

Les produits gazeux de dégradation pyrolytique des composés bromés, sont, eux, essentiellement, du bromure d'hydrogène (HBr(g)), et, en moindre mesure, des composés halogénés gazeux tels que du bromure de carbonyle (COBr₂(g)) (K. Shiltagh, Examensarbete inom materialteknik, 30 HP, Stockholm, Sverige, KTH, 2016).

La décomposition pyrolytique des plastiques bromés entraîne la formation d'un mélange gazeux des composés, résultants de la dégradation du polymère porteur lui-même, ainsi que ceux résultants de la dégradation thermique des composés bromés.

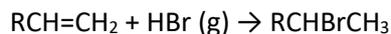
Les produits de dégradation des matrices plastiques elles-mêmes, sont essentiellement des hydrocarbures légers (méthane, n-hexanes), des aldéhydes aromatiques (benzaldéhyde) et des hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène benzène, xylène).

A chaud, le HBr(g) formé par la décomposition pyrolytique des composés bromés, conduit à la formation de bromures d'alcane, par réaction du HBr(g) avec, par exemple, de l'éthylène (C₂H₄), issu des produits de décomposition thermique des plastiques, pour former du bromure d'éthyle (CH₃CH₂Br) :



Les réactions entre le HBr(g) avec les produits de décomposition des plastiques conduisent également à la formation de bromure d'éthyle (CH₃CH₂Br(g)), de **tri-bromophénol** (C₆H₂Br₃) et de **bromoforme** (CHBr₃(g)).

Le bromure d'hydrogène, HBr s'additionne également sur les doubles liaisons des espèces formées par la dégradation des polymères, pour donner des bromures d'alkyle, suivant la règle de Markovnikov:



Les **bromoalcanes**, **bromures d'alkyle** ou **paraffines bromées** sont des composés organobromés de la famille des **halogénoalcanes** (dérivés halogénés des alcanes formés par décomposition des matrices plastiques).

Ce sont des alcanes (chaîne paraffinique) dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de brome comme, par exemple, le **1,2-dibromoéthane**, le **1-bromopropane** ou le **2-bromopropane**.

Ainsi, à haute température les atomes de brome vont se recombinaer avec d'autres molécules pour conduire à des dérivés bromés qui peuvent se répartir dans les différentes fractions (solide liquide et gaz).

Par ailleurs, Zhang et all. ont montré que l'éventuelle oxydation (atmosphère semi-oxydante) des composés bromés constitue une source importante pour la formation de dioxines et de furanes bromés.⁵⁷

La formation de dioxines et de furanes bromées nécessite un apport minimal d'oxygène. La pyrolyse, étant réalisée, a priori, en milieu inerte (sauf entrées d'air dans le pyrolyseur), ceci permet de limiter la formation de ce type de composés particulièrement toxiques.

Par contre, même s'il n'y a pas ou peu de formation de dioxines, le HBr(g) reste néanmoins présent et va se recombinaer avec les différents produits de la pyrolyse des matrices plastiques et donc, potentiellement dégrader la qualité des huiles formées.

Concernant la présence d'antimoine dans les RFB, il faut noter que, sous atmosphère réductrice (absence d'oxygène), la volatilisation de Sb_2O_3 débute vers 600°C et se termine vers 870°C , alors qu'en présence d'air, le trioxyde d'antimoine s'oxyde pour former une molécule double $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ plus stable thermiquement. Au-delà de 900°C , cette forme se convertit en Sb_2O_3 et se volatilise rapidement. Sous des conditions d'oxydation modérée, le pentaoxyde d'antimoine Sb_2O_5 n'est pas volatilisé alors que la forme trioxyde Sb_2O_3 montre un comportement intermédiaire avec une volatilisation de 36% (64% restant dans les mâchefers), et ce à 850°C et 1100°C .⁵⁸

En conséquence, selon la température du procédé, l'antimoine va lui aussi se disséminer dans les différentes fractions. A température inférieure à 600°C , celui-ci aura tendance à rester dans la fraction solide (Char) alors qu'à plus haute température, l'antimoine passera en phase gazeuse et se retrouvera plus facilement dans la phase liquide ou gazeuse (fraction incondensable).

Procédés permettant de limiter le transfert des composés bromés formés en pyrolyse, vers les huiles de pyrolyse :

On a vu précédemment que le brome contenu dans les plastiques bromés issus des DEEE, se répartit par pyrolyse entre les différents produits de décomposition thermique du plastique (huile, coke, gaz). Pour qu'un recyclage chimique par pyrolyse soit économiquement et réglementairement viable, il est nécessaire de réduire au minimum la teneur en brome des huiles de pyrolyse formées.

En effet, ces huiles, équivalentes à un naphta pétrolier permettent, par vapocraquage, de former in fine les précurseurs du monomère, ceux-ci permettant la synthèse de polymères vierges. Il est donc impératif que les huiles formées par pyrolyse ne contiennent pas de brome.

Plusieurs contributions ont été publiées récemment sur la pyrolyse des fractions bromées,¹⁹ prenant en compte :

- le devenir du brome en pyrolyse des plastiques issus des DEEE,
- les techniques permettant de réduire le transfert du brome vers les produits de pyrolyse, en particulier dans l'huile formée.

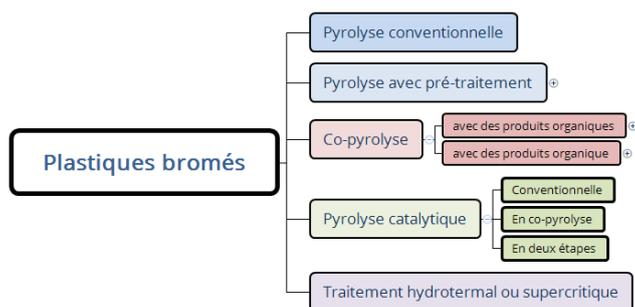


Figure 39 : Représentation schématique des différentes technologies de pyrolyse (adaptée de Charitopoulou¹⁹ et Ma⁵⁴)

Pyrolyse conventionnelle

Les technologies de pyrolyse conventionnelle ne permettent pas de dégrader les composés organiques bromés. Cependant, en choisissant les conditions opératoires adaptées (forme du réacteur, température, temps de séjour...), il est possible de limiter la présence de brome dans l'huile comme le montre le tableau ci-dessous.⁵⁴

Table 4
Product distribution and Br content of the oils during the different pyrolysis processes of Br-ABS and Br-HIPS.

Sample	Reactor	Pyrolysis type	Temp. (°C) ^a	Product distribution (wt%)			Br content of the oils			Ref.
				Liquid	Residue	Gas	Br in oil (wt%) ^b	Mass of Br in the oil ^c	Yield of Br in the oil ^d	
Br-HIPS	Fixed bed	Conventional	430	72	23	5	11.5	82.8	76	[84,85]
Br-ABS	Fixed bed	Conventional	450	34	61	5	0.71	2.78	2.9	[86]
Br-HIPS	Fluidized bed	Fast	450	94	5.6	0.4	7.55	71	98.6	[87]
Br-ABS	Fluidized bed	Fast	484	77.42	19.61	2.97	0.2	1.55	4.83	[88]
Br-HIPS	Tube reactor	Slow	440	98	1.8	0.2	13.46 ^e	35.67	49.5	[89]
Br-ABS	Tube reactor	Slow	440	93.2	2	4.8	0.3 ^e	1.1	1.0	[89]

^a Final temperature.

^b Br in the oil (wt%) = (mass of bromine in oil (g)) × 100.

^c Mass of Br in the oil (g/g_{plastic}) = ((yield of oil (wt%)/100) × (Br in the oil (wt%)/100)) (g).

^d Yield of Br in the oil (%) = (mass of Br in oil (g/g_{plastic})/mass of Br in plastic(g/g_{plastic})) × 100.

^e Only represent the middle oils for both samples.

Tableau 12 : Distribution du brome dans les différentes fractions issues de la pyrolyse de plastiques bromés.⁵⁴

Cependant, selon les applications, la présence de brome peut être rédhibitoire. Il peut alors être intéressant de réaliser une étape de pré-traitement avant la pyrolyse comme rapporté par Charitopoulou.¹⁹ Il peut par exemple s'agir d'une extraction par solvant. De nombreux auteurs ont étudié le sujet. L'inconvénient de ce type de pré-traitement réside dans le coût important lié à l'utilisation de solvant à chaud.

Co-pyrolyse

Une autre solution consiste à traiter les plastiques bromés en co-pyrolyse. Ma et al. ont réalisé la co-pyrolyse de HIPS bromé en présence de PP dans un rapport 80/20 ou 70/30. L'ajout de PP ou d'autres polyoléfinés agit de manière synergique pour réduire la quantité de brome dans l'huile.⁵⁴ La co-pyrolyse peut aussi se faire à l'aide d'oxyde ou d'hydroxyde inorganique. Ainsi l'ajout de soude ou d'hydroxyde de calcium permet de réduire significativement la présence de brome dans l'huile de pyrolyse issue d'ABS bromé.⁵⁹ De même lors de la pyrolyse d'HIPS bromé, la présence d'hydroxyde de calcium permet une diminution de la présence de brome dans l'huile de pyrolyse. Par contre les auteurs concluent que l'huile nécessite malgré tout une étape d'amélioration (c'est-à-dire de purification de l'huile) pour pouvoir être utilisée commercialement.⁶⁰

Pyrolyse catalytique

Comme évoqué précédemment, la pyrolyse peut être réalisée à l'aide de catalyseurs. La pyrolyse catalytique présente plusieurs avantages :

- Une réactivité accrue,
- Une température de pyrolyse moins élevée permettant des économies d'énergie notamment,

- Une meilleure sélectivité au regard des produits formés,
- Une réduction des sous-produits,

De plus, il est souvent observé que si certains catalyseurs peuvent réduire les taux de brome dans l'huile, ils peuvent cependant réduire significativement la quantité d'huile ou sa composition.

Cependant, ces avantages seront à mettre en balance avec le coût du catalyseur utilisé. Au-delà du simple coût de celui-ci, il faut regarder d'une part sa quantité utilisée mais aussi sa durée de vie. En effet, sur ce type de flux souvent hétérogène ou contenant des impuretés, les catalyseurs ont tendance à s'empoisonner rapidement. La littérature scientifique est assez riche sur ce thème et de nombreux types de catalyseurs ont été testés allant des zéolites, aux catalyseurs métalliques en passant par des catalyseurs minéraux.¹⁹ De plus, il est souvent observé que si certains catalyseurs peuvent réduire les taux de brome dans l'huile, ils peuvent aussi réduire significativement la quantité d'huile ou sa composition.

Il est aussi important de noter que :

- la présence d'antimoine peut aussi significativement modifier les produits de la réaction de pyrolyse, la co-pyrolyse catalytique peut aussi avoir un intérêt permettant d'avoir une synergie entre la capture du brome d'un côté et la production d'huile de meilleure qualité.

Pyrolyse catalytique en deux étapes

La pyrolyse catalytique met en contact plus ou moins directement le catalyseur et la charge à traiter conduisant à une désactivation (empoisonnement) du catalyseur plus rapide notamment à cause des traces métalliques. Pour contourner cet effet, il est possible de travailler en deux étapes en réalisant dans un premier temps la pyrolyse puis en traitant les vapeurs obtenues à l'aide d'un catalyseur. Ce traitement peut être réalisé en ligne ou découplé (pyrolyse puis condensation des vapeurs puis traitement catalytique).

Traitement hydrothermal ou supercritique

L'emploi de fluides à l'état supercritique sur des plastiques bromés permet essentiellement de dégrader les retardateurs de flammes bromés pour libérer totalement le brome et prévenir voire dégrader les autres composés organiques bromés. Par exemple, le traitement d'HIPS bromé dans l'eau à l'état supercritique (entre 380°C et 450°C et entre 21,5 et 31MPa) en présence de soude permet d'obtenir une huile contenant moins de 1% de brome. Dans ces conditions, le brome libéré est transféré dans la phase aqueuse et dans les char. L'addition de soude permet de neutraliser le HBr (particulièrement corrosif dans ces conditions) susceptible de se former. Ce type de conditions opératoires permet également de récupérer l'antimoine en phase aqueuse.

Cependant, ces technologies si elles opèrent à des températures proches ou similaires de la pyrolyse, nécessitent des pressions importantes et un traitement en « batch » synonyme de coût important. De plus, à ces températures et pressions, le choix des matériaux du réacteur est crucial, en particulier lorsqu'on traite des produits bromés qui vont relarguer du HBr. L'emploi d'alliages très résistants à la corrosion (super alliage) augmente le coût de traitement.

A noter, dans une publication récente, Zhenming Xu et all. ont réalisé la décomposition d'HIPS par oxydation dans l'eau supercritique. La réaction permet de décomposer simultanément le plastique tout en détruisant le retardateur de flamme bromé comme le montre la figure ci-dessous.⁶¹ Le brome et l'antimoine peuvent alors être récupérés. Malheureusement, compte tenu des conditions opératoires ce procédé est particulièrement coûteux en énergie (500°C et 23Mpa de pression).

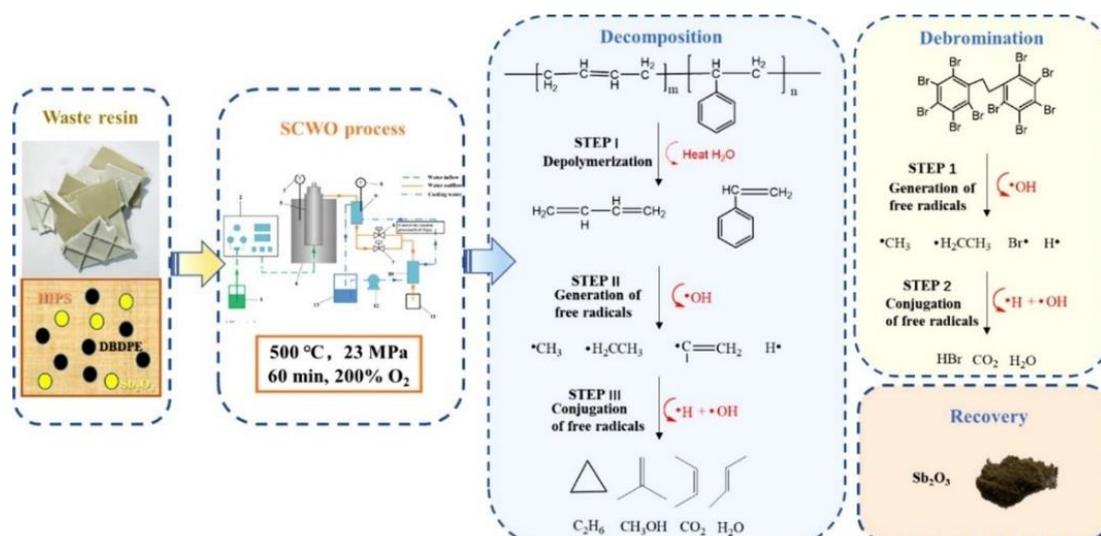


Figure 40 : Oxydation dans l'eau supercritique d'un flux d'HIPS bromé⁶¹

Autre technologie de pyrolyse

Très récemment, Evangelopoulos et al. ont décrit la pyrolyse de fractions réelles de plastiques issues de DEEE (provenant de chez Stena Technoworld) en extrudeuse.⁶²

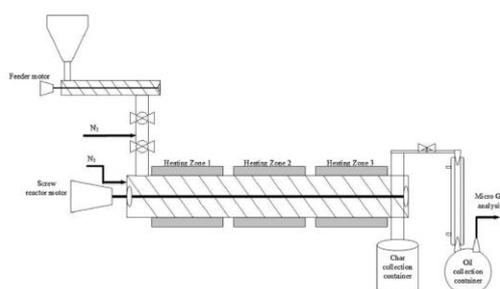


Figure 41 : Pyrolyse de plastiques issus de DEEE en extrudeuse et contenu en brome des produits formés à 3 températures différentes (1=400°C, 2=500°C et 3=600°C)

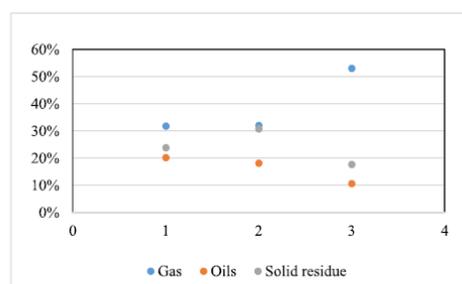


Fig. 8. Bromine content distribution (Br wt%) in every fraction at different tested temperatures.

Dissolution sélective et extraction par solvant

Les technologies de dissolution dans un solvant peuvent être utilisées pour traiter les plastiques issus des DEEE avec deux objectifs différents :

- Séparer différents types de résines,
- Extraire des contaminants d'un flux mono-matériaux.

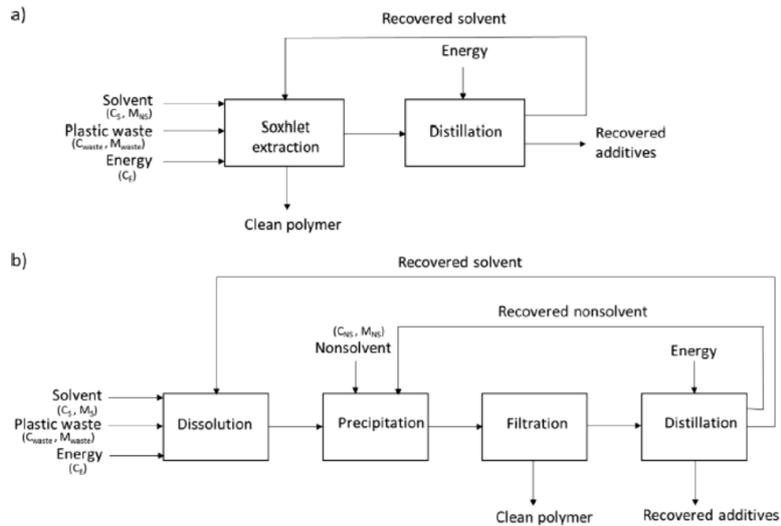
Le cas idéal serait de réussir à réaliser les deux objectifs en même temps. Cependant, dans la majorité des cas, ce n'est pas aussi simple. Par exemple, le procédé vinyloop/texilooop n'y est pas parvenu à cause des phtalates qui étaient dissouts avec le PVC et le « suivaient » jusqu'à la fin.

Ce type d'approche séparation de différentes résines et élimination des retardateurs de flammes bromés (RFB) est testé dans le cadre du projet Européen NONTOX auquel participe l'éco-organisme DEEE Italien ECODOM (voir plus loin).

Deux technologies principales peuvent être mises en œuvre pour extraire les RFB d'un monoflux :

- L'extraction par Soxhlet,
- La dissolution/précipitation.

Le schéma ci-dessous donne le principe des deux techniques :



Scheme 4.1. Additive extraction process scheme with solvent recovery for (a) Solid-liquid extraction (based on Soxhlet extraction) (b) Dissolution-precipitation.

Figure 42 : Schémas de principe de l'extraction par Soxhlet et de la dissolution/précipitation³⁹

L'exemple de référence de procédés industriels de dissolution/précipitation, est le procédé PolyStyreneLoop, basé sur la technologie CreaSolv®, qui extrait par dissolution/précipitation l'HBCD du PS expansé, issu de l'isolation des bâtiments :

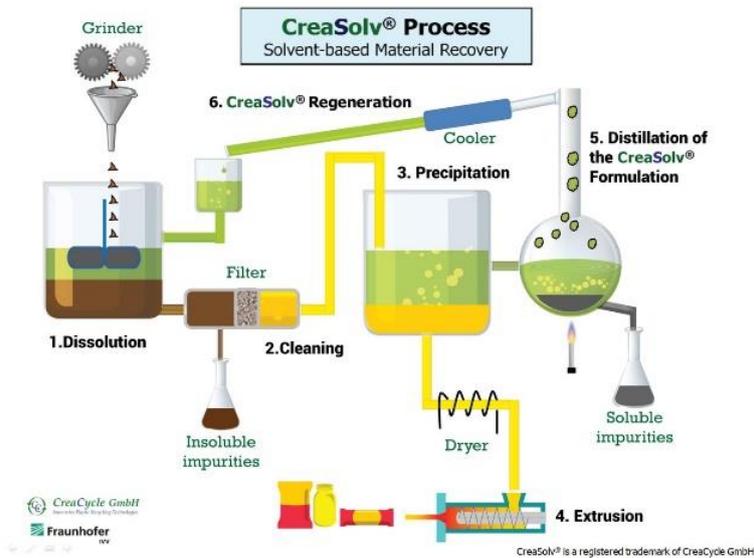


Figure 42 : Le procédé d'extraction/précipitation CreaSolv

Pour la dissolution/précipitation, le coût du procédé, quelques soient les conditions opératoires, n'est viable qu'à condition de recycler a minima 70% des solvants et d'une bonne activité extractive du solvant.

Par contre, dans le cas du procédé d'extraction par Soxhlet des additifs du PP, par exemple, le procédé est toujours rentable pour une efficacité extractive de 100%, quel que soit le coût initial des déchets plastiques, ainsi que la capacité à recycler le solvant. Dans le cas d'une plus faible efficacité extractive (50%), alors le recyclage du solvant devient crucial.

D'autres technologies d'extraction ont été étudiées par Ügdüler pour l'extraction des retardateurs de flamme bromés :

- l'utilisation de fluides supercritiques (SFE), qui présente l'avantage de conduire à des taux d'extraction élevés, tout en étant non toxique et non inflammable, mais étant une technique relativement coûteuse,
- l'extraction liquide sous pression (PLE), les fortes pressions accélérant l'extraction du solvant, qui présente l'avantage de conduire à des taux d'extraction élevés, mais étant également relativement coûteuse,
- l'activation par ultrasons (UAE), technique facile de mise en œuvre, mais pas toujours effective,
- l'activation par micro-ondes (MAE), technique qui permet de réduire la consommation de solvant et qui s'avère effective pour le contrôle de la température et de la pression, en permettant de réduire les temps de fonctionnement. Par contre, cette technique peut être coûteuse, en nécessitant l'utilisation d'équipements complémentaires.

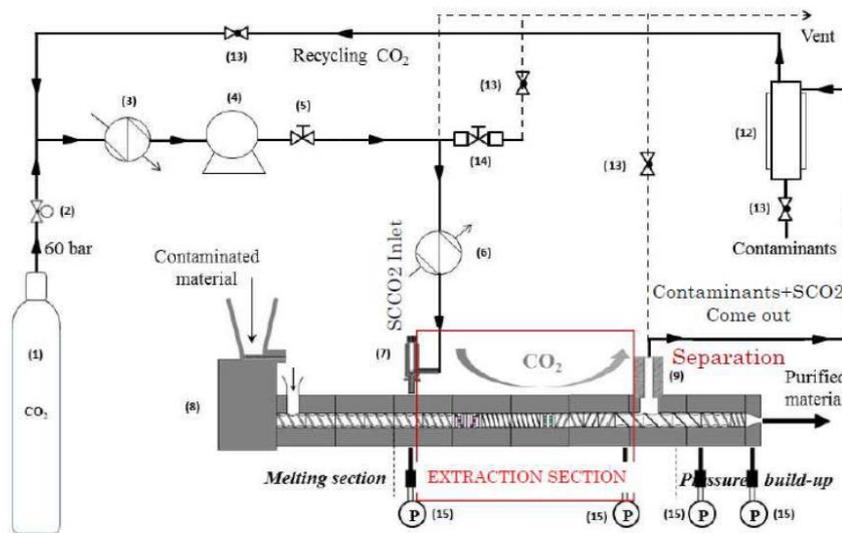
Les avantages et inconvénients de ces technologies sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Table 4
Extraction techniques of additives (including BFRs) in waste plastics.

	Description	Advantages	Disadvantages
PLE	The solvent extraction is accelerated by higher pressures and temperatures above normal boiling points	Fast, high recovery yield, automated	High cost of equipment, less selective
MAE	The solvents are heated by microwave energy	Lower solvent consumption, exact reaction control in temperature and pressure, less time consuming	Expensive, requires additional process
UAE	The separation is powered by ultrasound	Cheap, easy to use, effective, multi-extraction	Not always effective
SFE	Supercritical fluids are employed under relatively high pressure and temperature	High extraction efficiency, low toxicity, nonexplosive properties	Relatively expensive
Soxhlet extraction	The target compounds are extracted by the solvent, and the other materials are insoluble	Simply operation, low cost	Slow, solvent consuming

Figure 43 : Avantages et inconvénients des différents procédés d'extraction par solvant

La majorité de ces techniques correspond à des procédés discontinus c'est-à-dire qu'ils incluent des étapes de chargement et de déchargement. Les chercheurs et les industriels cherchent cependant à rendre ces procédés continus. L'une des technologies souvent envisagée pour l'extraction des substances est l'extrusion assistée par un fluide. Dans une vis d'extrusion, le plastique est à l'état « fondu ». L'ajout d'un solvant peut permettre d'extraire certains polluants ou additifs (substances, métaux ou autres polymères) grâce à une surface de contact augmentée. Le solvant le plus étudié est le CO₂ supercritique (déjà utilisé par exemple pour décaféiner le café). Le schéma ci-dessous donne l'exemple de ce type d'installation. Il s'agit par exemple de la technologie EXTRUCLEAN développée en Espagne par AIMPLAS



Twin screw extruder

Figure 44 : Schéma d'une extrudeuse assistée CO₂ supercritique⁶³

Pour fonctionner correctement, le choix du ou des solvants est crucial, car il doit soit dissoudre le polymère, soit le faire gonfler suffisamment pour atteindre et dissoudre les additifs à extraire. Souvent en termes de dissolution, on parle de la règle du « like dissolve, like » c'est-à-dire que pour dissoudre un produit, il faut utiliser un solvant qui lui ressemble.

Applications aux retardateurs de flamme bromés

Les retardateurs de flamme bromés ont des structures chimiques assez différentes (voir figure ci-dessous pour rappel) et comme indiqué précédemment la réussite de l'extraction va dépendre de la résine, du retardateur de flamme, de la technique utilisée et du ou des solvants choisis.

Le tableau ci-dessous extrait des travaux Ügdüler donne un aperçu des possibilités d'extraction des RFB dans différentes matrices polymères.³⁹

Résine	RFB	Technologie	Solvant ou mélange	Température	Pression	Temps	Taux de récupération
PE,PS	DecaBDE	Soxhlet	Toluène	110°C	ambiante	6h	70%
HIPS	TBBPA, HBCD, decaBDE	Ultrasons	2-propanol/méthanol 1:1 ou 2-propanol/hexane 1:1	65°C	ambiante	1h	10-50%
PE	BFR	Ultrasons	acétonitrile	ambiante	ambiante	20min	65-94%
PE,PS	DecaBDE	Micro-ondes	Toluène/méthanol 75:25	100-140°C	ambiante	10-40min	85-95%
HIPS	TBBPA, HBCD, decaBDE	Micro-ondes	2-propanol/méthanol 1:1 ou 2-propanol/hexane 1:1	130°C	ambiante	1h	TBBPA, HBCD >90% ; decaBDE 30%
PUR	Organophosphates chlorés	Fluide supercritique	sc-CO2	60°C	20,27MPa	5-10min	<50%
HIPS	TBBPA, HBCD, decaBDE	Extraction par solvant accélérée	2-propanol/méthanol 1:1 ou 2-propanol/hexane 1:1	90,11,130 et 150°C	10MPa	3 min de cycle	TBBPA, HBCD 95-100% ; decaBDE 50%
HIPS	DecaBDE	Dissolution Précipitation	Limonène (solvant) sc-CO2 (non solvant)	170°C	Non précisé		97%

Tableau 13 : Exemples de conditions opératoires pour l'extraction de retardateurs de flamme bromés.³⁹

Projets de R&D collaboratifs et développements industriels en cours

Plusieurs projets de R&D collaboratifs s'intéressent à ce type de technologies appliquées au DEEE pour l'élimination des retardateurs de flamme bromés.

Le tableau ci-dessous regroupe les différents projets Européens sur ce sujet ainsi que les projets proches visant par exemple à éliminer des substances interdites (phtalates et/ou métaux lourds) issues d'autres filières. La majorité de ces projets est basée sur la technologie du Fraunhofer ivv CREASOLV.

NOM DU PROJET	ANNEE	FILIERES	SUBSTANCES CONCERNEES	TECHNOLOGIE	LIEN
NONTOX	2019	DEEE, VHU, BTP	RFB	Dissolution sélective (CREASOLV) Extrusion assistée CO2 (EXTRUCLEAN)	Lien
PLASTIC2BECLEAN		DEEE, VHU, BTP	RFB et Antimoine	Dissolution sélective (CREASOLV)	Lien
CREATOR	2019	DEEE, BTP	RFB	Extrusion assistée CO2 ou liquide ionique/DES	Lien
POLYSTYRENELOOP	2016	BTP (PSE)	RFB	Dissolution sélective (CREASOLV)	Lien
REMADYL	2019	BTP (PVC)	Phtalates Métaux lourds (Pb)	Dissolution sélective (CREASOLV) Filtration	Lien
CIRCULAR FLOORING	2019	BTP (PVC)	Phtalates	Dissolution sélective (CREASOLV)	Lien
DECOAT	2019	Plastiques métallisés	Métaux	Dissolution sélective (CREASOLV)	Lien

Tableau 14 : Projets de R&D Européens utilisant des technologies de dissolution sélective.

Focus sur le projet NONTOX :

Ce projet Européen a notamment pour objectif d'étudier l'emploi des technologies de dissolution sélective (CREASOLV) et d'extrusion assistée par CO₂ supercritique (EXTRUCLEAN) pour extraire les retardateurs de flamme bromés et autre substances réglementées des plastiques issus de DEEE, de VHU ou du BTP.

Dans une des parties, le projet s'intéresse à la fraction de plastiques en mélange de densité 1.1 à 1.25 qui contient les plastiques bromés. Par des étapes de dissolution successives, les auteurs ont réussi à la fois à séparer les différents plastiques contenus dans le mélange (en particulier le PS, l'ABS et le PC) tout en réduisant progressivement la teneur en chlore et en brome au cours des différentes étapes comme le montre les Figure 45 & Figure 46. Ces résultats ont été présentés fin octobre et ne sont encore que très partiels.

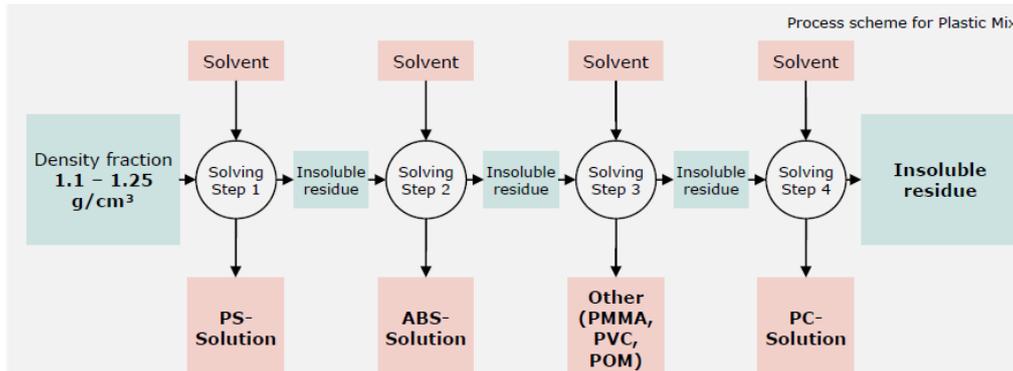


Figure 45 : Traitement de la fraction de densité 1.1 à 1.25 par des dissolution sélective successive

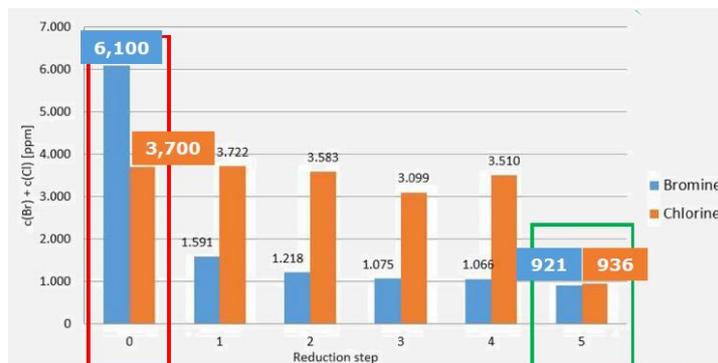


Figure 46 : Réduction des quantités de chlore et de brome dans la fraction de polycarbonate.

La question qui va rapidement se poser, est le coût de ce type de procédé déjà très onéreux en une étape. Si plusieurs étapes deviennent nécessaires, alors les coûts peuvent rapidement s'empiler et devenir rédhibitoires. Par contre cette option permet de s'affranchir de plusieurs étapes de tri et de coûts importants d'élimination (la fraction bromée à éliminer étant alors très concentrée).

Au cours d'une autre présentation du projet, réalisée dans le cadre du WEEE forum, la représentante d'ECODOM en charge de son suivi avait également donné des résultats d'extraction des RFB de plastiques de DEEE malheureusement sans donner de précision sur les caractéristiques de ces plastiques (voir en annexe).

Name	Source	Calculated percentage removal of BFR substances [%]
Cool_20_07	CRT	99
Galea_20_04	WEEE	97
Relight_20_03	SDA	85

Tableau 15 : Extraction d'une présentation d'ECODOM

Dans le même projet NONTOX, la technologie EXTRUCLEAN a été appliquée sur différents flux de DEEE, mais les résultats n'ont pas encore été présentés.

Applications industriels

Il ne semble pas y avoir à ce jour d'applications industrielles en cours de fonctionnement. La seule application réelle à l'échelle industrielle (vinyloop/textilooop) a été arrêtée après un incendie. L'usine basée à Ferrare (Italie) a été liquidée en 2018.

Bilan des technologies de pyrolyse et de dissolution sélective

Les deux technologies peuvent permettre valoriser les résines contenant des retardateurs de flamme bromés.

- ✓ Les technologies de pyrolyse vont détruire les retardateurs de flamme bromés et libérer l'antimoine tout en transformant les plastiques en un équivalent de naphta. Cette technologie présente l'avantage de permettre le traitement de plastiques en mélange. Cet avantage présente des limites car d'une part certaines résines (PVC, PET...) peuvent nuire à la quantité et qualité de l'huile de pyrolyse et d'autre part, la présence de retardateurs de flamme bromés va nécessiter des conditions opératoires plus strictes pour limiter la dissémination du brome.
- ✓ Les technologies de dissolution sélective présentent l'avantage de limiter le retour en arrière dans la chaîne de valeur de production du plastique (puisqu'on conserve la structure de celui-ci). Par contre, ces technologies sont plus exigeantes en termes d'homogénéité de résines. En effet, pour obtenir un plastique recyclé de qualité, il faut souvent un tri assez poussé pour éviter les mélanges de résines. Cependant, par le jeu des solvants et des conditions opératoires, ce type de procédé est très adaptable mais nécessite un recyclage des solvants efficace pour limiter les coûts et l'impact environnemental. Des essais pour travailler directement sur des mélanges de plastiques sont en cours, mais le coût de ce procédé risque de devenir rapidement très important.

L'alternative de l'extrusion assistée par fluide est intéressante car elle permet un fonctionnement du procédé en continu plutôt qu'en « batch » mais demande une homogénéité matière et donc un tri plus important en amont.

B. Traitement des fractions plastiques résiduelles issues du traitement des PAM et écrans

Après retrait des PP, HIPS, ABS voire ABS/PC non bromés destinés au recyclage mécanique et après tri des plastiques bromés du flux de plastiques issus de PAM et d'écrans, il reste un mélange très hétéroclite de plastiques comme le montre la figure ci-dessous tiré de Maris et al.⁶⁴

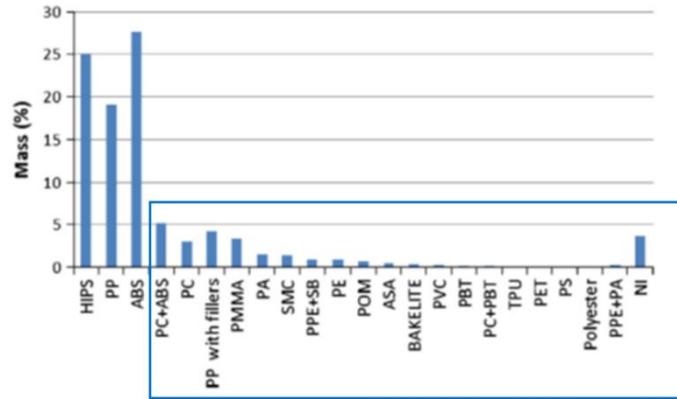


Fig. 6. Composition and mass distribution of polymers from the representative WEEE fraction sample.

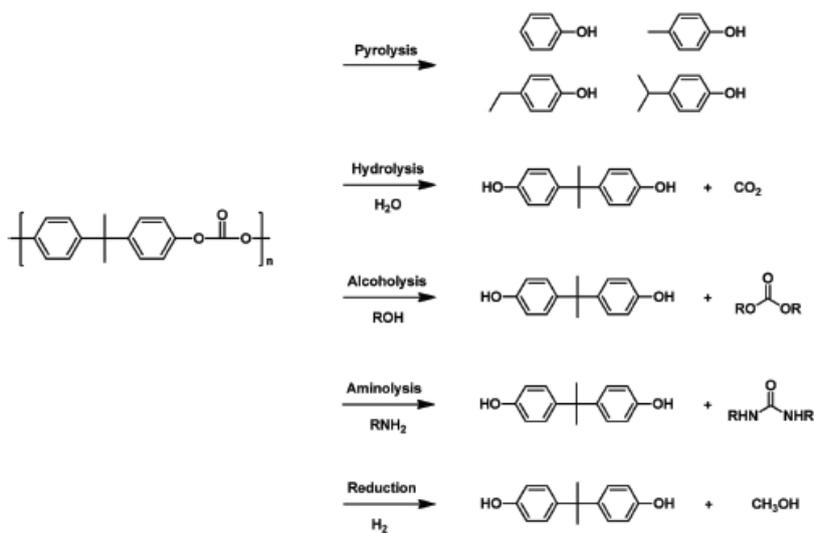
Figure 47 : Composition d'une fraction représentative de DEEE⁶⁴

Aujourd'hui il est très difficile de pouvoir se prononcer sur la valorisation des fractions résiduelles après le tri des plastiques bromés. En effet, comme il a été évoqué précédemment, ce flux de plastiques issu du traitement des PAM ou des écrans est en général séparé en 4 fractions de densité différentes et différents opérateurs peuvent intervenir successivement sur celles-ci, ce qui entraîne une dissémination importante des différents plastiques à travers l'Europe avec une perte d'information sur la composition des plastiques résiduels et son devenir.

Pour augmenter les taux de recyclage, il est probablement possible dans certaines fractions, de récupérer certaines résines d'intérêt comme le PMMA (3€/kg vierge), le PC (2€/kg vierge) le POM (2€/kg).⁶⁵ La récupération des polyamides peut aussi être intéressante. Cependant, compte tenu de leur diversité (PA6, PA6-6, PA11, PA6-10...) et de leur faible concentration, l'exercice de tri peut vite devenir très/ trop coûteux à cause de la diversité.

Au-delà du recyclage mécanique, chacune des résines pourrait être individuellement traitée par recyclage chimique :

- Le PMMA par pyrolyse sélective avec un excellent retour au monomère,⁶⁶
- Le POM par pyrolyse également en lit fluidisé,⁶⁷
- Le polycarbonate peut être recyclé chimiquement par pyrolyse, alcoololyse, hydrolyse, aminolyse ou par réduction chimique (hydrogénation) comme le montre le schéma ci-dessous tiré de Jeung Gon Kim.⁶⁸



Scheme 2 Representative chemical recycling of poly(bisphenol A carbonate).

Figure 48 : Voies de dépolymérisation possible du polycarbonate⁶⁸

Cependant, il est important de noter que si des étapes de tri permettent d'obtenir des fractions mono-matières presque homogènes, alors le recyclage mécanique redevient la principale option. Pour autant, les propriétés mécaniques/physiques du plastique recyclé obtenu par recyclage mécanique ne sont pas toujours adaptées aux besoins du marché.

A titre d'exemple, le PMMA est souvent utilisé pour ses propriétés optiques. En recyclage mécanique, celles-ci baissent fortement et par la même, la valeur de cette nouvelle matière. Les technologies de recyclage chimique peuvent alors rendre de la valeur à ces matériaux. C'est par exemple ce qui est actuellement réalisé dans le cadre du projet MMATWO dont ECOLOGIC est partenaire.⁶⁹

Ce projet vise à développer la collecte et le recyclage du PMMA. Dans le projet, un des lots de travail est dédié au recyclage du PMMA par pyrolyse sélective pour redonner le monomère d'origine. Les premiers essais de pyrolyse en extrudeuse des différents échantillons de PMMA ont permis un bon retour au monomère MMA comme le montre la Figure 49.⁷⁰

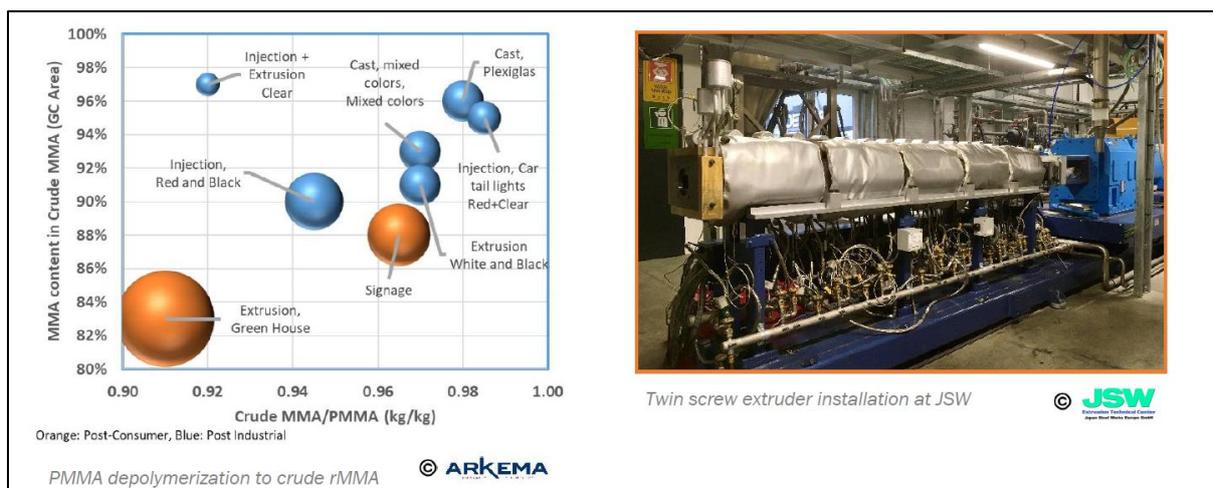


Figure 49 : Rendement de la dépolymérisation thermique du PMMA selon le type de déchets.

C. Traitement de la fraction résiduelle de plastiques issus de GEM Hors-Froid en mélange par pyrolyse

Cette fraction résiduelle, un peu comme la précédente, apparaît difficile à traiter directement. Après récupération du PP non chargé, le reste est souvent valorisé énergétiquement.

Techniquement, la voie réaliste serait la pyrolyse. Malheureusement, la diversité des résines présente dans ces fractions résiduelles issues du tri des plastiques de DEEE risque de conduire à des huiles de qualité moyenne et avec des rendements dégradés. En effet, les polymères oxygénés de type PET et PBT ont tendance à augmenter la production de fraction solide (char) tout comme les polymères fortement chargés (la charge se retrouve dans la fraction solide et nuit donc au rendement). La présence de PVC peut aussi être gênante tant pour le rendement que pour la qualité de l'huile. Une des options pourrait être non pas de faire un tri positif (on sépare la résine qu'on veut recycler) mais un tri négatif (on extrait la résine qui peut être négative pour le procédé. Pour cela, il s'agirait d'identifier les fractions ayant un impact négatif sur la qualité et le rendement de la pyrolyse. Typiquement, il peut s'agir par exemple des PVC.

Comme dans la partie précédente, un des freins à la valorisation de ces fractions résiduelles est aujourd'hui le manque d'informations sur la composition de ces fractions résiduelles chez les différents opérateurs de la chaîne de traitement. En effet, si l'on peut avoir une idée de la composition en plastiques des différents flux plastiques de DEEE, il est plus difficile d'avoir une idée précise de la composition des flux résiduels après les différentes étapes de tri des plastiques réalisées par les opérateurs. En effet, les différents opérateurs en contrat avec ecosystem ont souvent des lignes de tri et des pratiques différentes impactant la répartition des résines entre chaque fraction. Aussi, pour pouvoir valoriser ces fractions avec une meilleure valeur ajoutée (valorisation matière), une meilleure connaissance de la composition en sortie semble être un prérequis essentiel.

La difficulté de ce type de valorisation, repose aussi sur les volumes à traiter. Les quantités de plastiques à traiter restent relativement faibles (quelques milliers de tonnes) au regard d'autres flux comme certains emballages ménagers qui sont aujourd'hui encore sans solution. Pour pouvoir susciter l'intérêt des pétrochimistes, il faut disposer d'huiles de pyrolyse de relativement bonne qualité et dans des quantités suffisantes pour que ce flux puisse s'insérer dans les flux d'un site pétrochimique. Une massification pourrait alors être intéressante avec d'autres flux de déchets comme par exemple les refus issus du tri des PAM dont nous avons déjà parlé.

D. Traitement des mousses polyuréthanes issu de GEM Froid

Les mousses polyuréthanes sont essentiellement utilisées dans les équipements électriques et électroniques comme isolants pour le Gros Electroménager Froid (GEM Froid). En comparaison avec les autres polymères thermoplastiques, les mousses polyuréthanes qu'on trouve dans les réfrigérateurs par exemple, sont thermostables, c'est-à-dire qu'elles ne se ramollissent pas sous l'effet de la température, d'où la difficulté de les recycler mécaniquement comme on peut le faire avec les thermoplastiques. Pendant longtemps, la principale solution de recyclage consistait à broyer les mousses plus ou moins grossièrement puis à les agglomérer à l'aide d'un liant (voir étude ADEME 2014). L'autre solution était la valorisation énergétique. Il est intéressant qu'un projet Européen récent, nommé REPOLYUSE, ait proposé l'introduction des poudres issues de mousses PU comme additif dans les matériaux de construction.⁷¹

Le besoin de solution pour tous les polymères (y compris les polyuréthanes) a remis le recyclage chimique sur le devant de la scène. Beaucoup de travaux ont donc été entrepris, ces dernières années, sur ces polymères qui restaient en quête de solutions de recyclage.

Les polyuréthanes regroupent un grand nombre de formulations différentes. En effet, on appelle polyuréthane un polymère ayant des liaisons uréthanes (aussi appelées carbamates). Les polyuréthanes sont fabriqués généralement par polycondensation de polyols et d'isocyanates. Selon la structure chimique du polyol, sa longueur ou l'isocyanate choisi, il est possible d'obtenir des propriétés mécaniques très différentes. Cela conduit aussi à des formulations très différentes qui vont avoir un impact en fin de vie. Pour mieux comprendre les polyuréthanes (différentes structures et propriétés mécaniques et physiques), une très bonne revue a été écrite par Engels et al.⁷²

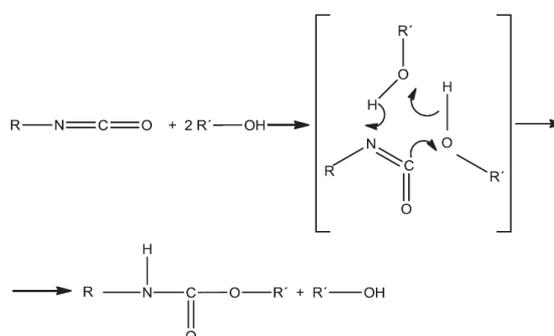


Figure 50 : Réaction de synthèse des polyuréthanes⁷²

Recyclage chimique des polyuréthanes par solvolyse

Concernant leur possibilité de recyclage chimique, comme tous les polymères obtenus par polycondensation, les polyuréthanes sont plus adaptés à la solvolyse (hydrolyse, aminolyse ou alcoolyse voire phosphorolyse).

Aujourd'hui, c'est la réaction de glycolyse (alcoolyse) qui est la plus étudiée, y compris industriellement. L'inconvénient de ce type de réaction est la consommation importante d'éthylène glycol. En effet, pour traiter un kg de polyuréthane rigide, il faut, selon les cas, entre un et deux kg de glycol comme le montre le tableau ci-dessous.⁷³

Table 4
Global overview of the polyurethane glycolysis.

Polyurethane type	Catalyst	Cleavage agent	Glycol:PU (wt%)	Temperature range (°C)	Potential markets for recovered products
Elastomer	EA DEA LiAc	Monoethylene glycol Monopropylene glycol Triethylene glycol Poly(ethylene glycol) Diethylene glycol	2:1	160–190	Adhesives
Coating	KAc NaOH	Monoethylene glycol	1:10–1:2	190–240	Coatings
Rigid Foam	EA DEA BaO KOH NaOH Dibutyltindilaurate NaAc ZnAc ₂	Diethylene glycol Dipropylene glycol Tetraethylene glycol	1:1–2:1	170–200	Rigid foams

Tableau 16 : Synthèse des conditions opératoires pour la solvolysé des polyuréthanes⁷²

Ces derniers mois, deux grandes sociétés ont annoncées investir dans le recyclage chimique des polyuréthanes.

BASF a récemment indiqué travailler sur un projet de recyclage des mousses flexibles issues des matelas par alcoolysé⁷⁴, mais c'est le chimiste Dow qui est le plus avancé sur le sujet avec l'annonce de l'implantation d'une usine de recyclage de mousses flexibles en France⁷⁵ et d'une collaboration avec Éco-mobilier pour son approvisionnement.⁴⁵

L'objectif affirmé de Dow est de créer un marché des polyols recyclés. Pour répondre à cette ambition, il faut une fois la glycolysé réalisée, pouvoir intégrer les polyols obtenus dans de nouvelles formulations notamment de polyuréthanes. Quelques travaux sont disponibles sur le sujet. Par exemple, Shin et al. ont présenté en 2019 la préparation de mousses polyuréthanes rigides à partir polyuréthanes issus de réfrigérateurs.⁷⁶

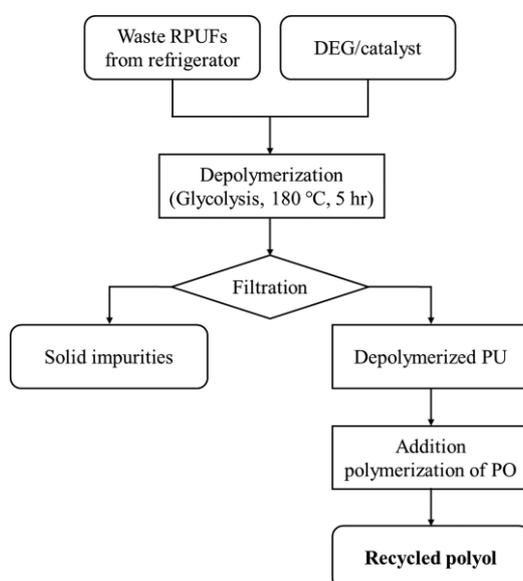


Figure 51 : Procédé de dépolymérisation de mousses PU issus de réfrigérateurs⁷⁶

Une publication très récente a proposé une analyse technico-économique d'une usine de « glycolysé » mousses PU issu de réfrigérateurs. Les auteurs indiquent que la mise en place d'une usine de glycolysé des mousses polyuréthanes issues de réfrigérateurs utilisant le glycérol (un sous-produit très abondant et peu cher de la fabrication des biocarburants) au lieu de l'éthylène glycol en Thaïlande pourrait être un investissement intéressant.⁷⁷ Ils indiquent en particulier que le « payback » de l'usine serait de l'ordre d'un peu plus de 4 ans selon leurs estimations.

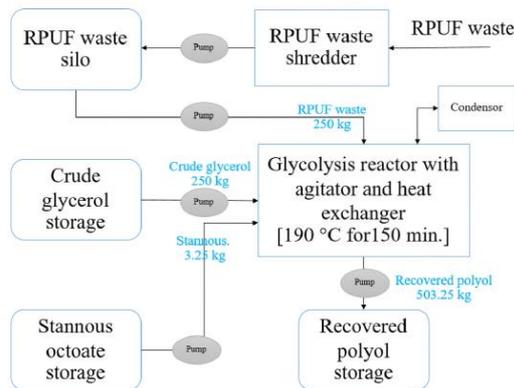


Fig. 1. The general single-phase glycolysis process considered in the economic feasibility analysis (adapted from Simón et al., 2018b).

Table 4
Results of the economic feasibility study.

Economic return indicators	Value	Notes
NPV (USD)	1,113,018	The NPV is greater than zero, indicating that the recycling project is feasible.
IRR (%)	22.9	The IRR is greater than 7% (MRL), indicating that the recycling project is feasible.
PB (yr)	4.4	The PB is shorter than the lifespan of the equipment, indicating that the recycling project has an acceptable level of risk.

Figure 52 : Schéma envisagé pour une usine de glycolyse de mousses PU de réfrigérateurs en Thaïlande et résultats économiques simulés⁷⁶

Il est important de noter que les mousses polyuréthanes peuvent être contaminées par des morceaux d'autres plastiques (en général PP et HIPS). Ces deux types de résines sont relativement inertes face à la solvolyse (hydrolyse ou alcoolysé), comme nous l'avons vu précédemment (Tableau 11).

Autres voies pour le recyclage chimique des polyuréthanes

La thermolyse des polyuréthanes est aussi possible. Ainsi, Yao et al. ont décrit **la pyrolyse de mousses polyuréthanes** issues de réfrigérateurs.⁷⁸

Cependant, ce type de réaction peut conduire à la formation notamment d'acide cyanhydrique.⁷⁹ Il faut donc conduire ce genre de réaction avec précaution. C'est ce qu'ont fait Kumagai et al. en réalisant la pyrolyse du polyuréthane avec un « réformage » pour produire à la fois un gaz riche en hydrogène et pauvre en HCN.⁸⁰

Malheureusement, dans ce dernier cas, cette voie s'apparenterait plus à de la valorisation énergétique. La classification entre valorisation matière ou énergétique dépendrait alors essentiellement de l'utilisation de l'hydrogène produit (comme énergie ou comme réactif chimique...). Guo et al. ont aussi réalisé une gazéification catalytique pour la production de « syngaz » riche en hydrogène.⁸¹

Une autre technologie de recyclage récemment décrite a beaucoup attiré la presse ces dernières semaines. Cette technologie fonctionne par échange de carbamates au lieu de réaliser un échange d'alcools comme dans la glycolyse. L'intérêt de cette technique est de permettre une transformation directe en extrudeuse de la mousse polyuréthane en film polyuréthane.⁸²

D'autres voies de valorisation sont en cours d'études par différentes équipes de recherche. Il s'agit par exemple de l'hydrogénation des mousses polyuréthanes.⁸³ C'est ce qu'on fait Kumar et Al. qui ont montré la possibilité de réaliser **une réaction d'hydrogénation des polyuréthanes** pour conduire à la production de diols, de diamines et de méthanol.⁸⁴

Les mousses polyuréthanes semblent aujourd'hui donc attirer beaucoup d'équipes de recherche si on regarde le nombre de publications récentes sur le sujet.

Pour terminer, plusieurs projets de R&D collaboratifs sont actuellement en cours en Europe pour recycler les polyuréthanes par voie chimique ou biologique.

TYPE	NOM DU PROJET	TITRE	FINANCEUR	LIEN
CHIMIQUE	FOAM2FOAM (2019)	Application du recyclage chimique à la décomposition des matériaux en mousse pour la production de nouveaux polyols verts	Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities	Lien
CHIMIQUE	PUReSMART (2018)	Recyclage des polyuréthanes pour une économie circulaire.	H2020	Lien
CHIMIQUE	URBANREC (2016 - terminé)	Nouvelles approches de valorisation des encombrants pour la production de matériaux recyclés de haute valeur ajoutée	H2020	Lien
BIOLOGIQUE	MICROBIAL (2019)	Le compagnie espagnole Repsol, spécialisée dans la pétrochimie, souhaite produire des molécules de hautes valeurs à partir du recyclage microbologique des matelas usagés.	Eco-Innovation Challenge (Eco-mobilier)	Lien
BIOLOGIQUE	P4SB (2015 – Terminé)	utilization de la souche Pseudomonas Putida pour transformer les déchets plastiques (PET, PU) en nouveaux plastiques	H2020	Lien

Tableau 17 : Listes des projets de R&D concernant le recyclage des polyuréthanes

5. Conclusions

Le recyclage des plastiques issus des DEEE est un cas particulièrement complexe compte tenu de la diversité des résines qui composent ces flux et du nombre d'opérateurs intervenants successivement dans la chaîne de valeur. Les technologies de recyclage chimique et physico-chimique (ie dissolution sélective) peuvent permettre d'augmenter les taux de recyclage de ces plastiques. Cependant, ces solutions ne sont pas miraculeuses et vont continuer à demander des travaux de recherche importants.

La fraction qui paraît avoir des possibilités de recyclage chimique la plus immédiate, serait celle des mousses polyuréthanes rigides issues des réfrigérateurs (GEMF). En effet, ces mousses sont déjà relativement bien triées et les technologies de recyclage chimique notamment par glycolyse sont aujourd'hui proches de la maturité comme le montre les annonces récentes. Comme dans le cas de Dow Chemicals en lien avec le flux de mousses d'éco-mobilier, il s'agirait de produire des polyols qui pourraient à nouveau entrer dans la production de mousses polyuréthanes. Cependant, il est important de noter que dans le cas du projet de Dow/éco-mobilier, il s'agit de mousses flexibles, alors que dans les frigos ce sont des mousses rigides. La composition chimique de ces mousses est donc différente. Pour avoir une bonne valeur ajoutée des polyols produits, il est très probable qu'une mutualisation avec le flux des matelas ne sera pas possible. Par contre une mutualisation avec les flux de mousses polyuréthanes du bâtiment pourrait être investiguée. Compte tenu du gisement potentiel à valoriser (15kt/an en France), il pourrait être judicieux d'étudier une mutualisation des flux de mousses de DEEE au niveau européen (plusieurs unités en Europe ?). Les travaux devront porter sur l'adéquation entre le procédé (coût) et les prix de revente des polyols. Il faudra également investiguer l'impact des gaz fluorés résiduels sur le coût du procédé et les impacts environnementaux associés. La pyrolyse pourrait aussi potentiellement être appliquée à ce type de flux.

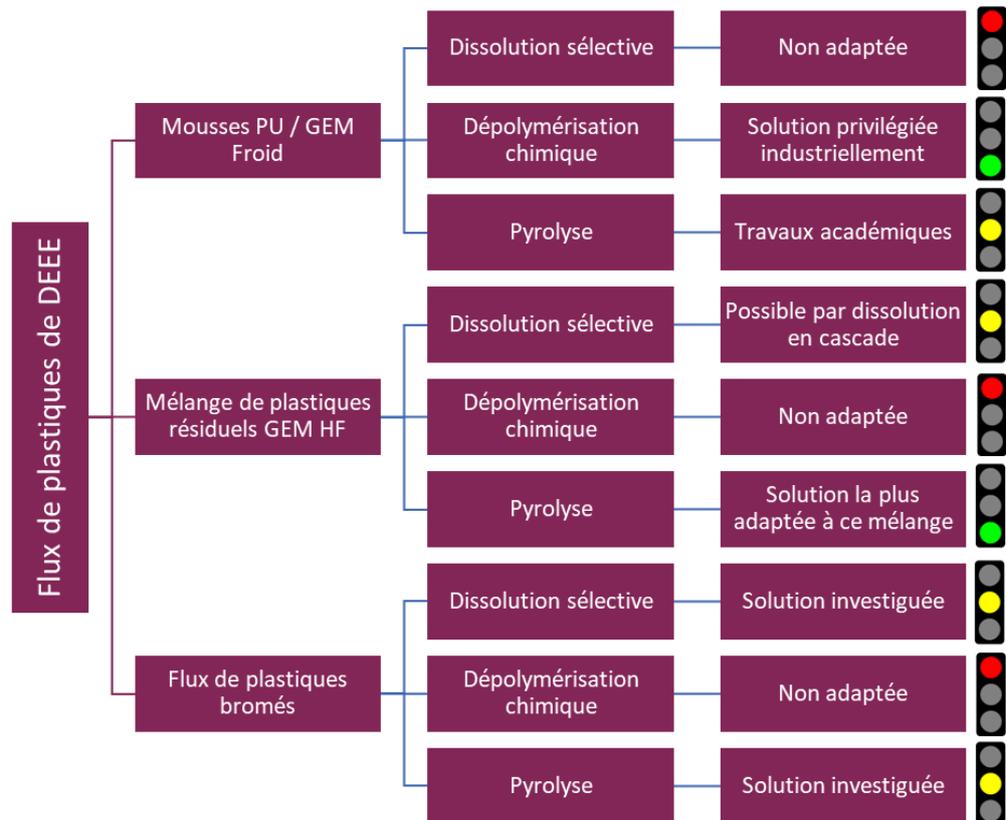
La seconde fraction qui pourrait être valorisée serait la fraction bromée (PP/ABS/HIPS). Beaucoup de projets de R&D sont aujourd'hui en cours. La pyrolyse pourrait permettre de produire des naphthas valorisables à condition de piéger le brome pour limiter sa dissémination dans l'huile et l'orienter vers la partie solide. Pour gagner des points en termes de valorisation matière, il faudrait que cette huile de pyrolyse soit utilisée dans un vapocraqueur et non orientée vers des installations produisant des carburants. Les technologies de dissolution sélective semblent être les plus prometteuses car celles-ci peuvent potentiellement s'appliquer à des mélanges de plastiques contenant des RFB comme tente de le faire le projet NONTOX par des dissolutions en cascade.

A partir de flux triés de plastiques bromés, l'extrusion assistée par fluide pourrait également être intéressante.

Pour le traitement des fractions résiduelles (GEM HF ou PAM/Ecran), la question est nettement plus délicate, compte tenu de la dispersion des flux entre les différents opérateurs (rang 1, 2 et régénérateurs) et de la diversité des résines qui les composent. Pour aller plus loin sur ces fractions, la question de la traçabilité paraît essentielle afin de d'avoir une meilleure connaissance du devenir des fractions à chaque étape de traitement pour établir le gisement disponible.

A plus long terme, le recyclage chimique ouvre de nouvelles perspectives en matière de valorisation des plastiques issus de DEEE. Les schémas de tri actuels ont été adoptés pour tenir compte des possibilités techniques en matière de recyclage et de la demande du marché pour les plastiques recyclés. Le développement du recyclage chimique peut permettre de valoriser certaines familles de plastiques qui ne sont pas aujourd'hui pas extraites du flux. Pour tenir compte de ces nouveaux débouchés potentiels, il pourrait être intéressant de revisiter les schémas de tri actuels des DEEE afin d'optimiser le recyclage des fractions plastiques. Cela permettrait d'essayer de tirer au maximum la complémentarité entre les deux types de recyclage (mécanique et chimique).

6. Pour résumer



N.B : Le flux résiduel issu du PAM/écran après le tri des bromés est à rapprocher du flux résiduel du GEM HF

Figure 53 : Schéma récapitulatif par typologie de flux de plastiques issus de DEEE

7. Aller plus loin : vers une évaluation environnementale des procédés de recyclage chimique des plastiques issus de DEEE

A. Des communications nombreuses, mais peu transparentes quant aux données techniques et aux choix méthodologiques

L'intérêt environnemental, un enjeu clé

On constate depuis l'année 2020 une accélération soutenue des actions de communication autour de l'intérêt environnemental, ou de manière plus ciblée de l'intérêt en matière de réduction des émissions de gaz à effet de serre, des procédés de recyclage chimique.

Même si l'objectif du volet environnemental de ce rapport n'est pas de réaliser un recensement ou encore une analyse détaillée des publications récentes sur le sujet de l'intérêt environnemental des procédés de recyclage chimique, il nous semble intéressant :

- De mentionner un certain nombre d'acteurs qui travaillent et/ou qui se « positionnent » sur ces questions. On notera que des acteurs (industriels et ONG notamment) expriment des points de vue divergents quant à l'intérêt de certaines technologies, ces débats contradictoires portant pour l'essentiel sur les voies « pyrolyse – vapocraquage » à ce jour.
- De citer quelques-unes de ces communications et publications récentes afin de permettre au lecteur d'en prendre connaissance s'il le souhaite.

Un certain nombre de communications que nous avons identifiées sont portées par des **acteurs industriels** impliqués dans le développement de cette famille de procédés ou encore par les associations professionnelles qui les représentent. **Ces acteurs indiquent la plupart du temps avoir conduit des évaluations environnementales répondant à la méthodologie ACV ; toutefois, force est de constater que peu d'entre eux publient leur rapport ACV complet.**

Le tableau ci-dessous recense quelques exemples de communications récentes (année 2020) portées par des acteurs industriels impliqués dans le recyclage chimique.

ACTEURS INDUSTRIELS	PROCEDE	RAPPORT ACV COMPLET ACCESSIBLE*	LIEN VERS LE COMMUNIQUE
VYNOVA/SABIC	Production de résines PVC bio-attribuées mass balance	Non	Lien
INEOS	Dépolymérisation de déchets en polystyrène post-consommateurs	Non	Lien
BASF	Production de monomères par vapocraquage d'huiles de pyrolyse issue de déchets	Oui mais**84	Lien
PLASTIC ENERGY	Pyrolyse de déchets plastiques	Non (synthèse uniquement)	Lien
CLARITER	Craquage thermique suivi d'un raffinage avancé	Non	Lien
ASSOCIATIONS PROFESSIONNELLES			
CEFIC	Etude Chemical Recycling: Greenhouse gas emission reduction potential of an emerging waste management route	Sans objet car revue d'autres études	Lien

* Accès tel qu'évalué en décembre 2020.

** « mais » car des données techniques clés et certains aspects méthodologiques (ex : mise en œuvre « mass balance ») sont peu développés dans ce rapport

Tableau 18 : Sélection de communications récentes portant sur l'intérêt environnemental de procédés derecyclage chimique – Acteurs industriels concernés et accès ou non au rapport ACV complet

D'autres études récentes portant sur l'intérêt environnemental des procédés de recyclage chimique ont été réalisées à l'initiative des **régulateurs, des pouvoirs publics ou encore du milieu académique**. Citons par exemple :

- Les études réalisées en 2019 et 2020 par CE Delft^{85,86} pour le compte du Ministère néerlandais des Affaires économiques et de la Politique Climat. Ces travaux reposent sur des premières évaluations (screening LCA) et ciblent un contexte géographique qui est celui des Pays-Bas.
- Les travaux de Vollmer et al. de l'Université d'Utrecht, publiés en 2019 dans la revue *Angewandte Chemie* qui est un journal de la German Chemical Society (GDCh)⁸⁷. Ces travaux portent sur différents plastiques (PET, HIPS, ABS, PP) et différentes technologies pouvant concerner la gestion des déchets plastiques (dont pyrolyse, solvolysse, dissolution/précipitation, recyclage mécanique).

Enfin, **plusieurs ONG** s'impliquent activement sur le sujet du recyclage chimique. Citons par exemple :

- L'ONG ChemTrust qui a mandaté le bureau d'études Eunomia sur ce sujet, ces travaux traitant notamment de la maturité technique et commerciale des technologies de recyclage chimique et de leurs « performances » environnementales (rapport « Chemical Recycling – Stat of play. Report for ChemTrust. 8th December 2020 »⁸⁸, [Lien](#)).
- La publication commune de plusieurs ONG dont Zero Waste Europe, ECOS, GAIA, Deutsche Umwelthilfe, etc. faisant état de leurs critiques et de leurs questionnements techniques et méthodologiques, quant aux évaluations environnementales (ACV) conduites à date sur des procédés de recyclage chimique, et en particulier la voie pyrolyse/vapocraquage (rapport « Understanding the Environmental Impacts of Chemical Recycling Ten concerns with existing life cycle assessments, December 2020 »⁸⁹, [Lien](#))

Des évaluations qui peinent à s'inscrire dans le cadre d'un dialogue scientifique et technique

En lien avec le niveau de transparence limité de la plupart des communications/publications issues de travaux « ACV » précédemment mentionnées, il est alors délicat d'apprécier la crédibilité et la robustesse de leur méthodologie d'une part, et le bien-fondé des résultats environnementaux et enseignements revendiqués par les porteurs de ces travaux d'autre part.

Les enjeux de confidentialité peuvent probablement pour partie expliquer cet état de fait, mais cet accès restreint voire inexistant à des données pourtant essentielles (données techniques, choix méthodologiques, fondement des données prospectives...) pose question à l'heure où ces mêmes acteurs appellent à des décisions politiques et industrielles rapides et fortes en faveur du déploiement des procédés de recyclage chimique.

Les échanges entre parties prenantes peinent ainsi à se construire autour d'un dialogue technique, ce qui nourrit le risque d'une radicalisation des positions voyant s'affronter les « pour » et les « contre ». Il y a donc une certaine urgence à dépassionner les échanges, ce qui pourrait passer par la conduite d'évaluations objectives et transparentes, au cours desquelles sont traités les sujets de fonds. Ces évaluations devraient être soumises à une tierce expertise à la fois sur le plan technique et sur le plan de la méthodologie ACV.

Il est en effet essentiel de pouvoir analyser des travaux d'ACV à la lumière des données techniques et des choix méthodologiques sous-jacents. Quelques raisons sont ainsi explicitées ci-après :

- **Données techniques** : il est important de connaître les caractéristiques clés des flux de déchets plastiques étudiés (nature et proportions respectives des matrices plastiques, natures et types d'additifs, PCI, nature et proportion des matériaux autres que les plastiques, etc.) et du lien entre ces caractéristiques et les aspects techniques clés que sont la description des procédés successifs à mettre en œuvre (y compris étapes de préparation des déchets et en aval les étapes de purification des produits sortants) les rendements des étapes successives, les besoins des procédés en énergie et autres entrants, les émissions et déchets des procédés, etc.
- **Choix méthodologiques** : ces choix, qui sont souvent nécessaires lors de la réalisation d'une ACV, doivent pouvoir être analysés et discutés : modélisation des produits substitués, choix d'affectation, implications en ACV des chaînes de contrôle type « mass balance » (chaîne de contrôle reposant sur l'attribution de crédits « origine circulaire » mais n'impliquant pas que le

contenu physique réel soit constitué de matières issues du recyclage), modalités de prise en compte des scénarios alternatifs de gestion des déchets plastiques étudiés, etc.

- **Portée des travaux** : il convient de garder à l'esprit que des conclusions ou enseignements peuvent être valables dans un contexte donné (pour un type de déchets plastiques et/ou pour un pays donné par exemple), mais ne pas être extrapolables aisément à d'autres contextes.

Cette nécessité est d'ailleurs formulée par Eunomia dans son étude réalisée pour ChemTrust⁸⁸ (voir section Key conclusion, page 7 sur 74).

Throughout this report the overriding finding is that there is a general lack of transparency or robust evidence base that can be used to verify claims or generate firm conclusions around the viability of many technologies. This is due, in part, to the sheer number of smaller, lab scale examples that demonstrate possibility rather than viability. At the commercial scale (or close to it), the competition to be first to market is strong and this appears to limit publicly available evidence. This also means that caution must be exercised as a lack of evidence can mean either a knowledge gap or that the answer is less favourable.

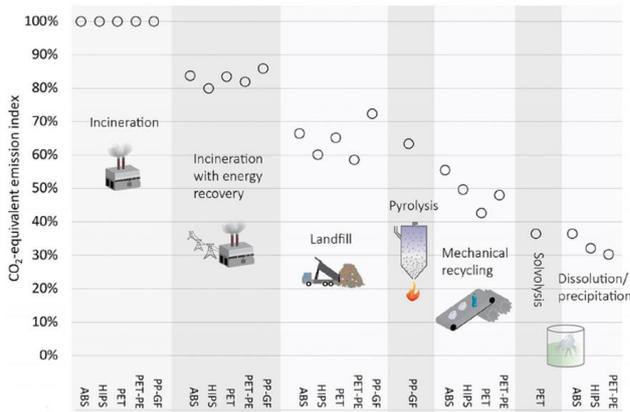
In the interests of confirming the role, scale and scope of these technologies, there is an urgent need for more transparency within the chemical recycling industry. There is evidence to indicate that at least some technologies have promise, but important details around mass flows, chemical use and the viability of the processes in real-life waste management circumstances are largely incomplete. Investment should be reserved for those organisations that freely engage to improve the understanding around these missing elements.

Figure 54 : Key conclusion du rapport « Chemical Recycling – Stat of play ». Rapport préparé par Eunomia pour ChemTrust. Décembre 2020

B. Revue de quelques travaux existants : des premières tendances, des questionnements

Intérêt respectif des différents procédés

Les travaux de CE Delft et de Vollmer et al. tendent à établir que les technologies permettant de conserver les polymères (dissolution/précipitation) ou d'obtenir des monomères (ex : solvolysé) présentent un intérêt environnemental plus élevé que les procédés de craquage thermique et de gazéification. Les travaux semblent également montrer que tous les procédés de recyclage, qu'ils soient mécaniques ou chimiques, sont plus intéressants - du point de vue de l'effet de serre - que l'incinération avec valorisation énergétique. Des évaluations portant sur un spectre plus large de problématiques environnementales mériteraient d'être conduites pour compléter ces premiers enseignements. La valorisation de plastiques sous forme de CSR n'est pas positionnée parmi les différents modes de gestion examinés.



Final conclusions

- Chemical recycling can be an interesting addition to mechanical recycling
- Options that retain chemical structures (solvolysis, depolymerisation) offer highest CO₂ reductions that can rival mechanical recycling
- Gasification and pyrolysis offer lower CO₂ reductions and should be used when other options are not feasible (e.g. mixed plastic waste)

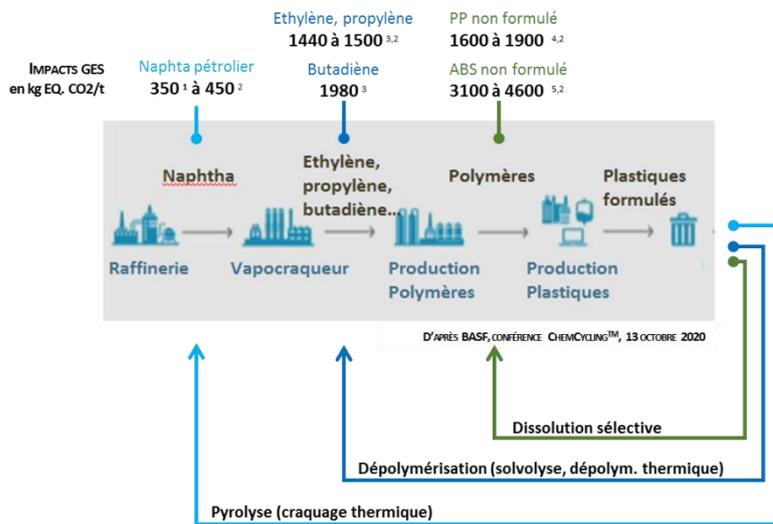
Vollmer et al.⁸⁷. Figure 2 - CO₂-equivalent emissions of different EoL treatment technologies applied for several plastic-waste streams, in relative emissions indexed to incineration (100 wt%).

CE Delft⁹⁰. Chemical recycling and its CO₂ reduction potential. Geert Bergsma. Bruxelles, 20 février 2019

Figure 55 : un intérêt « effet de serre » qui semble supérieur pour les procédés permettant de conserver les polymères ou de préserver les monomères

Une analyse des données techniques prises en compte dans ces études mériterait d'être conduite pour mieux comprendre les facteurs explicatifs de cette hiérarchisation. La hiérarchie relative entre les technologies permettant de conserver les polymères ou les monomères d'une part et les technologies avec craquage thermique ou gazéification semblent toutefois pouvoir trouver un facteur explicatif prépondérant dans les profils environnementaux des produits « conventionnels » auxquels les sortants des procédés de recyclage chimique se substituent.

Le schéma ci-dessous permet ainsi de positionner dans la chaîne de valeur des plastiques quelques polymères (ici des plastiques non formulés) et leurs précurseurs (monomères, naphta), ainsi que leurs impacts respectifs en matière d'émissions de gaz à effet de serre (ordres de grandeur, périmètre cradle to gate).



- 1 Eco-profiles of the European Plastics Industry, Naphtha, 2005
- 2 Ecoinvent v3.5, v3.6
- 3 Eco-profiles éthylène, propylène, butadiène...PlasticsEurope, novembre 2012
- 4 Eco-profil polypropylène, PlasticsEurope, Avril 2014
- 5 Eco-profil ABS et SAN, PlasticsEurope, Février 2015

Figure 56 : Points de repères sur l'impact « Effet de serre » de certains plastiques et de leurs précurseurs (établi par Bleu Safran d'après données PlasticsEurope ou ecoinvent)

De manière somme toute logique, les impacts de production des monomères (de l'ordre de 1,5 à 2 tonnes eq CO₂ par tonne pour les exemples illustrés) et encore davantage des polymères (quelques tonnes eq CO₂ par tonne), sont sensiblement supérieurs à ceux d'un naphta pétrolier (de l'ordre de 0,35 à 0,45 tonnes eq CO₂ par tonne selon les données PlasticsEurope et ecoinvent).

Rappelons que les naphtas font partie des bases pétrolières consommées par les vapocraqueurs (procédé demandeur en énergie), ces installations produisant de grands intermédiaires (ex : éthylène, propylène, butadiène) ainsi que des sortants destinés à des applications carburants/combustibles.

Ainsi, les bénéfices apportés par la substitution matière sont potentiellement plus importants pour les technologies évitant de revenir trop en amont dans la chaîne de valeur (et dès lors que leurs rendements « matière » sont élevés).

Toutefois, comme cela a été expliqué dans les précédentes sections de ce rapport, tous les types de déchets plastiques ne se prêtent pas à un recyclage permettant de conserver les polymères ou de préserver les monomères. Par ailleurs, les différentes techniques de recyclage chimique ne présentent pas les mêmes potentialités quant aux qualités des matières recyclées obtenues (absence de contaminants, aptitude au contact alimentaire) et donc à leurs débouchés, les voies « pyrolyse-vapocraquage » étant réputées permettre la production de monomères puis de plastiques ayant les mêmes caractéristiques que des plastiques vierges.

Pyrolyse de déchets plastiques et utilisation de l'huile de pyrolyse en vapocraqueur

Parmi les travaux d'évaluation environnementale réalisés par des industriels, les études de BASF⁸⁴ et de Plastic Energy⁹¹ portent sur la pyrolyse de déchets plastiques en mélange et l'utilisation de l'huile de pyrolyse obtenue dans un procédé de vapocraquage.

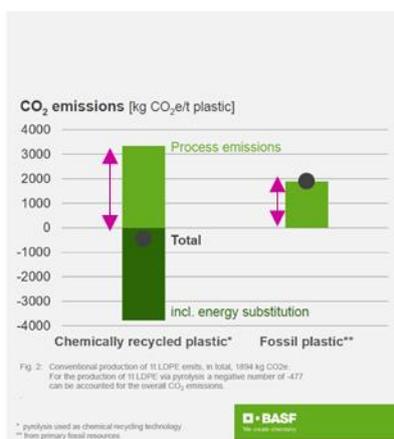
Les présentations rendues publiques par ces deux entreprises ont notamment ciblé la comparaison des impacts « effet de serre » associés à la production d'un polyéthylène basse densité selon qu'il soit fabriqué à partir d'un naphtha pétrolier (voie conventionnelle) ou à partir d'une huile de pyrolyse issue de déchets en mélange.

Les figures et résultats présentés dans la figure ci-après sont extraits de ces présentations.

Comparison of CO₂ emissions between plastics production from pyrolysis oil and naphtha

Results

- CO₂ emissions are saved when manufacturing plastics based on pyrolysis oil under a mass balance approach instead of naphtha. The lower emissions result from avoiding the incineration of mixed plastic waste
- In particular, the study could show this for the production of a reference plastic (LDPE): 1 ton of LDPE produced from pyrolysis oil under a mass balance approach, emits 2.3 t less CO₂ than 1 ton LDPE produced from fossil naphtha



Life Cycle Assessment (LCA) ChemCycling™ (BASF)

- Perspective produit
- Unité fonctionnelle : production of LDPE in virgin-grade quality in 2030 in Germany
- Approche « mass balance »
- Déchets plastiques envoyés en pyrolyse plutôt qu'en incinération
- Slidedesk BASF de mai 2020. [Lien](#)
- Impacts de production



Figure 3: Product perspective scenarios impacts and benefits, for 1 kg of mixed plastic waste treated, climate change indicator.

Life Cycle Assessment of Plastic Energy technology for the chemical recycling of mixed plastics waste

- Perspective produit.
- Unité fonctionnelle : Producing 1 kg LDPE for use in Europe
- Nature/composition des « mixed plastics waste » non précisée
- Déchets plastiques envoyés en pyrolyse plutôt qu'en mix 55% incinération / 45% enfouissement
- Synthèse réalisée par Quantis, septembre 2020. [Lien](#)
- Impacts de production

Figure 57 : Impacts GES comparés de la production d'un plastique PEbd conventionnel (pétrosourcé) et d'un PEbd produit à partir d'huile de pyrolyse issue de déchets plastiques en mélange (sources : BASF, Plastic Energy)

Les constats suivants peuvent être faits à la lecture de ces présentations :

- Ces deux études semblent établir que, hors comptabilisation des impacts de fin de vie évitée, les impacts de production d'un plastique PEbd sont plus élevés par la voie de recyclage chimique comparativement à la voie conventionnelle (production à partir d'un naphta pétrolier)
- Ces deux études font le choix méthodologique de comptabiliser, dans le bilan associé à la production de PEbd issu de la pyrolyse de déchets plastiques, les impacts de gestion en fin de vie évités, en d'autres termes le fait que, lorsque des déchets sont orientés vers la voie de recyclage chimique ils ne sont alors pas traités selon d'autres modes de gestion.
- Le meilleur bilan « effet de serre » du PEbd obtenu à partir de la pyrolyse de déchets plastiques est conditionné par le ou les modes de gestion en fin de vie qui seraient mis en œuvre si les déchets plastiques n'étaient pas orientés en pyrolyse. On notera d'ailleurs que sur cet aspect, les deux études – qui n'ont pas la même représentativité géographique – ont retenu des scénarios évités différents (100 % incinération dans le cas de l'étude BASF et 55 % incinération et 45 % mise en décharge dans le cas de l'étude Plastic Energy)

Au-delà de ces premiers constats, deux points de vigilance méritent d'être considérés.

Le premier point de vigilance concerne le choix méthodologique consistant à comptabiliser des impacts de fin de vie évités dans le bilan de production d'un plastique. Pour un scénario de fin de vie évité donné, l'ampleur des bénéfices environnementaux revendiqués par les deux études examinées est proportionnel à la quantité de déchets plastiques nécessaires à la production d'une tonne (d'un kg) de plastique (ici du PEbd) : plus la quantité de déchets est importante meilleurs sont les bénéfices.

Ainsi, plus les rendements des procédés – établis sur la base du contenu en polymères des déchets – sont faibles, plus les quantités de déchets plastiques qui doivent être traitées pour produire 1 kg de PEbd sont importantes, et plus les bénéfices de fin de vie évitée sont importants. **Il s'agit ici d'un point sensible qui questionne le choix méthodologique adopté pour la « perspective produit » de ces deux études.**

En lien avec ce choix méthodologique, il convient de préciser que :

- Les inventaires de production des matières premières issues du recyclage communément utilisés en ACV et accessibles via des bases de données génériques ou via les fédérations ou associations qui les produisent n'intègrent pas la gestion en fin de vie qui est évitée lorsque les déchets sont orientés vers le recyclage (cas du recyclage mécanique concernant des déchets plastiques jusqu'à présent). Ceci est notamment le cas des inventaires publiés début 2021 par ecosystem pour trois types de plastiques recyclés issus de DEEE collectés en France. <https://www.ecosystem.eco/fr/article/empreinte-plastique-recycle>
- Le référentiel européen pour l'affichage environnemental (PEF) et plus particulièrement la formule de prise en compte des bénéfices du recyclage ou de la valorisation (CFF pour *circular footprint formula*) ne permet pas, lorsqu'on modélise l'intégration de matière recyclée dans un produit, de tenir compte de la gestion en fin de vie évitée des déchets qui sont à l'origine de cette matière recyclée. En revanche, le référentiel français pour l'affichage environnemental permettrait quant à lui de modéliser l'intégration de matière recyclée dans un produit en tenant compte de la gestion en fin de vie évitée des déchets à l'origine de cette matière recyclée.

Le second point de vigilance concerne le choix du scénario de fin de vie évitée, celui-ci étant déterminant pour les résultats obtenus alors même qu'il peut être délicat à objectiver. Les modes de traitement de déchets plastiques peuvent présenter des bilans environnementaux très contrastés, y compris au sein des modes de valorisation énergétique, du fait de performances de valorisation énergétique différentes mais également du fait de la nature des énergies dont la production et la combustion sont évitées.

Approche Mass Balance (chaîne de contrôle)

Le « mass balance »^{xi} est un modèle de chaîne de contrôle, c'est-à-dire un processus par lequel des informations liées à des entrants ou à des sortants sont transmises, suivies et contrôlées tout au long d'une chaîne d'approvisionnement (cf. norme ISO 22095 : 2020⁹²).

Une chaîne de contrôle ne doit pas être confondue avec le concept de traçabilité, puisque pour certaines chaînes de contrôle dont le modèle « mass balance – credit method », cela n'implique pas que les matériaux ou produits contiennent physiquement du recyclé (ou du biosourcé) pour porter une revendication, par exemple de type 100% « circulaire » (ou 100% biosourcé) (cf. annexe A de la norme ISO 22095 :2020).

La chaîne de contrôle de type « mass balance », qui semble avoir la faveur des exploitants de vapocraqueurs, permet :

- 1) de calculer la quantité de crédits « circulaires » qui résulte d'une quantité donnée d'huile de pyrolyse en entrée du vapocraqueur ; ce calcul est réalisé en appliquant un facteur de conversion à la quantité d'huile de pyrolyse en entrée pour obtenir la quantité de crédits en sortie.
- 2) **d'attribuer librement** ces crédits « circulaires » aux produits sortants de leur choix, **indépendamment de leur contenu physique réel** en matières issues du recyclage des plastiques.

Ce modèle, dont le principe est illustré dans la figure suivante, répond ainsi à une double problématique dans le cas du vapocraquage :

- Impossibilité d'un traçage physique : dans le cas de feedstocks issus de déchets plastiques d'origine pétrosourcée, il n'est pas possible de « tracer » le devenir des matières recyclées et leur répartition entre les multiples sortants d'un vapocraqueur. La situation peut en revanche être différente dans le cas des feedstocks biosourcés puisqu'une quantification du carbone biosourcé (C14) dans les sortants est possible.
- Attribution des crédits « contenu recyclé » aux sortants : les vapocraqueurs sont de grosses installations, dont la capacité annuelle peut être de l'ordre de plusieurs centaines de kilotonnes et qui utilisent un mix de bases pétrolières pour leur fonctionnement.

La production d'huiles de pyrolyse issues de déchets est à ce jour modeste, et le restera probablement dans les prochaines années en comparaison des besoins de ces installations. Une approche reposant sur une attribution moyenne du contenu en recyclé entre tous les sortants (Méthode Mass balance dite « Rolling average percentage method » selon l'ISO 22095 :2020) aboutirait à un taux de recyclé « moyen » dont l'ordre de grandeur resterait faible, donc peu attractif pour les clients de ces matières. Cette approche n'a donc pas la préférence des exploitants des unités de vapocraquage.

Au contraire de la méthode « Rolling average percentage method », la méthode d'attribution libre des crédits (Méthode Mass balance dite « credit method » selon l'ISO 22095 :2020) permet de commercialiser des produits d'origine 100% « circulaire - mass balance » (notion de « value choice »^{xii}).

^{xi} Ce modèle de contrôle (chain of custody), pour lequel une norme ISO devrait prochainement être élaborée (travaux de l'ISO PC308), est notamment promu dans le White paper de la Fondation Ellen Mac Arthur « **Enabling a circular economy for chemicals with the mass balance approach** » publié en 2019 et auquel ont participé BASF, Eastman et Solvay notamment.

A date, différents référentiels privés de certification ayant leurs propres règles de mise en œuvre d'une chaîne de contrôle « mass balance » coexistent : ISCC Plus, REDcert², UL (USA), etc.

Ce modèle de contrôle « mass balance » ne doit pas être confondu avec le terme plus général de « mass balance » utilisé en physique ou en chimie qui « établit la relation entre l'entrée et la sortie, un bilan de matière, le bilan d'une substance donnée dans un système défini. Le **bilan de matière** est une méthode mathématique principalement utilisée en génie chimique. Elle repose sur la loi de conservation de la matière (la matière n'est ni créée ni détruite, elle ne fait que se transformer), qui établit que la masse d'un système fermé reste toujours constante ». <https://www.aquaportail.com/definition-4172-bilan-massique.html>

^{xii} Une définition provisoire de « value choice » est : « decision taken by a human when this decision is not bound by scientific rules only »

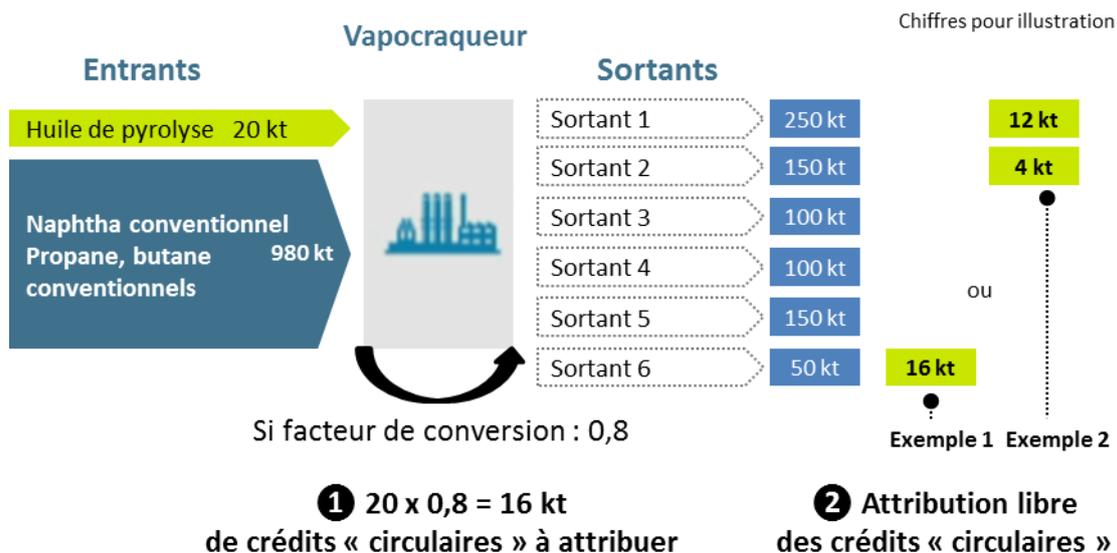


Figure 58 : Principe de l'approche mass balance appliquée au recyclage chimique des plastiques de type pyrolyse puis vapocraquage

Les modalités de mise en œuvre de ce modèle de chaîne de contrôle pour les activités de recyclage chimique mériteraient d'être exposées au-delà du principe général. En particulier, les aspects présentés ci-après méritent une attention particulière en raison de leurs implications.

Un premier enjeu important concerne le besoin d'évaluer la cohérence entre les données techniques représentatives du fonctionnement réel des vapocraqueurs et les **modalités de calcul des facteurs de conversion**. En effet, un vapocraqueur est une unité de production complexe, avec des entrants multiples, une part d'autoconsommation énergétique (le craquage des bases pétrolières conduit à produire des gaz et des fiouls qui sont pour partie utilisés afin de satisfaire les besoins énergétiques du process) et des sortants multiples qui ne sont pas tous destinés à un usage matière (par exemple des essences de vapocraquage destinées à des applications de type carburant).

Le positionnement du facteur de conversion au regard de la question de l'autoconsommation et des sortants matière qui sont destinés à des applications énergétiques mérite d'être explicité. La question précise étant de déterminer si l'autoconsommation ainsi que les sortants matière à vocation énergétique sont décomptés (ou non) pour calculer le facteur de conversion et *in fine* calculer le nombre de crédits « circulaires ».

La question de la grandeur (masse, PCI, contenu carbone...) qui est exploitée pour établir le facteur de conversion mérite également d'être précisée.

La réponse donnée à ces questions nous semble en effet conditionner des aspects importants, et notamment :

- La quantité de crédits « circulaires » librement attribuable par les exploitants de vapocraqueurs en partant d'une quantité donnée d'huile de pyrolyse et leur modalité de prise en compte pour établir des taux d'intégration de recyclé.
- La question du calcul du taux de recyclage dans l'hypothèse où les crédits « circulaires » devraient également être exploités à cette fin. En effet, si l'assiette servant à quantifier les crédits librement attribuables devait intégrer l'autoconsommation et/ou des sortants carburants ou combustibles, alors le taux de recyclage établi serait supérieur à celui qui serait conventionnellement calculé par une approche technique exclusivement basée sur les sortants destinés à des applications matière et induirait une distorsion très favorable au recyclage chimique par rapport au calcul du taux de recyclage obtenu par les voies mécaniques.
- La conduite des évaluations environnementales des sortants certifiés (et non certifiés) des vapocraqueurs. Dans le même registre, il conviendrait également d'examiner l'équité de traitement dans le cas d'une comparaison entre des produits issus d'une voie recyclage chimique qui auraient été modélisés selon une approche « mass balance » et des produits conventionnels ou issus d'autres techniques de valorisation qui ne se baseraient pas sur cette approche.

Il sera important de connaître et de comprendre les exigences, les recommandations ou encore les possibilités (« shall », « should », « may », « can ») qui seront formulées en lien avec ces aspects dans le cadre de la future norme ISO « Mass balance » dont la rédaction devrait officiellement débiter en 2021^{xiii} (ISO PC 308). L'opportunité pour ecosystem ou un représentant des éco-organismes français de participer à ces travaux peut également se poser, sachant qu'à la date de rédaction de ce rapport il n'y a pas de représentant de la France dans le groupe de travail.

Un second enjeu méritant d'être approfondi concerne le périmètre du « système » servant à établir et à attribuer les crédits : se situe-t-il à l'échelle d'un batch de production, d'une unité de process, d'un site ou encore d'une plateforme industrielle, de l'ensemble des sites de production sous contrôle d'un même groupe industriel ?

En d'autres termes, cet enjeu pose la question de la possibilité ou non de transférer des certificats entre sites de production alors même que les produits ne sont pas physiquement transférés. Des positions différentes ont d'ores et déjà été exprimées parmi les industriels :

- Plusieurs entreprises chimiques du Nord de l'Europe (Perstorp, Trioplast, Sekab, voir [Lien](#)) ont exprimé une position commune⁹³, à savoir : 1) les matières certifiées « mass balance » doivent contenir une certaine proportion de matière recyclée, 2) les matières premières recyclées doivent être réellement réceptionnées et utilisées sur le site de production, il ne doit donc pas y avoir de transferts de crédits « circulaires » d'un site à l'autre sans transfert physique.
- D'autres prises de positions sont en faveur d'un transfert de certificats (sans transfert physique des produits) entre sites de production sous contrôle d'un même groupe industriel. Ces positions sont notamment exprimées dans le White Paper de la Fondation Ellen MacArthur⁹⁴ ou encore dans un position paper de PlasticsEurope datant de janvier 2020⁹⁵. Ces types de transferts sont déjà permis, sous certaines conditions, par les référentiels privés établis par des organismes de certification (ex : ISCC Plus, REDCert²).

Recourir à de tels transferts revient à accepter le principe d'une décorrélation ultime entre l'attribut « crédit circulaire » rattaché à un produit et ses caractéristiques physiques puisque ce produit ne sera pas obtenu, ne serait-ce que pour partie, à partir de feedstock issu du recyclage. Un tel modèle se rapproche donc sensiblement d'un modèle de chaîne de contrôle de type « book and claim ».

Là encore, il sera important de connaître et de comprendre les exigences, les recommandations ou encore les possibilités (« shall », « should », « may », « can ») qui pourraient être formulées en lien avec cet enjeu dans le cadre de la future norme ISO « Mass balance ».

C. Recommandations en vue de la conduite d'évaluations environnementales portant sur des fractions plastiques de DEEE

Des premières conclusions sont formulées dans ce rapport en ce qui concerne les procédés de recyclage chimique qui mériteraient d'être investigués dans le contexte de la filière de gestion des DEEE (Figure 53).

La nécessité d'engager pour cela des travaux de recherche complémentaires a été formulée, de tels travaux devant éclairer des enjeux multiples, notamment techniques, économiques et environnementaux.

Les évaluations environnementales qui seront à envisager le cas échéant, devront pouvoir s'appuyer sur des informations et des données techniques pertinentes et présentant la meilleure fiabilité possible, ce qui implique d'anticiper ce besoin en données et de s'organiser pour les acquérir.

Dans cette perspective, cette section décrit les catégories de données qui mériteront d'être prises en compte par ecosystem si des approfondissements devaient être envisagés, mais plus largement par d'autres parties prenantes souhaitant conduire des évaluations environnementales sur des techniques de recyclage chimique de flux de déchets plastiques dont la composition est complexe.

^{xiii} Des sessions préliminaires de « brainstorming » sur le contenu de cette norme ont été organisées sur l'année 2020.

Connaitre les caractéristiques spécifiques des déchets et comprendre les critères d'acceptation en entrée des procédés

Un premier enjeu est de **bien connaître le(s) gisement(s) de déchets pour lesquels le recyclage chimique pourrait présenter un intérêt**. Il s'agira donc de conduire des caractérisations représentatives de ces gisements, celles-ci devant permettre de mieux connaître :

- i) Les matrices polymères et leurs proportions respectives
- ii) La nature des additifs présents dans les plastiques et leurs taux, en portant une attention particulière aux additifs minéraux dont la proportion peut être élevée, et aux additifs à enjeux (ex : additifs réglementés dans des perspectives « déchets » et/ou « produits »)
- iii) Les matériaux autres que les plastiques pouvant également être présents dans les flux de déchets en mélange (ex : métaux, bois, matériaux inertes...)

Les conditions opératoires des procédés de recyclage chimique seront à préciser. En particulier les **critères d'acceptation** vis-à-vis des déchets entrants, ainsi que les spécifications attendues en ce qui concerne les sortants de ces procédés compte tenu des attentes des acteurs plus en aval dans la chaîne de valeur (ex : polymères, monomères, huile de pyrolyse...).

Ces enjeux d'acceptation sont importants et peuvent être conditionnés par des aspects :

- techniques : types de polymères ou additifs engendrant des problèmes de colmatage, de corrosion et d'usure prématurée des équipements ou encore d'effets « poison »,
- économiques : cela pourrait être le cas pour des déchets plastiques ne permettant pas d'atteindre des rendements suffisants ou nécessitant des étapes de purification des sortants trop coûteuses pour qu'une installation soit viable économiquement.

On notera que la majorité des installations de pyrolyse semblent traiter à ce jour des mélanges contenant essentiellement trois résines (PE, PP, PS). Ainsi, leur capacité à accepter des mélanges plus complexes et/ou plus concentrés en additifs reste à investiguer tant d'un point de vue technique que du point de vue de la viabilité économique.

C'est un aspect d'autant plus important que les mélanges de plastiques issus de DEEE sont susceptibles de contenir un grand nombre de matrices plastiques ainsi que des proportions de charge pouvant être importantes comme cela a été précédemment présenté.

Identifier les différentes étapes de la chaîne de recyclage et établir les données techniques clés : bilans des flux entrants et sortants, rendement, etc.

A partir de cette double connaissance des caractéristiques intrinsèques des flux de déchets et des procédés de recyclage chimique, il s'agira **d'identifier et de décrire les étapes successives de la chaîne de recyclage depuis la collecte jusqu'à l'obtention des sortants à valeur ajoutée**.

La composition des flux de déchets peut avoir des implications sur le besoin de conduire des étapes de prétraitement (en amont du procédé de recyclage chimique à proprement parler) ou des étapes de purification des flux sortants pour satisfaire les exigences des marchés en aval.

Les **bilans des entrants et des sortants par étape de la chaîne du recyclage, ainsi que leurs rendements** respectifs seront à établir. Il sera important de s'assurer que les bilans « entrée-sorties » sont cohérents et concordants avec les caractéristiques intrinsèques des flux de déchets entrants dans la chaîne de recyclage chimique.

Pour des matrices plastiques contenant des additifs minéraux ou des additifs à enjeux (ex : certains métaux lourds, retardateurs de flamme, antimoine), il s'agira également de comprendre leur devenir respectif tout au long de la chaîne du recyclage chimique.

Par exemple, lorsque des polymères « non cibles » ou des matériaux autres que des plastiques (ex : métaux, traces de gaz fluorés) sont présents dans un flux de déchets destiné à des procédés de dissolution sélective ou de solvolysse, il conviendra de comprendre leur devenir. Peuvent-ils ou non « contaminer » les flux sortants de polymères ou de monomères cibles ? S'ils sont orientés dans des flux sortants secondaires, comment est-il envisageable d'optimiser leur gestion ultérieure ?

Pour les différentes étapes de la chaîne de recyclage, des données seront à établir en ce qui concerne :

- les besoins énergétiques (nature des énergies mobilisées et quantification),

- les autres consommables nécessaires au fonctionnement des procédés (ex : solvant, anti-solvant, catalyseur...),
- la nature et la gestion potentielle des émissions vers l'air, des rejets dans les eaux, des déchets solides ou liquides.

Points d'attention :

Recourir à des données bibliographiques, peut s'avérer utile voire nécessaire pour établir certaines données techniques. Il faudra toutefois veiller à qualifier précisément leur représentativité : des données de rendement, de besoins en entrants énergétiques ou autres entrants, d'émissions et de rejets peuvent être valables pour un gisement de déchets donné et ne pas être transposables à un flux de déchets ayant des caractéristiques différentes.

Il sera parfois nécessaire de formuler des hypothèses et de mettre en œuvre des variantes ou des analyses de sensibilité pour des paramètres clés. Par exemple :

- *La nécessité ou non de conduire certaines étapes de process pourra être questionnée.*
- *Des leviers d'optimisation pourront être investigués si les procédés ne sont pas encore optimisés, ce qui est souvent le cas pour des procédés en cours de développement et ayant donc des TRL<9).*

Etablir le ou les scénario(s) de référence ainsi que les profils évités grâce à la substitution matière

En complément des éléments techniques précédemment cités, l'étude de l'intérêt environnemental va également nécessiter de s'interroger sur les aspects suivants.

Quels produits « conventionnels » sont évités par les produits issus des étapes de recyclage chimique des déchets ?

Ces questions concernent la substitution rendue possible par l'obtention d'huiles de pyrolyse, de monomères ou encore de polymères.

Elles peuvent également se poser pour les sortants secondaires des étapes de procédés, par exemple :

- Le char et les gaz incondensables générés lors de la pyrolyse, ceci en lien avec leurs compositions. On veillera à prendre en compte le fait que certains additifs minéraux ou à enjeux présents dans des plastiques vont notamment se retrouver dans le char.
- Lors de la dissolution de déchets composés principalement de mélange PS/ABS bromés, cela peut concerner les autres matrices plastiques écartées lors de la dissolution.
- Lors de la solvolysse de mousses polyuréthanes, il sera intéressant de comprendre le devenir et la gestion des autres plastiques présents dans les déchets de mousses (ex : PS, ABS, PP dans le cas du GEMF).

Quels sont les scénarios actuels de gestion des déchets plastiques étudiés ? Peut-il exister des alternatives autres que le recyclage chimique qui mériteraient d'être étudiées (ex : valorisation sous forme de CSR en unités dédiées, en cimenterie, etc.) ?

Les scénarios actuels de gestion peuvent reposer sur une voie unique de gestion actuelle (ex : destruction en incinérateur de déchets dangereux) ou alors sur un mix de modalités de gestion (ex : mix enfouissement, valorisation énergétique en incinérateurs et valorisation CSR en cimenteries).

Il pourra être utile, voir nécessaire, de se questionner sur les évolutions de cette gestion actuelle du fait d'évolutions réglementaires (ex : interdiction à terme de certains modes de gestion) ou encore du développement de nouveaux modes de gestion encore peu développés à ce jour.

Cette gestion de référence constituant le point de comparaison permettant d'évaluer l'intérêt environnemental d'un procédé donné de recyclage chimique, sa représentativité et la correcte robustesse de la modélisation sont essentielles.

Bibliographie

- (1) Plastics Europe. Plastics – the Facts 2019 An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. 10 2019.
- (2) Deloitte. Analyse de La Chaîne de Valeur Du Recyclage Des Plastiques En France - ADEME DGE 2ACR. 2015.
- (3) ADIVALOR. Rapport d'activité 2019. 2020.
- (4) ADEME. Bilan National Du Recyclage ADEME - 2016. 2016.
- (5) First Circular Economy Strategy - Environment - European Commission https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/first_circular_economy_action_plan.html (accessed Dec 1, 2020).
- (6) Déchets plastiques: une stratégie européenne pour protéger la planète, défendre nos citoyens et soutenir nos entreprises https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/fr/IP_18_5 (accessed Dec 1, 2020).
- (7) *Directive (UE) 2019/904 du Parlement européen et du Conseil du 5 juin 2019 relative à la réduction de l'incidence de certains produits en plastique sur l'environnement (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)*; 2019; Vol. OJ L.
- (8) *LOI N° 2015-992 Du 17 Août 2015 Relative à La Transition Énergétique Pour La Croissance Verte (1)*; 2015.
- (9) La feuille de route économie circulaire (FREC) <https://www.ecologie.gouv.fr/feuille-route-economie-circulaire-frec> (accessed Dec 1, 2020).
- (10) LOI n° 2020-105 du 10 février 2020 relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire - Dossiers législatifs - Légifrance <https://www.legifrance.gouv.fr/dossierlegislatif/JORFDOLE000038746653/> (accessed Dec 1, 2020).
- (11) *LOI N° 2018-938 Du 30 Octobre 2018 Pour l'équilibre Des Relations Commerciales Dans Le Secteur Agricole et Alimentaire et Une Alimentation Saine, Durable et Accessible à Tous (1)*; 2018.
- (12) Collet, P. [INFOGRAPHIE] Calendrier des interdictions des produits plastique jetables <https://www.actu-environnement.com/ae/news/calendrier-interdictions-produits-plastique-jetables-34997.php4> (accessed Dec 1, 2020).
- (13) DEREVIANKINE, E.; HUANG, Z. Flash Info Shanghai-Paris Nouvelles Règles d'import de Déchets En Chine Situation Au 31 Août 2017.
- (14) Staff, R. Indonesia Plans New Rules to Curb Jump in Imports of Plastic Waste. *Reuters*. July 27, 2019.
- (15) Eco-Business. Thailand to ban plastic waste imports by 2021 <https://www.eco-business.com/news/thailand-to-ban-plastic-waste-imports-by-2021/> (accessed Oct 6, 2020).
- (16) Malaysia Says “thanks, but No Thanks” to Plastic Trash Imports. *Sustainability Times*, 2020.
- (17) La Malaisie renvoie 43 conteneurs de déchets vers la France - Le Parisien <https://www.leparisien.fr/societe/la-malaisie-renvoie-43-conteneurs-de-dechets-vers-la-france-20-01-2020-8240400.php> (accessed Oct 6, 2020).
- (18) La Turquie, nouvelle destination des déchets plastiques européens <https://reporterre.net/La-Turquie-nouvelle-destination-des-dechets-plastiques-europeens> (accessed Dec 1, 2020).
- (19) Charitopoulou, M. A.; Kalogiannis, K. G.; Lappas, A. A.; Achilias, D. S. Novel Trends in the Thermo-Chemical Recycling of Plastics from WEEE Containing

- Brominated Flame Retardants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-09932-5>.
- (20) DIRECTIVE (UE) 2017/2102 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL Dite RoHS <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=CELEX:32017L2102> (accessed Dec 17, 2020).
- (21) Règlement REACH (CE) no 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=celex%3A32006R1907R%2801%29> (accessed Dec 17, 2020).
- (22) Text of the POP Convention- Version 2017 en Français <http://www.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx> (accessed Dec 17, 2020).
- (23) Sharkey, M.; Harrad, S.; Abou-Elwafa Abdallah, M.; Drage, D. S.; Berresheim, H. Phasing-out of Legacy Brominated Flame Retardants: The UNEP Stockholm Convention and Other Legislative Action Worldwide. *Environ. Int.* **2020**, *144*, 106041. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106041>.
- (24) Alae, M.; Arias, P.; Sjödin, A.; Bergman, Å. An Overview of Commercially Used Brominated Flame Retardants, Their Applications, Their Use Patterns in Different Countries/Regions and Possible Modes of Release. *Environ. Int.* **2003**, *29* (6), 683–689. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00121-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00121-1).
- (25) Wäger, P.; Schluep, M.; Müller, E. RoHS Substances in Mixed Plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment - Final REPORT. September 17, 2010.
- (26) Actualisation de la liste des substances critiques pour l'UE | Minéralinfo <http://www.mineralinfo.fr/actualites/actualisation-liste-substances-critiques-lue> (accessed Dec 17, 2020).
- (27) Filella, M.; Hennebert, P.; Okkenhaug, G.; Turner, A. Occurrence and Fate of Antimony in Plastics. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *390*, 121764. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121764>.
- (28) Diantimony trioxide - Substance Information - ECHA <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.013.796> (accessed Dec 2, 2020).
- (29) 14:00-17:00. ISO 15270:2008 <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/04/50/45089.html> (accessed Oct 6, 2020).
- (30) Rateau, F.; Tabrizi, S. Call It by Its Name: Synthetic Gas and Oil from Old Plastics Is Not “Recycling”, It’s “Recovery.” *www.euractiv.com*, 2020.
- (31) Rapport d’activité CITEO ADELPH - 2019 <https://livepreview.citeo.com/rapport-dactivite> (accessed Oct 9, 2020).
- (32) AFP, L. F. avec. La taxe sur les emballages plastiques non recyclés doit accélérer le recyclage <https://www.lefigaro.fr/flash-eco/la-taxe-sur-les-emballages-plastiques-non-recycles-doit-acceler-le-recyclage-20200723> (accessed Oct 6, 2020).
- (33) Du PET pour de nouveaux yaourts Danone - Plastiques & Caoutchoucs Magazine <http://www.plastiques-caoutchoucs.com/Du-PET-pour-de-nouveaux-yaourts.html> (accessed Dec 1, 2020).
- (34) Le consortium PS25 étudie la faisabilité d’une filière de recyclage du polystyrène <https://www.processalimentaire.com/emballage/le-consortium-ps25-etudie-la-faisabilite-d-une-filiere-de-recyclage-du-polystyrene> (accessed Dec 1, 2020).

- (35) Historical Prices for Antimony Ingot | Institute for Rare Earths and Strategic Metals eV <https://en.institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/strategische-metalle-2/antimon/historische-preise-fuer-antimony-ingot-99-65min-in-warehouse-rotterdam/> (accessed Dec 1, 2020).
- (36) CITEO Proerspective. Forum de Rencontres Internationales Québec-France Solutions Plastiques : Quelles Innovations Pour Le Recyclage Des Deux Côtés de l'Atlantique? Paris, February 4, 2019.
- (37) Hundertmark, T.; Mayer, M.; McNally, C.; Simons, T. J.; Witte, C. Recycling and the future of the plastics industry | McKinsey <https://www.mckinsey.com/industries/chemicals/our-insights/how-plastics-waste-recycling-could-transform-the-chemical-industry> (accessed Oct 9, 2020).
- (38) Roussi, A. T.; Vouvoudi, E. C.; Achilias, D. S. Pyrolytic Degradation Kinetics of HIPS, ABS, PC and Their Blends with PP and PVC. *Thermochim. Acta* **2020**, *690*, 178705. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178705>.
- (39) Ügdüler, S.; Van Geem, K. M.; Roosen, M.; Delbeke, E. I. P.; De Meester, S. Challenges and Opportunities of Solvent-Based Additive Extraction Methods for Plastic Recycling. *Waste Manag.* **2020**, *104*, 148–182. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.003>.
- (40) Extracteur de Soxhlet. *Wikipédia*; 2020.
- (41) Extraction of Polybrominated Diphenyl Ethers from Plastic Solution by Supercritical Carbon Dioxide Anti-Solvent. *Procedia Environ. Sci.* **2012**, *16*, 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.046>.
- (42) LIFE EXTRUCLEAN - REMOVAL OF HAZARDOUS SUBSTANCES IN POLYETHYLENE PACKAGES USING SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE(SC-CO₂) IN RECYCLING PROCESS https://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=4927 (accessed Dec 22, 2020).
- (43) REPALI - <https://www.inovertis.fr/recherche-et-developpement/1-repali.htm> (accessed Dec 22, 2020).
- (44) Goto, M. Chemical Recycling of Plastics Using Sub- and Supercritical Fluids. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *47* (3), 500–507. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.011>.
- (45) Dow et Éco-mobilier concluent un partenariat d'innovation autour du programme de recyclage des matelas RENUVA™ <https://fr.dow.com/fr-fr/actualites/dow-et-éco-mobilier-concluent-un-partenariat-d-innovation-autour-du-programme-de-recyclage-des-matelas-renuva.html> (accessed Oct 7, 2020).
- (46) Solis, M.; Silveira, S. Technologies for Chemical Recycling of Household Plastics – A Technical Review and TRL Assessment. *Waste Manag.* **2020**, *105*, 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.038>.
- (47) Achilias, D. S.; ANTONAKOU, E.; ROUPAKIAS, C.; MEGALOKONOMOS, P.; LAPPAS, A. RECYCLING TECHNIQUES OF POLYOLEFINS FROM PLASTIC WASTES. *Glob. NEST J.* **2008**, *10* (1), 114–122.
- (48) Ragaert, K.; Delva, L.; Van Geem, K. Mechanical and Chemical Recycling of Solid Plastic Waste. *Waste Manag.* **2017**, *69*, 24–58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>.
- (49) Vollmer, I.; Jenks, M. J. F.; Roelands, M. C. P.; White, R. J.; Harmelen, T. van; Wild, P. de; Laan, G. P. van der; Meirer, F.; Keurentjes, J. T. F.; Weckhuysen, B. M. Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (36), 15402–15423. <https://doi.org/10.1002/anie.201915651>.

- (50) Chemical recycling of plastic waste <https://www.basf.com/global/en/who-we-are/sustainability/we-drive-sustainable-solutions/circular-economy/mass-balance-approach/chemcycling.html> (accessed Dec 1, 2020).
- (51) Bøhn, K. Pareto Securities' Energy Conference 2020 - QUANTAFUEL ASA. September 17, 2020.
- (52) Naphtha | 2005-2020 Data | 2021-2022 Forecast | Price | Quote | Chart | Historical <https://tradingeconomics.com/commodity/naphtha> (accessed Dec 1, 2020).
- (53) Qureshi, M. S.; Oasmaa, A.; Pihkola, H.; Deviatkin, I.; Tenhunen, A.; Mannila, J.; Minkkinen, H.; Pohjakallio, M.; Laine-Ylijoki, J. Pyrolysis of Plastic Waste: Opportunities and Challenges. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2020**, *152*, 104804. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104804>.
- (54) Ma, C.; Yu, J.; Wang, B.; Song, Z.; Xiang, J.; Hu, S.; Su, S.; Sun, L. Chemical Recycling of Brominated Flame Retarded Plastics from E-Waste for Clean Fuels Production: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *61*, 433–450. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.020>.
- (55) Liu, X.; Wang, Z.; Xu, D.; Guo, Q. Pyrolysis of Waste Plastic Crusts of Televisions. *Environ. Technol.* **2012**, *33* (17), 1987–1992. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.655318>.
- (56) Santella, C.; Cafiero, L.; De Angelis, D.; La Marca, F.; Tuffi, R.; Vecchio Cipriotti, S. Thermal and Catalytic Pyrolysis of a Mixture of Plastics from Small Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). *Waste Manag.* **2016**, *54*, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.05.005>.
- (57) Zhang, M.; Buekens, A.; Li, X. Brominated Flame Retardants and the Formation of Dioxins and Furans in Fires and Combustion. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *304*, 26–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.014>.
- (58) Klein, J.; Dorge, S.; Trouvé, G.; Venditti, D.; Durécu, S. Behaviour of Antimony during Thermal Treatment of Sb-Rich Halogenated Waste. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166* (2), 585–593. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.006>.
- (59) Hlaing, Z. Z.; Wajima, T.; Uchiyama, S.; Nakagome, H. Reduction of Bromine Compounds in the Pyrolysis Oil of Computer Casing Plastics Using Shell, Ca(OH)₂ and NaOH. *APCBEE Procedia* **2014**, *10*, 193–197. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.10.037>.
- (60) Jung, S.-H.; Kim, S.-J.; Kim, J.-S. Fast Pyrolysis of a Waste Fraction of High Impact Polystyrene (HIPS) Containing Brominated Flame Retardants in a Fluidized Bed Reactor: The Effects of Various Ca-Based Additives (CaO, Ca(OH)₂ and Oyster Shells) on the Removal of Bromine. *Fuel* **2012**, *95*, 514–520. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.048>.
- (61) Li, K.; Xu, Z. Decomposition of High-Impact Polystyrene Resin in e-Waste by Supercritical Water Oxidation Process with Debromination of Decabromodiphenyl Ethane and Recovery of Antimony Trioxide Simultaneously. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *402*, 123684. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123684>.
- (62) Evangelopoulos, P.; Persson, H.; Kantarelis, E.; Yang, W. Performance Analysis and Fate of Bromine in a Single Screw Reactor for Pyrolysis of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, *143*, 313–321. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.006>.
- (63) Palkopoulou S., Ben Saïd A., Guinot C., Dole P., Chalame Y., Pichon G., Ruiz J.-C., Joly C.,. Sécurité Des Matériaux : Faisabilité Du Recyclage Des

- Polyoléfines En Contact Alimentaire Innovations Agronomiques 58, 31-44.
Innovations Agronomiques. 2017, pp 31–44.
- (64) Maris, E.; Botané, P.; Wavrer, P.; Froelich, D. Characterizing Plastics Originating from WEEE: A Case Study in France. *Miner. Eng.* **2015**, *76*, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.12.034>.
- (65) Le-Prix-Moyen-Des-Matières-Est-Obtenu-à-Partir-Des-Ventes-En-Volumes-et-En-Valeurs-En-Mars-2017.Pdf.
- (66) Achilias, D. S. Chemical Recycling of Poly(Methyl Methacrylate) by Pyrolysis. Potential Use of the Liquid Fraction as a Raw Material for the Reproduction of the Polymer. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43* (6), 2564–2575. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.02.044>.
- (67) Berkowicz, G.; Majka, T. M.; Żukowski, W. The Pyrolysis and Combustion of Polyoxymethylene in a Fluidised Bed with the Possibility of Incorporating CO₂. *Energy Convers. Manag.* **2020**, *214*, 112888. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112888>.
- (68) Kim, J. G. Chemical Recycling of Poly(Bisphenol A Carbonate). *Polym. Chem.* **2020**, *11* (30), 4830–4849. <https://doi.org/10.1039/C9PY01927H>.
- (69) Site du projet Européen MMATWO <https://www.mmatwo.eu/> (accessed Dec 1, 2020).
- (70) [Newsletter Du Projet MMATWO] May 2020. *MMAtwo*, 2020.
- (71) Life Repolyuse – Recovery of Polyurethane for Reuse in Eco-Efficient Materials.
- (72) Engels, H.-W.; Pirkl, H.-G.; Albers, R.; Albach, R. W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (36), 9422–9441. <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>.
- (73) Simón, D.; Borreguero, A. M.; de Lucas, A.; Rodríguez, J. F. Recycling of Polyurethanes from Laboratory to Industry, a Journey towards the Sustainability. *Waste Manag.* **2018**, *76*, 147–171. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.041>.
- (74) Nolan, G. BASF develops a chemical recycling process for used mattresses <https://www.eppm.com/api/content/d92be8e8-baa5-11ea-b870-1244d5f7c7c6/> (accessed Oct 8, 2020).
- (75) Dow to Scale up Polyol Production from Recycled Mattress Materials - Chemical Engineering | Page 1. *Chemical Engineering*, 2020.
- (76) Shin, S.-R.; Kim, H.-N.; Liang, J.-Y.; Lee, S.-H.; Lee, D.-S. Sustainable Rigid Polyurethane Foams Based on Recycled Polyols from Chemical Recycling of Waste Polyurethane Foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136* (35), 47916. <https://doi.org/10.1002/app.47916>.
- (77) Kanchanapiya, P.; Intaranon, N.; Tantisattayakul, T. Assessment of the Economic Recycling Potential of a Glycolysis Treatment of Rigid Polyurethane Foam Waste: A Case Study from Thailand. *J. Environ. Manage.* **2020**, 111638. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111638>.
- (78) Yao, Z.; Yu, S.; Su, W.; Wu, W.; Tang, J.; Qi, W. Comparative Study on the Pyrolysis Kinetics of Polyurethane Foam from Waste Refrigerators. *Waste Manag. Res.* **2020**, *38* (3), 271–278. <https://doi.org/10.1177/0734242X19877682>.
- (79) Napier, D. H.; Wong, T. W. Toxic Products from the Combustion and Pyrolysis of Polyurethane Foams. *Br. Polym. J.* **1972**, *4* (1), 45–52. <https://doi.org/10.1002/pi.4980040106>.

- (80) Impact of Ni/Mg/Al Catalyst Composition on Simultaneous H₂-Rich Syngas Recovery and Toxic HCN Removal through a Two-Step Polyurethane Pyrolysis and Steam Reforming Process | *Industrial & Engineering Chemistry Research* <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.0c00931> (accessed Oct 8, 2020).
- (81) Guo, X.; Song, Z.; Zhang, W. Production of Hydrogen-Rich Gas from Waste Rigid Polyurethane Foam via Catalytic Steam Gasification. *Waste Manag. Res.* **2020**, *38* (7), 802–811. <https://doi.org/10.1177/0734242X19899710>.
- (82) Reprocessing Postconsumer Polyurethane Foam Using Carbamate Exchange Catalysis and Twin-Screw Extrusion | *ACS Central Science* <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscentsci.0c00083> (accessed Oct 8, 2020).
- (83) Zhou, W.; Neumann, P.; Batal, M. A.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K.; Schaub, T. Depolymerization of Technical-Grade Polyamide 66 and Polyurethane Materials through Hydrogenation. *ChemSusChem* *n/a* (n/a). <https://doi.org/10.1002/cssc.202002465>.
- (84) Hydrogenative Depolymerization of Nylons | *Journal of the American Chemical Society*.
- (84) Sphera pour BASF. Evaluation of pyrolysis with LCA – 3 case studies. July 31, 2020
151 pages
- (85) CE DELFT. Verkenning chemische recycling - update 2019. Hoe groot zijn - en worden - de kansen voor klimaatbeleid?. Avril 2019. 47 pages
- (86) CE DELFT. Exploration chemical recycling – Extended summary. What is the potential contribution of chemical recycling to Dutch climate policy? Janvier 2020. 9 pages
- (87) Vollmer et al. Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15402–15423. doi.org/10.1002/anie.201915651
- (88) Eunomia, Simon Hann and Toby Connock. Chemical Recycling: State of Play. Report for CHEM Trust. 8th December 2020. 74 pages
- (89) ZWE, GAIA, ECOS and other NGOs: Understanding the Environmental Impacts of Chemical Recycling. Ten concerns with existing life cycle assessments. December 2020. 12 pages
- (90) CE DELFT, Geert Bergsma. Chemical recycling and its CO₂ reduction potential. Support powerpoint. Bruxelles le 20 février 2019. 18 pages
- (91) Quantis for Plastic Energy, Life cycle assessment of Plastic Energy technology for the chemical recycling of mixed plastic waste. Executive summary. September 2020. 9 pages
- (92) Norme ISO 22095:2020. First edition. October 2020. Chain of custody — General terminology and models. 41 pages
- (93) Trioplast Industrier AB, Perstorp Group, Sekab, Johanneberg Science Park. Swedish industry representatives outline key credibility principles for new sector sustainability standard. June 2020. 2 pages.
- (94) Ellen MacArthur Foundation. A white paper from co.project Mass Balance. Enabling a circular economy for chemicals with the mass balance approach. 2019. 35 pages. Contributors : BASF, Eastmann, Ellen MacArthur Foundation, Michelin, Schneider Electric, Solvay, Tarkett, UL, UPM Raflatac
- (95) PlasticsEurope. Mass Balance approach to accelerate the use of renewable feedstocks in chemical processes. January 2020. 6 pages