

Sujet thèse / PhD subject 2025

Titre Thèse	Conversion de déchets plastiques polyoléfiniques en glycols par photo-électrocatalyse	
PhD Title	Conversion of waste polyolefin plastics into glycols by photo-electrocatalysis	
(Co)-Directeur	Rabah Boukherroub	E-mail : rabah.boukherroub@univ-lille.fr
(Co)-Directeur	Vitaly Ordonsky	E-mail : vitaly.ordonsky@univ-lille.fr
(Co)-Encadrant (s)		E-mail :
Laboratoire	IEMN	Web : https://www.iemn.fr/
Groupe(s)	NANSEE	Web : https://www.iemn.fr/la-recherche/les-groupes
Projet phare principal		
Demande de fléchage IEMN ? (Energie / Nanocaractérisation / Technologies Neuromorphiques)	Oui ./ Non : Non Flagship choisi :	
Demande de labellisation Université de Lille (GREAL, labellisée)	Oui / Non : Non Label :	
Financement acquis Oui ☐ Non ☐ Partiel ☐	Si acquis (total ou partiel), préciser : (contrat, organisme, Université étrangère, ,) :	
Financement demandé	Contrat Doctoral Etablissement ☐ Région ou Autre ☐ Préciser :	ULille ☒ Centrale Lille ☐ JUNIA ☐ Co financement (Préciser l'origine, demande en cours, et si acquis ou pas) :

A. Résumé / Abstract :

L'utilisation généralisée des produits en plastique exige une gestion appropriée de leur fin de vie afin de réduire les menaces environnementales liées aux décharges et de récupérer des produits à valeur ajoutée à partir des déchets. Actuellement, plus de 4,9 milliards de tonnes de produits plastiques non dégradables consommés et mis au rebut sont éliminés principalement par mise en décharge et incinération, et ce chiffre devrait atteindre environ 13 milliards de tonnes d'ici à 2050. Les polyoléfines, telles que le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP), représentent plus de 70 % de l'ensemble des déchets plastiques. Cependant, les déchets de PE sont aujourd'hui traités par pyrolyse ou gazéification à des températures élevées (>400°C), ce qui entraîne des compositions de produits complexes (y compris des gaz hydrocarbonés, des huiles, des cires et du coke) et une consommation d'énergie substantielle. Bien que divers systèmes de réaction (tels que Fenton et l'oxydation chimique) aient été mis au point pour réaliser la décomposition à basse température des déchets de polyoléfines, la production sélective et la séparation des produits à valeur ajoutée restent un défi pratique.

La photocatalyse solaire offre une approche propre et durable pour les conversions chimiques dans des conditions ambiantes. En tandem avec la dépolymérisation à basse température, elle est prometteuse pour la conversion photocatalytique des déchets de PE et de PP en carburants et produits chimiques de valeur dans des conditions douces. L'éthylène (C₂H₄) et le propylène (C₃H₆) sont des matières premières chimiques importantes qui sont généralement produites par craquage à la vapeur à haute température (>800°C). Les déchets de PE et de PP représentent des ressources inexploitées pour la production de C₂H₄ et de C₃H₆ ; cependant, la conversion solaire de PE en C₂H₄ et de PP en C₃H₆ reste un défi. L'inertie chimique des polymères non polaires et la réactivité incontrôlable des intermédiaires radicalaires entravent la conversion du PE et du PP et la sélectivité des produits.

Les diols vicinaux, ou glycols d'oléfines légères, sont des composés industriels essentiels largement utilisés dans la fabrication de polyesters, d'antigels, de produits pharmaceutiques et d'autres produits importants. La production à grande échelle d'éthylène et de propylène glycols (EG et PG) atteint environ 60 millions de tonnes métriques par an. La principale méthode de production de ces composés comporte deux étapes : l'oxydation de l'éthylène et du propylène à l'aide d'oxygène ou de H₂O₂, respectivement, pour former leurs époxydes, suivie d'une hydrolyse acide pour produire des diols. Malgré une productivité élevée, ces procédés présentent des risques pour la sécurité, une forte consommation d'énergie et une faible sélectivité. Par conséquent, il serait hautement souhaitable de trouver d'autres voies pour la synthèse du glycol à partir du PE et du PP.

Ce projet relèvera ces défis en développant un processus de synthèse sélective des glycols par la dépolymérisation du PE et du PP. Cette stratégie implique la dépolymérisation photocatalytique du PE et du PP en oléfines, combinée à l'oxydation électrocatalytique de ces produits intermédiaires en glycols. Des métaux à

atome unique récemment développés, stabilisés par des hétéropolyacides et supportés par le TiO_2 en tant que semi-conducteur, devraient présenter une activité élevée dans la dépolymérisation des polyoléfines, suivie d'une oxydation efficace sur les électrodes. Le processus résultant vise à permettre la conversion des polyoléfines en glycols avec une efficacité allant jusqu'à 70 %, ce qui permet d'obtenir plusieurs grammes de glycols par jour.

Abstract

The widespread use of plastic products demands proper end-of-life management to reduce environmental threats from landfills and recover value-added products from waste. Currently, over 4.9 billion tons of consumed and discarded non-degradable plastic products are disposed of primarily through landfilling and incineration, with this figure projected to reach approximately 13 billion tons by 2050. Polyolefins, such as polyethylene (PE) and polypropylene (PP), account for more than 70% of all plastic waste. However, PE waste is now processed via pyrolysis or gasification at high temperatures ($>400^\circ\text{C}$), resulting in complex product compositions (including hydrocarbon gases, oils, waxes, and coke) and substantial energy consumption. Although various reaction systems (such as Fenton and chemical oxidation) have been developed to achieve low-temperature decomposition of polyolefin waste, the selective production and separation of value-added products remain practically challenging.

Solar-driven photocatalysis offers a clean and sustainable approach for chemical conversions under ambient conditions. In tandem with low-temperature depolymerization, it holds promise for the photocatalytic conversion of PE and PP waste into valuable fuels and chemicals under mild conditions. Ethylene (C_2H_4) and propylene (C_3H_6) are important chemical feedstocks that are typically produced by high-temperature ($>800^\circ\text{C}$) steam cracking. PE and PP waste represent untapped resources for C_2H_4 and C_3H_6 generation; however, solar-driven PE-to- C_2H_4 and PP-to- C_3H_6 conversion remains challenging. The chemical inertness of nonpolar polymers and the uncontrollable reactivity of radical intermediates hinder PE and PP conversion and product selectivity.

Vicinal diols, or glycols of light olefins, are essential industrial compounds widely used in manufacturing polyesters, antifreeze, pharmaceuticals, and other important products. The large-scale production of ethylene and propylene glycols (EG and PG) reaches about 60 million metric tons annually. The primary route for producing these compounds involves two steps: first, oxidizing ethylene and propylene using oxygen or H_2O_2 , respectively, to form their epoxides, followed by acidic hydrolysis to produce diols. Despite high productivity, these processes face safety risks, high energy consumption, and low selectivity. Therefore, alternative routes for glycol synthesis from PE and PP would be highly desirable. This project will address these challenges by developing a process for the selective synthesis of glycols through the depolymerization of PE and PP. This strategy involves the photocatalytic depolymerization of PE and PP into olefins, combined with the electrocatalytic oxidation of these intermediate products into glycols. Recently developed single-atom metals, stabilized by heteropolyacids and supported on TiO_2 as a semiconductor, are expected to exhibit high activity in polyolefin depolymerization, followed by efficient oxidation on electrodes. The resulting process aims to enable the conversion of polyolefins to glycols with up to 70% efficiency, yielding several grams of glycols per day.