

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

AMÉLIORATION DE LA QUALITÉ DES HUILES ISSUES DE LA PYROLYSE-
MICROONDES DES DÉCHETS MÉNAGERS

SOUMAYA BENZENNOU

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR
(GÉNIE CHIMIQUE)

JANVIER 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

AMÉLIORATION DE LA QUALITÉ DES HUILES ISSUES DE LA PYROLYSE-
MICROONDES DES DÉCHETS MÉNAGERS

présentée par : BENZENNOU Soumaya

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. AJJI Abdellah, Ph. D., président

M. CHAOUKI Jamal, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. LAVIOLETTE Jean-Philippe, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. PATIENCE Gregory S., Ph. D., membre

M. RAGHAVAN G.S. Vijaya, Ph. D., membre externe

DÉDICACE

Aux amours de ma vie et mes raisons d'être Rkia, Abdellah, Bouchra et Ali

REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier Dieu de m'avoir donné tous les outils pour arriver où j'en suis aujourd'hui.

Je veux remercier aussi Professeur Jamal Chaouki de m'avoir fait confiance et acceptée dans son équipe. Je le remercie pour son aide et son support aussi bien sur le plan professionnel qu'humain. Et je le remercie de m'avoir permise d'apprendre de son expérience précieuse et de jamais avoir ménager de ses efforts pour m'aider à donner du mieux de moi-même. Je remercie Jean Philippe Laviolette pour son aide et son orientation, pour ses commentaires et ses remarques qui m'ont poussée à aller plus loin dans l'analyse. Je le remercie d'avoir toujours été à l'écoute.

Je remercie l'équipe technique du département du génie chimique de l'École Polytechnique de Montréal : Martine, Gino, Sylvain, Robert, Tristan, Daniel, etc. sans lesquels ce travail n'aurait jamais vu le jour. Je les remercie pour leurs conseils et leur convivialité. Je remercie aussi l'équipe administrative chaleureuse : Hélène, Valérie, Carmen, Kalonji, Évelyne, etc. d'être toujours prête à offrir l'aide nécessaire.

Je remercie ma deuxième famille en génie chimique : mon équipe PEARL : Odile, Philippe, Sherif, Mai, Mohamad, Mohamed, Farzam, ... tous sans exception pour les discussions et les idées précieuses qu'ils m'ont apportés tout au cours de mon projet.

Je veux aussi remercier tous les stagiaires qui ont travaillé avec moi : Charles, Rania, Sylvie, Lenka, Mariam, Christine, Frédéric, Noélie, Louise, et tous les autres stagiaires pour leur aide et leurs idées innovantes.

Je veux aussi remercier tous les stagiaires qui ont travaillé avec moi : Charles, Rania, Sylvie, Lenka, Mariam, Christine, Frédéric, Noélie, Louise, et tous les autres stagiaires pour leur aide et leurs idées innovantes. Je les remercie de ne pas avoir hésité à travailler jusqu'à 8-10 heures du soir et en fin de semaine. Et je les remercie de s'approprier les projets que je leur proposais et d'y travailler aussi merveilleusement.

Je remercie ma famille : mon père, mes sœurs et frère, mon grand-père, mes oncles et tantes : Abdelmalek, Driss, Mariem, Houcine, Abdeslam, Abdelkrim Wakrim et Hanane Ouakka, mes beaux-parents Leila et Driss, mes beaux-frères et belles-sœurs : Mohamed, Ichraq, Btissame, Aziza, Raja ... pour leur support et leurs prières.

RÉSUMÉ

La conversion de la biomasse et des déchets en alternatives aux ressources fossiles est aujourd'hui une des priorités de la communauté scientifique. Cependant, ces nouvelles ressources sont complexes et les procédés existants ne sont pas encore en mesure d'offrir des produits compétitifs. Dans cette thèse, nous nous intéressons à la production des liquides à partir des déchets. Nous avons opté pour une pyrolyse assistée par microondes.

Cette dernière technologie a offert la possibilité d'atteindre des taux de chauffe très élevés vu que le chauffage est intrinsèque au matériau diélectrique. Le matériau est chauffé directement sans avoir à passer par les parois du four ni de l'air chaud. Cependant, l'effet non thermique des microondes constitue toujours un débat entre les scientifiques qui croient en une chimie améliorée par microondes et ceux qui dénie tout effet autre que le chauffage.

Nous avons développé un analyseur thermogravimétrique pour trancher sur l'effet des microondes sur la pyrolyse des verres en papier. Nous avons compris par cet exercice l'importance du mode de chauffage et du mécanisme réactionnel pour conclure en un quelconque effet. À taux de chauffe élevé, les microondes et le chauffage électrique décomposent les verres en papier de manière similaires et peuvent être modéliser avec les mêmes paramètres cinétiques. Cependant, à taux de chauffe modéré, la pyrolyse microondes commence à une température apparente beaucoup moins élevée. Ceci est lié à la formation d'intermédiaire réactifs avec les ondes et qui atteignent des températures très élevées très rapidement et leur temps de résidence est en unité de temps assez petite pour ne pas être détectés par le thermocouple.

Le même réacteur a servi pour l'étude de la cinétique de la pyrolyse microondes catalysées par oxyde de calcium. Il en a résulté le fait que ce catalyseur permet de réduire les énergie d'activation correspondant à la pyrolyse des verres en papier ainsi que celles pour la production des gaz et liquides. Nous avons développé des modèles adaptés à nos données expérimentales et en les combinant à des données adéquatement corrigées de la littérature. Ces modèles ont été validés par des expériences à plus grande échelle.

Finalement, nous avons analysé l'amélioration de la qualité des huiles issues de la pyrolyse microondes des verres en papiers et du PEHD. Cette amélioration est substantielle dans le sens que la teneur en acide totale a été diminuée de moitié, celle en acide acétique de 30% et acide propénoïque de 65%. La viscosité des huiles du PEHD a été diminué de 30%. Les chaines longues

ont disparu des deux huiles (provenant des verres en papiers et du PEHD). Des composés à valeur ajoutée ont substitué les acides et leur teneur a augmenté dans l'huile.

ABSTRACT

The conversion of biomass and waste into alternatives to fossil fuels is now one of the priorities of the scientific community. However, these new resources are complex and existing processes are not yet able to offer competitive products. In this thesis, we are interested in the production of liquids from waste. We opted for microwave assisted pyrolysis.

This last technology has offered the possibility of achieving very high heating rates since the heating is intrinsic to the dielectric material. The material is heated directly without having to go through the oven walls or hot air. However, the non-thermal effect of microwaves is still a debate between scientists who believe in enhanced microwave chemistry and those who deny any effect other than heating.

We have developed a thermogravimetric analyzer to assess the effect of microwaves on the pyrolysis of paper cups. We have understood from this exercise the importance of the heating mode and the reaction mechanism. At high heating rates, microwaves and electric heating break down paper cups molecules in a similar way and can be modeled with the same kinetic parameters. However, at moderate heating rate, the microwave pyrolysis begins at a much lower apparent temperature. This is related to the formation of intermediates interacting with the microwaves. These intermediate have high reaction rate: they appear and disappear in very short time. Besides, their interaction with the microwaves allows them to have very high temperature instantaneously which enhances their reaction rate and shortens their time of production and consumption. Therefore, hot spots at molecular scale in very short time are created and cannot be detected by thermocouples.

The same reactor was used to study the kinetics of calcium oxide catalyzed microwave pyrolysis of paper cups. As a result, catalyst addition reduces the activation energy corresponding to the pyrolysis of paper cups as well as those for the production of gases and liquids. We have developed models fitted with our experimental data and combined them with data adequately corrected in the literature. These models have been validated by experiments on a larger scale setup.

Finally, we analyzed the improvement of the quality of oils from the microwave pyrolysis of paper cups and HDPE. This improvement is substantial in the sense that the total acid content has been reduced by half, acetic acid content by 30% and propionic acid by 65%. The viscosity of HDPE

oils has been reduced by 30%. Long chains have disappeared from both oils. Value-added compounds substituted the acids and their content increased in the oil.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVI
LISTE DES ANNEXES.....	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....	6
2.1 La pyrolyse :.....	6
2.2 Les microondes :	7
2.3 Huiles pyrolytiques :	12
2.4 Amélioration de la qualité des huiles de pyrolyse :	15
2.5 Pyrolyse catalytique :	18
2.6 Co-pyrolyse :	19
2.7 Catalyseur d'hydrotraitement à bas prix :	20
2.8 Perspective de la recherche :	20
CHAPITRE 3 STRATÉGIE DE RECHERCHE.....	22
3.1 Objectif principal :	22
3.2 Objectifs secondaires :	22
3.3 Structure de la these:	24

CHAPITRE 4	ARTICLE 1: MICROWAVE EFFECT ON KINETICS OF PAPER CUPS PYROLYSIS	25
4.1	Présentation de l'article :.....	25
4.2	Abstract	25
4.3	Introduction	26
4.4	Experimental	29
4.4.1	Material	29
4.4.2	Experimental setup.....	29
4.4.3	Method	30
4.4.4	Kinetic parameters estimation:.....	31
4.5	Results and Discussions	37
4.5.1	Moderate heating regime.....	37
4.5.2	Extreme heating regime:	40
4.6	Conclusions	43
CHAPITRE 5	ARTICLE 2: KINETIC STUDY OF MICROWAVE PYROLYSIS OF PAPER CUPS AND COMPARISON WITH CALCIUM OXIDE CATALYSED REACTION.....	45
5.1	Présentation de l'article:.....	45
5.2	Abstract :	45
5.3	Introduction:	46
5.4	Experimental	48
5.4.1	Material	48
5.4.2	Experimental setup.....	49
5.4.3	Method	50
5.5	Model	50
5.5.1	Temperature profile prediction:	50

5.5.2	Kinetic parameters estimation.....	53
5.6	Results and discussion:.....	54
5.7	Conclusion.....	62
CHAPITRE 6 ARTICLE 3: CALCIUM OXIDE CATALYSED MICROWAVE PYROLYSIS OF PAPER CUPS: ANALYSIS OF OIL QUALITY		64
6.1	Présentation de l'article:.....	64
6.2	Abstract	64
6.3	Introduction	65
6.4	Experimental	66
6.4.1	Material	66
6.4.2	Experimental setup.....	68
6.4.3	Method	68
6.5	Results and discussion.....	71
6.5.1	Effect on temperature:.....	71
6.5.2	Effect of calcium oxide on final products:	72
6.5.3	Chemistry of paper cups degradation process with and without calcium oxide:	77
6.6	Conclusions	84
CHAPITRE 7 ARTICLE 4: HDPE WASTE VALORIZATION THROUGH CATALYTIC PYROLYSIS USING MICROWAVE TECHNOLOGY AND CALCIUM OXIDE.....		86
7.1	Présentation de l'article :.....	86
7.2	Abstract	86
7.3	Introduction	87
7.4	Materials and methods	88
7.5	Results and discussion.....	90
7.6	Conclusions	95

CHAPITRE 8	DISCUSSION GÉNÉRALE ET AUTRE TRAVAUX RÉALISÉS.....	96
8.1	Développement du catalyseur basé sur les oxydes métalliques de la boue rouge.....	96
8.2	Cadre du projet :	97
8.3	L'effet microondes sur la pyrolyse des verres en papier.....	98
8.4	Cinétique de la pyrolyse catalytique des verres en papier :	101
8.5	Amélioration catalytique de la qualité des huiles.....	102
CHAPITRE 9	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	104
BIBLIOGRAPHIE	107
ANNEXE:	116

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2. 1: Avantages et inconvénients de la pyrolyse-microondes	11
Tableau 2. 2: Caractéristiques des huiles et comparaison avec le pétrole.....	13
Tableau 2. 3: Techniques d'upgrade des huiles de pyrolyse.....	16
Table 4. 1: Different models in literature for cellulose pyrolysis.....	34
Table 4. 2 : Comparison of experimental data for the high heating rate reaction (407°C/min) in electrically heated TGA	41
Table 5. 1: Validation experiments.....	50
Table 5. 2: Kinetic parameters for MW-TGA experiments	55
Table 5. 3 : Approximate time beginning and end of the pyrolysis experiments	58
Table 5. 4: Experimental and model predicted selectivities for liquid and gas	62
Table 6. 1: Water content and elemental analysis of paper cups.....	67
Table 6. 2: Experiments of microwave pyrolysis of paper cups	68
Table 6. 3: Oils' acid number for baseline and CaO catalysed paper cups pyrolysis.....	73
Table 6. 4: GCMS analysis of oils from baseline and CaO catalysed pyrolysis of paper cups	75
Table 6. 5: Acetic acid, propionic acid and glycolaldehyde mass percentages in oils for the three CaO fractions.....	77
Table 6. 6: Average energy for chemical bonds of interest	78
Table 7. 1: Quantities experiments of starting material, microwave promoter and catalyst in the pyrolysis compartment.....	89
Table 7. 2: GC-MS analysis for oils from HDPE pyrolysis.....	93

LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1: hiérarchie de traitement de déchets.....	3
Figure 4. 1: Microwave TGA setup.....	30
Figure 4. 2 : Comparison between residual mass measured experimentally at 40°C/min in both electric heating and microwave TGA and predicted masses by Bradbury model (based on Broido and Shafizadeh model –Scheme 1)	37
Figure 4. 3: Conversion of paper cups' pyrolysis from microwave TGA and comparative models (40°C/min).....	38
Figure 4. 4: Dielectric properties of levoglucosan as a function of temperature for different frequencies	40
Figure 4. 5 : Experimental and literature derived conversions for (a) high heating rate EH-TGA (407°C/min) and (b) high heating rate MW-TGA (380°C/min) of paper cups.....	42
Figure 4. 6: Fitted model for high heating rate microwave (380°C/min) and electrically (407°C/min) heated pyrolysis of paper cups for activation energy of 68.5 kJ/mole and pre-exponential factor of $2.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (deviation of 2.7% for both experiments).....	43
Figure 5. 1 : Microwave TGA.....	49
Figure 5. 2: Temperature radial profile simulation inside the microwave for the different CaO to paper mass ratios in (a) pyrolysis reactor ID 7cm (b) MW-TGA reactor ID 1.5cm.....	52
Figure 5. 3: Experiments and models for MW-TGA for paper cups pyrolysis with and without calcium oxide	55
Figure 5. 4: Normalized mass derivative versus temperature for both catalyzed and non-catalyzed MWP of paper cups.....	56
Figure 5. 5: Comparison between COMSOL model prediction for temperature and experimental measurement in the central part of the reactor	57
Figure 5. 6: Conversion in large scale pyrolysis experiment at times from 0 to 300 seconds for the (a) non-catalyzed pyrolysis of paper cups and (b) 1:4 CaO to paper mass ratio catalyzed pyrolysis (labels stand for time in seconds)	59

Figure 5. 7: Cellulose pyrolysis apparatus in Shen & al. [73]	60
Figure 5. 8: Arrhenius constants logarithm for gas and liquid production as a function of reverse corrected temperature	61
Figure 6. 1: SEM image of paper surface covered by graphite and calcium oxide for (a) non uniformly mixed (b) uniformly mixed components.....	67
Figure 6. 2: Comparison of the temperature profiles with/without calcium oxide	72
Figure 6. 3: Acetic acid production mechanism from cellulose.....	79
Figure 6. 4: Chemical pathways for (a) D-Ribose and (b) propionic acid production.....	80
Figure 6. 5: 1-hydroxy-2-butanone production pathway from cellulose	81
Figure 6. 6: Glycolaldehyde production pathway in the presence of calcium oxide	82
Figure 6. 7: Glycolaldehyde dimerisation in the presence of 25% CaO	82
Figure 6. 8: Maltol production in the presence Of CaO.....	83
Figure 6. 9: Light furan rings production in the presence of 25% CaO.....	84
Figure 7. 1: Experimental setup for microwave pyrolysis.....	89
Figure 7. 2: Yields of solid, liquid and gaseous products from HDPE pyrolysis with and without CaO.....	91
Figure 7. 3: Effect of CaO on the gross calorific value for different oils from HDPE pyrolysis ..	91
Figure 7. 4: Viscosity profile as a function of Calcium oxide addition	92
Figure 7. 5: Oil mass loss for different CaO to HDPE mass ratios.....	92
Figure 8. 1: Mesure de température en un même point pour différentes réactions avec la même composition.....	100

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

μ	Perméabilité
A	Constante pré-exponentielle
C _p	Capacité thermique
DTG	Dérivée de la masse en analyse thermogravimétrique
E _a	Énergie d'activation
EPA	Agence de Protection de l'Environnement
GES	Gaz à effet de serre
ID	Diamètre interne
k	Conductivité thermique
k _g	Constante de réaction pour la formation des gaz
k _l	Constante de réaction pour la formation des liquides
m	Masse à un instant t
m_{∞}	Masse résiduelle à la fin de la réaction
m ₀	Masse initiale
MORE	Microwave-induced organic enhancement
MWP	Pyrolyse microondes
n	Ordre de réaction
PEHD- HDPE	Polyéthylène à haute densité
pK _a	constante d'acidité
P _v	Puissance volumique
PVC	Polychlorure vinyl
R	Constante des gaz parfaits
T	Température

t	Temps
$\tan\delta$	Tangente de perte
TGA	Analyseur thermogravimétrique
X	Conversion
α	Facteur d'atténuation
β	Taux de chauffe
ε	Permittivité complexe
ε'	Permittivité non dissipative
ε''	Permittivité dissipative
ρ	Densité volumique

LISTE DES ANNEXES

Annexe A : Description of model solved by comsol for shen & al. (2009) pneumatic reactor ...116

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Le changement climatique et les problèmes environnementaux ne sont plus aujourd'hui des théories mais des faits auxquels de plus en plus d'individus de différents contextes croient. La déplétion alarmante des conditions naturelles de vie a déjà eu des effets palpables sur les espèces les moins résistantes aux changements, mais nul ne peut nier que la survie de l'Homme peut tout aussi bien être compromise. Ce changement se fait plutôt sentir sous forme de surplus de chaleur emmagasinée par la planète [1]. Cette chaleur ne peut être évacuée à cause de et grâce aux gaz à effet de serre. En effet, sans ces gaz, la température sur la Terre ne serait pas vivable car trop basse. Mais leur concentration croissante et intimement liée aux activités anthropiques est telle une couverture de plus en plus rembourrée jusqu'à asphyxier la Terre. Kessel (2000) a évalué qu'une augmentation de la température moyenne de la Terre entre 1 et 3.58°C causerait probablement l'extinction de l'espèce humaine [2]. Ces effets sont le prix à payer pour évoluer et faire progresser le monde jusqu'à ce qu'il en est aujourd'hui. Les industries –autrefois inconscientes des impacts potentiels de leurs déchets –ne s'étaient pas soucies d'un quelconque changement climatique. L'exploitation extravagante des ressources et les émissions insoucieuses ont à la fois généré irréversiblement des quantités énormes de gaz à effet de serre, mais aussi de la chaleur convective aux parois des centrales thermiques et d'énergie [2]. Ces émissions s'additionnent aux gaz à effet de serre naturels qu'on ne peut contrôler.

En effet, selon l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (US Environment Protection Agency [EPA 430-R-16-002. Washington (2016)]), les émissions de gaz à effet de serre (GES) proviennent principalement de la production d'électricité et de chaleur (25%), de l'exploitation forestière et d'autres usages (24%), de l'industrie (21%), des transports (14%), etc. Une augmentation de 90% des émissions de CO₂ est constatée entre 1970 et 2010. Cette augmentation est attribuée aux combustibles fossiles et aux procédés industriels avec une contribution de 78%. Ainsi, une solution clé pour maintenir les émissions de GES à un niveau raisonnable est de diminuer la dépendance des combustibles fossiles pour la production d'énergie et de produits chimiques. Il est essentiel de développer et d'adopter des processus renouvelables pour limiter les émissions de GES.

Dans un autre contexte, le mode de production actuel implique qu'une grande partie de la matière première utilisée se retrouve aux décharges. Selon the World Bank, 1.3 milliard de tonne de déchets solides sont générées chaque année, soit 1.2 kilogramme/ jour/ personne. Celles-ci affectent l'environnement sur deux niveaux : la collecte et le traitement. Les énergies consommées pour collecter les déchets alourdissent d'ores et déjà leur bilan environnemental, avant même que le recyclage soit envisagé. La gestion des déchets solides est la responsabilité des gouvernements et municipalités et absorbe une portion non des moindres de leur budget. S'ils sont laissés à l'abandon, ils constituent un réel danger sur la population –surtout juvénile –puisqu'ils peuvent être très toxiques. En outre, ils sont les principaux responsables de la pollution locale des terres et de l'air.

La quantité des déchets et leur composition dépendent étroitement des données socio-économiques d'une certaine région. Les pays à revenu élevé -26% de la population urbaine mondiale–sont responsables de 46% des déchets générés globalement avec un taux de 2.1 kg/ personne/ jour, quant à ceux à faible revenu –63% de la population urbaine mondiale, ils sont responsables de 6% avec un taux de 0.6kg/personne/jour. Les quantités de déchets municipaux sont prévues de doubler d'ici 2025 (The World Bank). Les pays à revenu élevé génèreraient le plus de déchets, mais les pays à faible revenu auraient émis 2.7 fois plus de déchets sur cette période de projection. En 2009, les matières organiques constituaient la plus grande part des déchets ménagers pour les pays en voie de développement (54-64%), quand le papier se retrouvait majoritairement dans les déchets des pays riches (31%). Le degré d'urbanisation des régions détermine la quantité et le type des déchets : les régions urbaines produisent deux fois plus que celles rurales, et la majeure partie des déchets est organique dans les villages.

La Pollution Probe d'Ontario dans les années 1970 avait invoquer pour la première fois la terminologie de « hiérarchie du traitement de déchets ». Cette hiérarchie était d'abord constituée de 3R pour : réduire, réutiliser, recycler. Puis un nouvel R pour recouvrir a été ajouté (Figure 1. 1).

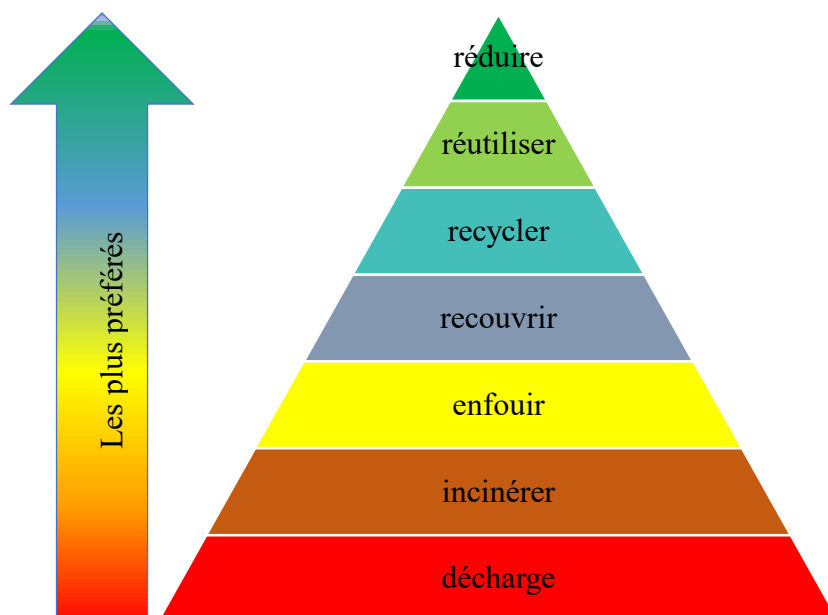


Figure 1. 1: hiérarchie de traitement de déchets

Malgré les efforts des municipalités et gouvernements, les taux de recyclage restent insuffisants (17% sur l'échelle mondiale et moins de 1% dans les pays à faible revenu) ainsi que les taux de composte (9% mondialement et moins de 1% dans les pays à faible revenu). Dans les pays à faible revenu, les taux de recyclage non-formel des déchets – effectué par les individus non-qualifiés – est haut et couvre aussi bien le marché local et qu'international. Des quantités de déchets sont importés dans ces pays incluant les déchets nocifs comme les déchets électroniques et les démolitions navales.

La quantité de déchets restante est directement acheminée vers les centres d'enfouissement (43%) ou vers les incinérateurs (16%). Quoique l'incinération permet une valorisation énergétique des déchets, elle coûte trois fois plus cher que l'enfouissement et pose de sérieux problèmes de cendres et de pollution d'air. Les gaz émis peuvent comporter des NO_x , des SO_x , des acides, et des chlorures : principales causes des pluies acides, du mono et dioxyde de carbone : gaz à effet de serre, des fluorures : responsables potentiels de la déplétion de la couche d'ozone, et des métaux lourds pouvant être transportés et déposés sur des terres agricoles causant leur détérioration. En plus, la présence de l'oxygène favorise la formation des dioxines qui est soit emportée par les gaz ou imprégnée dans les cendres. L'enfouissement quant à lui – hormis l'occupation des terres – constitue un environnement favorable pour la décomposition des éléments carbonés des déchets sous opération bactériale émettant du méthane, du dioxyde de carbone, et autres gaz toxiques. Certains autres éléments ne sont pas biodégradables et donc occupent les terres indéfiniment,

empêchant la lumière du soleil à atteindre le sol et engendrant une dégradation profonde de celui-ci. De plus, le passage des eaux de pluie à travers les déchets peut drainer des composés organiques toxiques, les métaux et les minéraux sous forme de lixiviat jusqu'à atteindre les nappes phréatiques et causer leur contamination.

Les déchets sont justement une source considérable de carbone biogénique et pourraient constituer une matière première secondaire pour bien des procédés. Force est donc de songer à des procédés alternatifs. Lupa & al. (2011) ont réussi à calculer la valeur calorifique de différents types de déchets et ont conclu, à l'instar de plusieurs chercheurs, que les déchets ont un potentiel indéniable pour constituer le nouveau gisement énergétique des générations futures [3]. La non-compétitivité avec les aliments et leur nuisance les différencient largement des autres types de biomasse. Ils peuvent donc contribuer, avec la biomasse et les énergies nouvelles à constituer le paysage énergétique futur en respectant la politique des trois E à savoir : l'énergie, l'environnement et l'économie. En outre, ils aideront à subvenir au besoin croissant en énergie et à réduire la dépendance en énergie fossile [4].

La rareté des ressources fossiles aux dernières décennies n'est cependant pas leur seul aspect qui urge à se tourner vers des alternatives. Les énergies fossiles ont toujours été au cœur des crises politiques qui prennent plus d'envergure à cause de la non-uniformité de la distribution des ressources [5]. À ceci s'ajoute la fluctuation des marchés et le bilan environnemental désastreux de ces énergies [1, 2]. Encore faut-il que des décisions politiques tranchantes soient prises pour encourager les énergies nouvelles [6, 7] et atténuer le réchauffement climatique [8].

Ce ne sont tout de même pas les politiques insuffisantes qui ont découragé les chercheurs pour trouver et innover dans les techniques de production d'énergie à partir de sources renouvelables et potentiellement moins polluantes. Antal & al. (2003) croient que l'avenir est dans le charbon de bois, qui est quasi-neutre en émissions [9]. McKendry (2002) a regroupé avec sa revue un grand nombre de biomasse qu'on peut convertir pour produire de l'énergie [10], puis a énuméré les techniques de conversion [11] de la biomasse, sur lesquels se met d'accord Demirbas (2001) dans sa revue [12] et que l'on peut regrouper en deux grandes catégories : *biochimique* et *thermochimique*. Les deux grandes techniques biochimiques connues sont la *fermentation* en présence d'enzyme et la *digestion* par les bactéries. Nous retrouvons en techniques thermochimiques : (1) la *combustion* qui convertit la biomasse en chaleur et en énergie [13, 14],

(2) la *gazéification* [15] où une oxydation partielle a lieu permettant la récupération de gaz de synthèse pour combustion ou comme carburant pour certains moteurs [11] (3) la *liquéfaction* où les huiles sont extraites par haute pression de la biomasse (4) et la pyrolyse qui consiste à soumettre la biomasse à des hautes températures en absence d'oxygène.

En ce qui concerne les déchets, des travaux sont entrepris afin d'en accomplir une conversion optimale. Lombardi & al. (2006) tentent d'optimiser l'utilisation des centres d'enfouissement en tirant profit des gaz de décomposition des déchets jugés néfastes et en les conduisant dans des moteurs à gaz ou dans des unités de reformage de la vapeur pour produire un gaz riche en hydrogène [16]. Ils ont par cela calculé une réduction de 80% des GES par unité de masse de déchet. Calaminus & al. (1998) explore un système de gazéification des déchets municipaux [15]. Ces derniers peuvent aussi bien être utilisés comme combustible ou convertis en combustible avec des caractéristiques standardisées (refuse-derived fuel (RDF) ou re-engineered fuel (ReEF)) pouvant substituer les carburants conventionnels seuls ou en présence de solvant pour réduire les émissions de SO_x [3, 17]. Yufeng & al. (2003) tentent d'améliorer le procédé de pyrolyse des déchets en ajoutant de nouvelles unités pour l'oxygénation des cendres, la réaction du gaz à l'eau, etc [18]. Laurent & al (1992) ont enquêté sur la pyrolyse dans un four conventionnel du PVC – fraction importante des déchets municipaux – et sur la proportion des chlorures dans les résidus solides et les gaz à différentes concentrations de PVC-lignine et de PVC-cellulose [19].

Nous visons à traiter les déchets dans les sites même de production afin de limiter les coûts énergétiques, environnementaux et économiques de la collecte des déchets. Nous visons à proposer aux individus et aux voisinages un outil simili-électroménager pour permettre aux individus de traiter leurs propres déchets à l'échelle du voisinage. Pour cela, on ne peut pas envisager des unités de grande envergure. En outre, nous voulons concentrer la teneur énergétique et en produits à valeur ajoutée des déchets. Donc nous prônons plutôt la production de liquide. Nous opterons ainsi pour la pyrolyse assistée par microondes. Nous expliquerons par la suite les raisons derrière ce choix.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 La pyrolyse :

Afin de favoriser le rendement en liquides/huiles, il existe deux procédés : la liquéfaction hydrothermale et la pyrolyse. La liquéfaction hydrothermale consiste à submerger la biomasse dans de l'eau sous une température typiquement entre 200 et 370°C et sous une pression entre 4 à 22 MPa [20, 21]. L'eau est alors sous des conditions d'opération super/sous-critiques. L'avantage de la liquéfaction hydrothermale est qu'elle peut traiter une biomasse avec une teneur en eau jusqu'à 90% comme pour le cas des micro-algues [22]. Le traitement hydrothermal de la biomasse peut simplement être défini comme une pyrolyse dans l'eau [20].

Les conditions opératoires sont déterminantes pour le type de produits qu'on favorise : une température en dessous de 250°C favoriserait la production de solide (hydrochar), quand une température en dessus de 370°C donnera lieu à une hydro-gazéification de la biomasse et diminuera considérablement la fraction du carbone solide résiduelle dans l'eau [20]. Des conditions d'opérations médianes permettra la production de liquide comparable au pétrole brut. Le net avantage de l'hydro-liquéfaction est que les huiles produites sont beaucoup moins oxygénées que les huiles pyrolytiques : la condensation des légers fragments issus de la décomposition de la biomasse résulte en une phase hydrophobe. Cette huile est beaucoup plus visqueuse mais moins dense que les huiles pyrolytiques.

Toutefois, la mise à l'échelle de cette technique reste compromise par le mode opératoire en soit : les hautes pressions sous lesquels la liquéfaction est accomplie implique un coût en capital important et la mise en place de réacteurs et de séparateurs sophistiqués [23]. L'alimentation en solide des systèmes pressurisés pose aussi un grand défi. En plus, les besoins de chauffage sous haute pression sont beaucoup plus importants que pour des pressions atmosphériques [23].

La pyrolyse est le chauffage dans une atmosphère anaérobique de la matière. Il en résulte la décomposition des molécules et la formation de trois sortes de produits typiquement : solide, liquide et gazeux. La fraction entre ces produits varie avec les conditions opératoires : un chauffage lent permettrait la production de solide (noir de carbone), et des conditions plus extrêmes de chauffage produirait plus de gaz synthétique (hydrogène, monoxyde de carbone, hydrocarbure légers, etc.)

On distingue la pyrolyse rapide ou flash [24, 25] et la pyrolyse lente. Les types de pyrolyse se différencient par la température, le taux de chauffe et le temps de résidence [26]. La pyrolyse est un procédé relativement simple à mettre en place. Il n'implique pas de hautes pressions ni de solvant. L'élimination de l'oxygène peut être accomplie par divers gaz : en commençant par l'azote pour un effet inerte sur la réaction de pyrolyse ou la vapeur d'eau pour initier les réactions de gaz à l'eau et produire de l'hydrogène.

2.2 Les microondes :

À l'instar du feu –moyen de chauffage conventionnel, les microondes ont été découvertes par coïncidence aussi. Durant la deuxième guerre mondiale, les magnétrons étaient placés sur les radars pour générer des microondes afin de détecter les avions de combat nazis. Ainsi le pouvoir chauffant de ces ondes a été exhibé par la barre de chocolat fondue dans la poche du Dr. Percy LeBaron Spencer, du popcorn et l'explosion d'œuf tous sujets aux microondes à faible densité [27].

Les microondes sont des ondes électromagnétiques avec des fréquences entre 0.3 GHz et 30 GHz. Si on applique un voltage sinusoïdal entre deux plaques, un champ électrique et magnétique est créé. Un objet diélectrique soumis à ce champ va changer l'amplitude du champ aussi bien à l'intérieur du matériel qu'entre le matériel et les plaques. L'énergie emmagasinée dans le matériel change aussi, et peut être dissipée en chaleur comme pour les aliments [28]. L'interaction entre le matériel et les microondes est fonction de sa permittivité complexe ϵ et sa perméabilité μ [29]. La perméabilité d'un matériau caractérise la capacité de celui-ci à modifier un champ magnétique. La permittivité complexe s'écrit sous la forme : $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon_0 (\epsilon' - j\epsilon'')$; ϵ_0 étant la permittivité du vide, ϵ' la capacité du matériau à absorber les ondes –la permittivité non dissipative, et ϵ'' sa capacité à convertir l'énergie des ondes en chaleur –la permittivité dissipative. On définit ainsi la tangente de l'angle de pertes $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$.

Un matériau diélectrique est capable de se polariser en présence d'ondes électromagnétiques. Les molécules polaires suivent le mouvement du champ et se mettent en rotation, en opposition avec les forces qui assurent la cohésion de la matière. Le matériau chauffe par hystérésis diélectrique. Il existe plusieurs types de polarisation [29]:

- Polarisation électronique : déplacement du nuage des électrons par rapport au noyau,

- Polarisation atomique : déplacement des atomes dans des molécules à liaisons fortement ionique,
- Polarisation d'orientation : effet de l'orientation des molécules possédant un dipôle permanent,
- Polarisation interfaciale : se produit en milieux hétérogène, et correspond à la cumulation des électrons libre à l'interface entre deux milieux de permittivité différente.

Bien que les microondes sont plutôt connues dans le domaine de l'alimentation et du chauffage des aliments, elles sont utilisées dans divers domaines comme (1) les télécommunications en tant que relais terrestres, communications par satellite, dans les téléphones cellulaires, organisation des transports publique, etc. pour une connexion plus rapide, plus sécuritaire et moins coûteuse; (2) le domaine militaire pour la défense antimissile antinavire et la guerre de commandement et de contrôle et (3) autres applications comme pour la chimie organique, la décontamination des sols, le broyage thermique des minéraux, etc [27, 30, 31].

La notoriété croissante des microondes émane des avantages que celles-ci présentent. En effet, dans le contexte local québécois, ces ondes sont générées de sources propres, à savoir l'hydroélectricité. Plus globalement, tout individu utilisant les microondes confirmerait que celles-ci permettent de réduire considérablement les temps de chauffe tout en gardant les parois du four à microondes à température bien plus basse que lorsque l'on procède avec un four conventionnel. Cet effet peut réduire donc les énergies convectives émises par les systèmes de chauffage mentionnées précédemment.

Fernandez & al. (2011) ont conclu que cette économie de temps alliée au taux important de chauffe permet une économie consistante d'énergie [32]. Plusieurs d'autres chercheurs ont conclu sur l'efficacité énergétique, technique et économique pour différentes applications comme le traitement des déchets [31] et la génération de plasma pour une pyrolyse extrême de biomasse [33]. Budarin & al (2011) postulent avoir accompli la pyrolyse d'une algue marine à seulement 130°C, une température plus basse que la pyrolyse conventionnelle et rapide qui se fait à 263°C, ce qui confirme l'économie d'énergie[34].

Krieger (1994) a réussi la pyrolyse de différentes sortes de biomasse et a constaté que quelques additifs tels que l'hydroxyde de sodium, le bicarbonate de sodium ou le formiate de sodium

promeuvent la pyrolyse par microondes et réduisent le temps d'induction respectivement avec leur pourcentage croissant [35]. Il a aussi conclu que la présence des cendres dans la biomasse permet un chauffage plus rapide. La variabilité de l'alimentation de la pyrolyse-microondes est confirmée par Menendèz & al. (2004) qui ont réussi la conversion des boues d'épuration en ajoutant du noir de carbone et le graphite [36]. Aussi, en modifiant les concentrations des récepteurs/promoteurs de microondes, nous pouvons chauffer plus ou moins des endroits précis, et nous pouvons mieux contrôler les conditions d'opération [37].

Dans un autre travail, les additifs comme l'oxyde de cuivre, l'oxyde de fer ou le coke accélèrent nettement la pyrolyse du charbon et peuvent agir sur les qualités des produits : le pourcentage de soufre dans les huiles a été inférieur à 1% pour toutes les expériences, avec un minimum de 0.8% quand l'oxyde de cuivre est utilisé [38]. Il a été aussi prouvé que le résidu solide de la pyrolyse est lui-même un bon récepteur de microondes et pouvait être réutilisé pour catalyser la pyrolyse-microondes. Dans nos expériences, ce résidu solide n'est pas, ou alors avec des quantités infimes, transporté dans les gaz volatiles. Donc, la séparation solides/volatiles est amplement évitée. Le résidu solide est surtout constitué d'éléments peu volatiles. Donc nous pouvons, en contrôlant les puissances de radiation, séquestrer les métaux lourds dans le résidu solide et éviter les contaminations proliférées par l'incinération.

Mieux encore, tous les chercheurs cités précédemment [30, 31, 33-36, 38, 39] s'accordent à dire que la pyrolyse-microonde réduit considérablement les frais de prétraitement de la biomasse alimentée. Les microondes sèchent, chauffent et pyrolysent indifféremment à la nature, la taille ou la densité des particules, si seulement l'alimentation est bien adéquatement préparée [40]. En plus, aucun contact n'est nécessaire entre la source chaude et le matériau à chauffer, et donc le déchiquetage des éléments est évité. Avec une sélection réfléchie des matériaux, nous pouvons aussi limiter les interactions avec la paroi des conteneurs de la biomasse et éviter leur usure et la dissipation d'énergie en choisissant des matériaux non ou peu réactifs avec les microondes. D'autant plus, une alimentation non-homogène peut être tout aussi bien traitée soit en faisant varier la concentration des additifs, ou en comptant sur le pouvoir des éléments les plus diélectriques à catalyser la pyrolyse des moins.

Le traitement par microondes peut se faire à l'échelle locale très facilement. Plusieurs individus sont aujourd'hui accoutumés à ce type de four, et son intégration auprès des ménages ou des

collectivités ne serait pas délicate. Un four à microondes pour réaliser le traitement des déchets des ménages par les ménages eux-mêmes ne serait pas seulement une tentative de les intégrer dans l'ouvrage pour un monde meilleur, mais aussi une méthode simple et efficace de convertir la nuisance des déchets en source de revenu additionnelle. Cela réduirait de la même manière les frais de collecte.

Par ailleurs, le groupe de Domínguez ont trouvé dans deux de leurs travaux que les microondes permettent la production d'un gaz plus riche en hydrogène, et donc plus valorisable en terme de rentabilité énergétique [41, 42]. Ils allouent cette production de gaz de synthèse à (1) l'effet pseudo-catalytique des microondes pour casser les liaisons C-C favorisant ainsi les volatiles (2) le clivage des liaisons C-H pour former des hydrocarbures légers (3) et la création de « micro-plasmas » et de zones chaudes due éventuellement à une concentration plus élevée de récepteurs de microondes. En outre, dans ces mêmes recherches, il a été trouvé que le plus humide la biomasse est, le plus d'hydrogène est produit. En associant cela aux quantités très minimes du monoxyde de carbone et du méthane comparées au four conventionnel, il est possible d'expliquer ces résultats par différentes réactions de gaz à l'eau: $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ et $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, ainsi que la gazéification du méthane : $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ [36].

Les huiles issues de la pyrolyse microondes des boues d'épuration ont un ratio H :C jusqu'à trois fois plus grand que celle produite par chauffage conventionnel [43]. La teneur en polaires a diminué de moitié en faveur d'aromatiques dans les huiles issues de la pyrolyse microondes du schiste bitumineux comparativement à celles produites conventionnellement [44]. Les deux huiles –boue d'épuration et schiste bitumineux –ne contiennent pas d'aromatiques ni d'hydrocarbures polycycliques toxiques, mais elles sont toutes les deux plus oxygénées. Maggy & al. (1994) affirment que la pyrolyse flash produit des huiles plus oxygénées que par la pyrolyse lente, car les réactions secondaires telles que la déshydratation, la condensation et la décarboxylation n'ont pas le temps d'avoir lieu [45]. Ceci expliquerait la teneur plus élevées en oxygène des huiles issues des microondes puisque le taux de chauffe est plus extrême comparé au chauffage conventionnel.

Toutefois, les industriels sont sceptiques par rapport à une mise à l'échelle large des microondes car une multitude de paramètres à contrôler (le temps de radiation, la puissance, le design de la cavité et le débit d'alimentation, etc.) n'est pas assez maîtrisée [31]. Mais ceci ne démotive pas

notre choix de technique de conversion car nous visons une application locale et non industrielle. Et donc nous ne serions pas ramenés à construire de grandes machines avec un design complexe.

Pour conclure cette section, le tableau suivant résume les avantages et inconvénients de la pyrolyse-microondes :

Tableau 2. 1: Avantages et inconvénients de la pyrolyse-microondes

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Sources propres d'énergie électrique au Québec - Opérateurs = individus accoutumés à la technologie - Pas de limite inférieure aux quantités traitées - Économie de temps - Efficacité énergétique, technique, et économique - Pas de chaleur convective générée grâce à la non-réactivité de l'air avec les microondes - Pas de formation de dioxine car environnement en absence d'oxygène - Possibilité de concentrer les métaux lourds dans les résidus solides ⇒ meilleure contrôlabilité des éléments toxiques - Pas/très peu de résidus solide dans les volatiles - La chaleur de pyrolyse est concentrée dans la matière chauffée - Indifférence par rapport à la nature de l'alimentation - Pas de prétraitement nécessaire - Sélectivité de certaines réactions peut être contrôlée - Contrôle de conditions opératoires - Pas de contact avec les compartiments de pyrolyse : pas de détérioration des produits - Pas d'interaction avec les réacteurs de pyrolyse si sélection adéquate de matériel - Traitement d'alimentation non/peu homogène - Qualité des produits finis - Permet un traitement <i>in-situ</i> - Moins de rejets toxiques - Moins d'aromatiques polycycliques - Gaz riche en H₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - L'efficacité et la rentabilité de la grande échelle encore douteuse - Pourcentage d'oxygène élevé par rapport aux fours conventionnels

Toutes considérations prises, le choix des microondes pour effectuer la pyrolyse des déchets semble optimal.

2.3 Huiles pyrolytiques :

La pyrolyse des déchets résulte en trois types de produits à l'instar des autres types de biomasse à savoir : solide, gaz et liquide. Dans ce projet, nous axons nos recherches sur les produits liquides : les huiles. Ces dernières sont issues de la dépolymérisation et de la rupture des structures complexes dans l'alimentation. Ces huiles présentent un potentiel important de substituer les ressources fossiles vues leurs teneurs en –entre autres –benzène, toluène, styrène et naphthaline [46, 47]. L'intérêt croissant vers ces nouvelles ressources vient du fait qu'elles peuvent être considérées comme neutres en carbone. En effet, l'utilisation des déchets comme alimentation pour produire des potentiels produits à valeur ajoutée diminuerait les quantités de dioxyde de carbone émises dans les décharges, par les transports de collecte et par l'incinération. On peut même espérer que ces huiles aient un bilan carbone positif.

D'autres travaux sont examinés par Czernik et Bridgwater (2004) en ce qui concerne l'utilisation des bio-huiles dans les moteurs diesel, les turbines, et comme sources de produits chimiques [48]. Samolada & al. ont réussi à produire de la bio-gazoline à partir d'huiles pyrolytiques hydrotraitées puis acheminées vers un réacteur FCC[49]. Et les études de Biocoup montrent que des bio-huiles d'origines lignocellulosiques légèrement améliorées peuvent être co-alimentées dans les procédés standards (FCC et hydro-procédés) pour produire des bio-hydrocarbures [50].

Toutefois, on ne peut utiliser ces huiles de manière profitable dès leur production pour divers aspects diminutifs de leur qualité. En plus, la complexité de leur composition et leur sensibilité aux conditions opératoires accroissent la difficulté de leur intégration dans les procédés existants ainsi que le design d'un procédé destiné aux bio-huiles [51]. En effet, nos travaux s'accordent avec la littérature sur plusieurs qualificatifs des huiles. Nous nous inspirons de la revue de Bridgwater (2012) pour récapituler ces aspects [52]. Les huiles de pyrolyse sont très instables, et donc la séparation de phase se produit dès lors de la production et s'accroît au cours du temps.

Tableau 2. 2: Caractéristiques des huiles et comparaison avec le pétrole

Caractéristique	Valeur typique dans la littérature [52]	Pétrole [53]	Causes	Effets
Instabilité	--	--	Réactions secondaires, teneur en eau, viscosité, etc.	Difficulté de manipulation des huiles
Teneur en eau	25%	0%	Eau dans l'alimentation, clivage des chaînes, etc.	Double effet: positif (+) et négatif (-) + plus faible viscosité, plus haut pH - faible pouvoir calorifique, stabilité compromise, séparation de phase, etc.
Teneur en oxygène	40-45%	0.05-1.5%	Biomasse et la rapidité de la pyrolyse qui ne laisse pas le temps aux réactions de déshydratation, condensation et décarboxylation	Polarité des huiles et non miscibilité avec les hydrocarbures conventionnels
Miscibilité avec les hydrocarbures	--	--	Composés oxygénés polaires	Difficulté d'intégration dans les raffineries existantes
Bas ratio H:C	1.2-1.3	1.4 - 2	Alimentation avec un bas ratio H :C	Conversion en hydrocarbures plus délicate
Acidité	TAN = 17-20 mgKOH/g	max de 4 mgKOH/g	Teneurs en acides	Corrosion

(huiles à haut TAN)				
Vieillessement	--	--	Réactions secondaires	Instabilité, séparation de phase, viscosité, etc.
Résidus solides	0.1%	--	Séparation incomplète	Vieillessement des huiles, blocage des conduites, etc.
Pauvre distilabilité	35-50% de produits	--	Mélange réactif de produits de dégradation	On ne peut pas distillée efficacement les bio-huiles
Viscosité (40°C et 25% d'eau)	40-100 mPa.s	4-69,543 mPa.s	Re-polymérisation des chaînes réactives, séparation de phase, etc.	Haute perte de charge (conduites)
Azote	0-0.1%	0.1% - 2%	Nature de l'alimentation (probablement protéines dans le pain)	Responsable des odeurs fortes, empoisonnement de catalyseurs, émissions de NOx.
Soufre	0-0.1%	0.5% - 6%	Contaminants dans l'alimentation	Empoisonnement des catalyseurs.
Sensibilité à la température	--	--	Réactions secondaires	Décomposition des huiles au-delà de 100°C, viscosité accrues, difficulté de manipulation

Les caractéristiques problématiques de l'huile issue de la pyrolyse de la biomasse, énumérées dans le Tableau 2. 2., sont principalement dues à l'ensemble du processus ainsi que de la matière première complexe. La rupture rapide et à peine contrôlée des molécules conduit à un mélange de produits chimiques complexes difficiles à valoriser. Le faible rendement des produits chimiques de haute valeur et la complexité de la séparation rendent la rentabilité discutable. Par ailleurs, la condensation rapide des vapeurs chaudes congèle les chaînes insaturées et leur stockage va favoriser les réactions de polymérisation et augmenter le rendement en composés à haute masse moléculaire. La teneur élevée en oxygène dans la matière première (biomasse ou déchets) finira dans l'huile sous diverses formes non désirées comme des acides ou des molécules avec des doubles liaisons carbone-oxygène qui ont tendance à polymériser avec le temps et à augmenter la viscosité de l'huile. Enfin, le faible ratio H : C des huiles pyrolytiques n'est autre que le résultat du faible ratio H : C dans la matière première. Ce faible ratio H : C rend la transformation des huiles en hydrocarbures laborieuse.

2.4 Amélioration de la qualité des huiles de pyrolyse :

Dans une autre de ces revues, Bridgwater résume les procédés d'upgrade existante et en cours de développement [26]. Ces procédés peuvent être classifiés sous deux grandes familles de méthodes : physique et chimique/thermochimique. Le Tableau 2. 3. récapitule non exhaustivement les objectifs, les avantages et les inconvénients de chacun des procédés.

Tableau 2. 3: Techniques d'upgrade des huiles de pyrolyse

	Type de procédés	Objectifs	Avantages	Inconvénients/ Limitations	Exp de réf.
Physiques	Filtration à vapeur	Réduire la teneur en cendre	<ul style="list-style-type: none"> - Meilleure qualité - Augmentation de vitesse de combustion - Diminution de délai d'inflammation 	<ul style="list-style-type: none"> - Haute pression - Consommation énergie 	[26]
	Addition de solvant	<ul style="list-style-type: none"> - Réduire l'effet de vieillissement - Réduire la viscosité 	<ul style="list-style-type: none"> - Meilleur entreposage - Meilleure stabilité 	<ul style="list-style-type: none"> - Volatilité des solvants - Coûts additionnels 	[54]
	Émulsion avec le diesel avec des agents tensioactifs	<ul style="list-style-type: none"> - Améliorer la miscibilité des huiles avec le diesel - Utiliser les huiles dans les moteurs existants 	<ul style="list-style-type: none"> - Substitution partielle et progressive des diesels d'origine fossile 	<ul style="list-style-type: none"> - Corrosion des moteurs - Coûts élevés des tensioactifs - Énergie d'émulsion élevée 	[55]
Thermochimiques	Hydropyrolyse : pyrolyse sous pression d'hydrogène	- Saturation des chaînes	<ul style="list-style-type: none"> - Meilleure qualité des huiles - Ratio H :C plus élevée - Déoxygenation parallèle 	<ul style="list-style-type: none"> - Taux de chauffage de la réaction élevé - Définition du ratio de catalyseur par rapport à l'alimentation complexe - Catalyseur sophistiqué pour supporter les pressions de l'hydrogène 	[56, 57]
	Craquage thermique	<ul style="list-style-type: none"> - Craquage des chaînes longues et d'éléments polycycliques - Déoxygenation par déshydratation et décarboxylation 	<ul style="list-style-type: none"> - Production d'hydrocarbures légers - Aucun besoin d'hydrogène - Opération à pression atmosphérique 	<ul style="list-style-type: none"> - Désactivation du catalyseur - Tendance à former des hydrocarbures toxiques - Coûts élevés du procédé 	[58]

Reformage à vapeur	- Production de gaz de synthèse, entre autres l'hydrogène	- Pyrolyse et upgrade en série des huiles	- Températures d'opération très élevées	[59]
Hydrotraitement catalytique	- Déoxygénation par hydrotraitement - Saturation des composés - Craquage des chaînes longues	- Production d'hydrocarbures saturés plus légers	- Consommation d'hydrogène élevée - Pression d'opération élevée - Coût de catalyseurs - Désactivation des catalyseurs	[60-71]

Plusieurs chercheurs axent leurs projets sur l'hydrogénisation catalytique. Quand certains utilisent l'hydrogène comme source de déoxygenation, d'autres utilisent des donneurs d'hydrogène. Les catalyseurs les plus populaires sont le Cobalt Molybdate et le Nickel Molybdate, catalyseurs conventionnels dans les raffineries pétrolières. D'autres travaux utilisent ces catalyseurs en présence notamment de tétraline comme donneur d'hydrogène [72, 73]. Tous ont trouvé que la volatilité de l'huile augmente après l'hydrotraitement. Vitolo & al. (1994) ont utilisé un TGA pour tester les fractions volatiles et les résidus solides des huiles améliorées [74].

Néanmoins, même si l'upgrade présente une opportunité pour les huiles pyrolytiques, l'économie reliée n'est pas favorable à un développement à échelle large. Baldauf & al ont étudié l'économie d'une production à échelle large basée sur les huiles de pyrolyse améliorées [62]. Ils ont conclu que les huiles améliorées coûtent encore 1.5 à 3 fois le prix des huiles pétrolières de même qualité à cause de rendement faible en fractions liquides mais aussi à la consommation d'hydrogène. Celle-ci seule absorbe le tiers du coût des huiles finales. Bridgwater & al. (1992) confirme que la non-compétitivité des huiles de pyrolyse de qualité supérieure est tributaire de l'étape de l'upgrade qui constitue autour de 80% de leur coût de production total [75].

2.5 Pyrolyse catalytique :

En vue d'améliorer la qualité de l'huile, on peut optimiser le procédé au complet dès la préparation de l'alimentation. Des additifs peuvent être ajoutés afin de produire des huiles qui nécessiteraient moins de post-traitement. Nous avons lu que plusieurs auteurs ont obtenu des huiles de qualité meilleure en présence de certains additifs.

Franklin & al. (1981) ont utilisé du carbonate de calcium et un mélange de calcite. Ils ont ajouté 20,2% de CaCO_3 et 5,9% du mélange de calcite (74% de Ca(OH)_2 et 26% de CaCO_3) au compartiment de pyrolyse du charbon [76]. Ils ont conclu que l'oxyde de calcium (CaO) est l'espèce la plus active puisque les deux autres composés – l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) et le carbonate de calcium (CaCO_3) – se décomposent aux températures atteintes. Le rendement en tar diminue de 30% en masse pour le charbon déminéralisé à 22% en masse pour le charbon traité à la calcite. Les rendements en CO sont triplés, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle CaO catalyse la décomposition des composés phénoliques en CO, ce qui réduit le tar. La réduction des rendements de méthane de 4,5% à 3% suggère que le craquage secondaire dû au CaO a eu lieu.

Tingyu & al. (2000) utilisent un lit fluidisé pour pyrolyser du charbon et comparent leurs résultats lorsque 12% en masse de CaO sont présents [77]. Une augmentation d'environ 20% du ratio H:C pour toutes les températures est observée en présence de CaO. Des chaînes alcanes plus courtes (C8-C15) remplacent les longues chaînes (C14-C20). Le rendement en benzène double presque aux dépens du xylène et du benzène poly-substitué, tandis que le rendement en phénol augmente de 50%. Ces résultats confirment les résultats antérieurs que CaO catalyse des réactions de craquage secondaire.

L'étude de Menendez & al. (2004) sur la pyrolyse des boues d'épuration conduit à une augmentation de la fraction d'hydrogène de moins de 35% volumique à 45% volumique pour les boues non traitées et les boues stabilisées à la chaux (20% en masse de CaO) respectivement [36].

2.6 Co-pyrolyse :

Toujours dans l'optique d'optimiser l'alimentation pour une huile de meilleure qualité, nous pouvons aussi songer à intégrer les donneur d'hydrogène dans le compartiment même de la pyrolyse. Aboulkas & al. (2012) ont réalisé la copyrolyse du schiste bitumineux avec le polyéthylène de haute densité (PEHD), élément très présent dans les déchets sous forme d'emballage, de bouteille de lait ou de détergents [78]. Ils ont trouvé que cela produit des huiles de meilleure qualité. L'analyse élémentaire démontre que le mélange de PEHD avec le schiste bitumineux avec un rapport 1 :1 augmente le ratio H:C de l'huile finale de 1.22 à 1.75. Elle démontre aussi l'effet synergique de cette addition. Il est confirmé par analyse FTIR et H-NMR que le PEHD a réagi comme un médium d'hydrogénisation du schiste en diminuant la concentration d'oxygène en produisant des huiles plus assimilables à la gazoline commerciale. Le rendement en hydrocarbures aliphatiques est plus intéressant en présence du PEHD, et la stabilité des huiles est plus prononcée.

L'effet synergique entre la pyrolyse de la cellulose et un autre type de plastique –le polystyrène – a été démontré par Leclerc & al. (2018) qui ont conclu que la co-pyrolyse sous des conditions de contamination du polystyrène par de la cellulose réduit le rendement en styrène en faveur d'éthylbenzène [79]. Ce constat est dû notamment à l'hydrogénisation du styrène par le surplus d'hydrogène produit par la pyrolyse de la cellulose.

2.7 Catalyseur d'hydrotraitement à bas prix :

Le coût des catalyseurs mis en jeu pour l'hydrotraitement est un facteur à ne pas négliger. Les métaux purs comme la platine, le ruthénium, le palladium sont susceptibles à l'empoisonnement et la désactivation par les probables éléments contenus dans les huiles. Il a été lieu aussi d'encrassement de différents catalyseurs incluant la zéolite et les catalyseurs conventionnels de raffineries et de leur désactivation des fois irréversibles. C'est pour cette raison que l'attention est tournée vers les oxydes métalliques comme l'oxyde de fer, d'aluminium, de titane ou de silice, moins actifs, mais moins dispendieux et plus résistants.

La boue rouge –un déchet du procédé Bayer dans l'industrie d'aluminium–constitue un mélange très bon marché de ces oxydes métalliques. En plus, ce déchet constitue un réel risque sur les individus s'il est mal géré à l'instar de la catastrophe d'inondation de boue rouge en Hongrie en 2010. C'est dans la perspective d'en éliminer les inconvénients que quelques chercheurs sont reportés avoir travaillé sur la boue rouge pour l'hydrogénisation de différentes huiles.

Le travail sur la boue rouge a commencé depuis les années 80s avec l'activation de Pratt et Christoverson [80]. La méthode consiste en un traitement d'acide très simple pour diminuer la teneur en calcium et sodium, dits responsables du frittage du catalyseur. Cette activation peut être améliorée par une sulfuration en maintenant le catalyseur dans une atmosphère d'hydrogène en présence sulfure d'hydrogène (H₂S) pendant quelque temps [81]. Ainsi traitée, la boue rouge s'est prouvée active pour l'hydrogénisation et l'hydroléquifaction du charbon [82-84], l'hydroliquéfaction du schiste bitumineux [85], et autres applications [86].

Toutefois, la nature poudreuse de la boue rouge augmente les risques d'inhalation et d'intoxication des individus, et on ne peut pas l'intégrer à cet état dans notre procédé. Donc il faudrait songer à une méthode pour tirer profit des oxydes métalliques dans la boue rouge sans pour autant subir la toxicité des autres composés non actifs.

2.8 Perspective de la recherche :

Dans ce projet, nous visons à traiter les déchets ménagers de manière optimale afin de produire des huiles compétitives sur le marché. Nous allons nous consacrer pour l'instant au traitement des verres en papier. Le papier a une teneur élevée en oxygène ce qui relève le défi de l'amélioration

de ses huiles. Il se retrouve avec une grande proportion dans les déchets et son recyclage peut être difficile vu qu'il peut facilement absorber des contaminants et des matières organiques.

CHAPITRE 3 STRATÉGIE DE RECHERCHE

3.1 Objectif principal :

L'objectif principal de cette recherche est d'améliorer la qualité des huiles de pyrolyse microondes des déchets ménagers en optimisant chacune des étapes du procédé pour que les huiles ainsi produites soient adéquate pour l'intégration dans des raffineries existantes.

3.2 Objectifs secondaires :

Afin de réaliser l'objectif principal, nous définissant une série d'objectifs selon les étapes du processus. Ci-après sont énumérés ces objectifs secondaires accomplis par cette étude.

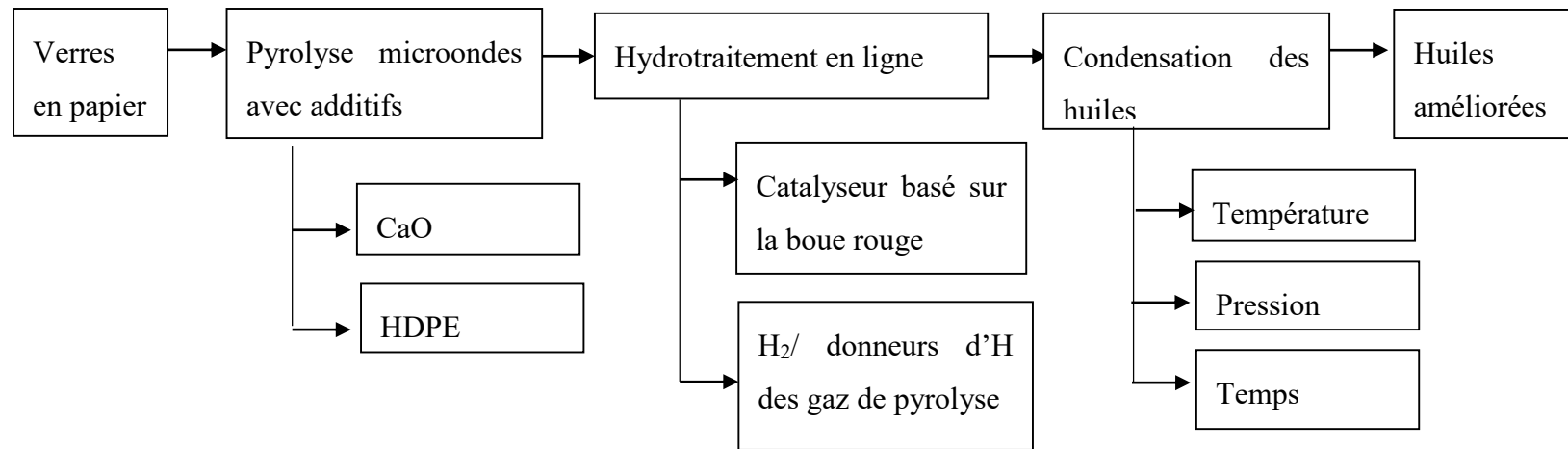
(1) Pendant la pyrolyse :

- i- **Établir le mécanisme réactionnel de la pyrolyse-microondes et en déterminer les paramètres cinétiques, puis conclure sur les paramètres qui sont influencés par la présence des ondes en les comparant au chauffage conventionnel.**
- ii- **Étudier l'effet sur la cinétique de la pyrolyse des verres en papier de l'oxyde de calcium (CaO).**
- iii- **Expliquer l'effet de l'oxyde de calcium sur la qualité des huiles de la pyrolyse microondes des verres en papier**
- iv- **Accomplir la co-pyrolyse du PEHD avec les verres en papier et en analyser les avantages.**
- v- **Qualifier les huiles issues de la pyrolyse catalytique du PEHD en présence de l'oxyde de calcium**

(2) À la sortie immédiate du compartiment de la pyrolyse :

- i- **Réaliser un catalyseur à partie de la boue rouge en extrayant les oxydes métalliques et valider la capacité catalytique de celui-ci.**

Pour résumer notre stratégie globale, le schéma suivant donne la stratégie que nous proposons pour une amélioration optimisée de la qualité des huiles issues de la pyrolyse microondes des verres en papier.



3.3 Structure de la these:

Cette thèse est composée de neuf chapitres. Une introduction a été donné au premier chapitre pour situer le sujet de la recherche et motiver le choix des procédés développés. Ce deuxième chapitre vise à structurer et orienter la recherche pour accomplir une amélioration optimisée du procédé de la pyrolyse microondes des déchets ménagers.

Dans le chapitre 3, l'effet des microondes sur la pyrolyse des verres en papiers a été examiné. Il y a été démontré l'importance du choix du mécanisme et du mode de chauffage pour examiner rigoureusement un tel effet.

Le chapitre 4 confirme l'activité catalytique de l'oxyde de calcium dont la présence dans un compartiment de TGA a réduit les énergies d'activations respectives de la pyrolyse et de la production des liquides et des gaz. Une correction adéquatement justifiée a été apportée aux données de la littérature existante. Les modèles proposés dans ce chapitre y sont validés expérimentalement.

L'effet de l'oxyde de calcium sur la qualité des huiles issues de la pyrolyse assistée par microonde des verres en papier et du PEHD est mis en évidence au chapitre 5 et chapitre 6. L'analyse par différentes méthodes de l'huiles confirme l'amélioration apportée par l'addition de l'oxyde de calcium au sein du compartiment de pyrolyse.

Des travaux sur le développement d'un nouveau catalyseur basé sur les oxydes métalliques de la boue rouge sont rapportés au chapitre 7 avec une validation expérimentation de l'efficacité de ce catalyseur pour l'hydrogénisation de l'acide acétique.

Nous enchaînons par une discussion générale des résultats clés de notre étude au chapitre 8 et des conclusions et recommandation au chapitre 9.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: MICROWAVE EFFECT ON KINETICS OF PAPER CUPS PYROLYSIS

Soumaya Benzennou, Jean Philippe Laviolette, and Jamal Chaouki*

Department of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada

**Corresponding authors: Soumaya Benzennou (TEL: +1- 514- 431-5103), Jamal Chaouki (TEL:+1- 514- 340- 4711x4034, FAX:+1- 514- 340- 4159), E-mails:soumaya.benzennou@polymtl.ca, jamal.chaouki@polymtl.ca*

Soumis à Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

4.1 Présentation de l'article :

Dans ce travail, nous évaluons l'effet des microondes sur la cinétique de la pyrolyse des verres en papier. Nous voulons éclaircir quelles différences existeraient-ils entre les microondes et le chauffage électrique pour la réaction en question.

4.2 Abstract

Not only are microwaves notorious in food heating, but they exhibit very interesting properties in different domains including chemical engineering. Their ability to concentrate heat transfer inside dielectric materials enhances process efficiency and permits very high heating rates. Nonetheless, their effect on reactions is still controversial. When some researchers believe in non-thermal effect due to efficient conversion of microwaves energy to enhance reactions without heat dissipation, others assert that microwave frequencies are not high enough to excite molecular bonds. In this study, paper cups pyrolysis is achieved in electrical and microwave TGA using two heating modes. The effect of microwaves on the kinetics of paper cups pyrolysis is shown to depend on the heating regime: at moderate heating rate, microwave pyrolysis started at apparent lower temperature, while the pyrolysis in electrical and microwave TGA have similar kinetic parameters at extreme conditions. This discrepancy is explained by intermediate formation at lower heating mode: intermediate interactivity with microwaves and its versatility is assumed to create undetectable hot spots at molecular scale in very short time.

Keywords: microwave non-thermal effect, pyrolysis, waste conversion, pyrolysis kinetic, thermogravimetric analysis.

4.3 Introduction

Microwave heating consists of subjecting a sample to an electromagnetic field of different frequencies/ wave lengths. One can easily experience the difference in behavior of distinct objects towards this heating: when some products, like water, heat up almost instantaneously; some others take more time or never heat. This behavior is characteristic of dielectric heating. Every molecule has dielectric properties that translates its ability of waves absorption (ϵ' –non dissipative permittivity) and conversion to heat (ϵ'' –dissipative permittivity). Advantages of microwaves include direct heating of the sample, which increases process efficiency. They are also known for their capacity to produce very high heating rates.

Scientists divide the effect of microwave on a chemical reaction into *thermal* and *non-thermal* effects [87]. Thermal effects are mainly the high heating rate, hot spots and pressure cooker effect (local high-pressure spots could be created in hot spots). Non-thermal effects are contentious: when some researchers believe in a microwave–induced chemistry, e.g. microwave-induced organic enhancement (**MORE**) chemistry [88], others associate the noticed enhancement to the poorly controlled operating conditions.

Non-thermal effects have been disputed by Raner & al. (1993), who deny any rotational transition at molecular scale and torsional vibration in internal bonds; they claim that –at frequency as low as 2.45GHz –microwaves could not excite these vibrations [89]. Laurent & al. (1992) limit microwave effect to local hot spots, for instance in the surface of a catalyst, to enhance the kinetics [19]. Kappe & al. repeated the work done by Dudley & al. (2012) and La Regina & al. (2003), which found very significant increase in reaction rate when using microwaves versus an oil bath [90]. Kappe & al. (2013) demonstrated that the temperature measurement done by infrared sensors biased the results especially at reflux conditions. They measured the temperature by a fiber optic probe and demonstrated that, at the same temperature and for the same reaction time, similar conversions were obtained in both heating media [90].

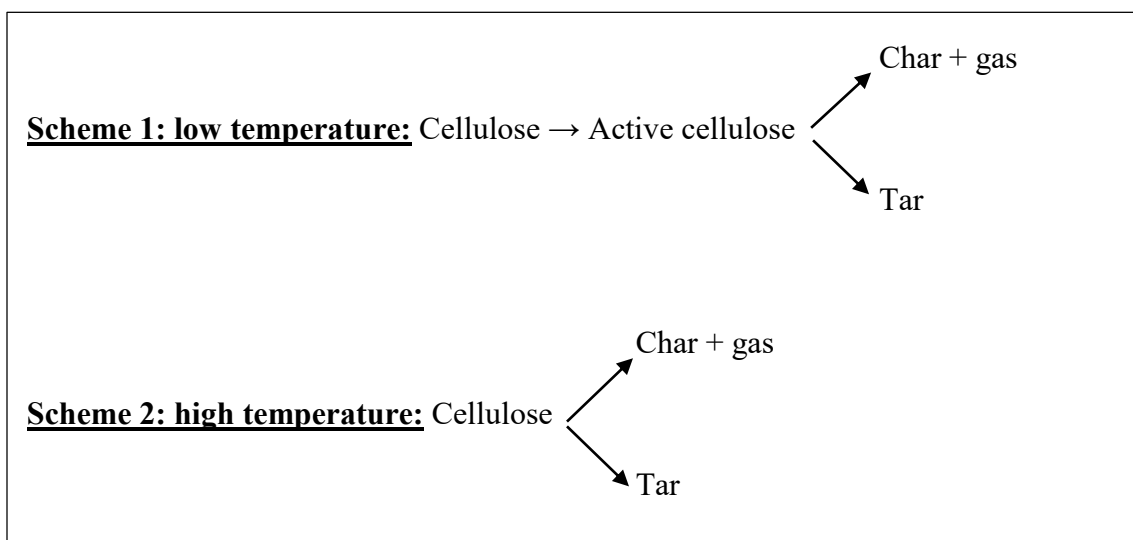
In most studies that report a *Microwave Effect*, a clear conclusion is not reached on what kinetic parameter is affected. Some claim that only activation energy is decreased by up to three times under the microwave effect. Authors argue that valence electrons are affected by the magnetic and electric field resulting in an efficient transformation of electromagnetic energy to chemical energy without dissipating into heat [91]. Others say that the quantum microwave energy causes vibrations, enhances the average molecular energy, and facilitates chemical bonds cleavage subsequently [92]. In other studies, the non-thermal microwave effect impacts the pre-exponential factor solely. When some argue that it decreases due to the decrease of the dielectric properties of reactants [93], others report that it increases by up to seven times due to a molecular chaotic-motion resulting from the electromagnetic field [94]. Note that Mazo & al. (2012) did not observe any effect on standard state free energy of activation, standard-state entropy of activation, and standard-state enthalpy of activation of transition state [93].

The Adnađević and Jovanovic group noticed substantial differences in both activation energy and frequency factor in several applications comparing reactions heated by microwaves and a water bath or a thermal oven [95-97]. Activation energy decreased by 0.6 to 4 times in microwaves and frequency factor decreased by up to 4200 times. The differences noticed were allocated to either selective energy transfer [96], activation of centres of the newly formed phase (reaction product) due to the electromagnetic energy absorption [95], or non-equilibrium energetic distribution of the reactants due to the rapid transfer of heat in the reaction system [97]. Kinetic studies of corn stover liquefaction under microwave claimed that activation energy was decreased by a factor of 3.25 and pre-exponential factor was increased by 47% [98]. Li & al (2013) explained that solvent polarity is enhanced by microwaves, which facilitate nucleophilic attack and lessens activation energy; while orientation of polar molecules influence collision efficiency and frequency factor[99]. Besides, Ergan & al. (2011) defined a polynomial correlation between activation energy and A-factor as function of input power [100]. Finally, Dong & al. (2014) considered that microwave pyrolysis of moso bamboo offers a promising method for biomass pyrolysis since the activation energy is diminished comparatively with electrically heated reaction[101].

As demonstrated, there are no consensus as to whether microwave non-thermal effects really exist and how it may act on the reaction. Therefore, it requires further investigation and we chose to study pyrolysis of paper cups under electric and microwave heating. This material is interesting

since it is present in daily waste and can be a non-negligible source of added-value chemicals. Besides, its ability to absorb contaminants renders its recycling questionable in the economic and feasibility points of view.

Another challenge with paper cups pyrolysis is that they are mainly constituted of cellulose. Although it is a relatively simple molecule in lignocellulosic materials compared to lignin and hemicellulose since it is a linear biopolymer, its pyrolysis mechanism remains unclear. The most commonly used model of cellulose decomposition is the Broido and Shafizadeh model [102]. The model assumes that an intermediate compound, active cellulose, is formed at low temperature (259-295°C). Then it undergoes further degradation to form tars, char and gas (Scheme 1).



Lede & al. (2002) used an imaging furnace to perform cellulose pyrolysis [103]. Their first observations were that the fibrillar structure of cellulose disappeared and a network of agglomerated melted materials soluble in water was formed instead. They thus confirmed the formation of intermediate liquid cellulose/active cellulose mainly composed of anhydro-oligosaccharides such as levoglucosan, cellobiosan, cellotriosan, etc. Char and volatiles were formed subsequently.

At high temperature (above 295°C), Shafizadeh's group did not observe active cellulose formation [102]. The mechanism was thus reduced to degradation of cellulose under two first order competitive reactions (Scheme 2).

In the present study, paper cups finely shredded were pyrolyzed in an electrical and microwave thermo-gravimetric analyser (TGA). Results are compared between low and high heating rates in an electrical furnace. Then, the results from the electrical heating TGA are compared to the microwave heating TGA.

4.4 Experimental

4.4.1 Material

Materials used in this study are similar to those in another work [104]. Paper cups were shredded to a size of 0.3 cm x 0.5 cm. For the microwave TGA, graphite (Labmat, $d_p < 20 \mu\text{m}$) was added to paper shreds to act as a microwave promoter.

4.4.2 Experimental setup

4.4.2.1 Electric heating TGA:

Paper was pyrolyzed in an electric furnace TGA (TA Instruments Q50). The maximum sample mass handled was 1 g with a precision of $\pm 0.01\%$. The furnace temperature could be varied between ambient temperature and 1000°C and temperature was measured with a precision of $\pm 1^\circ\text{C}$. The heating rate could be set between $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ to $100^\circ\text{C}/\text{min}$. For each test, the sample was loaded inside a $100 \mu\text{L}$ aluminium pan.

4.4.2.2 Microwave heating TGA:

For the microwave kinetics studies, we have developed a microwave heated TGA (MW-TGA). It consisted mainly of a microwave oven provided by Microwave Research Inc. (Model BP-211, 230 V) with a microwave frequency of 2.45 GHz and adjustable power (maximum power of 3.2 kW). Temperature was recorded by an ungrounded thermocouple (K-type, 1/8") grounded to the cavity. Two loadcells (LCAE-600G, Omega) were placed on either side of the microwave oven. Each loadcell could handle 600 grams and was calibrated from 1 g to 10 g.

For each experiment, the sample was loaded in the central removable quartz reactor (22 cm in length, 1.5 cm ID and 3 mm thickness). A small reactor radius was chosen to avoid radial temperature gradients [105]. Two Pyrex connectors were attached to the pyrolysis chamber. Their external diameter was 1 cm below the oven orifices' diameter to avoid contact between the tubes

and the microwave oven walls. The goal was to have a contact free system to ensure that the tension on the loadcells translated only the mass inside the pyrolysis chamber. For the same purpose, the wires used to connect the loadcells, the thermocouple and the nitrogen feed were loose. Before each run, we made sure that the wires did not apply any tension on the system by putting and removing a brass weight of 1 g in a random position on the tubes (either on the central piece or on the connecting tubes) and verifying that the loadcell reading corresponded to the mass (1 g when loaded and 0 g when removed). The length of the tubes was designed so that the end tip of the thermocouple reached the middle of pyrolysis chamber when it was entirely inserted into the system. The uncertainty of the load cell mass measured was evaluated experimentally and did not exceed 10%. The experiments were validated using Leclerc's & al. (2018) setup [106].

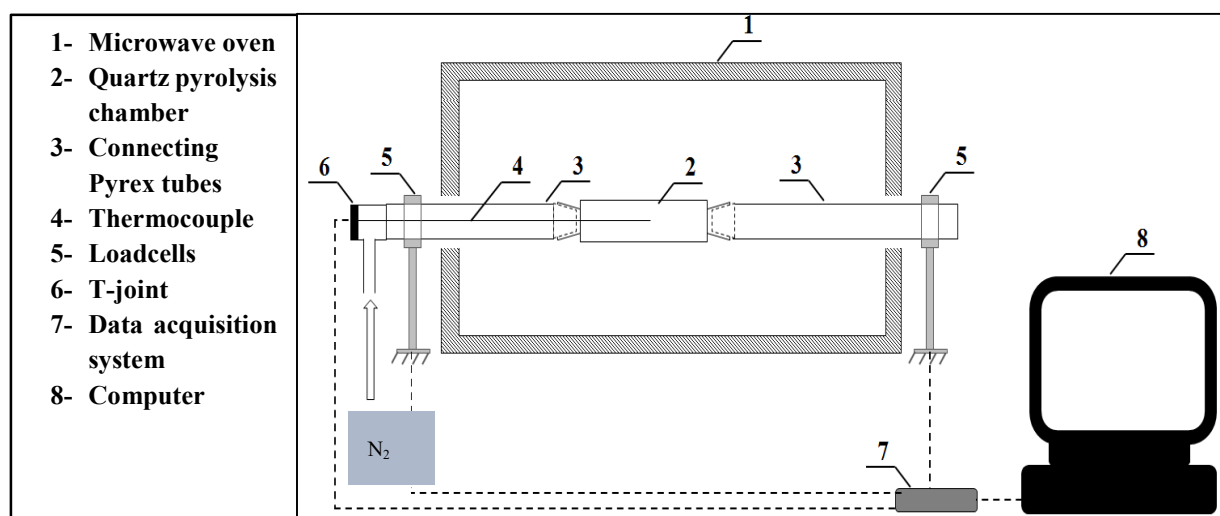


Figure 4. 1: Microwave TGA setup

4.4.3 Method

4.4.3.1 Electric heating TGA

In the electric heating furnace, two different heating regimes were used. The first regime consisted of heating the sample at a rate of 40°C/min, while the second consisted of “jumping” the temperature to 600°C. The jump function allowed the system to reach very high heating rate (as high as 407°C/min). The mass of shredded paper cups used during each experiment was 20 mg.

4.4.3.2 Microwave heating TGA:

For the MW-TGA experiments, 10 g of shredded paper cups were uniformly mixed with 2 g of graphite. The experiments were repeated three times. The power was adjusted to have two different heating rates: 40 and 380°C/min. Temperature was measured by an ungrounded thermocouple grounded with the cavity. This temperature was not different than the sample temperature itself since the thermocouple tip was fully in contact with the sample at all times.

One of the tests was used to verify that the bed temperature was uniform (no temperature gradient) by slowly moving the thermocouple inside the pyrolysis chamber from its middle to its left extremity and back to its original position. The thermocouple was positioned at 20 random points for periods of 10 seconds to allow the temperature reading to stabilize. During that specific test, the bed mass was not measured as the thermocouple displacement affected the mass recording.

The temperature measurements showed that the temperature profile was uniform and that no hot spots existed in the left half of the chamber. Since the microwave oven used was multimode, the waves' distribution was isotropic. This implied that the right half was symmetric to the left half and it could be concluded that the temperature profile was uniform in both halves of the reactor. This assumption was true due to the quality of mixing: we ensured that the concentrations of microwave transparent materials (paper)/ microwave promoter (graphite) were equal in each point of the pyrolysis chamber.

4.4.4 Kinetic parameters estimation:

Scheme 1 – low temperature pyrolysis model

The Broido and Shafizadeh model has been used to describe cellulose pyrolysis at low temperature (259-295°C) with the following mass balance equations [102] :

$$\frac{dc_C}{dt} = -A_{11} \exp\left(-\frac{E_{a11}}{RT}\right) * c_C \quad (\text{eq. 4.1.1})$$

$$\frac{dc_{AC}}{dt} = A_{11} \exp\left(-\frac{E_{a11}}{RT}\right) * c_C - A_{12} \exp\left(-\frac{E_{a12}}{RT}\right) * c_{AC} - A_{13} \exp\left(-\frac{E_{a13}}{RT}\right) * c_{AC} \quad (\text{eq. 4.1.2})$$

$$\frac{dc_{Ch}}{dt} = A_{12} \exp\left(-\frac{E_{a12}}{RT}\right) * c_{AC} \quad (\text{eq. 4.1.3})$$

$$\frac{dc_{Vol}}{dt} = A_{13} \exp\left(-\frac{E_{a13}}{RT}\right) * c_{AC} \quad (\text{eq. 4.1.4})$$

Where:

- c_i is the concentration of the element i ;
- i can be either C (for cellulose), AC (for active cellulose), Ch (for char) and Vol (for volatiles)
- (A_{1j}, E_{a1j}) are the couple kinetic parameters for each reaction in scheme 1 context:
 - Reaction 1: Cellulose \rightarrow Active Cellulose
 - Reaction 2: Active Cellulose \rightarrow Char
 - Reaction 3: Active Cellulose \rightarrow Volatiles

Scheme 2 – high temperature pyrolysis model

In the high temperature regime ($> 300^\circ\text{C}$), Shafizadeh & al. (1979) argued that active cellulose is not produced and cellulose decomposes directly (Scheme 2) such that the mass balances can be expressed as [102]:

$$\frac{dc_C}{dt} = -A_{21} \exp\left(-\frac{E_{a21}}{RT}\right) * c_C - A_{22} \exp\left(-\frac{E_{a22}}{RT}\right) * c_C \quad (\text{eq. 4.2.1})$$

$$\frac{dc_{Ch}}{dt} = A_{21} \exp\left(-\frac{E_{a21}}{RT}\right) * c_C \quad (\text{eq. 4.2.2})$$

$$\frac{dc_{Vol}}{dt} = A_{22} \exp\left(-\frac{E_{a22}}{RT}\right) * c_C \quad (\text{eq. 4.2.3})$$

Here (A_{2j}, E_{a2j}) are scheme 2 couple kinetic parameters for:

- Reaction 1: Cellulose \rightarrow Char
- Reaction 2: Cellulose \rightarrow Volatiles

Residual mass at each temperature in pyrolysis compartment should be the sum of unreacted cellulose, active cellulose (for scheme 1) and char.

Scheme 3 – global pyrolysis model

Cellulose pyrolysis has also been described by the reaction kinetic equation

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) * (1 - X)^n \quad (\text{eq. 4.3})$$

This model has been shown to fit well with experimental data.

Variables in this equation are:

- X is the conversion calculated as: $X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty}$:
 - m_0 is initial mass,

- m is mass at a time t and temperature T ,
- m_{∞} is the final mass,
- $A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ is the Arrhenus expression for reaction rate:
 - A is the pre-exponential factor,
 - E_a is the activation energy,
- n is the reaction order.

In the scientific literature, many authors have relied on this global model to fit their experimental data and evaluate kinetic parameters. Agarwal & al. demonstrated that this model can fit well three parallel reactions or cellulose pyrolysis in isothermal conditions [107].

Table 4. 1. summarises several models reported in the scientific literature. Some studies have used Scheme 3 and found different kinetic parameters for different heating rates [108-110]. This can be explained by the fact that the model is a global model (not a phenomenological model) and therefore does not represent the pyrolysis mechanism. Therefore, multiple parallel reactions are lumped in the fitted global kinetic parameters and varying the pyrolysis conditions (temperature, for example) changes the combination of parameters to fit. Some other researchers differentiated between transition temperatures for different biomass components [111]. For each range of temperatures, they define specific kinetic parameters. Others have proposed different models to fit their experimental data (for instance D2- two dimensional model [99]).

We can thus understand the high impact that a model choice can have on experimental data fitting. Therefore, reproducing the temperature profile is crucial to assessing whether microwaves do have an impact or not on paper cups pyrolysis.

Table 4. 1: Different models in literature for cellulose pyrolysis

Cellulose type	Model scheme and conditions	Activation energy (kJ/mol)	frequency factor (s ⁻¹)	Reaction order	Reference	Notes
Whatman No. 6	1 5, 25 and 50°C/min Cellulose to active cellulose	279	2.7 x 10 ²⁴	1	[112]	- Experimental data were fitted with different models from the literature - The model with active cellulose was the best fit.
	Active cellulose to volatiles	206	3.4 x 10 ¹⁶			
	Active cellulose to char	199.8	9.9 x 10 ¹⁴			
Whatman CF 11	1 Cellulose to active cellulose	243	2.8 x 10 ¹⁹	1	[102]	
	Active cellulose to volatiles	198	3.2 x 10 ¹⁴			
	Active cellulose to char	158	1.3 x 10 ¹⁰			
Whatman CF 11	2 cellulose to volatiles	153.1	7.9 x 10 ¹¹	1	[102]	

	cellulose to char	198	1.9 x 10 ¹⁶			
Whatman CF-11	3				[110]	- The «results show how easy it is to encounter a "mixed kinetics" regime, under quite ordinary laboratory or practical conditions» There is a shift in mechanism around 327°C
	0.092-0.93°C/min	218	1.54 x 10 ¹⁶	0-1		
	14.7-64.9°C/min	128-160	~1 x 10 ¹⁰	0-1		
Avicel PH- 105 Cellulose	3				[109]	- Less agreement when heating rate =40°C/min - High deviation regarding char formation for same operating conditions - Linked with temperature lag=> a decrease in sample size decreased the error and kinetic parameters as well
	5°C/min	244±10	1x10 ¹⁹ ±1.6	1		
	40°C/min	222±8	1x 10 ¹⁷ ±4	1		
Avicel cellulose	3				[113]	- Different ways to fit experimental data (identical/variable E) - Different char yields dependant on heating rate
	1°C/min	245	1 x 10 ¹⁹	1		
	10°C/min	235	6.31 x 10 ¹⁷	1		
	65°C/min	230	1.58 x 10 ¹⁷	1		
Cellulose	3				[111]	- Coats & Redfen fitting valid for X<0.3 and E/RT small enough - Experimental data fitting was made by considering: [biomass]=a[lignin]+b[cellulose]+c[hemicellulose]
	280-350	82.7	4.69x 10 ⁵	1		
	350-400	282	1.33x 10 ²³	2		

					- Reaction orders were ascertained based on best fit
α -cellulose	(see notes)			[99]	- Kinetic modeling method using: $\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(X)$
	10°C/min	242	6.3×10^{23}	See notes	- $f(X) = (-\ln(1 - X))^{-1}$ gave best fit

A linear heating regime is simpler to resolve since the two variables' (time and temperature) equation will be reduced to one variable (temperature) where time derivative can be replaced by temperature derivative as follows: $\frac{d}{dt} = \beta \frac{d}{dT}$; β being the heating rate.

The differential equations were solved using a least squares method programmed in MATLAB®.

4.5 Results and Discussions

4.5.1 Moderate heating regime

A first series of electric and microwave heating TGA experiments were performed with a heating rate of 40°C/min. Figure 4. 2. compares the measured normalized sample mass with the calculations from the Bradbury model [102] as a function of sample temperature: it is observed that the model based on active cellulose production and decomposition predicted well the electric heating experimental data. The initiation reaction for active cellulose production seems to be delayed a little in the model comparatively with the electric heating experimental data. This might be due to the difference in the cellulose sample used. In Bradbury's work, Whatman CF 11 cellulose powder was pyrolyzed, while the present study used paper cups that is another type of cellulose. These results suggest that at moderate heating rate of 40°C/min, the Broido-Shafizadeh model with the parameters of Bradbury & al. fitted well with electric heating experimental data.

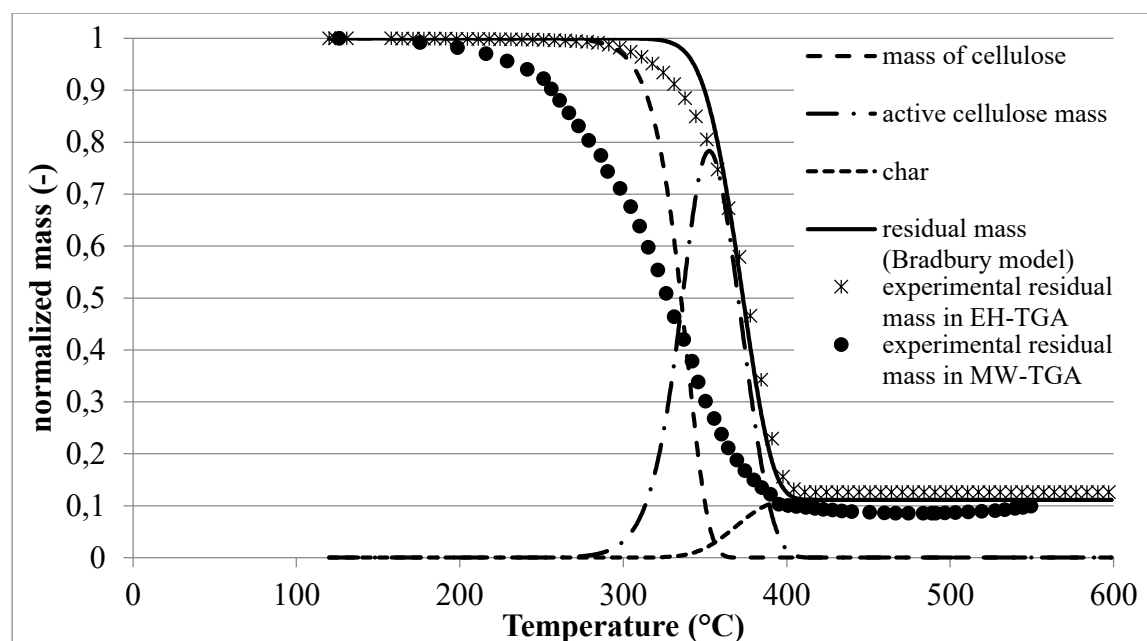


Figure 4. 2 : Comparison between residual mass measured experimentally at 40°C/min in both electric heating and microwave TGA and predicted masses by Bradbury model (based on Broido and Shafizadeh model –Scheme 1)

Figure 4. 2. compares measured conversion in the microwave TGA at moderate heating rate (40°C/min) with the Broido-Shafizadeh model and the parameters derived by Bradbury: the model

did not reproduce well the microwave pyrolysis data. We tried to fit the parameters with a combined model between Rao & al. (1998) and Bradbury & al. (1979) [102, 111]. We can see that, if we weigh Rao model by 75% and Bradbury by 25%, the predicted combined conversion represents well the experimental data (Figure 4. 3.). This suggest that a fraction of cellulose reacts directly to form volatiles (Rao model), while another fraction follows scheme 1 by forming active cellulose before its final decomposition to volatiles and char.

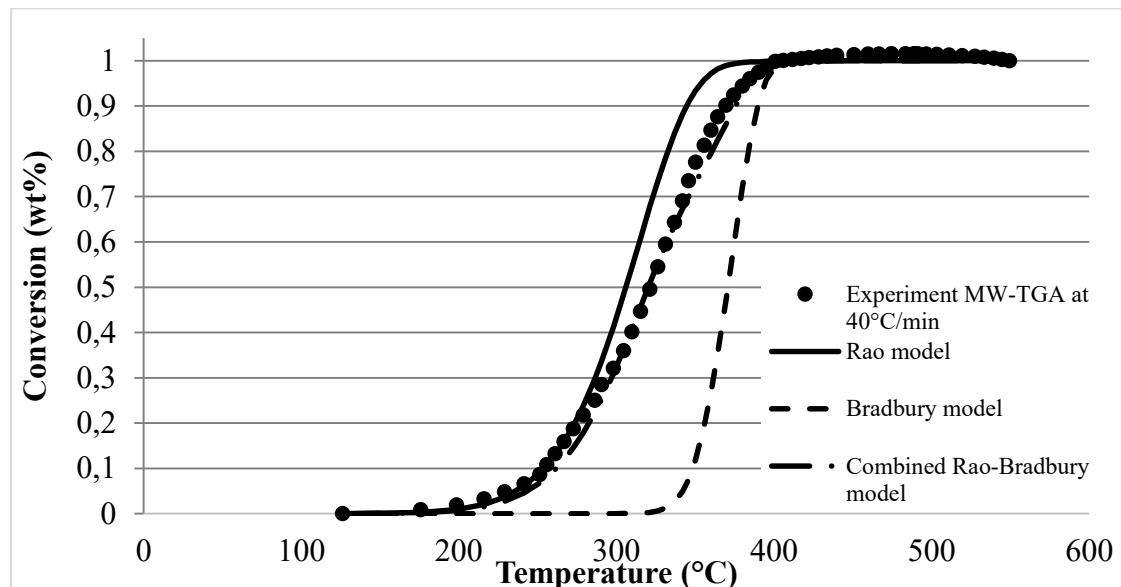


Figure 4. 3: Conversion of paper cups' pyrolysis from microwave TGA and comparative models (40°C/min)

In order to understand this behavior, we analyzed the dielectric properties of paper and an active cellulose component, namely levoglucosan, as a function of temperature. Results show that paper dissipates microwaves into heat moderately at ambient temperature with the following dielectric properties: $\epsilon' = 3.15$ and $\epsilon'' = 0.5$ at 25°C. On the other hand, levoglucosan's dielectric loss significantly increase at around 100°C as shown in Figure 4. 4. This is related to the structure of the molecule. Levoglucosan has a crystalline form at low temperature [47] and molecules are consequently held in a lattice. A plastic dilatation happens at 113°C [47], which loosens the hydrogen bonds and results in dipole forming. The production of dipoles enhances interaction with electromagnetic field.

Therefore, paper and levoglucosan (active cellulose intermediate) interact with microwaves by dissipating microwave energy into heat and the magnitude of this effect increases with increasing

temperature. This may lead to localized hot spots at molecular scale that are not detected by the thermocouple since it measures a global temperature and these hot spots may increase the reaction rate. A simulation was performed with COMSOL to calculate the temperature increase rate of a particle of levoglucosan with a mass equivalent to 1% of the total mass of paper cups. At an initial temperature of 200°C and subjected to an electromagnetic field of the same magnitude as the experiments, the levoglucosan particle temperature increases at a rate higher than 700°C/min. This is on the same order of magnitude as the modelling results of Farag & al. (2012) who found that a 3 mm carbon layer on the surface of a wood block heated by microwaves can experience a temperature increase of up to 1300°C after 300 seconds [114].

It is noted that dielectric properties of levoglucosan, especially dissipative permittivity ϵ'' , is a function of frequency as well. At low frequencies (e.g. 397.2 MHz), the impact of temperature on ϵ'' is not of the same magnitude as at higher frequency. This suggests that at these frequencies, the effect of microwave might be less noticeable. It also raises the possibility to control reactions using microwave frequencies. In fact, if we have dielectric data of our final or intermediate species, we can orient our reactions to produce the desired products by choosing the adequate frequency at which the desired reactions are favoured. For instance, if the desired reaction is favoured at high temperatures, one should use frequencies where intermediates have higher dielectric properties. In this way, we can control reactions remotely.

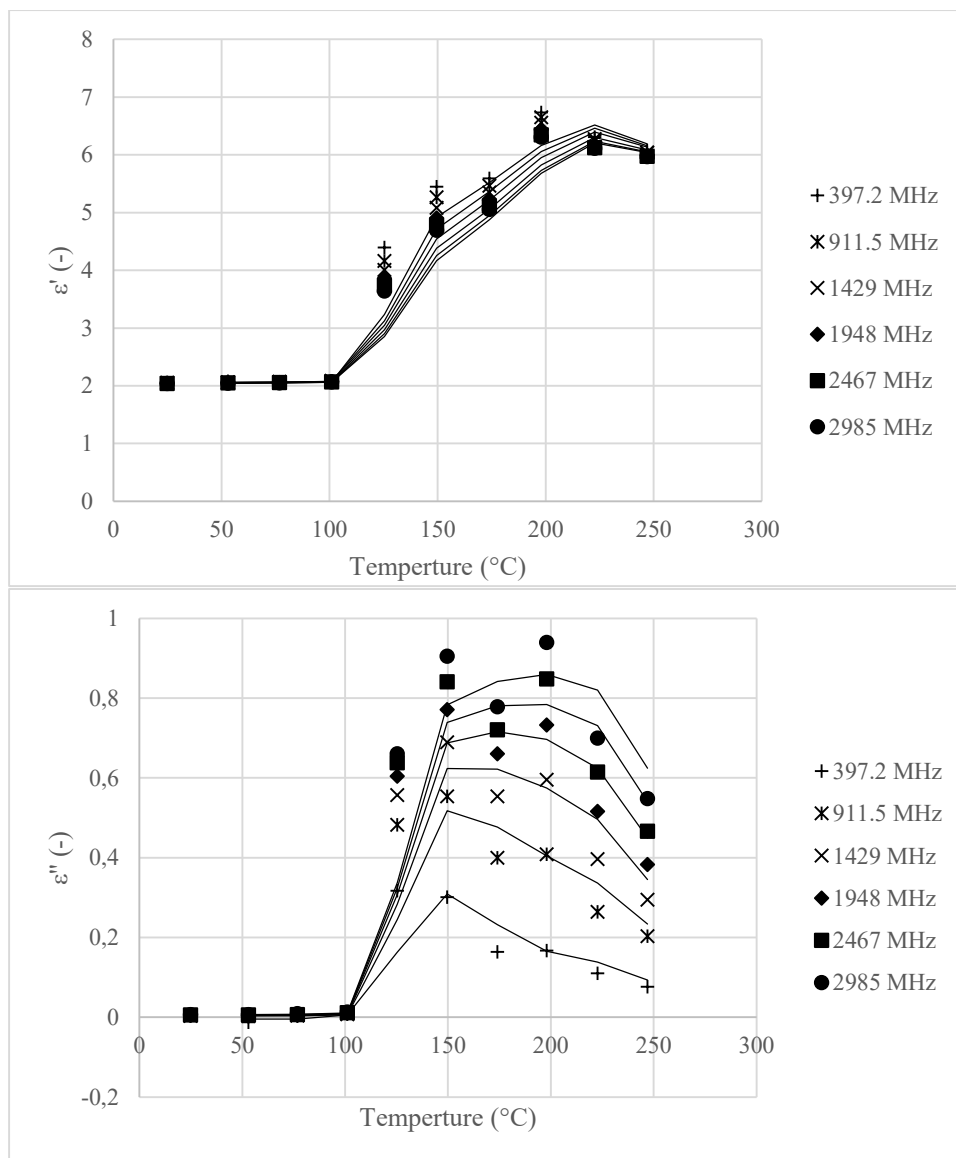


Figure 4. 4: Dielectric properties of levoglucosan as a function of temperature for different frequencies

4.5.2 Extreme heating regime:

A second series of experiments were performed with a significantly higher heating rate in electric and microwave TGA. Figure 4. 5. compares the measured sample conversion with the predictions of Bradbury model: it is observed that the model failed to predict the experimental data for both microwave and electric heated TGA. The model predicted that conversion would increase significantly slower than it occurred. As reported in previous studies, active cellulose is most likely not produced at temperatures above the limit of the Broido-Shafizadeh model ($> 295^{\circ}\text{C}$) and the

cellulose is subjected directly to decomposition to volatiles and char via scheme 2. Several kinetic parameters are reported in the scientific literature [99, 102, 103, 107-110, 112, 113, 115-124] and Table 4. 2. lists the kinetic parameters that best fit the experimental data of Figure 4. 5.: Rao & al. (1998) model is the best fit to experimental data with a deviation below 4% [111].

Table 4. 2 : Comparison of experimental data for the high heating rate reaction (407°C/min) in electrically heated TGA

Type of cellulose	Activation energy (kJ/mole)	Pre-exponential number (s ⁻¹)	Deviation from experimental data	Reference
α-cellulose	147	6.5 x 10 ¹⁰	7.2%	[121]
	234	4 x 10 ¹⁷	10.5%	
Filter paper	139	6.8 x 10 ⁹	11.2%	[118]
Avicel cellulose	234	3.7 x 10 ¹⁷	11.7%	[124]
Cellulose	257	1.6 x 10 ²⁰	8.1%	[123]
Whatman CF-11	218	1.5 x 10 ¹⁶	11.3%	[110]
Cellulose	83	4.7 x 10⁵	2.9%	Rao [111]
	282	1.3 x 10 ²³	10.6%	

Figure 4. 6. compares experimental data for the high heating rate reaction and our fitted model based on scheme 3. The relative deviation between fitted parameters and experimental data is of 2.7%, for activation energy of 68.5 kJ/mole and a pre-exponential factor of 2.4 x 10⁴ s⁻¹ for both microwave and electric TGA.

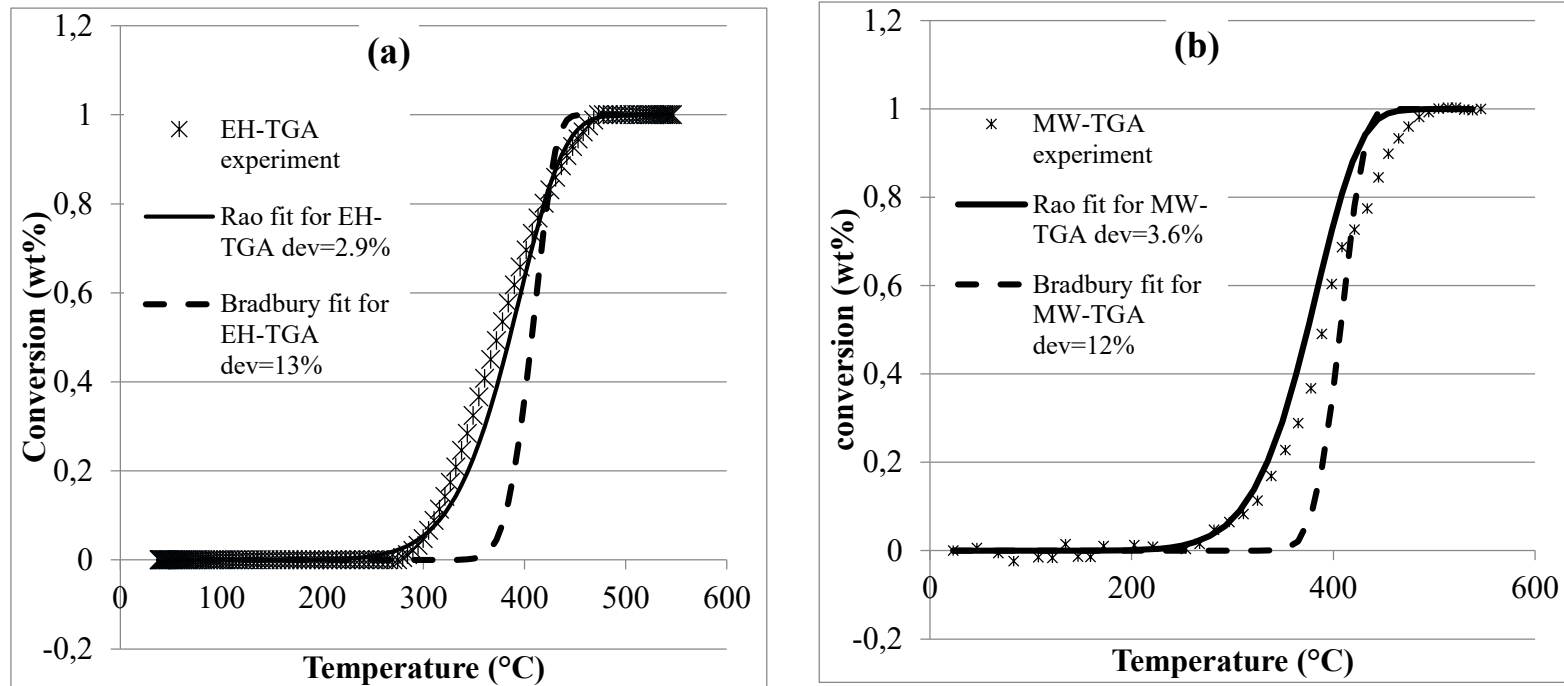


Figure 4. 5 : Experimental and literature derived conversions for (a) high heating rate EH-TGA (407°C/min) and (b) high heating rate MW-TGA (380°C/min) of paper cups

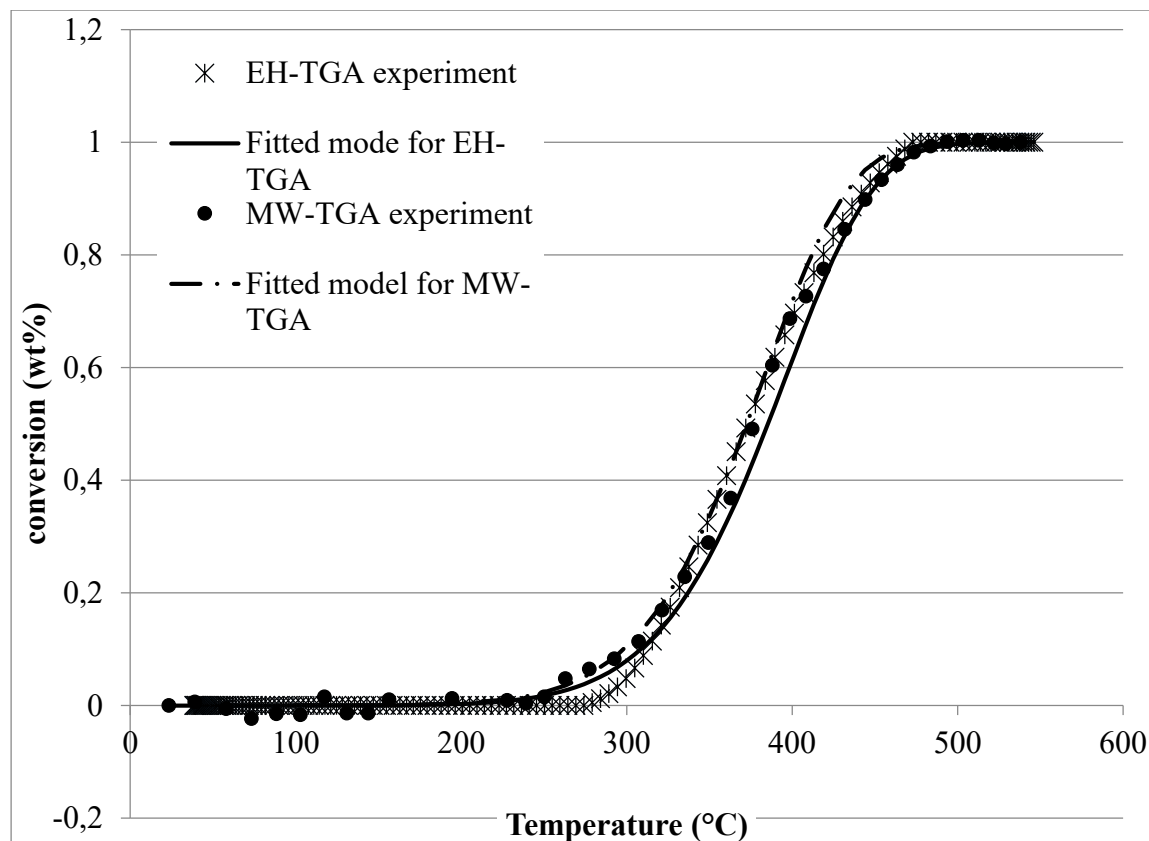


Figure 4. 6: Fitted model for high heating rate microwave (380°C/min) and electrically (407°C/min) heated pyrolysis of paper cups for activation energy of 68.5 kJ/mole and pre-exponential factor of $2.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (deviation of 2.7% for both experiments)

At high heating rate, the entire system is exposed to high temperatures very rapidly and the whole sample follows a similar kinetic path where the cellulose decomposes directly to volatiles and char. This may explain why both microwave and electric heating TGA exhibit a similar behavior.

On the other hand, at moderate heating rate and under microwaves radiation, cellulose molecules and then intermediates are exposed to local hot spots that increase locally the sample temperature and these hot spots are not detected by the thermocouple, which record a global and volume-average measurement. At this regime, dielectric molecules react very rapidly and under much lower “apparent” temperature.

4.6 Conclusions

At low to moderate heating rate, Broido and Shafizadeh model assume that cellulose is first decomposed to active cellulose and then to volatiles and char. The kinetic parameters of Bradbury

reproduce well the behavior of cellulose pyrolysis at 40°C/min in electric heating mode. On the other hand, when microwaves heating is used at a similar heating rate, the model did not fit well with experimental data. Considering that the sample constituents (cellulose and active cellulose components such as levoglucosan) interact with microwaves and dissipate its energy into heat, this suggest that molecule scale localized hot spots are produced that are not detected by the thermocouple. These hot spots increase the sample temperature and affects the pyrolysis kinetics.

At high heating rates, electrical TGA and microwave TGA pyrolysis did not follow Bradbury's model. This is in line with previous studies that showed that cellulose decomposes directly to final products at higher temperatures/ heating rates, and active cellulose formation is bypassed. When subjected to high heating rates with either microwave or electric heating, curves do not show much deviation and the couple activation energy and pre-exponential number fitting best both curves are of 68.5 kJ/mole and $2.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Studying microwave effect on a reaction should be carefully accomplished using not only proper means of temperature measurement but also carefully studying reaction mechanism. In our case, studying cellulose decomposition in two heating rates in both electric and microwave heating media lead to two conclusions regarding this effect. At moderate heating rate, the microwave effect translated by molecular and instantaneous hot spots bared by intermediates is clearly depicted. Whereas at high heating rate, no such effect is observed since decomposition is direct and no intermediates are produced.

CHAPITRE 5 ARTICLE 2: KINETIC STUDY OF MICROWAVE PYROLYSIS OF PAPER CUPS AND COMPARISON WITH CALCIUM OXIDE CATALYSED REACTION

Soumaya Benzennou, Jean Philippe Laviolette, and Jamal Chaouki*

Department of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada

**Corresponding authors: Soumaya Benzennou (TEL: +1- 514- 431-5103), Jamal Chaouki
(TEL:+1- 514- 340- 4711x4034, FAX:+1- 514- 340- 4159), E-
mails:soumaya.benzennou@polymtl.ca, jamal.chaouki@polymtl.ca*

Soumis à AIChE

5.1 Présentation de l'article:

Une fois que le mécanisme selon lequel les microondes réagissent sur la pyrolyse des verres en papiers est déterminé, il est primordial de confirmer si l'oxyde de calcium, additif catalytique choisi pour cette étape du travail, a un effet sur la cinétique de dévolatilisation. Pour cela, nous choisissons deux quantités d'oxyde de calcium et étudions la cinétique de la réaction catalysée. Nous validons les résultats du modèle expérimentalement et nous proposons un modèle basé sur des données de la littérature pour prédire les quantités de liquide, gaz et solide produits.

5.2 Abstract :

Upgrading of pyrolytic oils is a limiting step for their integration in existing processes. High upgrading costs, low yields and catalyst deactivation render upgraded oils less competitive than fossil oils. We succeeded to enhance oil quality by calcium oxide catalysed microwave pyrolysis in our previous work. In the present work, effect of calcium oxide on pyrolysis kinetics is demonstrated. Pyrolysis of paper cups is achieved at lower temperatures for two CaO to paper cups ratios. Liquids and gases production are achieved with lower activation energies.

Keywords: microwave pyrolysis, kinetics, calcium oxide, catalytic pyrolysis, waste conversion.

5.3 Introduction:

The petroleum oil industry is receiving criticism with the mounting of environmentally-friendly policies like the Kyoto Protocol and EU decisions to reduce greenhouse gases (GHG) emissions by 20% by 2020, which is urging researchers and governments around the world to investigate “clean” alternatives. Several researchers suggest using biomass or waste as a new source of oil. The wide availability of such raw materials and their positive carbon balance present strong advantages compared to the fossil oil. However, their complexity impedes their complete integration and limits their qualification as substitutes to fossil resources [26]. Oils produced from biomass/waste conversion suffer from several issues that researchers seek to overcome such as the non-miscibility of polar oil components with apolar hydrocarbons, high oxygen and water content, long unsaturated chains, high viscosity, low pH, etc [52].

For instance, the non-miscibility of oils with diesel is solved by adding emulsifiers, which facilitates the incorporation of up to 50% of pyrolytic oil and prolongs its stabilization for up to 90 days [55]. However, the corrosiveness and high viscosity of the final oil is still questionable, and the high emulsification energy required increases the total cost of the process. Another suggested process consists of producing oil under reducing gas, especially under hydrogen pressure. It results in oils with less oxygen content (up to 21% less oxygen) and lighter oils [56, 57]. But, the oil yield decreases as hydrogen pressure and the degree of deoxygenation increase. And determining an optimal catalyst-to-feed ratio is challenging.

Zeolite catalyzed thermal cracking of long carbon chains does not imply hydrogen consumption, and yields to lighter oils [58, 125]. Light hydrocarbons are mainly produced through decarboxylation, dehydration, isomerization, or cycle cracking. High levels of deoxygenation could be reached by means of dehydration and decarboxylation. Other researchers opted for steam reforming to reduce tar yield in favour of syngas in a pyrolysis chamber and catalytic bed in series making use of water gas shift reactions [59].

Reactive distillation using alcohol is proven to reduce drastically water content (up to 98%), promote light component and esters formation, and increase gross calorific value (more than 70%) and the pH (up to neutral) [126, 127]. Esters formation is as well enhanced through esterification [70, 128]. This process helps decreasing viscosity by up to 95% and achieving more stable oils. Using acetic acid as a model compound leads to an 80% conversion after 100 min. In an acid

mixture, acetic acid is converted up to 49% under 28 MPa supercritical carbon dioxide [128]. Platinum catalyzed steam reforming reduces the oxygen content by up to 86% [129].

Hydrotreatment remains the most commonly used procedure for deoxygenation, hydrocracking and saturation of oils. The most common catalysts are cobalt or nickel molybdenum (CoMo and NiMo) –conventional catalysts in refineries, either in their calcined or sulfide form. A number of researchers find that sulfuration increases the catalyst reactivity [67]. At complete conversion, oxygenated compounds disappear and light hydrocarbons or alkanes are formed from the mixture of alcohols and/or carboxylic groups [67]. Hydrotreated oils from wood derivative flash pyrolysis are of better quality: the H:C ratio is enhanced, oxygen content decreases by 45%, alkyls and cyclic alcohols are saturated, and gasoline type hydrocarbons are produced [60].

Pure model compounds were successfully converted using platinum, palladium and ruthenium based catalysts under hydrogen pressure [65, 69, 71], but oil upgrading was not significant in the first work [69]. Tang & al. (2009) attempt to combine hydrotreatment and esterification using supercritical ethanol, hydrogen (partial pressure between 0-2MPa), and a palladium based catalyst [68]. Acid percent area was decreased by a factor of 10 and oils are more volatile.

However, the selectivity of the desired products is decreased with time owing to the catalyst's rapid deactivation, bed plugging, and thermal decomposition into coke [61, 62, 130]. Higher pressure drop is observed causing higher operation costs. At low space velocity, hydrogen is consumed more extensively by liter of oil by hour, but deoxygenation is weaker [61].

Finally, other researchers suggest using cheaper catalysts, e.g. red mud, to convert acetic and formic acids and synthesis oils, especially after noting that NiMo deactivates irreversibly [63, 64, 69]. Results of such a procedure show that upgraded oils comprise 4.5 times more non-polar hydrocarbons and 2 times less polar ones, and have same composition after 90 storage days. However, long alkane chains are still present and polymerize at high temperature [63].

In other studies [104, 131], we show that calcium oxide catalyzed pyrolysis of paper cups and HDPE offers a cost-effective alternative for existing processes, allowing to decrease the total acid number by 50%, acetic and propionic acid contents by 30% and 65% respectively, viscosity by up to 30%, and to achieve more volatile oil by simply adding calcium oxide –a cheap catalyst –in the pyrolysis compartment. Moreover, long chains and some double bond compounds disappear

completely from the upgraded oil without the assistance of hydrogen or post-upgrading. The oil quality improves simultaneously to the pyrolysis with almost no additional cost.

To the best of our knowledge, there is no prior literature on calcium oxide effect on pyrolysis kinetics, especially in microwave pyrolysis of paper cups. Therefore, we develop a microwave TGA (MW-TGA) to investigate such effect. In another paper [132], we show that cellulose decomposes directly to volatiles and char under extreme conditions (high temperature and heating rate). In this study, we investigate the effect of calcium oxide addition on the kinetics of paper cups pyrolysis.

5.4 Experimental

5.4.1 Material

The materials used in this study are similar to those in our other work [104]. Paper cups are shredded to $0.3 \times 0.5\text{cm}^2$. We add graphite (Labmat, $d_p < 20 \mu\text{m}$) as a microwave promoter. The calcium oxide used is provided by Sigma Aldrich ($d_p < 25 \mu\text{m}$).

Calcium oxide is analysed following the BET method to determine the surface area, pore diameter and volume. The results show that the surface area is of $3.869 \text{ m}^2/\text{g}$, pore volume of 0.022 cc/g and diameter of 4.355 nm .

5.4.2 Experimental setup

In this study, we use two experimental setups: kinetic studies' experiments and validation experiments.

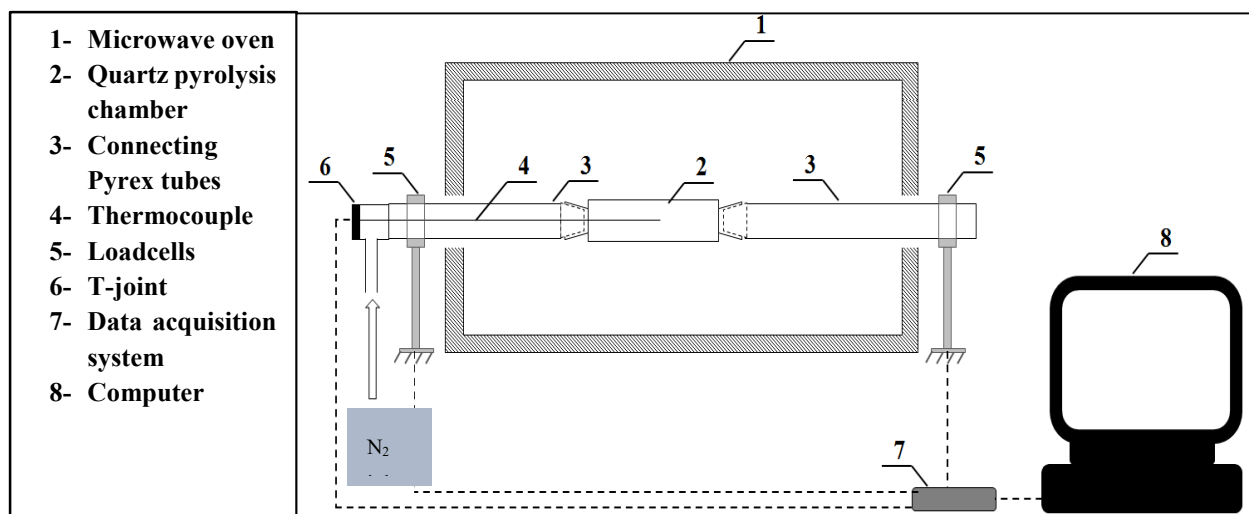


Figure 5. 1 : Microwave TGA

For microwave kinetics studies, we develop a microwave heated TGA (Figure 5.1.). We load the sample in a central quartz reactor of $\text{Ø } 1.3\text{cm} \times 22\text{cm}$ (pyrolysis compartment). we attach both sides of the pyrolysis compartment with two Pyrex tubes long enough to exceed the walls of the oven. The diameter of the tubes is chosen to be small enough for them not to touch the borders of the microwave oven, and large enough to allow hot vapors to exit without condensing or plugging the system. For each experiment, a flux of nitrogen is maintained to push the volatiles out of the pyrolysis compartment and avoid condensation. By doing so, we decrease the bias that oil condensation could induce on mass measurement. The temperature is first measured in the centre of the central part of the reactor twice. Afterwards, a moving measurement of temperature is done by moving the thermocouple inside the pyrolysis compartment in random positions (at least 20points) and allowing 10seconds in each position. This measurement is performed to detect whether any hot spots exist inside the pyrolysis compartment.

In validation experiments, we use a cylindrical reactor of $\text{Ø } 7\text{cm} \times 15\text{cm}$ where the pyrolysis of paper cups is accomplished and oil vapors are condensed. More details are given elsewhere [104].

5.4.3 Method

In the microwave TGA, 10 g of shredded paper is mixed with 2 g of graphite. For the catalyzed experiment, 1.25 or 2.5 g of calcium oxide is added. Catalyzed experiments are referred to as 1:8 and 1:4 experiments (CaO to paper mass ratios).

In each of the validation experiments, we vary the mass of calcium oxide inside the pyrolysis chamber as explained in Table 5. 1.

Table 5. 1: Validation experiments

Experiment	Paper (g)	Graphite (g)	CaO
Baseline	40	10	0
1 :8	40	10	5
1 :4	40	10	10

5.5 Model

5.5.1 Temperature profile prediction:

Under the microwave irradiation of an object of density ρ , a specific heat C_p , a thermal conductivity k , and an attenuation factor α , the temperature profile is governed by the following equation:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \Delta T + P_v e^{-2\alpha r} \quad (\text{eq. 5.1.})$$

Where r is the distance from the oven's center. The attenuation factor is calculated as follows: $\alpha =$

$\omega \sqrt{\frac{\epsilon'(\sqrt{1+\tan^2 \delta}-1)}{2}}$ where ω is the frequency; ϵ' the dielectric constant and stands for the energy that a material can store from waves; ϵ'' the loss factor and represents its capacity to convert it to heat; $\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$ the complex permittivity; and $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ the loss tangent.

P_v is the volumetric power calculated from microwave oven as explained by Farag & al. (2012) [114]. It can be measured using 10 ml of deionised water in a thoroughly insulated cylinder

subjected to radiation for 10 seconds under a power of 1600 W. The time of radiation is chosen to be small to avoid water evaporation under radiation. We can calculate:

$$P_v = 3 \times 10^6 \varepsilon' \tan \delta \left(\frac{W}{m^3} \right)$$

In our case, we have a mixture of paper/graphite/CaO in different mass ratios, thus we should consider for the impact of a mixture on the thermal and dielectric parameters. To do so, we find from literature different ways to calculate the complex permittivity of mixtures [133], from which we retain:

- Complex Refractive Index mixture equation (CRIME):

$$\frac{1}{\varepsilon^2} = v_1 \varepsilon_1^{\frac{1}{2}} + v_2 \varepsilon_2^{\frac{1}{2}}$$

- Landau and Lifshitz, Looyenga equation (LLLE):

$$\frac{1}{\varepsilon^3} = v_1 \varepsilon_1^{\frac{1}{3}} + v_2 \varepsilon_2^{\frac{1}{3}}$$

Using either CRIME or LLLE equations, similar conclusions are derived for the estimation of temperature profile inside the pyrolysis compartment. The temperature profile inside the microwave simulated by COMSOL program is shown in Figure 5. 2. We learn that the size of the studied object determines the temperature profile: the smaller the sample, the more uniform the temperature profile. The temperature profile in the microwave TGA with a small radius is uniform and similar for both non-catalyzed and catalyzed reactions. We can also see that, in the case of a large size reactor, the temperature is higher in the center of the cylinder and decreases in the radial direction.

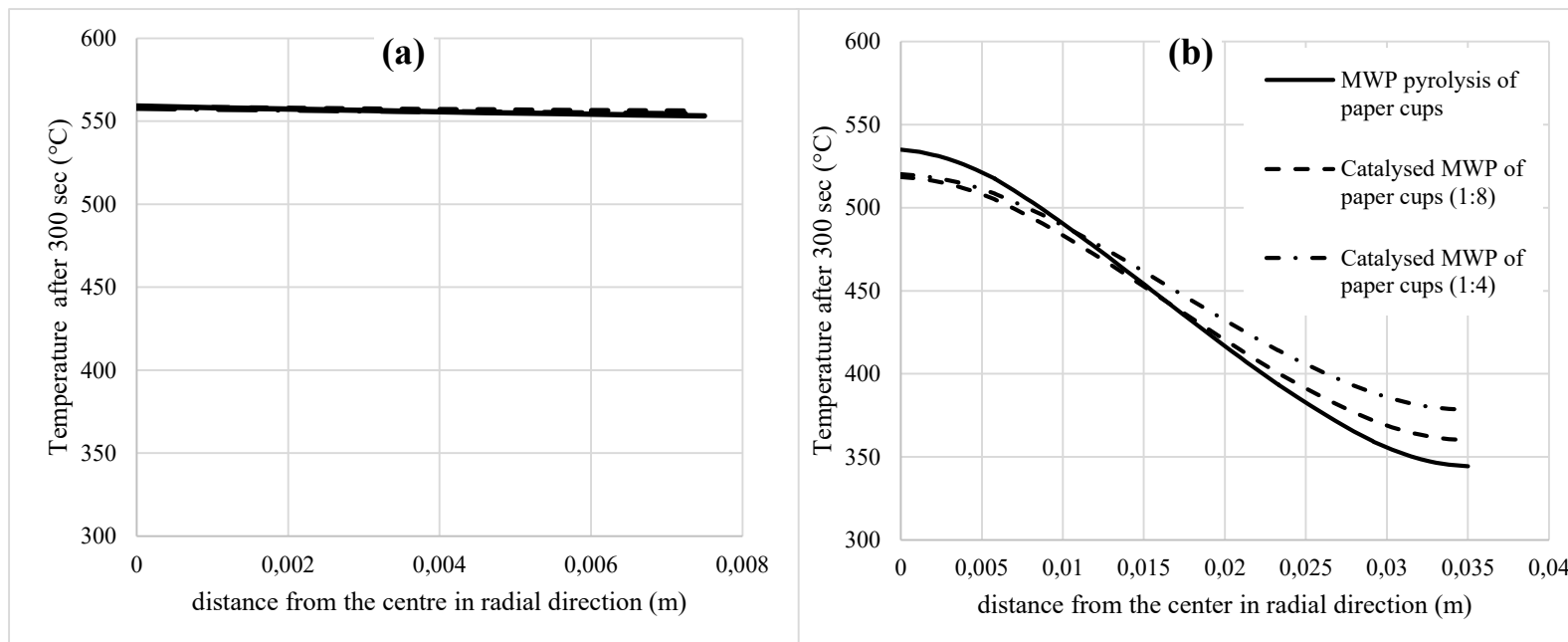


Figure 5. 2: Temperature radial profile simulation inside the microwave for the different CaO to paper mass ratios in (a) pyrolysis reactor ID 7cm (b) MW-TGA reactor ID 1.5cm

5.5.2 Kinetic parameters estimation

In another work [132], we discuss the complexity and the independency of kinetic model adequacy and heating process for cellulose pyrolysis. We showed that, at moderate heating regimes, cellulose decomposes first to an active intermediate (active cellulose) which will decompose further to form volatiles and char. In extreme heating regimes (up to 407°C/min), active cellulose production is bypassed and cellulose decomposes directly to volatiles and char. A simple model can thus translate pyrolysis kinetics as follows:

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) * (1 - X)^n$$

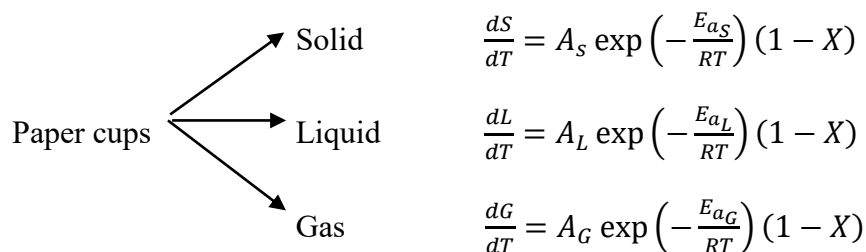
Where:

X is the conversion calculated as: $X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty}$:

- m_0 is initial mass,
- m is mass at a time t and temperature T ,
- m_∞ is the final mass,
- $A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ is the Arrhenus expression for reaction rate:
- A is the pre-exponential factor;
- E_a is the activation energy,
- n is the reaction order.

A simplification can be obtained if heating is linear, since the two variables (time and temperature) will merge into only one and: $\frac{d}{dt} = \beta \frac{d}{dT}$; β being the heating rate.

For solid, liquid and gas production, we consider three parallel and use data from literature to build relative model [134].



5.6 Results and discussion:

In the MW-TGA, we cut paper cups into small pieces ($0.3 \times 0.5\text{cm}^2$) to allow the waves to propagate freely through the sample. We show in our other works [104, 132] that this technique allowed us to obtain a uniform temperature in the MW-TGA reactor since we did not observe the presence of hot spots while measuring temperature in at least 20 points axially. The maximum deviation was calculated as 6%, and the deviation is decreased at high temperature. Thus, kinetic studies do not imply any bias related to temperature. We also found that the temperature profile when calcium oxide is added at these ratios (1:8 and 1:4) has a maximum deviation of 10% compared with the baseline experiment (non-catalyzed pyrolysis). This implies not only that the observed effect is due solely to calcium oxide, but also that the two kinetic studies are equivalent and the chosen theoretical models should be the same [104, 132].

Moreover, the temperature profile in the TGA for the pyrolysis is linear, which allows us to benefit from the simplification of linear heating regime and reduce the variable in the kinetic equation.

Fitting the experimental data with minimum deviation is achieved by the kinetic parameters summarized in Table 5 .2. Calcium oxide addition decreases the activation energy without impacting pre-exponential number. Errors in temperature and mass measurement have low impact on the kinetic parameters (less than 4% on the best fitting kinetic parameters).

Table 5. 2: Kinetic parameters for MW-TGA experiments

Experiment	A-factor (s ⁻¹)	Activation energy (kJ/mol)
Baseline (no CaO)	2.2×10^4	69
Catalyzed pyrolysis 1:8 (CaO: paper mass ratio)	2.1×10^4	64
1:4	2.4×10^4	59

From Figure 5. 3., we can see that pyrolysis of paper cups in the presence of calcium oxide started at lower temperature, which confirms the cracking ability of this catalyst.

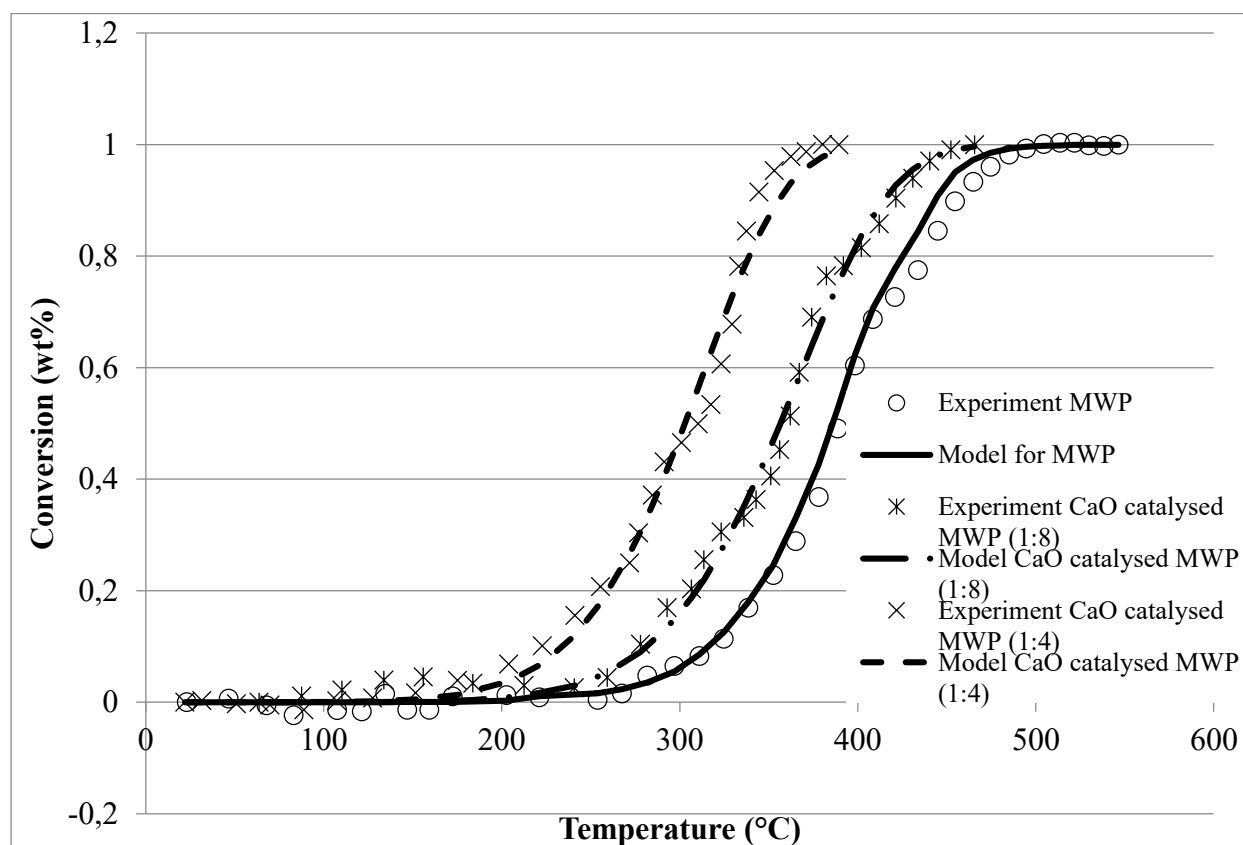


Figure 5. 3: Experiments and models for MW-TGA for paper cups pyrolysis with and without calcium oxide

Mass derivative curves are also produced and analyzed (Figure 5. 4.). Pyrolysis of paper cups in the presence of calcium oxide started at lower temperature (367°C and 311°C against 383°C). This finding confirms the catalytic role of calcium oxide in the pyrolysis of paper cups under microwave irradiation. The nature of calcium oxide as a mesoporous material allows for molecules as large as cellulose and high molecular weight pyrolysis products [104] to be adsorbed and cracked efficiently. Therefore, we can observe an enhancement in pyrolysis temperature, as well as pyrolysis products [104].

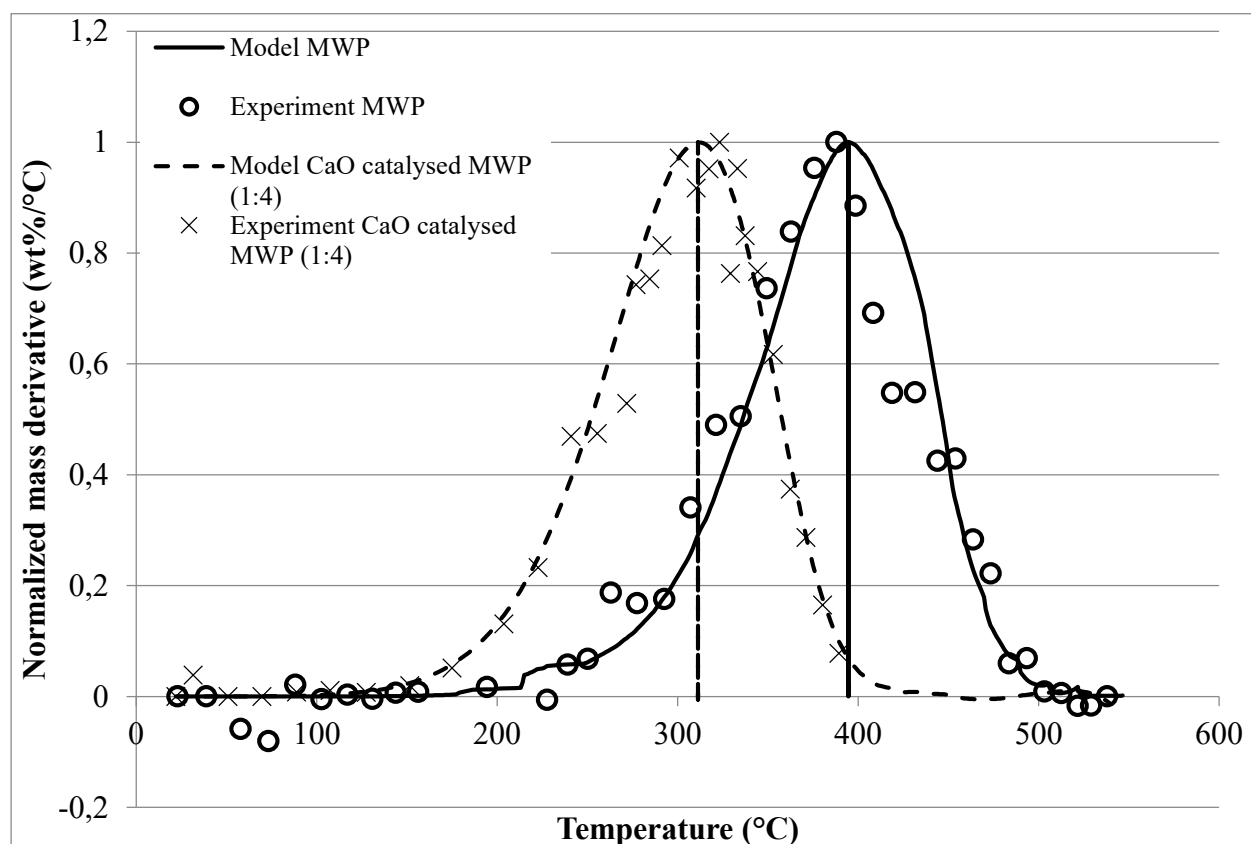


Figure 5. 4: Normalized mass derivative versus temperature for both catalyzed and non-catalyzed MWP of paper cups

We first validate the model by measuring the temperature in the center of the pyrolysis compartment and compare to the results from the COMSOL model. It is noteworthy that no fitting was done on the COMSOL model, and temperature is calculated directly by considering the dielectric properties of the respective mixtures. Figure 5. 5. shows that the model matches with the

experimental data, which confirms the reliability of such model in predicting the temperature profile inside the pyrolysis compartment.

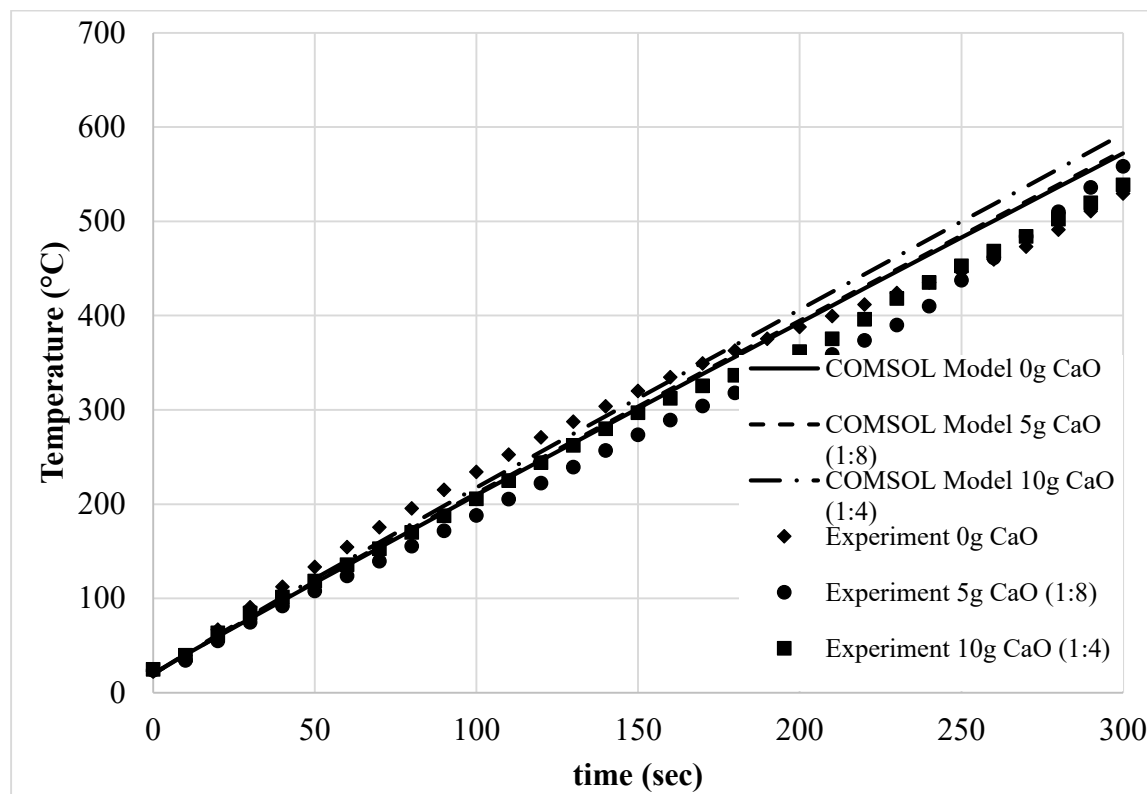


Figure 5. 5: Comparison between COMSOL model prediction for temperature and experimental measurement in the central part of the reactor

We use the model results and the derived temperature profile for large scale pyrolysis (40g of paper), and predict the conversion in every position in the axial direction between 0 and 300 seconds. We compare the results between the non-catalyzed reaction and CaO catalyzed reaction with 1:4 CaO to paper mass ratio. And we use times of reaction beginning and end as validation means. This time for beginning of reaction was notably shorter when calcium oxide was added.

Table 5. 3 : Approximate time beginning and end of the pyrolysis experiments

Experiment	Baseline (no CaO)	Catalyzed reaction (CaO: paper ratio)	
		1:8	1:4
Beginning of reaction (sec)	150	80	70-80
End of reaction (sec)	250	150	150

Figure 5. 6. shows that, high conversions are attained faster in the catalyzed reaction. It also shows that the conversion axial profile is more uniform when calcium oxide is present due to the enhanced thermal conductivity of the mixture. Therefore, we experimentally observe vapors production almost twice earlier in the catalyzed reaction which is consistent with the simulations. In fact, we achieve similar conversions between the two experiments with around 60-70 seconds time difference.

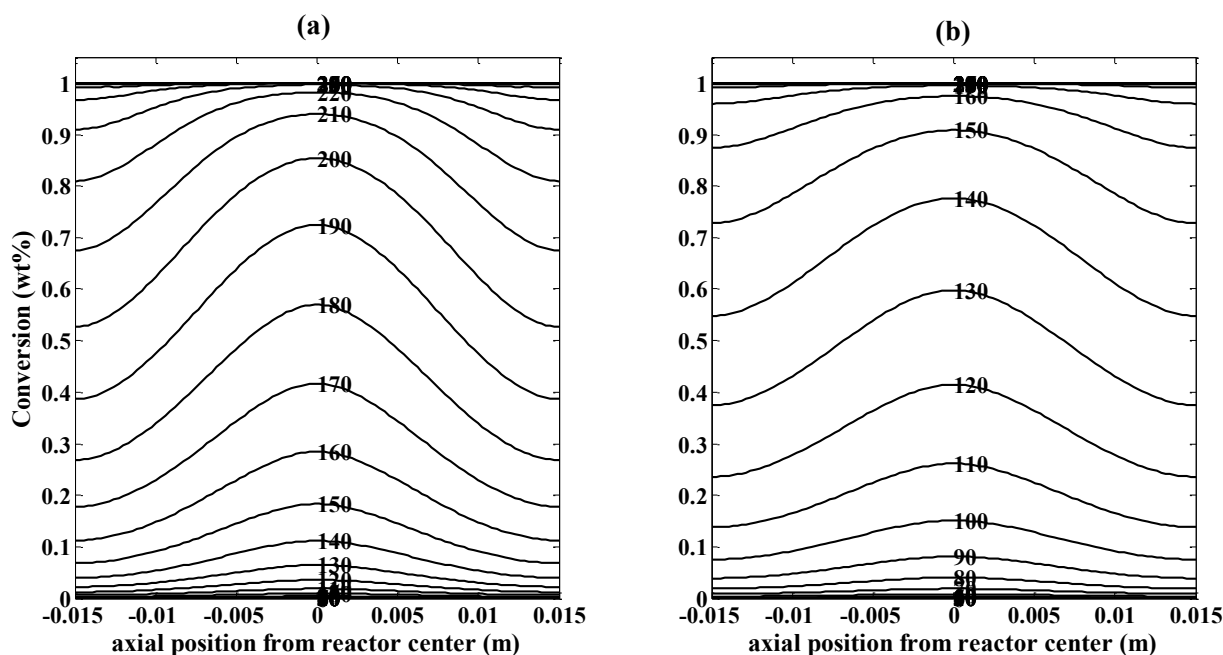


Figure 5. 6: Conversion in large scale pyrolysis experiment at times from 0 to 300 seconds for the (a) non-catalyzed pyrolysis of paper cups and (b) 1:4 CaO to paper mass ratio catalyzed pyrolysis (labels stand for time in seconds)

The uniformity of the conversion profile through the axial direction when CaO is present results in higher amounts of volatiles produced at a certain time. Thus, vapors quantities are substantial and more observable. Besides, the decrease in the reaction temperature due to CaO catalytic activity yields to early vapor formation/ observation. The cease of vapor production as a sign of reaction end is observed earlier in the catalytic pyrolysis comparatively with non-catalyzed reaction as simulation exhibits.

In order to find appropriate kinetic parameters for each of solid, liquid and gas production, we rely on data from Shen & al.'s (2009) work [134]. In this work, two kinds of apparatus are used: a TGA-DTG coupled with an FTIR and a pneumatic transport pyrolysis reactor. In this second reactor, the system is purged with nitrogen. Then, cellulose particles (200 μ m) are transported with a feeding flow through the furnace in a quart tube. Char is collected in a carbon filter, tar/oils in a double condensation system and gas in gas bags. The heating of cellulose pyrolysis is insured by a carborundum heater. And temperature is measured at the wall of the furnace (Figure 5. 7.). Reactions are not pre-heated before the feeding.

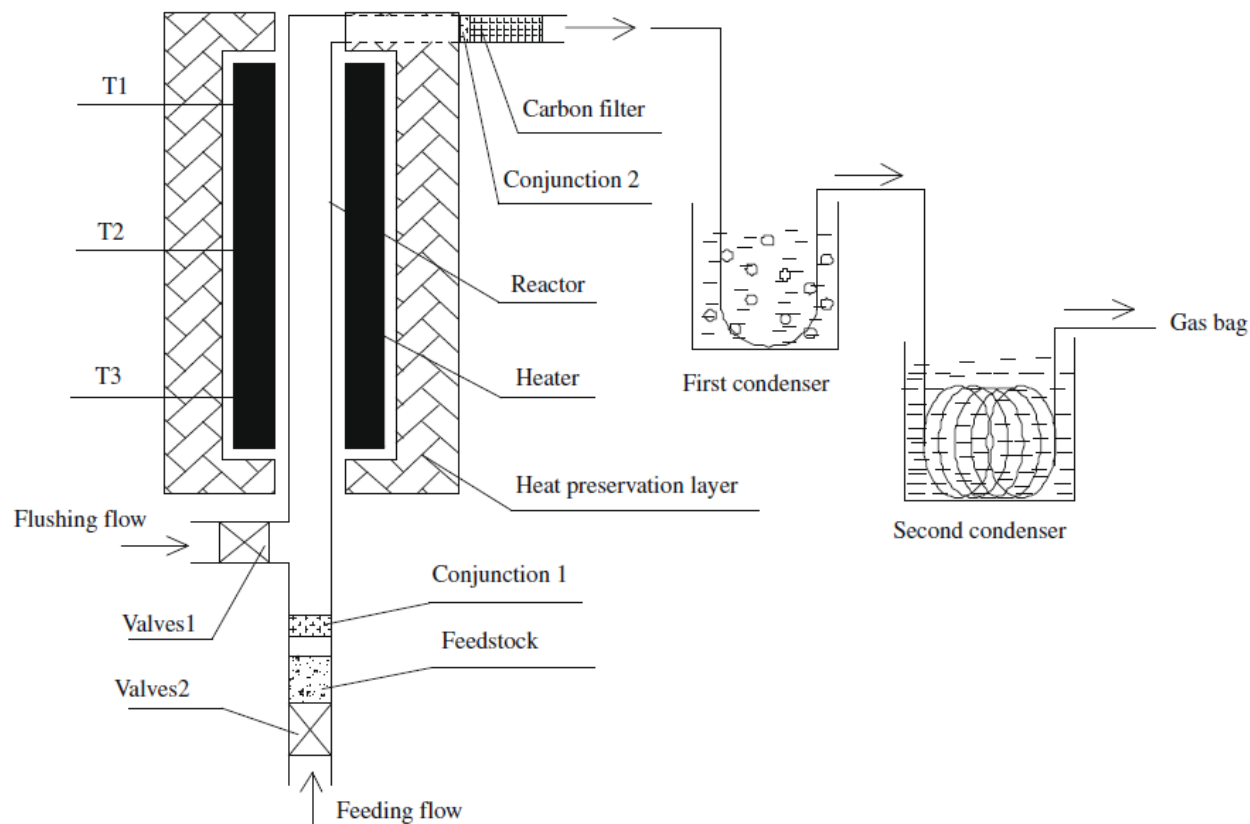


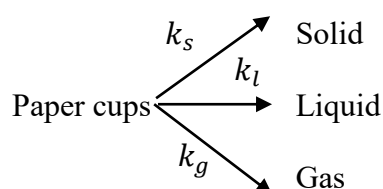
Figure 5. 7: Cellulose pyrolysis apparatus in Shen & al. [73]

Cellulose particles are ascending with a residence time of 0.44 – 1.32 seconds. This time is not sufficient for the particles to reach temperatures of furnace walls at these operating conditions. In order to assess temperature of cellulose in these conditions, we develop a model for temperature that we solved using COMSOL simulation (details given in Annexe A). Heat is mainly transferred by convection since the particles are transported by nitrogen flux. Nitrogen in the heated tube is considered to be at the same temperature of furnace wall. This assumption is emitted by the authors and is the maximum temperature that nitrogen could reach at operating conditions. COMSOL simulation shows that cellulose is at lower temperature than measured at furnace wall after specified residence time even when using very high heat transfer coefficient.

The difference between temperature measured at the wall and the particle's temperature after 0.44 seconds increases with higher wall temperature. This difference is between 120-130°C. Hence, we propose to correct the temperature using. In the same work, the TGA experiment shows that residual mass of cellulose pyrolysis (char yield) at low heating rate (5°C /min) is around 10% and a peak point of DTG curve is at 377°C [134]. While results from the pyrolysis apparatus (pneumatic

transport reactor) suggest that at 420°C, char yield is 47%. Nevertheless, low heating regimes favour char production [26], so it is more likely that the yield of char would be higher in the 5°C/min experiment rather than at 420°C experiment. This confirms that particles entering the pyrolysis apparatus experience lower temperature/ heating regimes.

As explained in section 3.2, we consider three parallel reaction model.



k_s , k_l and k_g are Arrhenius reaction constants. From the work of Shen & al. (2009), we can calculate the values for gas and liquid production constants and plot them against corrected temperature (Figure 5. 8.).

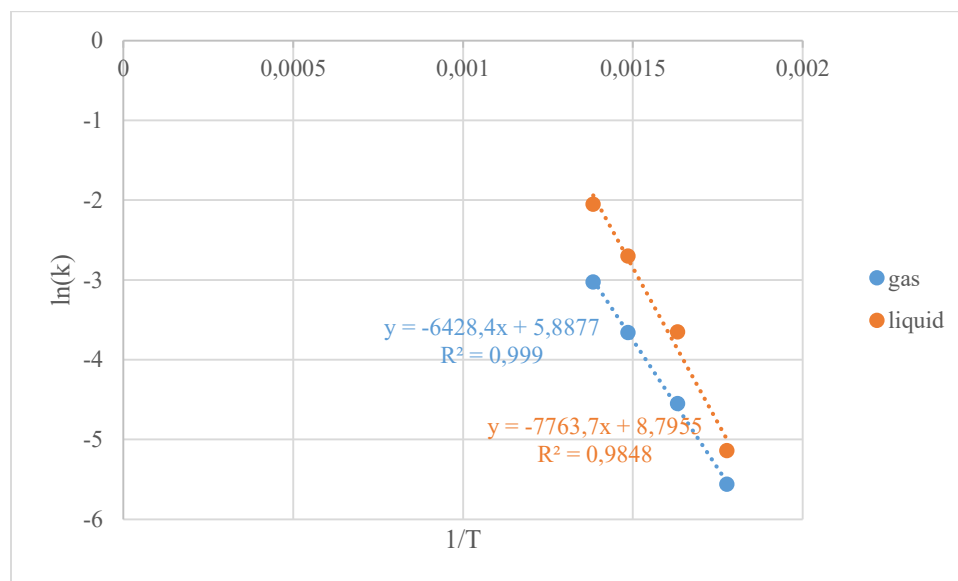


Figure 5. 8: Arrhenius constants logarithm for gas and liquid production as a function of reverse corrected temperature

Using this data, we calculate kinetic parameters and compare model predicted selectivity with experimental selectivity for baseline experiment –non catalytic experiment. Correcting particle temperature by subtracting 130°C from wall temperature results in a good agreement between proposed model and experimental data.

We also calculated kinetic parameters for catalytic reactions. We can see that for experimental data, adequate activation energy is lower in the case of catalytic pyrolysis comparatively with baseline experiment. Pre-exponential factor was not changed in these calculations. Calcium oxide catalytic activity is confirmed by this later finding.

Table 5. 4: Experimental and model predicted selectivities for liquid and gas

Experiment		Activation energy (kJ/mole)	A-factor (s⁻¹)	Model selectivity (wt%)	Experimental selectivity (wt%)
Baseline experiment	Liquid	64.5	6.6×10^4	59%	60%
	Gas	53.4	360	28%	30%
12.5% CaO	Liquid	60.1	6.6×10^4	58%	57%
	Gas	50	360	32%	32%
25% CaO	Liquid	55.3	6.6×10^4	60%	61%
	Gas	43.7	360	30%	29%

5.7 Conclusion

The temperature profile simulation on a developed COMSOL program shows that, by decreasing the size of the reactor, temperature becomes uniform. Therefore, we design a small reactor to better control temperature and examine the kinetics. The developed MW-TGA allows us to define the effect of calcium oxide on pyrolysis kinetics of paper cups using microwaves as a source of heat. Repeated experiments show a low deviation, confirming the adequacy of mixing and temperature measurement.

We show in previous studies that the temperature profile (heating regime and reaction temperature) is crucial for the reaction mechanism. In this study, calcium oxide exhibits interesting catalytic

properties, despite the low surface area. The pyrolysis temperature of paper cups decreases significantly in the presence of calcium oxide. This decrease is accompanied by a decrease in the activation energy from 69 kJ/mole to 64 kJ/mole for the 1:8 CaO-to-paper mass ratio, then to 59kJ/mole for 1:4 ratio; while pre-exponential factor are kept constant. Energies of activation for liquid and gas production are lessened as well with CaO addition.

Results from the model fitting are applied to a large scale pyrolysis and time of beginning and end of reaction is consistent in both the simulations and the experiments. In our study, calcium oxide fulfills two important roles. It improves conductivity of the mixture and facilitates an early cracking of large molecules. The temperature/conversion profile is more uniform and higher quantities of volatiles are produced at the early stages of the experiment.

CHAPITRE 6 ARTICLE 3: CALCIUM OXIDE CATALYSED MICROWAVE PYROLYSIS OF PAPER CUPS: ANALYSIS OF OIL QUALITY

Soumaya Benzennou, Mai Abdelnaby Attia, Jean Philippe Laviolette, and Jamal Chaouki*

Department of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, Quebec, Canada

**Corresponding authors: Soumaya Benzennou (TEL: +1- 514- 431-5103), Jamal Chaouki (TEL:+1- 514- 340- 4711x4034, FAX:+1- 514- 340- 4159), E-mails:soumaya.benzennou@polymtl.ca, jamal.chaouki@polymtl.ca*

Soumis à FUEL

6.1 Présentation de l'article:

Ayant conclu que l'oxyde de calcium a un effet catalytique sur la pyrolyse des verres en papier en diminuant l'énergie d'activation de la pyrolyse globale ainsi que les énergies d'activation respectives pour la production des gaz et liquides, nous voulons évaluer l'effet de ce catalyseur sur les huiles finales. Pour cela, les huiles produites avec et sans oxyde de calcium sont analysées qualitativement et quantitativement dans divers appareils et les résultats sont comparés entre la pyrolyse avec et sans catalyseur.

6.2 Abstract

Microwave pyrolysis (MWP) of household waste in generation sites is an attractive opportunity to considerably reduce waste nuisance and its negative impact on the environment. While most gaseous and solid products are suitable enough for fossil gas and char substitution, pyrolytic oils are generally inadequate for direct integration into existing processes. In this study, the effect of calcium oxide as an additive to microwave pyrolysis of paper cups is examined. The oil acidity is reduced by 54% when calcium oxide is present. GCMS analysis shows that long chain sugars are substituted by lower molecular weight compounds and/or anhydrous sugars. Glycolaldehyde production and 5-hydroxymethylfurfural are observed, consistent with existing studies' findings. Lower carbon number chains replace higher ones. Acetic and propionic acids content decrease by

30% and 65% respectively. And higher value chemicals were produced when calcium oxide was added such as glycolaldehyde. This compound did not appear in oil from non-catalytic reaction, and was produced with a mass content up to 12 wt% when CaO was present. Hence, pyrolytic oil could be used as a source of added-value chemicals. Calcium oxide is a cheap catalyst and the process modification consisted on simply adding quantities of it inside the pyrolysis compartment.

Keywords: microwave, pyrolysis, catalytic pyrolysis, household waste, oil upgrading.

6.3 Introduction

In 2012, the World Bank reported that municipal waste production reached 1.3 billion tonnes per year; and this quantity will double by 2025. Municipal waste is an abundant and cheap resource that contains a significant fraction of biogenic carbon and could potentially be used as a substitute to fossil resources. Valorizing landfill decomposition gases may reduce the total greenhouse gases (GHG) emissions by up to 80% [16]. Municipal waste can be used as fuels or converted to fuels with standardized characteristics (refuse-derived fuel (RDF) or re-engineered fuel (ReEF)) that can substitute fossil fuel alone or with solvents to reduce SO_x emissions [3, 17]. Gasification consists in partially oxidizing the waste to produce a CO and H₂ rich synthesis gas (syngas) [15]. Finally, pyrolysis consists in heating the waste in the absence of oxygen at moderate temperatures (350-450°C), which prevents production of dioxins [18] and oxygenated hazardous gases. It mainly favors liquid production with significant content of added value chemicals [135] or breaks down polymers into their monomer form for high efficiency recycling [136].

However, the pyrolytic oil needs to be further processed to separate high value components or to be upgraded as a whole. Bridgwater (2012) reported the various issues that impedes pyrolytic oil industrialization from which we retain high acidity, high viscosity, low H:C ratio, high oxygen and long unsaturated chains content, etc.[26]. These features are worsened by storage and aging.

To upgrade the pyrolytic oil, many studies have focused on hydrotreatment (hydrocracking and hydro-deoxygenation), which is a standard process in petrochemical plants [61, 64-69, 71, 72]. The hydrogen pressure in these processes typically varies from ambient to 14 MPa. The most commonly used catalysts are platinum, palladium, cobalt, nickel, and ruthenium based. The final cost of the upgraded pyrolytic oils is around 1.5 to 3 times higher than petroleum oils with similar

characteristics for fuel applications, as Baldauf & al. (1994) report [62]. Bridgwater & al. (1992) claim that upgrading either by hydrotreatment or zeolite synthesis may cost up to 80% of total oil production cost, reducing the competitiveness of these oils [75]. This is in agreement with Baldauf & al. (1994) who assess that one third of total upgrading cost is absorbed by hydrogen cost [62].

Extensive post-processing of pyrolytic oils might be avoided by adjusting pyrolysis conditions to perform an in-situ oil upgrading. For instance, several studies report that using microwaves as a heating medium results in pyrolytic oils of higher quality compared to oils from electrically heated pyrolysis. Microwave pyrolysis result in pyrolytic oils with lower toxic polycyclic aromatics and hydrocarbons, higher H:C ratios, lower polar components, higher aromatic content, lower sulfur content [43, 44], etc.

Catalytic pyrolysis is another means for in-situ pyrolytic oil upgrading. Calcium oxide (CaO), for instance, is a catalyst that is both cheap and widely available. It is reported to catalyze secondary cracking reactions and decrease tar yield, promote high molecular weight compounds decomposition (e.g. phenolic to CO [76]), decrease oxygen content, and increase H:C ratio [76, 77]. Some other researchers claim the ability of CaO to catalyze water gas-shift reactions thanks to hydrogen fraction enhancement in pyrolysis gases [36].

In this paper, we report the results from microwave pyrolysis of paper cups using calcium oxide in the feedstock as a medium to enhance final liquid quality. We choose paper cups due to their abundance in municipal waste (paper share is up to 31% according to World Bank). The raw material contains a high amount of oxygen. Ergo, this oxygen is more likely to be found in the oils, forming complex and undesired species. Moreover, their ability to absorb contaminants reduces their recycling adequacy and complicates their handling. The temperature profiles are measured, final yields are calculated, and liquids are thoroughly analyzed.

6.4 Experimental

6.4.1 Material

We used paper cups shredded to an average size of 3.0x0.5 cm². The elemental analysis of paper is shown in Table 6. 1. (oxygen content is calculated by difference).

Table 6. 1: Water content and elemental analysis of paper cups

WATER CONTENT	ELEMENTAL ANALYSIS				
	C	H	N	S	O
1.1%	49%	7%	0%	0%	44%

The calcium oxide used was provided by Sigma Aldrich ($dp < 25\mu\text{m}$). Since neither paper nor calcium oxide (CaO) absorb microwaves; graphite from Labmat ($dp < 20\mu\text{m}$) was added to all the paper/CaO mixtures. Dielectric properties of paper ($\epsilon' = 3.15$, $\epsilon'' = 0.5$) and calcium oxide ($\epsilon' = 2.39$, $\epsilon'' = 0.00$) were measured in the Electrical Department of Ecole Polytechnique of Montreal, while those of carbon were taken from the literature ($\epsilon' = 7$, $\epsilon'' = 2$) [137].

Graphite and calcium oxide dimensions were chosen to be small in order to enhance the mass transfer between the compounds. SEM image of the mixture confirms that the surface of paper is properly covered by graphite and calcium oxide for the chosen ratios (Figure 6. 1.(b)). Figure 6. 1. (a) shows the case of non uniform mixture, we can see that the fibrillar structure of cellulose is detectable under graphite/CaO powder. We assume that when molecules from paper cups decompose, and thanks to the high surface coverage by graphite and calcium oxide, they will be at the same temperature and see the same catalytic activity regardless of their position.

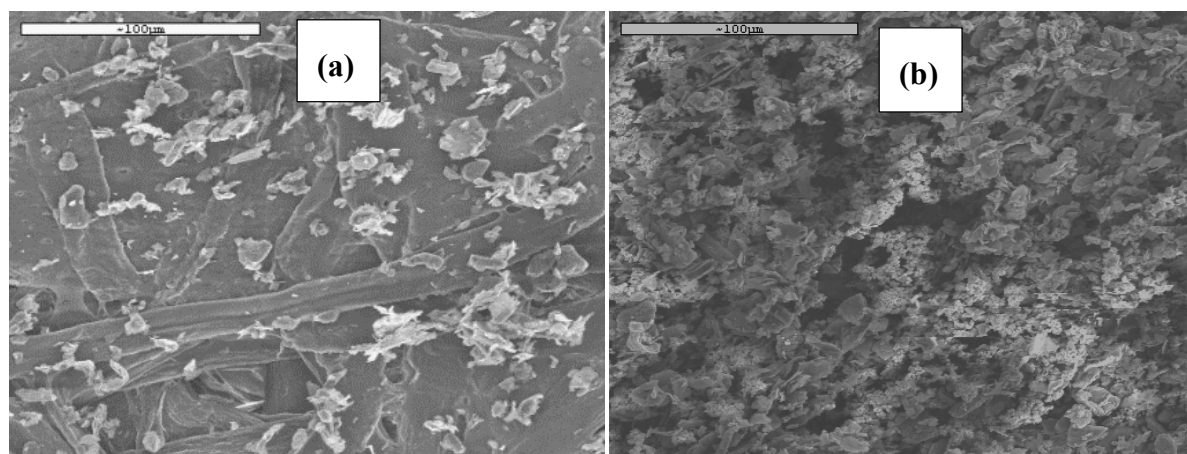


Figure 6. 1: SEM image of paper surface covered by graphite and calcium oxide for (a) non uniformly mixed (b) uniformly mixed components.

6.4.2 Experimental setup

All the experiments were achieved in a microwave oven from Microwave Research Inc. (Model BP-211, 230 V) with a frequency of 2.45 GHz and maximum power of 3.2 kW. The pyrolysis cylindrical compartment was a quartz reactor with a length of 15 cm length and an inner diameter of 5cm. The exit of the compartment was attached to a double condensation system (primary and secondary condensation) to condense the oil.

To measure temperature, an ungrounded Thermocouple K-type (1/8") grounded to the cavity was used. Luque & al.(2012) confirmed the accuracy of such measurement technique, since the insulation eliminates any interaction between microwaves and the thermocouple probe [138].

6.4.3 Method

Experiments were performed with 1.6 kW of microwave power. Radiation was kept for 800 seconds and the reactor was not sealed to allow volatiles to exit the pyrolysis chamber as soon as they were produced. We compared the baseline experiments, where paper was pyrolyzed alone, with experiments where two calcium oxide mass fractions were added (the percentage is the fraction of calcium oxide mass over paper mass). Experiments are summarized in Table 6. 2. These experiments were performed three times to ensure repeatability.

Table 6. 2: Experiments of microwave pyrolysis of paper cups

EXPERIMENT	PAPER MASS (g)	GRAPHITE MASS (g)	CAO MASS (g)
Baseline	40	10	0
12.5% CaO	40	10	5
25% CaO	40	10	10

During a typical experiment, the samples were placed in the quartz reactor attached to the primary and secondary condensation systems. The refrigerant used in the condensers was controlled at a temperature of 10°C. The oil-collection flasks were immersed in iced water at 0°C. The entire system was purged with nitrogen using three vacuum/nitrogen cycles before each run.

The thermocouple was positioned inside the reactor at three locations spaced by 3cm to ensure the absence of hot spots. The distance between the last point and the bottom of the reactor was 4cm: maximum distance allowed by the length of the thermocouple. Since the reactor had an I.D. of 5 cm and a length of 15 cm (three times higher than its diameter), dissipation through the radius of the heat was assumed to be faster than through the length and a higher temperature gradient was likely to occur along the axis of revolution.

All the parts were weighted before and after each run. Quantities of oil in the primary and secondary condensation systems were weighted by difference. Less than 5 wt% of the oil was lost in the tubes and the secondary condensation system including in the second flask. Thus, the most significant oil fraction was collected in the first flask. Oils collected were then analyzed in different apparatus.

In a set of experiments, where each set corresponded to a certain amount of CaO, oils were collected and labeled individually. Hence, for each amount of CaO, we collected three individual phials that were each analyzed as detailed subsequently.

6.4.3.1 KARL FISHER

We used the V20 Compact Volumetric KF Titrator provided by Mettler Toledo. The solvent was HYDRANAL®-Methanol dry and the titrant was HYDRANAL®-Composite 2 (Sigma Aldrich). Around 1mg of oil was dissolved. The equilibrium was set to be reached when the potential measured by the electrode was <150mV and drift<30µm/min. The water percentage was consequently given.

6.4.3.2 RHEOMETER

Viscosity measurement was achieved by Physica MCR501 provided by Anton Paar using a Couette geometry. Each sample was (1) stirred for 5 min, (2) subjected to shear rates from 5 s⁻¹ to 500 s⁻¹ increasingly, (3) stirred again for 5min, and (4) subjected to shear rates from 500 s⁻¹ to 5 s⁻¹ decreasingly.

6.4.3.3 Elemental analysis

Carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur mass percentages were measured in EAS1108, provided by Fisons instruments S.p.A., in the chemical department of University of Montreal (Canada). 2mg of

oil in tin capsule was introduced in a combustion chamber maintained at 1021°C, and where the flow of helium was temporarily enriched with pure oxygen. The combustion gases (CO₂, H₂O, N₂ and SO₂) were then analyzed by chromatography primarily calibrated to give the C, H, N, and S percentages. The oxygen percentage was determined by subtraction. These experiments for the same oil were repeated twice, if the error was higher than 2%, a third experiment was done.

6.4.3.4 ACID TITRATOR

For total acid number determination, we used a G20 Compact Titrator (Mettler Toledo). The solvent was prepared in situ as a mixture of 0.5 toluene, 0.495 isopropanol, and 0.05 deionized water volume fractions. The titrant was also prepared by dissolving KOH in isopropanol with a concentration of 0.01M.

6.4.3.5 GCMS

GCMS analysis was achieved in a GC Clarus 580 (Perkin Elmer) in series with MS Clarus SQ 8S (Perkin Elmer). GC column used is Elite WAX (30m length, 0.25mm ID). We dissolved each sample in methanol (HPLC Grade, Sigma Aldrich) to 100ppm. The GC-MS mass range is from 1 to 1200 u and it can detect 1ng of mass of any component.

The method in the GC consisted on (1) initiating the temperature to 60°C for 2 min, (2) heating to 200°C at a rate of 10°C/min, (3) keeping the sample at 200°C for 7 min, (4) heating to 250°C at a rate of 5°C/min, and (5) holding for 30 min. The pics were analyzed with a NIST 2011 library.

We used the GC-MS results as a starting point to establish a probable mechanism of paper cups decomposition. We relied on the bond energy in molecules and final products to determine certain mechanisms of certain compounds production. Our mechanisms are in agreement with the scientific literature [134, 139].

6.4.3.6 GC-FID

In order to obtain quantitative information about the oil analysis, we calibrated certain compounds that we assumed adequate to judge on any positive effect of calcium oxide addition to pyrolysis compartment. Thus, using standards of propionic acid, acetic acid and glycolaldehyde, we calibrated the GC-FID (Perkin Elmer, Clarus 500) with pure dilutions – pure compounds were

diluted to different percentages. Then we analyzed oils diluted to 0.5 wt% in methanol (HPLC grade) solvent and quantified the concentration of the three compounds in the oils. Same heating method and column as in the GCMS were used for the GC- FID.

6.5 Results and discussion

6.5.1 Effect on temperature:

The temperature inside the sample was monitored in real-time during each experiment. Temperature measurements at the three positions show that hot spots did not occur within the sets of experiments, and maximum standard deviation is less than 10%. The temperature uniformity suggests that the small size of the shredded paper cups allowed void between the particles, thus enabling the waves to propagate everywhere inside the pyrolysis reactor. This is not the case when using a block of wood, as in Farag & al. (2012) [114]. The energy dissipation into the material limits the penetration of the waves inside the block and creates hot/cold spots. By shredding the paper and using very fine graphite particle ($<20\ \mu\text{m}$), we were able to uniformly distribute graphite among paper and avoid such behavior in our experiments. Figure 6. 2. compares the average temperature profiles for the three experiments along with standard deviations in some selected points. The standard deviation plotted is the maximum deviation between different experiments and experiments at different points.

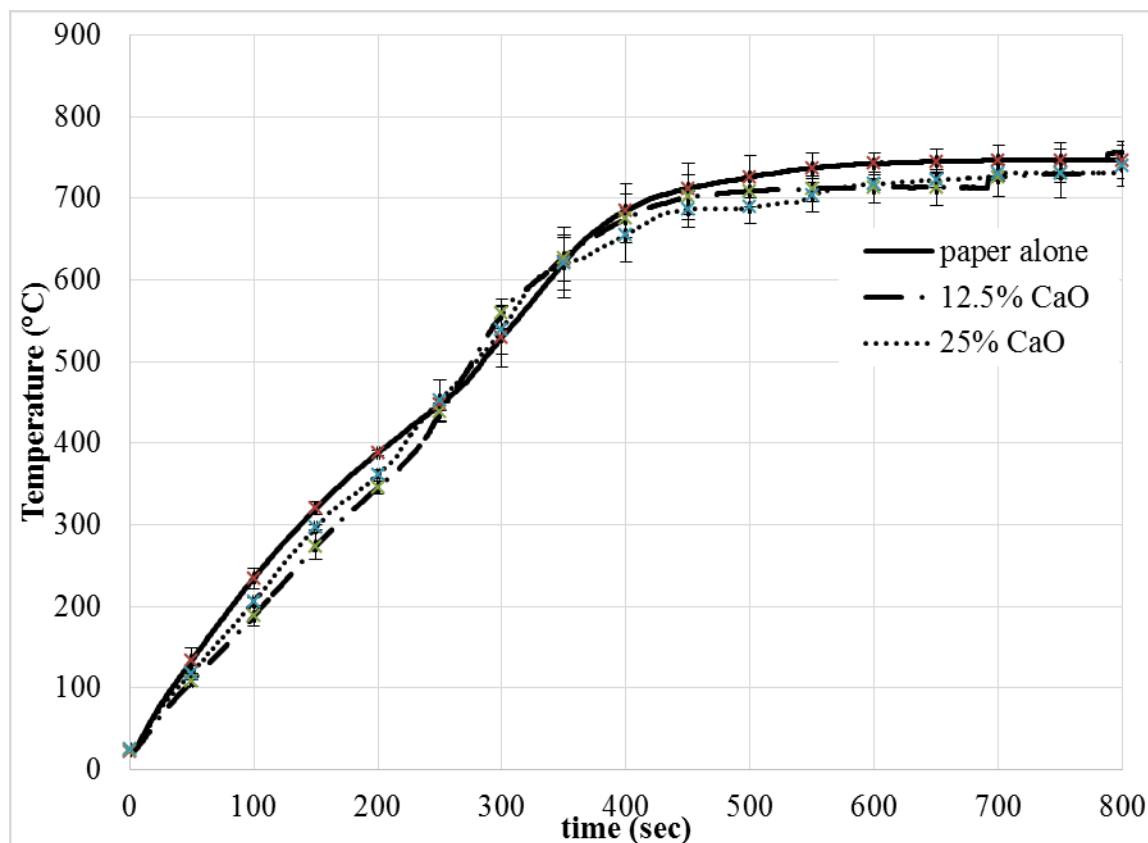


Figure 6. 2: Comparison of the temperature profiles with/without calcium oxide

We can see from the plot that the temperature profiles were similar as the CaO content was varied. The standard deviation between the three profiles reaches a maximum of 10%. Furthermore, no apparent trend is observed in the temperature profiles as each curve is within the experimental scatter. Thus, these results strongly suggest that varying the CaO content did not affect the sample temperature and that variations in the oil's properties should not be due to variations in temperature.

6.5.2 Effect of calcium oxide on final products:

At the end of each experiment, solid and liquid mass fractions were calculated as the difference between the mass of full containers/tubes and initial mass. The gas mass fraction was the remaining fraction of the overall converted mass. The yields of each of the three products did not significantly change. As the CaO content increased, no trend in the data is evident. Solid, liquid and gas yields were around 10, 60 and 30 wt% respectively.

Increasing the CaO appeared to cause a slight decrease in water content accompanied by an increase in viscosity. However, these changes were not significant. Water content in the three oils (paper alone, 12.5% CaO and 25% CaO experiments) was around 45% and their viscosity did not exceed 7 mPa.s. This viscosity was relatively low compared with value reported in the literature for cellulose pyrolysis [52] (from 40 to ~100 mPa.s).

As far as the elemental composition of the oils is concerned, lower oxygen content was accompanied by higher carbon content for 12.5% CaO experiment. However, no trend among the data is apparent as increasing the CaO content to 25% increased oxygen and decreased carbon content. Therefore, it cannot be concluded that calcium oxide can decrease oxygen percentage in our case. These results are not consistent with M.R. Khan (1987), who found a significant decrease in oxygen percentage in liquids when CaO was added to coal pyrolysis [140]. This might be due to the different materials used (coal versus paper), the low residence time of oils in the pyrolysis compartment (reactor was not sealed so vapors exit the compartment as soon as they are produced), and the relatively high heating rate. It is noteworthy that his results were achieved under a comparatively low heating rate (coal was heated to 500°C in 40 min). The elemental analysis of the oils was similar to that of paper (average of C=48%, H=7%, N=0%, S=0% and O=45%).

Table 6. 3. shows the oil total acid number as a function of CaO content. The acid number significantly decreased as CaO increased. Increasing the CaO content from 0% to 12.5% resulted in a 43% decrease in acid number. A further increase of CaO from 12.5% to 25% had a lower impact as the acid number decreased by only 12%.

Table 6. 3: Oils' acid number for baseline and CaO catalysed paper cups pyrolysis

CaO to Paper mass ratio	Acid number (mg KOH/g)
Baseline (no CaO)	90 ± 10
12.5% CaO	51± 3
25% CaO	41± 2

The observed decrease in acid number in the presence of CaO is likely due to the strong basicity of CaO. In fact, acids might be trapped in solid form as salts, or cracked into other non-acidic compounds immediately after their formation. Lai & al. (1987) observed that, at low temperatures

(350-500°C), m-cresol (with modest acidity and $pK_a=10$) reacted with CaO to produce mainly water in an acid-base reaction mechanism [141]. The remaining solid was a salt able to decompose to CO, CH₄ and toluene further if subjected to a higher temperature (600°C).

In our case, the major acid compound was acetic acid as detected via GC-FID, which is consistent with the result from previous studies [142]. Similarly to m-cresol, it is reasonable to assume that it either forms a salt in the presence of calcium oxide, and/or is converted due to the cracking ability of CaO. In Blake & al. (1968), acetic acid heated to temperatures between 460 and 595°C under a pressure up to 1 atm was more likely to decompose following decarboxylation and dehydration mechanisms [143]. It can also form a salt in presence of calcium oxide as is the case for the m-cresol. This later salt can decompose into calcium carbonate and acetone at temperatures around 620°C [144]. Secondary decomposition of acetone yields to gaseous products such as CO, H₂, CO₂, CH₄ and C₂H₄.

These reactions could lead to water formation. However, the water content did not increase in the current study. This could be explained by the fact that CaO is a catalyst to water gas shift reactions as well. This hypothesis is given by Menendez & al. (2004) who found a greater hydrogen percent in the gas fraction when CaO was present in the sewage sludge [36].

As for the eventually formed salts, they would decompose due to high temperature inside the microwave oven. An XPS analysis of the char formed from the 25% CaO experiment was conducted. Results showed that calcium was mainly present as CaO with small amounts of Ca(OH)₂, and there was no salt with a carbon bond (e.g. Ca(CH₃COOH)₂ was not present). This confirms that, if there were any salts formations, they might have cracked due to high temperature in the oven. Calcium hydroxide salt present in the char was mainly related to humidity absorption during char storage. The high temperature reached in these experiments (around 700°C) would not allow for such a salt to be formed since its pure form (Ca(OH)₂) decomposes at lower temperatures (512°C) to CaO [145].

Qualitative analysis by GC-MS allows the detection of the chemical compounds reported in Table 6. 4. As stated in experimental section, the detection limit of a certain molecule is 1ng. We also report peak areas of the species measured by GC-FID.

Table 6. 4: GCMS analysis of oils from baseline and CaO catalysed pyrolysis of paper cups

Chemical formula	Name	Peak Area for CaO/Paper mass percentage [uV*sec]		
		0%	12.5%	25%
C₂H₄O₂	Acetic acid	2162.46	1981.38	1538.55
C₂H₄O₂	Methyl formate			1088.23
C₂H₄O₂	Glycolaldehyde	--	3498.35	7242.92
C ₃ H ₆ O ₂	2-Propanone, 1-hydroxy-	3051.52	3610.39	4001.76
C₃H₆O₂	Propanoic acid	10713.21	3990.21	3825.35
C₄H₈O₂	1-Hydroxy-2-butanone	325.01		
C ₄ H ₁₀ O ₃	2-Furanethanol, β-methoxy-(S)-	1905.53	1981.38	1838.55
C₄H₈O₄	Glycolaldehyde dimer			121.11
C₅H₈O₃	Butanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	1122.03		
C ₅ H ₁₂ O ₃	Ethane, 1,1,1-trimethoxy-	1343.85	1535.95	1321.63
C₅H₁₀O₅	D-Ribose	7466.88		
C ₅ H ₁₀ O ₄	D-erythro-Pentose, 2-deoxy-	982.01		
C₆H₈O₂	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	216.98	289.20	2095.62
C₆H₈O₂	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	46812.83	11823.35	
C₆H₁₀O₅	β-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-	126.08	94.19	
C₆H₁₂O₆	D-Allose	6658.66	5333.50	
C₆H₁₂O₆	d-Mannose	241.07		
C ₆ H ₈ O ₄	1,4:3,6-Dianhydro-α-d-glucopyranose	377.62	387.90	369.01
C₆H₁₂O₃	Furan, tetrahydro-2,5-dimethoxy-	10713.21		
C₆H₆O₂	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-			1416.10

C₆H₈O₃	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone= Furaneol			1312.24
C₆H₆O₂	Maltol		3600.25	5602.89
C₆H₈O₄	2,3-Anhydro-d-mannosan			1679.80
C₆H₈O₄	2,3-Anhydro-d-galactosan			1182.66
C₆H₆O₃	5-Hydroxymethylfurfural			5226.39
C ₇ H ₈ O ₃	2-Oxabicyclo[3.1.0]hex-3-ene-4-carboxylic acid, methyl ester			142.04
C ₇ H ₁₄ O ₂	1-Propene, 3,3-diethoxy-		641.72	
C ₈ H ₁₈ O ₂	Hexanal dimethyl acetal		831.78	
C ₈ H ₁₂ O ₄	5-(Hydroxymethyl)-2-(dimethoxymethyl)furan			1416.10
C ₉ H ₁₈ O	2,2-Dimethyl-3-heptanone		222.99	245.56
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	5-Decanone, 6-hydroxy-			164.50
C ₂₀ H ₃₈ O ₁₀	(1S,17S)-3,6,9,12,15,18,21,24,27,30-Decaoxabicyclo[15.13.0]triacontane		157.56	
C ₂₂ H ₄₂ O ₄	2-Hexadecanone, 1-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-		199.76	
C ₂₆ H ₅₄ O ₈	Heptaethylene glycol monododecyl ether		755.72	218.57
C ₂₈ H ₅₈ O ₉	Octaethylene glycol monododecyl ether		238.22	100.41

It is observed from Table 6. 4. that long chains of carbon number up to C28 disappeared in favour of lighter ones (carbon number up to C10) when 25% CaO was present. This suggests that the presence of calcium oxide in microwave pyrolysis compartment improves the cracking of molecules from paper cups pyrolysis and yields more valuable chemicals in the oils. This is in agreement with previous studies.

The GC-FID was calibrated for acetic acid, propionic acid and glycolaldehyde by pure compounds and to measure their respective quantities in the oils (listed in Table 6. 5).

Table 6. 5: Acetic acid, propionic acid and glycolaldehyde mass percentages in oils for the three CaO fractions

COMPOUND	MASS FRACTIONS IN OILS FOR CaO TO PAPER MASS PERCENT OF		
	0%	12.5%	25%
Acetic acid	16.7% ± 0.3%	14.4% ± 0.4%	11.2% ± 0.2%
Propionic acid	1.3% ± 0.05%	0.48% ± 0.02%	0.46% ± 0.06%
Glycolaldehyde	0% ± 0%	5.70% ± 0.1%	11.80% ± 0.4%

Table 6. 4. and Table 6. 5. show that acids and long chain sugars were converted to lighter compounds in the presence of calcium oxide. Acetic acid content decreased by 8% and 30% with 12.5% CaO and 25% CaO, respectively. We can also see that propionic acid percentage decreased by almost 65% with 25% CaO. The addition of CaO therefore improved oil quality by reducing acids as well as corrosion risks. This decrease was accompanied by the appearance of glycolaldehyde whose percentage increased proportionally to CaO addition. Glycolaldehyde doubled when 25% of calcium oxide was present compared from its level with 12.5% CaO.

6.5.3 Chemistry of paper cups degradation process with and without calcium oxide:

Paper cups pyrolysis lead to the formation of several compounds typical of cellulose decomposition. We can thus assume that paper cups are mainly made of cellulose. To improve our understanding about the formation of such degradation compounds, it is essential to explain the chemistry behind the decomposition process of cellulose. Figure 6. 3. to Figure 6. 9. present a tentative mechanism by considering bond energies and previous literature [134, 139]. We propose a full detailed mechanism for cellulose degradation according to the energy of the different bonds originally present in the cellulose structure. Possible pathways for selected species are given to strongly prove the production of such compounds and enhance the results of the analytical techniques. The given mechanism is a possible pathway built considering to the final compound. As we will see later in this section, calcium oxide presence allows formation of new compounds

and relative pathways are given consequently. The bonds and energies¹ involved in this work are summarized in Table 6. 6.

Table 6. 6: Average energy for chemical bonds of interest

Bonds	Average bond energy (kJ/mole)
C–H	413
C–C	347
C–O	358
O–H	467
C=C	614
C=O	745

As shown in Figure 6. 3., cellulose in the paper cup feedstock would first decompose through a radical mechanism forming levoglucosan (**3**). Compound **4** is exposed to ring opening with further degradation forming compound **5** and formic acid. A dehydration process occurs for compound **5** leading to pentanal (**6**) formation. As the temperature increases, pentane (**6**) degrades to compounds **7** and **8** furtherly decomposed to ethanol (**9**). Oxidation of the later gives acetic acid – the oxygen comes from the feedstock. The mechanism interprets the high acidity of the oil as selectivity of acetic acid from cellulose decomposition is quite high when paper is pyrolyzed alone.

¹ T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2d ed., Butterworth, London, 1958; B. deB. Darwent, *National Standard Reference Data Series*, NationalBureau of Standards, no. 31, Washington, 1970; S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* 42:502 (1965); and J. A. Kerr, *Chem. Rev.* 66:465 (1966).

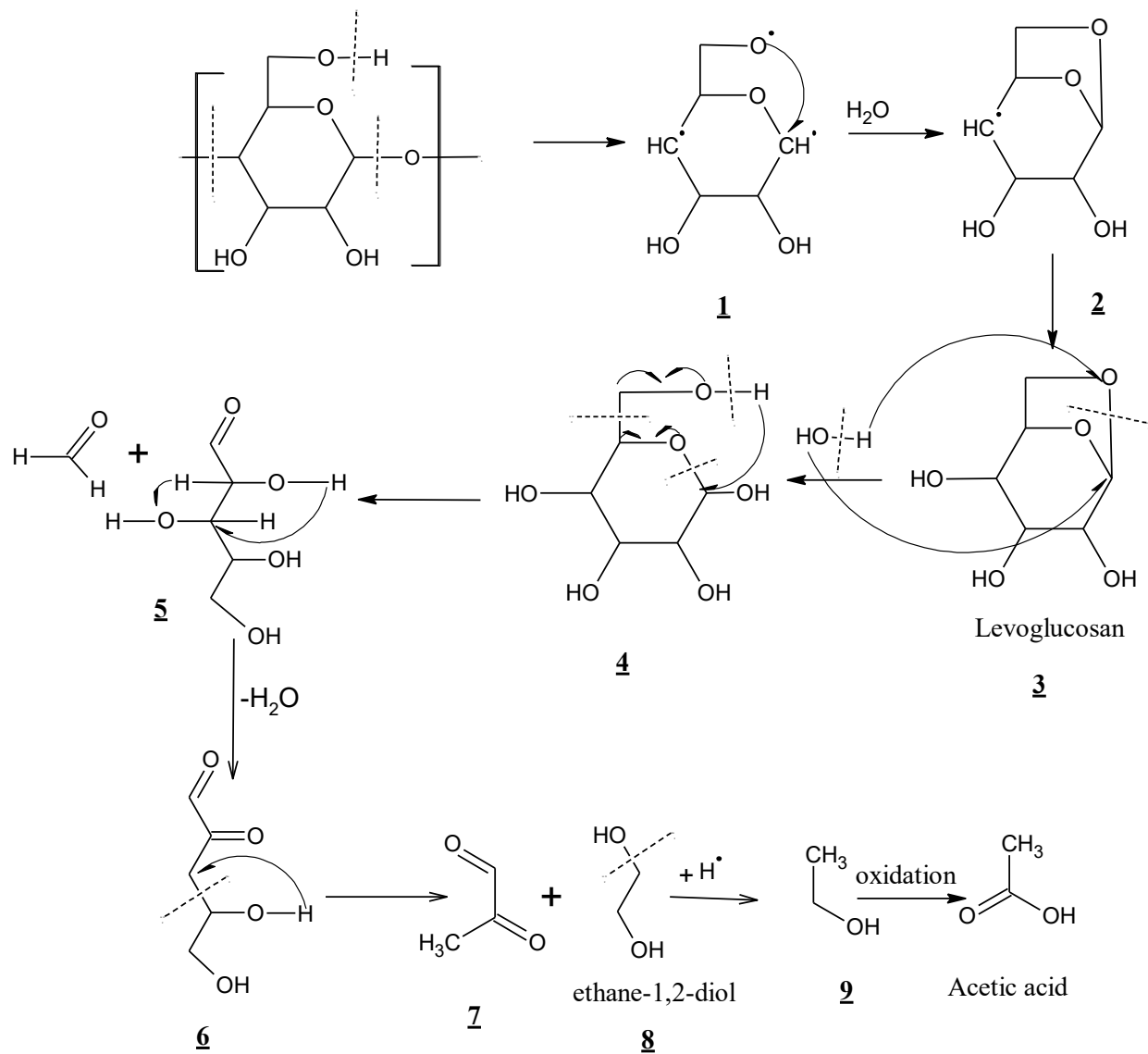


Figure 6. 3: Acetic acid production mechanism from cellulose

In the absence of CaO , compound **6** can take two other pathways of degradation. The first (Figure 6. 4. (a)) consists of losing hydroxyl radical forming the D-Ribose (**11**). And the second (Figure 6. 4. (b)) implies pentanal derivative (**12**) formation followed by further degradation and dehydration process resulting in propionic acid (**16**) production.

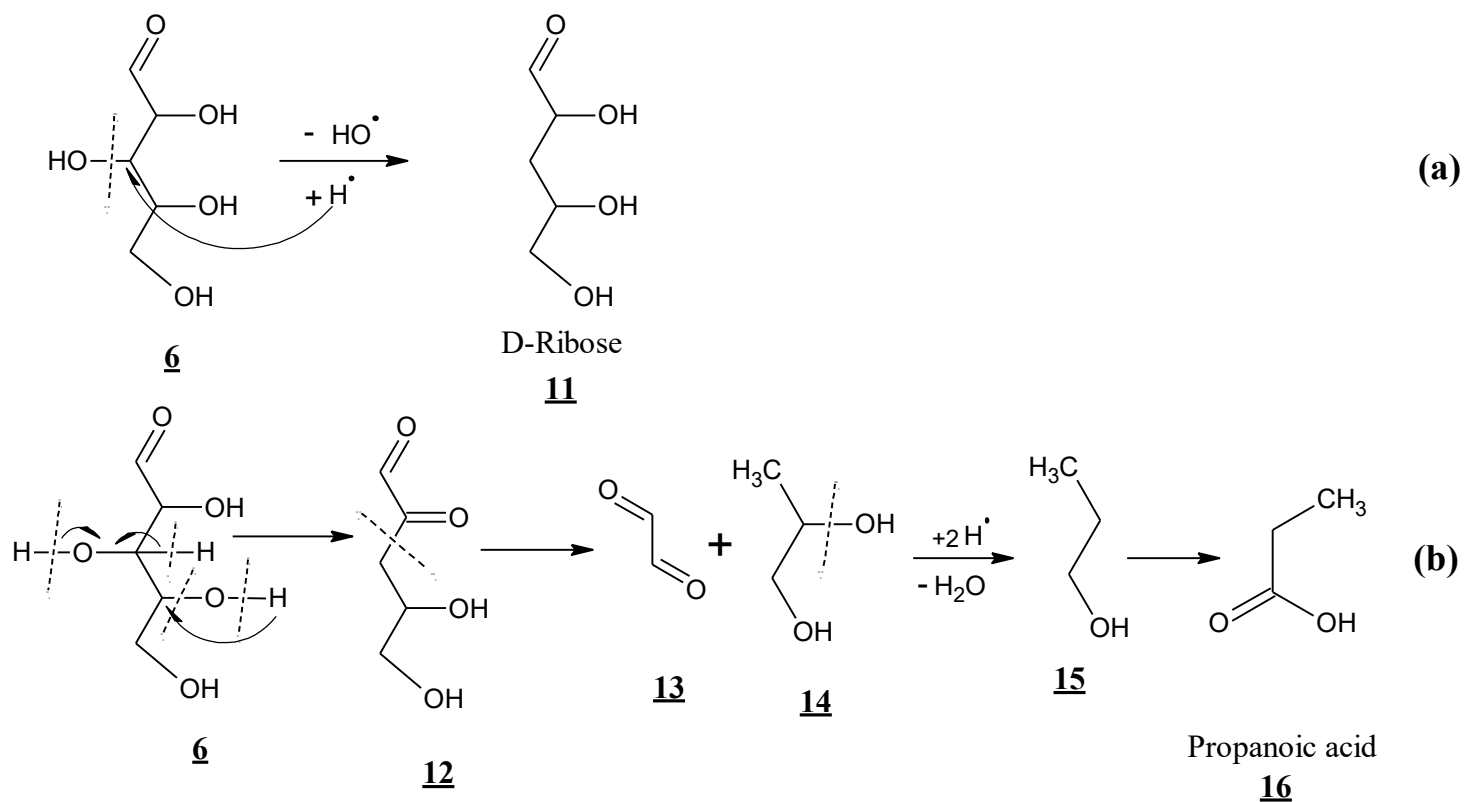


Figure 6. 4: Chemical pathways for (a) D-Ribose and (b) propionic acid production

Compound **4** follows another pathway by withdrawing methanol forming compound **17** (Figure 6. 5.). Dehydration of the later gives methyl 2-oxobutanoat (**18**), degraded to a butanone derivative (**20**): *1-hydroxy-2-butanone*. It is noteworthy to mention neither the later nor D-Ribose are produced when calcium oxide is present: they are most likely cracked to lighter compounds.

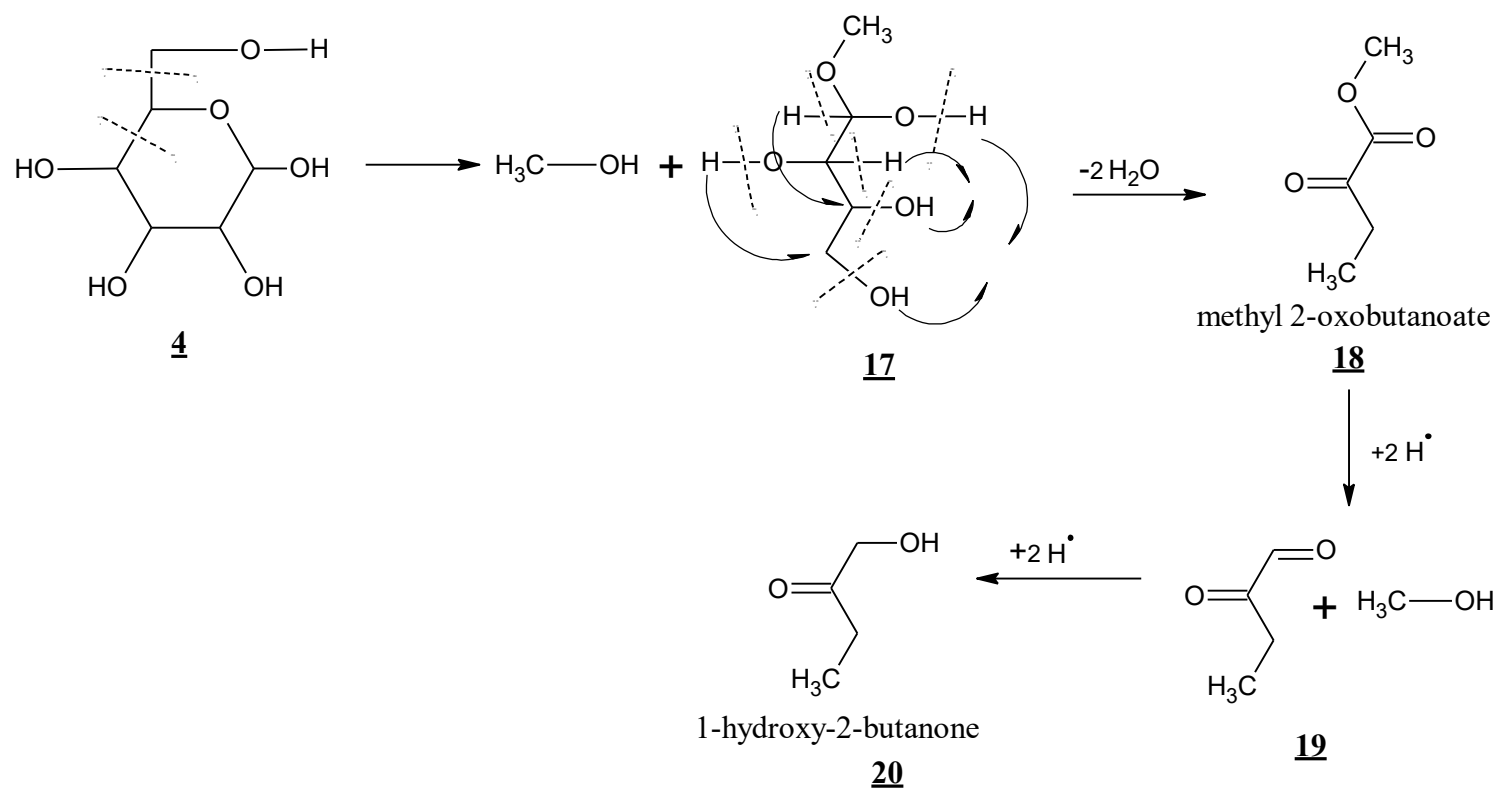


Figure 6. 5: 1-hydroxy-2-butanone production pathway from cellulose

When 12.5% of calcium oxide is added to the feedstock, a new compound, namely glycolaldehyde, appears. It is probable that the degradation pathway of compound **6** is affected by CaO addition conveying it through glycolaldehyde formation, as shown in Figure 6. 6. This is in agreement with Ponder & al. (1992) who found that inorganic salts promoted the formation of glycolaldehyde, inter-alia, at the expense of levoglucosan [139]. We can as well assume that glycolaldehyde is produced at the expense of acetic acid leading to less acidity in the final oils when CaO is added. The disappearance of *butanoic acid, 2-oxo-, methyl ester* also contributes to the decrease in oil acidity.

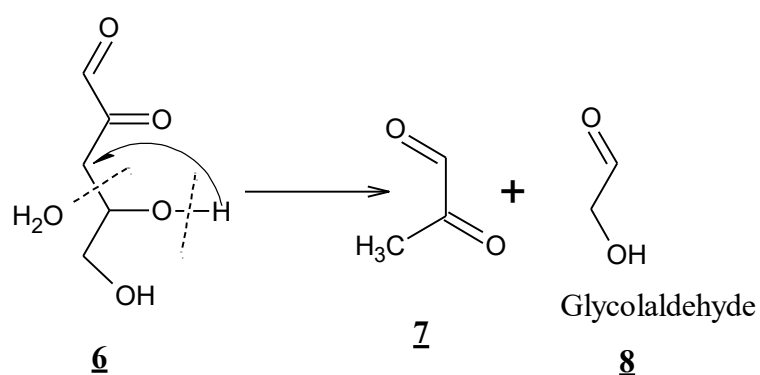


Figure 6. 6: Glycolaldehyde production pathway in the presence of calcium oxide

When 25% of CaO is present, it is suggested that the dimerization of excess glycolaldehyde happens as shown in Figure 6. 7.

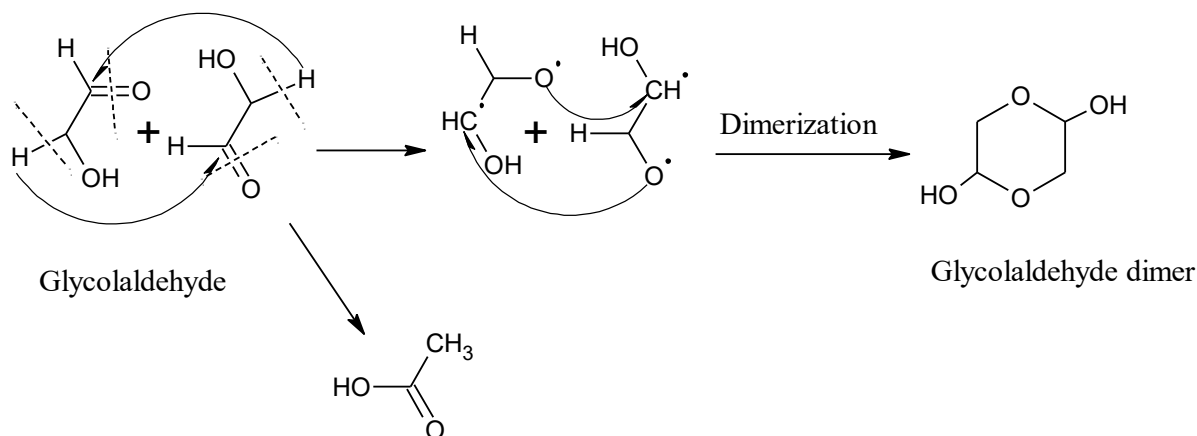


Figure 6. 7: Glycolaldehyde dimerisation in the presence of 25% CaO

Only in the presence of CaO, cellulose can decompose by dehydration and the formation of compounds **21** and **22** (Figure 6. 7.), until it gives in the last step the pyran derivative **23** and finally Maltol.

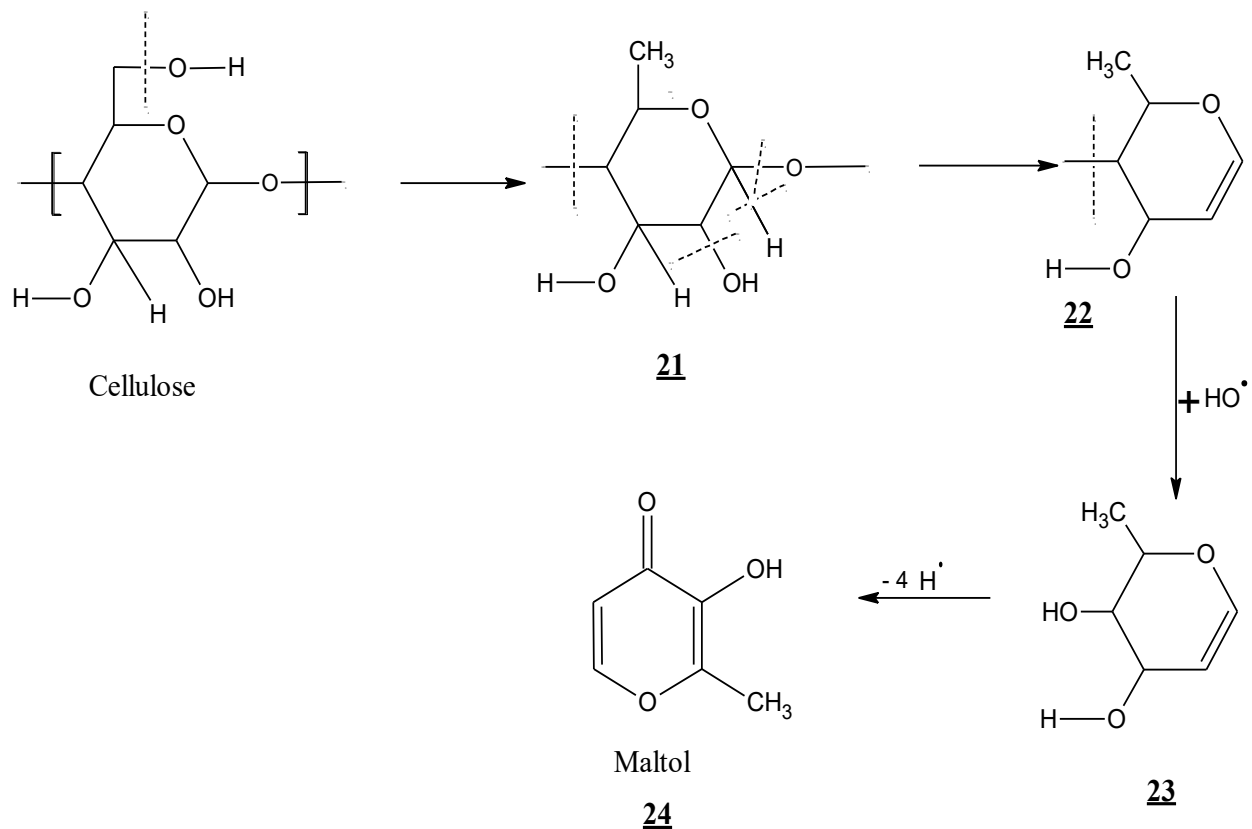


Figure 6. 8: Maltol production in the presence Of CaO

In the presence of 25% CaO, light furan rings, such as furaneol, 5-hydroxymethylfurfural 2-*furancarboxaldehyde*, and 5-*methyl* are formed, as in Patwardhan & al.[146]. This is accompanied by the disappearance of *Furan*, *tetrahydro-2*, and 5-*dimethoxy*-. A pathway for 5-hydroxymethylfurfural formation is suggested as a double dehydration of component **25** leading to ring closure. This component (5-hydroxymethylfurfural) loses a hydroxyl radical to form 2-*furancarboxaldehyde*, 5-*methyl*.

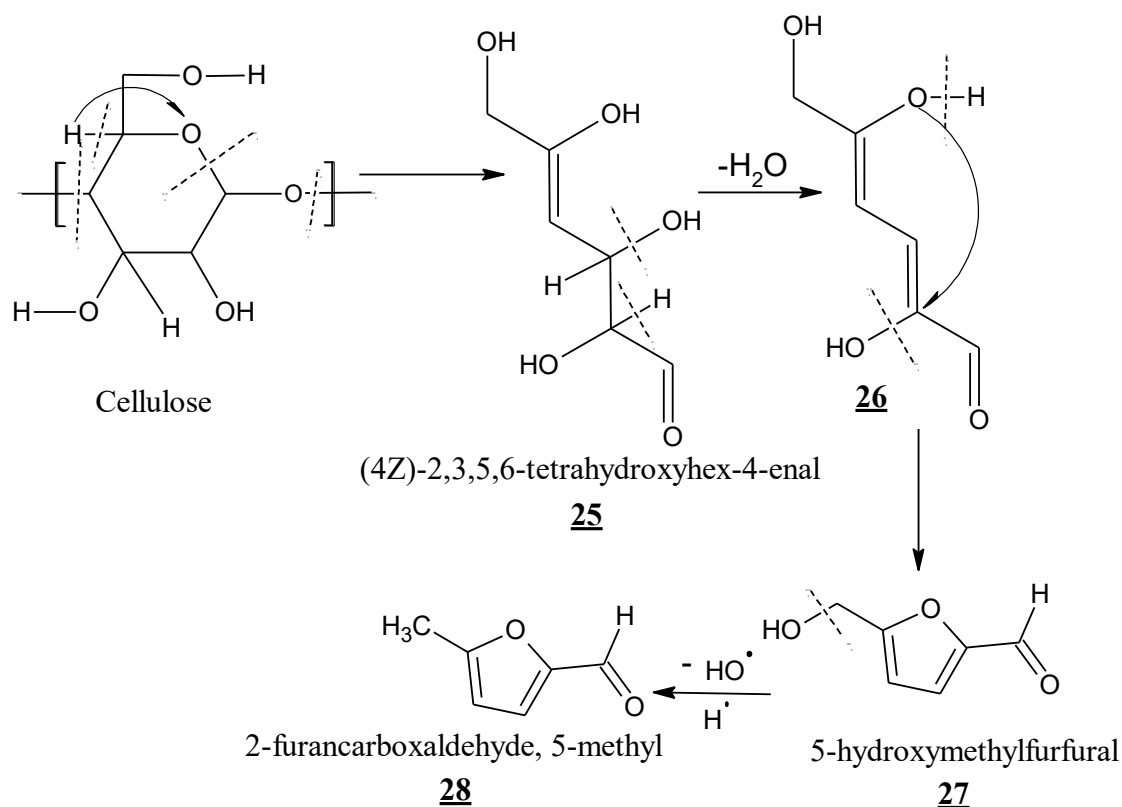


Figure 6. 9: Light furan rings production in the presence of 25% CaO

It is reported that dehydration of sugars is favored when inorganic salt are added to cellulose pyrolysis between 350 and 650°C [146]. In our case, anhydrous sugars (*2,3-anhydro-d-galactosan* and *2,3-anhydro-d-mannosan*) substitute β -D-Glucopyranose, 1,6-anhydro- and D-Mannose.

6.6 Conclusions

- ✓ The microwave pyrolysis of paper cups was performed with three different mass fractions of CaO particles mixed in the feedstock: 0%, 12.5% and 25%.
- ✓ The temperature in the bed was measured during the pyrolysis and it was shown that it remained similar with the various CaO fractions. Hence, any observed effect on the final products was solely due to the presence of CaO.
- ✓ Water content, viscosity, and elemental analysis of oils did not change significantly when calcium oxide was added.

- ✓ Total acid number of the oils significantly decreased in the presence of CaO. No trace of carbonated salts was detected by XPS analysis. Salt formation did not occur due to the high temperature.
- ✓ GCMS analysis of the oil showed that the addition of CaO decreased its content in high molecular weight compounds and sugars as they were likely cracked to lighter compounds.
- ✓ The addition of 25% CaO resulted in a 30% and 65% decrease in acetic acid and propionic acid mass percentages, respectively, leading to less acidic oils. Glycolaldehyde was produced only when calcium oxide was present and its fraction increased to 12 wt%, enhancing value-added chemicals content in the oils and rendering their exploitation more profitable.
- ✓ A chemical mechanism was proposed to explain the decrease in acidic content and the increase in glycolaldehyde content with the addition of CaO, as well as the formation of other compounds.

Acknowledgement:

We would like to thank the entire technical staff of Chemical Engineering Department of Ecole Polytechnique of Montreal without whom this work would have not been achieved: Sylvain Fleury Simard, Tristan Ruthers, Martine Lamarche, Gino Robin and Robert Delisle. Besides, we would also thank Philippe Leclerc and Sherif Farag for the valuable discussions.

CHAPITRE 7 ARTICLE 4: HDPE WASTE VALORIZATION THROUGH CATALYTIC PYROLYSIS USING MICROWAVE TECHNOLOGY AND CALCIUM OXIDE

Soumaya Benzennou, Jean Philippe Laviolette, and Jamal Chaouki*

**Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique of Montreal, Montreal, Quebec*

** Corresponding author: Jamal Chaouki (TEL: +1- 514- 340- 4711x4034, FAX: +1- 514- 340- 4159), E- mails: soumaya.benzennou@polymtl.ca, jamal.chaouki@polymtl.ca*

Cet article a été publié dans des actes de conférence avec comité de lecture. La conférence en question est « 9th i-CIPEC », qui a eu lieu du 20 au 23 septembre 2016 à Kyoto, Japon

7.1 Présentation de l'article :

L'addition de l'oxyde calcium dans le compartiment de pyrolyse des verres en papier dans un four à microondes a permis d'améliorer considérablement la qualité de huiles finales. Nous avons donc testé le prochain additif : le PEHD. Bien que la co-pyrolyse du PEHD et des verres en papier ait démontré d'un effet synergique sur le rendement et la teneur en eau, les huiles produites connaissent une séparation de phase apparente à cause de la différence entre la viscosité des huiles issues du papier et celles du PEHD. Ces dernières sont beaucoup plus visqueuses et moins volatiles. Pour améliorer cet aspect et avoir une meilleure miscibilité des deux huiles, nous proposons de diminuer la viscosité de l'huiles issues du PEHD en utilisant l'oxyde de calcium précédemment prouvé efficace pour le craquage des chaines longues.

7.2 Abstract

Plastic waste constitutes a big risk for wildlife as well as human beings. The rates of recycling are not yet sufficient to deal with the entire quantity emitted. In our work, we intend to use microwaves to locally convert plastic waste into added value chemicals. We perform catalytic pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) – a petrochemical plastic – as a starting material in order to preserve the valuable petroleum resources in this thermoplastic. Two mass ratios of calcium oxide to HDPE are used in this work

(1:16 and 1:2) to evaluate its cracking ability. The effect on solid- liquid- gaseous fractions of CaO presence is not substantial. However, the quality of the liquid is greatly affected. The viscosity at 100°C decreases by up to 27.5%: from 3.45mPa.s for HDPE alone to around 2.5mPa.s for both mass ratios. GC-MS analysis shows that the oils produced from HDPE alone contain alkanes and alkenes of carbon number up to C28, while the 1:16 ratio reach up to C24 and the 1:2 up to C20. Double carbon bonds disappear in favor of simple ones. These results are assumed to be behind the High Heating Value increase from 43.8 MJ/kg to 48.1MJ/kg for HDPE alone and 1:2 CaO ratio, respectively. Waxes from HDPE start to volatilize only after 100°C is reached in the TGA crucible, while those from catalytic pyrolysis volatilize at 50°C. At 200°C, the oil produced by CaO catalytic pyrolysis loses 30% of its weight in the TGA, while 20% only are lost at the same temperature for the HDPE pyrolytic oils.

Keywords: Catalytic pyrolysis, HDPE waste, Microwave, oil upgrading, cracking

7.3 Introduction

In 2012, over 280 million tons of plastics were produced worldwide [147]. While less than half of this amount is routed to controlled disposals or recycling sites, the remaining is either still in use or litters in soils and oceans. If swallowed, small pellets of plastics could choke living species and cause harm to their health. Bigger pieces could trap them. Besides, some plastics, such as PVC, polystyrene, polyurethane, etc., contain carcinogenic chemicals which could be transferred to wildlife and to human beings consequently. Other plastics, like polyethylene, are believed to represent lower risk, but they could as well act as means of contaminants absorption and transition. Hence, it is primordial to handle these kinds of waste in their production sites (neighbourhoods) in order to control their hazard and to seize their added value as future source of chemicals.

In our group of research, we aim to locally treat waste using microwaves as they allow faster heating and improve products' quality[32]. In this study, we focus on high density polyethylene (HDPE). The microwave pyrolysis of HDPE yields liquid (oil), gaseous (syngas), and very small quantities of solid (char) products. Despite the high content of valuable alkanes and alkenes in the produced oils, it is very viscous and comprises high molecular weight compounds rendering its valorisation expensive. In his review, Bridgwater enumerates various problematic features of pyrolytic oils, and explains how the rapid breakage and quenching of the molecules are behind the

formation of long chains[26]. These long chains tend to re-polymerise and interfere with oils volatility.

To overcome these issues, many researchers turn towards hydrocracking or zeolite synthesis[52]: costly processes due to hydrogen consumption, pressurised systems, and sophisticated catalyst use. These processes are even less attractive when we consider the low liquid yield and its low tenor of valuable compounds. Thus, optimizing the feedstock with cost-effective additive to enhance primary oil quality seems to be an avenue to overcome the high post-treatment costs.

Tingyu & al. [77]concluded that 12% CaO addition to coal pyrolysis permits secondary cracking of primary chains. They produce lower alkane chains when CaO is present: alkanes' composition when coal is pyrolysed alone comprised mainly chains of carbon number from C14 to C20; while CaO catalysed reaction yielded alkanes between C8 and C15. Benzene yield almost doubles at the expense of xylene and poly-substituted benzene. Finally, phenol's content increases by 50%.

However, in literature, we cannot read about catalytic pyrolysis of HDPE, especially in microwaves. This is the reason behind our interest in the effect of a cheap catalyst, CaO, on liquid quality from HDPE microwave assisted pyrolysis.

7.4 Materials and methods

40 g of HDPE is chosen to be studied. Calcium oxide –provided by Sigma Aldrich (dp<25um) –is added with ratios of 1:16 and 1:2 to evaluate the extent of its catalytic properties. In earlier studies, paper cups are pyrolyzed using microwaves: the residual solid is the char used to promote microwave heating for the HDPE pyrolysis (with and without CaO) since both HDPE and CaO are transparent to microwaves. Table 7. 1. summarizes the quantities used.

Table 7. 1: Quantities experiments of starting material, microwave promoter and catalyst in the pyrolysis compartment

Experiment	Quantities of		
	HDPE (g)	Char (g)	CaO (g)
Baseline	40	2.5	0
1:16 CaO	40	2.5	2.5
1: 2 CaO	40	2.5	20

HDPE is in form of pellets of around 0.5cm in diameter and char is crushed to meet the size of calcium oxide (i.e. 25 μm). All materials are mixed manually and put into a cylindrical quartz reactor of 15cm length and 5cm diameter. The pyrolysis is achieved in a microwave oven from Microwave Research Inc. (Model BP-211, 230 V) with a frequency of 2.45 GHz and maximum power of 3.2 kW. The entire system is purged three times with vacuum-nitrogen cycles prior to each experiment. Two condensation systems are installed in series to ensure high efficiency of oil collection.

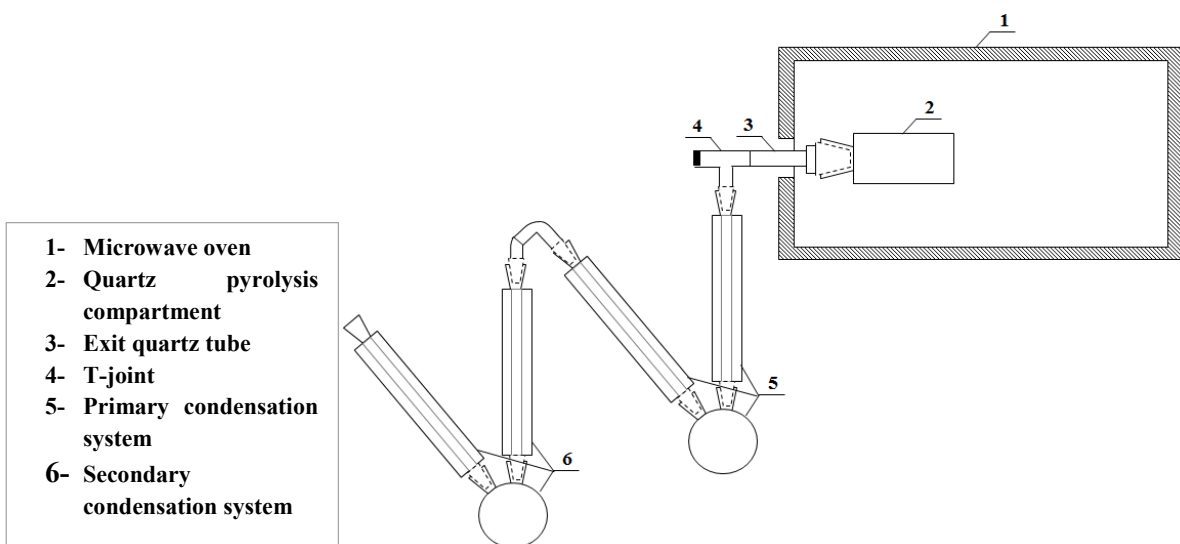


Figure 7. 1: Experimental setup for microwave pyrolysis

Power is set to 1.6kW, and radiation is kept for 1200seconds. Solid and liquid yields are calculated as the fraction of product mass on the initial mass of HDPE. Gaseous yield is calculated by difference.

Oils are collected mainly in the flask of primary condensation system and losses in secondary condensation system and tubing is less than 3wt% of the total oil quantity. Their high heating value (HHV) is assessed in *Parr Instruments Company*'s calorimeter (model 1341). Around 0.5g of the oil is put into a stainless steel crucible and connected to an electric ignition system. It is then put inside the oxygen combustion vessel. The sealed vessel is pressurised by pure oxygen to 30bars and immersed into stirred demineralized water bath. Once ignited, the water temperature increases and the variation of temperature is translated to the gross calorific value of the studied sample. System calibration is done using benzoic acid.

Oils are also analyzed by Physica MCR501 provided by Anton Paar using a couette geometry to evaluate viscosity. After heating the geometry to 100°C, oil is introduced and each sample is (1) stirred for 5min, (2) subjected to shear rates from 5s⁻¹ to 500s⁻¹ increasingly, (3) stirred again for 5min, and (4) subjected to shear rates from 500s⁻¹ to 5s⁻¹ decreasingly.

Around 20mg of oil is introduced into a TGA (Q50, TA Instruments) and heated to 350 by a heating rate of 10°C/min to measure mass loss as a function of temperature.

GCMS analysis is achieved in GC Clarus 580 (Perkin Elmer) in series with MS Clarus SQ 8S (Perkin Elmer). GC column used is Elite WAX (30m length, 0.25mm ID). We dissolve each sample in carbon disulfide (HPLC Grade, Sigma Aldrich) to 100ppm. The method in the GC consists on (1) initiating the temperature to 60°C for 2min, (2) heating to 200°C at a rate of 10°C/min, (3) keeping the sample at 200°C for 7min, (4) heating to 250°C at a rate of 5°C/min, and (5) holding for 30min. The pics are analysed with a NIST 2011 library.

7.5 Results and discussion

Analysis of products yield does not exhibit any effect of calcium oxide on the yields of the pyrolysis reaction.

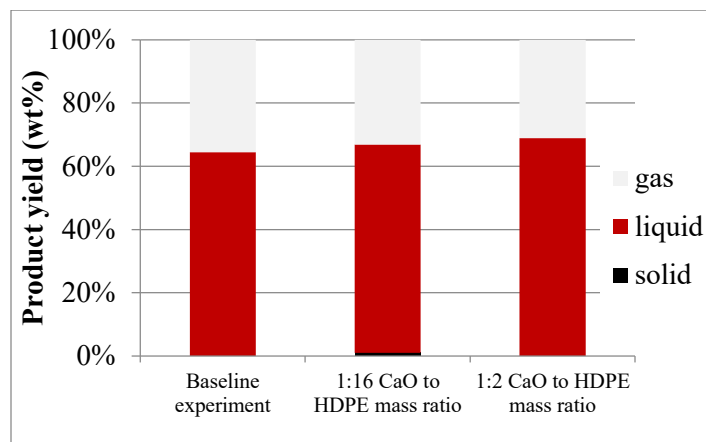


Figure 7. 2: Yields of solid, liquid and gaseous products from HDPE pyrolysis with and without CaO

As far as calorific value is concerned, we can notice a positive impact. An increase from around 44 MJ/kg to 48MJ/kg is noticeable, especially if we take into account that the error of measurement is negligible compared to the difference between the two values.

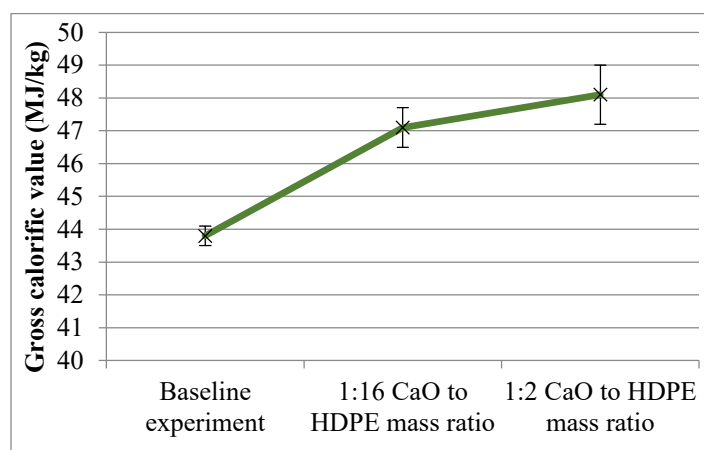


Figure 7. 3: Effect of CaO on the gross calorific value for different oils from HDPE pyrolysis

As far as viscosity is concerned, we can calculate a 27.5% drop in the viscosity when 1:16 mass ratio of calcium oxide is present. There is not a significant change in viscosity in the presence of extra mass calcium oxide at 100°C.

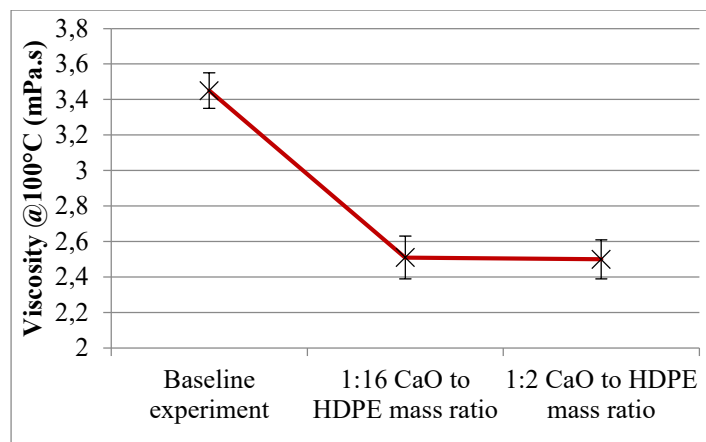


Figure 7. 4: Viscosity profile as a function of Calcium oxide addition

Oils volatility is as well enhanced by 1:16 ratio. Oils start to evaporate at a much lower temperature compared with baseline experiment (no CaO is present). We can relate this result to the heating value that was also enhanced by the addition of calcium oxide. The more volatile oil is, the more reactive it becomes with oxygen, and the faster it is combusted. At low temperatures, the difference between lost mass with and without calcium oxide is substantial. For instance, at 200°C, 80% of oil from HDPE pyrolysis remains in the chamber while only 70% does when the oil is a catalyzed-pyrolysis product).

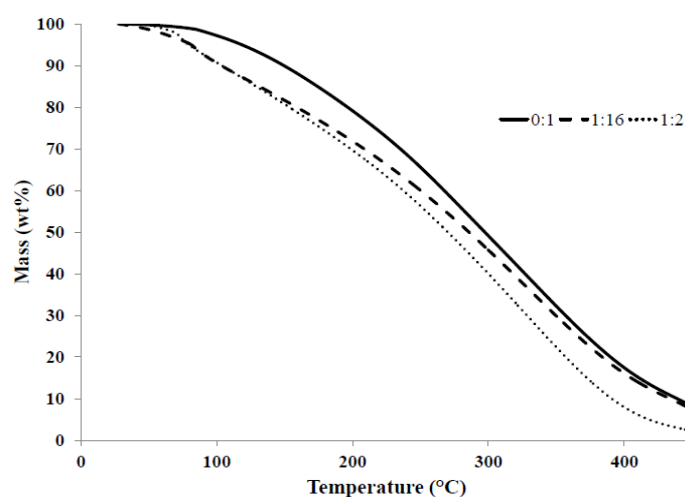


Figure 7. 5: Oil mass loss for different CaO to HDPE mass ratios

Finally, GC-MS analysis provides better insight on the oil's composition. It confirms the previous finding regarding lighter molecules. We can see that molecules of carbon number of 26 and 28

disappear from 1:16 mass ratio experiment; and only those of carbon number under 20 remain when 1:2 ratio is added to the reaction. This confirms the cracking ability of CaO that enhanced conversion of primary long chains to lower molecular weight compounds. We can also notice that some alkenes –such as *1-tetradecene*, *1-hexadecene* and *1,19-eicosadiene* – disappear in favor of corresponding alkanes, thus eliminating the double unsaturated bonds in favor of single ones. The latter result could reflect on the stability of the oils.

Table 7. 2: GC-MS analysis for oils from HDPE pyrolysis

Chemical Element	Formula	CaO: HDPE mass ratio		
		0:1	1:16	1:2
1-undecene	$C_{11}H_{28}$	x	x	x
1,10 undecadiene	$C_{11}H_{20}$	x	x	x
dodecane	$C_{12}H_{26}$	x	x	x
1-dodecene	$C_{12}H_{24}$	x	x	x
1,11-dodecadiene	$C_{12}H_{22}$	x	x	x
tridecane	$C_{13}H_{28}$	x	x	x
1-tridecene	$C_{13}H_{26}$	x	x	x
1,12-tridecadiene	$C_{13}H_{24}$	x	x	x
tetradecane	$C_{14}H_{30}$	x	x	x
1-tetradecene	$C_{14}H_{28}$	x	x	
1,13-tetradecadiene	$C_{14}H_{26}$	x	x	x
Oxirane, dodecyl	$C_{14}H_{28}O$	x	x	x
pentadecane	$C_{15}H_{32}$	x	x	x

pentadecene	$C_{15}H_{30}$	x	x	x
oxirane, tridecyl	$C_{15}H_{30}O$	x	x	x
pentadecanal	$C_{15}H_{30}O$	x	x	
hexadecane	$C_{16}H_{34}$	x	x	x
1-hexadecene	$C_{16}H_{32}$	x	x	
1-hexadecanol	$C_{16}H_{34}O$	x	x	x
heptadecane	$C_{17}H_{36}$	x		
nonadecane	$C_{19}H_{40}$			x
nonadecene	$C_{19}H_{38}$	x	x	x
Eicosane	$C_{20}H_{42}$			x
1,19-eicosadiene	$C_{20}H_{38}$	x	x	
heneicosane	$C_{21}H_{44}$	x	x	
docosane	$C_{22}H_{46}$			
1-docosene	$C_{22}H_{44}$	x	x	
tetracosane	$C_{24}H_{50}$	x	x	
heracosane	$C_{26}H_{54}$	x		
octacosane	$C_{28}H_{58}$	x		

7.6 Conclusions

In summary, we can conclude that the addition of nothing else but calcium oxide as a cracking catalyst in the pyrolysis compartment enhances the quality of the final liquid to a good extent. Yielded oils of the catalytic pyrolysis show better behavior in the couette geometry for viscosity measurement: 27.5% lower viscosity is achieved. These oils are less resistive to heating: the difference between volatiles of baseline HDPE pyrolysis oils and catalysis-produced oils at 200°C is around 10% and volatilization starts at lower temperatures. GCMS analyses confirm oil volatility improvement and show that high molecular weight alkanes/alkenes in HDPE oil are substituted by lower molecular weight ones. Double alkene bonds are as well substituted by their alkane forms. These lighter compounds in the oils enhance its gross heating value by 9%.

CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE ET AUTRE TRAVAUX RÉALISÉS

8.1 Développement du catalyseur basé sur les oxydes métalliques de la boue rouge

Notre objectif est de développer un catalyseur en extrayant les oxydes métalliques de la boue rouge et puis les imprégnant sur un support catalytique. Nous avons réussi à définir une méthode pour cette fin.

Pour cela, nous avons d'abord commencé par un procédé test pour savoir si nous réussirons à former des nitrates. Nous avons traité 1g d'aluminium par 10ml d'acide chlorhydrique (6M) dans une batch. Nous avons laissé réagir pendant 24h à température ambiante, puis nous avons ajouté 20ml d'acide nitrique (16.5M) et nous avons chauffé à 300°C. Un dégagement d'une vapeur brunâtre témoigne de la formation d'oxychlorure d'azote (NOCl). La fin de la réaction se détermine dès que la vapeur dégagée soit incolore. Nous avons laissé sécher sous un débit d'air pour accélérer le séchage, et nous avons obtenu des poudres solides blanches mélangées avec des impuretés, c'est le nitrate d'aluminium.

L'analyse EDS de la boue rouge confirme la présence du fer, de l'aluminium, le titane, et la silice. Avec l'excès de l'oxygène, nous pouvons confirmer que ces métaux sont en phase oxydée. Nous remarquons aussi qu'il y a du chlore et du soufre qui pourrait être derrière la toxicité des boues rouges. La présence théorique de calcium et sodium est confirmée par cette analyse. L'analyse par activation neutronique (NAA ou AAN) permet la quantification de ces composés dans la boue rouge. Nous en déduisons que les proportions suivantes de chacune des espèces : Fe 12.4%, Al 6.81%, Ti 1.75%, Si 8.98%, Na 2.92% et Ca 8.22%. Ces pourcentages sont plus faibles que ceux trouvés dans la littérature avec un pourcentage de fer de plus de 30%. Cela peut être dû à la différence entre les fournisseurs des boues.

Pour cela, nous avons ajouté 10 ml d'acide chlorhydrique (3M) par g de boue rouge et laisser réagir pendant 24h. Le mélange devient jaune témoin de formation de chlorures de fer. Puis nous avons ajouté 10ml d'acide nitrique (15.7M) par g de boue rouge initiale. La vapeur brunâtre s'est formée au chauffage à 400°C.

De la même manière, la batch est arrêtée à la décoloration de la vapeur sortante. La solution devient claire. Nous filtrons la solution et conservons la partie aqueuse car les nitrates sont solubles dans l'eau. Nous faisons sécher la solution dans un four à 80°C, et nous obtenons des poudres de couleur orange. Nous assumons que ce sont les nitrates, et que la couleur –supposée être blanches –pourrait être due aux impuretés ou à l'oxydation des nitrates de fer pour reformer des oxydes de fer III, caractérisés par leur couleur rouge.

Nous imprégnons ensuite ces nitrates sur un support d'alumina-silica que nous allons sécher pendant 24h puis calciner à 600°C. La couleur des supports catalytiques change de blanc à jaunâtre avant la calcination puis à rougeâtre, témoignant de la déposition puis l'oxydation des ferrures contenus dans la boue rouge.

L'analyse EDS confirme l'imprégnation des ferrures sur le catalyseur mais aussi l'élimination du phosphore, des chlorures et du soufre. Nous retrouvons le calcium, cette fois-ci non sous forme de poudre, mais est imprégné aussi sur le catalyseur. Nous pourrions compter sur cette teneur en calcium pour catalyser aussi le craquage des chaînes longues des volatiles sans causer le frittage du catalyseur.

Avec ce catalyseur, nous effectuons l'hydrogénisation de la vapeur d'acide acétique dans un four conventionnel. Cependant, le mode opératoire n'a pas été bien contrôlé. Des gouttes d'acide acétique non évaporées étaient transportées par le flux trop important de l'hydrogène. Le lit catalytique était bien trop haut pour les vapeurs (1 litre de particules). Et la température de réaction n'était pas mesurée. La conversion a été calculée par titration par NaOH et le point d'équilibre était repéré par le changement de couleur de la phénolphthaléine. Ceci s'ajouterait à l'erreur du calcul car on s'est plutôt basé sur l'aspect visuel et humain. Toutefois, nous avons réussi à avoir une conversion de 17% contre moins 8% de conversion en absence de catalyseur.

8.2 Cadre du projet :

Les déchets ménagers constituent un gisement potentiel pour la production de substituts pour les ressources fossiles. La valorisation de ces déchets peut être effectuée par la pyrolyse microondes. Cette technique permettrait de réduire à la source la quantité des déchets devant être transportés pour le traitement ou le dépôt. Ainsi, nous pouvons produire du noir de carbone, gaz de synthèse et huiles et réduire considérablement la quantité de déchets à transporter. Nous allons aussi réussir

à concentrer la valeur énergétiques et chimique dans des produits de moindre densités (huiles et solides) des déchets. Et finalement, nous pouvons inciter les individus à adopte ce genre de système en leur offrant la possibilité de bénéficier des gaz produits pour le chauffage ou dans les appareils électroménagers.

Pour ce travail, nous avons choisi les verres en papiers comme alimentation initiale de notre procédé. Ce type de produit est intéressant vu qu'il contient une quantité importante d'oxygène. Ainsi, cet oxygène initial se retrouve dans l'huiles sous différentes formes indésirables comme les acides ou dans des chaines insaturées ayant tendance à polymériser avec le temps. Donc, afin d'améliorer la qualité des huiles, nous avons proposé de travailler sur les différentes étapes du procédé, en commençant par l'alimentation du procédé, passant par le traitement des vapeurs chaudes, et finissant par la condensation sélective des huiles.

8.3 L'effet microondes sur la pyrolyse des verres en papier

Nous avons tout d'abord choisi de travailler avec un four à microondes, ce qui nous permettra de gagner considérablement en temps et en consommation d'énergie. Ce type de chauffage permet un chauffage direct des objets et donc la puissance y est dissipée sans avoir à passer par les murs et l'air à l'intérieur du four. Toutefois, il a fallu comprendre le mécanisme selon lequel les microondes influencent la réaction de pyrolyse dans les cas des verres de papiers. Pour cela, nous avons développé un TGA-microondes.

Quand on évoque les microondes, la première difficulté qui revient souvent dans la littérature est le contrôle et la mesure de la température. Nous avons choisi de mesurer la température par thermocouple mis à la terre de la cavité. Ce type de processus est approuvé dans la littérature et par le fournisseur du four à microondes. Aussi, pour confirmer que cette mesure de la température est adéquate, nous avons d'abord validé avec des glaçons. Nous avons mis des glaçons à l'intérieur du TGA développé et nous avons mesuré la température en maintenant le chauffage. La température d'évaporation correspondait à 100°C et ne contredisait pas la réalité. Cette évaporation est accompagnée théoriquement par une perte de masse à température constante, ce qui a été le cas pour notre expérience.

Nous avons aussi voulu évaluer s'il y a accumulation d'ondes électromagnétique sur le bout du thermocouple. Pour cela, nous avons procédé à plusieurs allumages et extinctions du four à

microondes avec le thermocouple inséré. Pour valider que les ondes étaient bel et bien présentes, un contenant avec de l'eau est tout le temps présent à l'intérieur du four sans toucher au thermocouple. Nous avons constaté qu'après plusieurs répétitions de plusieurs minutes, la lecture de la température est toujours constante et égale à la température ambiante. Ceci nous a permis de confirmer que ce type de thermocouple donne une mesure fiable à la température dans le réacteur.

Un autre défi pour la mesure de température, spécialement dans le cas du TGA, est l'uniformité de la température. Dans un chauffage électrique conventionnel, le transfert de chaleur se fait simplement par conduction ou convection, et la dépendance de la température de l'objet chauffé n'est pas substantielle. Dans le cas des microondes, deux objets mixés peuvent avoir des gradients de températures pouvant être de l'ordre de plusieurs centaines de degré.

Dans notre cas, nous avons aussi des mélanges de produits vu que nos matières premières (verres en papier, PEHD et CaO) n'interagissent pas avec les microondes et il est donc nécessaire d'ajouter des promoteurs microondes (graphite/char). Pour ce type de mélange, il faut s'assurer que les proportions des promoteurs microondes et matériau transparents aux ondes ont les mêmes concentrations partout dans le compartiment de pyrolyse. Dans le cas contraire, la différence entre des mesures consécutives de température peut être très élevée ce qui compromet la répétitivité des résultats.

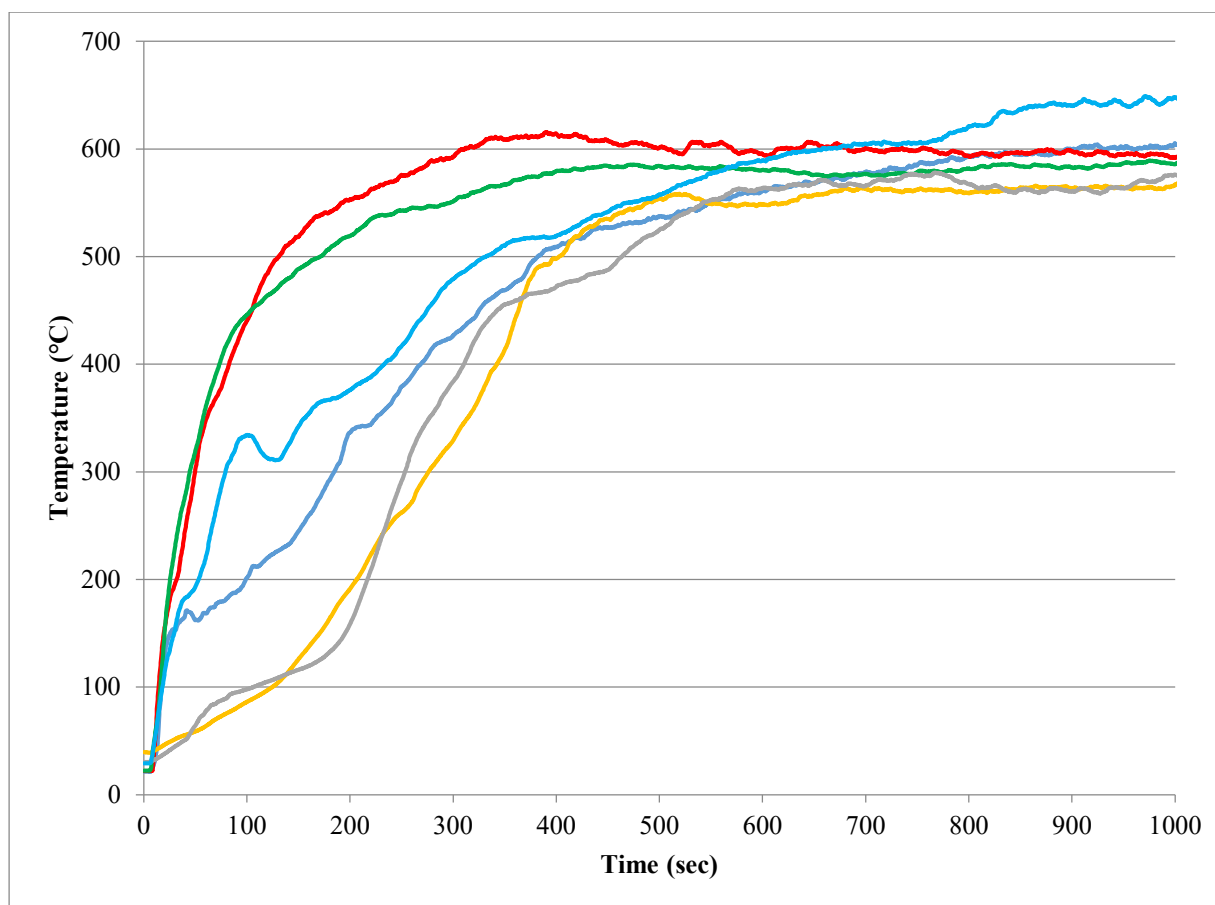


Figure 8. 1: Mesure de température en un même point pour différentes réactions avec la même composition

Figure 8. 1 donne l'exemple d'un cas où le mélange n'était pas homogène. La température mesurée dans cette figure est toujours mesurée au même point du réacteur. Mais les pièces de papiers étaient coupées grossièrement. Ce qui implique que pour une même composition du mélange globale, la température mesurée plusieurs fois en un même point est complètement différente dû à la concentration variable des promoteurs microondes et matériaux transparent en ce point pour différentes expériences. Il est donc à ce stade important d'utiliser des dimensions aussi petites que possible et de mélanger à chaque expérience de manière rigoureuse pour reproduire le même profil de température et assurer que la température en tout point est identique que celle mesurés.

La mesure de masse pour un analyseur thermogravimétrique est primordiale. Là encore la tâche n'est pas facile. Il faut assurer que le système en entier est bien à l'abris du bruit, sachant que le four à microondes lui-même est une source substantielle du bruit et peut donner des valeurs de pertes de masse complètement erronée.

Une fois ces défis relevés, nous pouvons nous assurer que nos conclusions sont adéquatement établies. En ce qui concerne l'effet des microondes sur la pyrolyse des verres en papier, il a été prouvé que cette influence est différente selon le mode de chauffage. Pour un mode de chauffage extrême –haut taux de chauffe –les microondes et le chauffage électrique ont des paramètres cinétiques identiques. Cependant, quand le mode de chauffage est plus modéré, les deux courbes sont divergentes.

Pour comprendre cette discordance, il faudrait connaître le mécanisme de pyrolyse de la cellulose – principale constituant des verres en papiers. Une revue profonde de la littérature nous a mené vers le mécanisme de décomposition selon deux chemins réactionnels liés à la température/ profile de température de la réaction. Dans des conditions de chauffage modérés et/ou à température modérée (inférieure à 295°C), la cellulose se décompose en un intermédiaire actif –l'active cellulose – composé d'oligosaccharides anhydre, dont le levoglucosan. Ce composé à température ambiante est sous forme cristalline ; et au fur et à mesure que sa température augmente typiquement vers 100°C, une dilatation plastique a lieu jusqu'à la libération des molécules et la formation de dipôle. Donc, son interactivité avec les microondes est augmentée avec la température.

Nous avons donc expliqué l'effet microondes observé sur la cinétique de pyrolyse des verres en papiers à profile de température modéré à cet intermédiaire. À l'échelle moléculaire, l'intermédiaire actif produit réagirait rapidement avec les ondes et sera sujet à des températures locales très élevées. Ces températures ne pourraient pas être détectées par le thermocouple pour deux raisons couplées : la vitesse de formation et consommation de l'intermédiaire est d'office très élevée donc le temps de son apparition/disparition va être plus court que la limite détectable par le thermocouple ; et la deuxième raison étant que les paramètres diélectriques élevées permette à l'intermédiaire d'attendre des températures extrêmes rapidement ce qui augmenterait d'autant plus sa vitesse de réaction et diminuerait son temps de formation et disparition. Ainsi, dans ce cadre, la définition même de la température de réaction devient confuse vu qu'on ne peut pas expérimentalement la mesurer.

8.4 Cinétique de la pyrolyse catalytique des verres en papier :

Nous avons ensuite proposé d'accomplir une pyrolyse catalytique par oxyde de calcium des verres en papier. Cet additif est bien plus abordable que les catalyseurs conventionnels pour l'amélioration

de la qualité des huiles. En plus, son addition n'impliquerait pas l'introduction de l'hydrogène dans le système. Bien au contraire elle permettrait d'en produire selon les réactions du gaz à l'eau.

Nous avons donc évalué l'influence de ce catalyseur sur la cinétique de la pyrolyse. Nous avons trouvé que l'oxyde de calcium réduit considérablement l'énergie d'activation de la pyrolyse des verres en papiers. Cette réduction est accompagnée par la réduction de la température de réaction. Nous avons aussi utilisé des données de la littérature auxquelles nous avons suggéré une correction pour prédire les paramètres cinétiques de la formation des huiles et des gaz. Les modèles ainsi proposés sont validés expérimentalement. Les énergies d'activations pour les produits liquides et gazeux sont réduites de la même manière en présence de l'oxyde de calcium.

La capacité catalytique sur la cinétique de l'oxyde de calcium est donc prouvée sur différentes échelles de la pyrolyse microondes des verres en papiers.

8.5 Amélioration catalytique de la qualité des huiles

Ainsi, il reste à déterminer l'éventuel effet de l'oxyde de calcium sur la qualité des huiles de pyrolyse des verres en papier. Deux ratios d'oxyde de calcium à papier sont choisis. Et les huiles ont été analysées de plusieurs méthodes pour confirmer l'éventuelle amélioration. Nous avons trouvé que l'effet sur la teneur en eau, la viscosité et le pourcentage d'oxygène n'est pas significative. Cependant, même en se trouvant avec la même concentration dans les huiles, l'oxygène constitue dorénavant des molécules moins indésirables.

La teneur en acide a été diminuée de moitié. Cette diminution est accompagnée par la diminution de l'acide acétique de 30% et de l'acide propénoïque de 65%. Il est à noter que cette diminution est importante comparativement avec la littérature surtout qu'il n'y a pas lieu d'ajout d'hydrogène et que l'oxyde de calcium est simplement présent sous forme de catalyseur de pyrolyse.

Des molécules plus intéressantes sont apparues dans les huiles produites par pyrolyse catalytique comme le maltol, furaneol, 5-hydroxyméthylfurfural et le glycolaldehyde. Les chaînes longues ont disparu en faveur de chaînes plus courtes. Cette amélioration permettrait aux huiles produites de constituer une source de produits chimiques à valeur ajoutée surtout que la teneur en glycolaldehyde par exemple a atteint 12% de la masse totale de l'huile ce qui rend l'extraction envisageable.

L'oxyde de calcium a aussi permis d'améliorer la qualité des huiles issues du PEHD en en diminuant la viscosité de 30% et améliorant la volatilité. L'effet catalytique de craquage est apparent dans les huiles du PEHD aussi vu que les chaînes alcanes longues et les liens doubles ont disparus en faveur de chaînes plus courtes et moins complexe.

CHAPITRE 9 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Dans ce travail, il est question d'étudier l'amélioration de la qualité des huiles de pyrolyse. Dans cette perspective, nous avons proposé une optimisation du processus de la pyrolyse dans chacune des étapes. Nous avons d'abord proposé d'accomplir la pyrolyse en utilisant les microondes. Cet outil de chauffage rapide et efficace si les conditions opératoires sont adéquatement préparées offre une alternative intéressante au chauffage électrique dans le sens de l'économie du temps et de l'énergie.

Toutefois, une large polémique est soulevée sur l'effet non thermique des microondes sur les réactions chimiques, surtout dans le domaine de la chimie organique. Pour éclaircir cet effet, nous avons développé un TGA-microondes et comparé les résultats avec un TGA-électrique. Il est important pour ce type d'étude de garder les conditions opératoires similaires dans les deux types de réacteur. Le mode de décomposition de plusieurs molécules, dont la cellulose –composé majoritaire des verres en papier –dépend étroitement du régime de chauffage. Une attention doit être accordée à reproduire les mêmes conditions dans les deux types de réacteurs pour que la comparaison ne soit pas biaisée par le mécanisme de décomposition en soi.

Somme toute, il a été démontré que la cinétique de la pyrolyse-microondes des verres en papier à haut taux de chauffe suit le même modèle que la pyrolyse-électrique. Toutefois, pour des taux de chauffe modérés, les deux profils de décomposition sont différents. La présence d'intermédiaire dans le cas du chauffage modéré a changé les résultats de la pyrolyse, surtout qu'un des composés de l'intermédiaires a été prouvé avoir des paramètres diélectriques croissant avec la température. On explique cet effet par la présence de points chauds indétectable par l'expérimentation car leur échelle est moléculaire et leur apparition/disparition est très rapide.

Nous avons aussi évalué l'effet de l'oxyde de calcium sur la cinétique de la pyrolyse-microondes des verres en papiers. Les énergies d'activations globale et de formation des liquides et gaz ont été diminuées de manière significative tout en gardant le terme pré-exponentiel constant. La nature mésoporeuse du catalyseur a permis aux composés à haute masse moléculaires d'être adsorbés et craqués conséquemment. Les résultats et modèles proposés ont été validés expérimentalement.

Une pyrolyse microondes des verres en papier à plus grande échelle a été réalisée et les huiles ont été collectées et analysées. L'addition de l'oxyde de calcium a éliminé les chaînes longues de carbones, certains composés acides et les molécules se sont organisées de manière à défavoriser

les produits indésirables comme les acides. Le nombre total d'acide a diminué de moitié dans les huiles issues de la pyrolyse catalytique.

Nous avons aussi accompli la co-pyrolyse des verres en papier avec le PEHD. Le rendement en huile et la teneur en eau témoigne de la synergie exhibée par cette co-pyrolyse, mais la séparation de l'huiles en deux phases de différentes viscosités en limite l'avantage. Il est donc nécessaire de diminuer la viscosité des huiles issues du PEHD avant d'envisager la co-pyrolyse. La pyrolyse catalytique par oxyde de calcium a réduit la viscosité des huiles de PEHD par 30% simultanément avec la réduction des longueurs des chaînes alcanes.

Finalement, nous avons développé un catalyseur en extrayant les oxydes métalliques de la boue rouge et en les imprégnant sur un support catalytique en alumina. Ce catalyseur a permis la conversion de 17% d'acide acétique sous atmosphère d'hydrogène.

Il est donc prouvé par cette thèse que :

- (1) L'effet microondes sur la pyrolyse des verres en papiers est dû à la formation d'intermédiaires réactifs avec les ondes et aux point chauds indétectables à l'échelle moléculaire
- (2) L'oxyde de calcium réduit l'énergie d'activation pour la dévolatilisation des verres en papier, et la formation des liquides et des gaz
- (3) La pyrolyse catalysée par l'oxyde de calcium améliore la qualité des huiles issues de verres en papier et du PEHD en éliminant les produits indésirables en faveur de produits à valeur ajoutée, en diminuant la viscosité, diminuant la teneur en chaînes longues, etc.

Nous recommandons de poursuivre les objectifs définis par la stratégie de recherche de ce travail à savoir :

- ✓ Réaliser la co-pyrolyse catalytique du PEHD et des verres en papier en présence de l'oxyde de calcium et en déterminer les résultats sur la qualité finale des huiles
- ✓ Accomplir le traitement des vapeurs chaudes de la pyrolyse dans un lit catalytique basé sur les oxydes métalliques extrait de la boue rouge en utilisant l'hydrogène et les donneurs d'hydrogène présents parmi les volatiles de la pyrolyse.

- ✓ Modéliser le traitement des vapeurs chaudes par un lit catalytique basé sur les oxydes extraits de la boue rouge puis imprégnés sur un support catalytique en utilisant une huile mimique qui approcheraient au mieux le comportement des volatiles du compartiment de la pyrolyse. Trouver les paramètres cinétiques régissant les réactions. Puis valider le modèle en l'appliquant aux volatiles de pyrolyse.
- ✓ Augmenter le pouvoir calorifique des huiles en changeant la température/ la pression/ le temps de condensation.
- ✓ Étudier l'effet combiné de toutes ces méthodes d'upgrade.

BIBLIOGRAPHIE

1. Nordell, B., *Thermal pollution causes global warming*. Global and planetary change, 2003. **38**(3): p. 305-312.
2. Kessel, D.G., *Global warming—facts, assessment, countermeasures*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2000. **26**(1): p. 157-168.
3. Lupa, C.J., et al., *The use of commercial and industrial waste in energy recovery systems—A UK preliminary study*. Waste management, 2011. **31**(8): p. 1759-1764.
4. Shen, Y.-C., C.J. Chou, and G.T. Lin, *The portfolio of renewable energy sources for achieving the three E policy goals*. Energy, 2011. **36**(5): p. 2589-2598.
5. Kreith, F., B. Foster, and M. Brown, *Incentives for renewable energy generation in the United States*. Renewable energy, 1996. **9**(1-4): p. 1081-1085.
6. Marques, A.C. and J.A. Fuinhas, *Drivers promoting renewable energy: A dynamic panel approach*. Renewable and sustainable energy reviews, 2011. **15**(3): p. 1601-1608.
7. Skoglund, A., et al., *On the physics of power, energy and economics of renewable electric energy sources-Part II*. Renewable energy, 2010. **35**(8): p. 1735-1740.
8. Sawyer, R.F., *Science based policy for addressing energy and environmental problems*. Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32**(1): p. 45-56.
9. Antal, M.J. and M. Grønli, *The art, science, and technology of charcoal production*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003. **42**(8): p. 1619-1640.
10. McKendry, P., *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. Bioresource technology, 2002. **83**(1): p. 37-46.
11. McKendry, P., *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*. Bioresource technology, 2002. **83**(1): p. 47-54.
12. Demirbaş, A., *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*. Energy conversion and Management, 2001. **42**(11): p. 1357-1378.
13. Demirbas, A., *Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues*. Progress in energy and combustion science, 2005. **31**(2): p. 171-192.
14. Saidur, R., et al., *A review on biomass as a fuel for boilers*. Renewable and sustainable energy reviews, 2011. **15**(5): p. 2262-2289.
15. Calaminus, B. and R. Stahlberg, *Continuous in-line gasification/vitrification process for thermal waste treatment: process technology and current status of projects*. Waste Management, 1998. **18**(6): p. 547-556.
16. Lombardi, L., E. Carnevale, and A. Corti, *Greenhouse effect reduction and energy recovery from waste landfill*. Energy, 2006. **31**(15): p. 3208-3219.
17. Vekemans, O., J.-P. Laviolette, and J. Chaouki, *Co-combustion of coal and waste in pulverized coal boiler*. Energy, 2016. **94**: p. 742-754.

18. Yufeng, Z., et al., *A new pyrolysis technology and equipment for treatment of municipal household garbage and hospital waste*. Renewable Energy, 2003. **28**(15): p. 2383-2393.
19. Laurent, R., et al., *Specific activation by microwaves: myth or reality?* The Journal of Organic Chemistry, 1992. **57**(26): p. 7099-7102.
20. Elliott, D.C., et al., *Hydrothermal liquefaction of biomass: developments from batch to continuous process*. Bioresource technology, 2015. **178**: p. 147-156.
21. Hognon, C., et al., *Comparison of pyrolysis and hydrothermal liquefaction of Chlamydomonas reinhardtii. Growth studies on the recovered hydrothermal aqueous phase*. Biomass and Bioenergy, 2015. **73**: p. 23-31.
22. Akhtar, J. and N.A.S. Amin, *A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(3): p. 1615-1624.
23. Peterson, A.A., et al., *Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub-and supercritical water technologies*. Energy & Environmental Science, 2008. **1**(1): p. 32-65.
24. Bridgwater, A., D. Meier, and D. Radlein, *An overview of fast pyrolysis of biomass*. Organic geochemistry, 1999. **30**(12): p. 1479-1493.
25. Kersten, S.R., et al., *Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 1: Literature review and model simulations*. Industrial & engineering chemistry research, 2005. **44**(23): p. 8773-8785.
26. Bridgwater, A.V., *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Biomass and bioenergy, 2012. **38**: p. 68-94.
27. Bih, J.Z. *The microwave technology*. in *Microwave and Telecommunication Technology, 2003. CriMiCo 2003. 13th International Crimean Conference*. 2003. IEEE.
28. Datta, A.K., *Handbook of microwave technology for food application*. 2001: CRC Press.
29. Georges, R., R. Jean-François, and O. Claude, *Chauffage diélectrique Principes et spécificités*. Techniques de l'ingénieur Électrothermie industrielle, 2003. **base documentaire : TIB270DUO**(ref. article : d5940).
30. Jones, D.A., et al., *Microwave heating applications in environmental engineering—a review*. Resources, conservation and recycling, 2002. **34**(2): p. 75-90.
31. Appleton, T., et al., *Microwave technology for energy-efficient processing of waste*. Applied energy, 2005. **81**(1): p. 85-113.
32. Fernández, Y., A. Arenillas, and J.Á. Menéndez, *Microwave heating applied to pyrolysis*, in *Advances in induction and microwave heating of mineral and organic materials*. 2011, InTech.
33. Lupa, C.J., et al., *Experimental analysis of biomass pyrolysis using microwave-induced plasma*. Fuel processing technology, 2012. **97**: p. 79-84.
34. Budarin, V.L., et al., *Microwave-mediated pyrolysis of macro-algae*. Green Chemistry, 2011. **13**(9): p. 2330-2333.
35. Krieger-Brockett, B., *Microwave pyrolysis of biomass*. Research on Chemical Intermediates, 1994. **20**(1): p. 39-49.

36. Menéndez, J., et al., *Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004. **71**(2): p. 657-667.
37. Hamzehlouia, S., M. Latifi, and J. Chaouki, *ARTICLE 1: DEVELOPMENT OF A NOVEL SILICA-BASED MICROWAVE RECEPTOR FOR HIGH TEMPERATURE PROCESSES. DEVELOPMENT OF A MICROWAVE HEATING-ASSISTED CATALYTIC REACTION PROCESS: APPLICATION FOR DRY REFORMING OF METHANE OPTIMIZATION*, 2017: p. 65.
38. Monsef-Mirzai, P., et al., *Rapid microwave pyrolysis of coal: Methodology and examination of the residual and volatile phases*. Fuel, 1995. **74**(1): p. 20-27.
39. Fernández, Y., A. Arenillas, and J.Á. Menéndez, *Microwave heating applied to pyrolysis*. 2011: INTECH Open Access Publisher.
40. Domínguez, A., et al., *Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge*. Fuel Processing Technology, 2005. **86**(9): p. 1007-1020.
41. Domínguez, A., et al., *Bio-syngas production with low concentrations of CO₂ and CH₄ from microwave-induced pyrolysis of wet and dried sewage sludge*. Chemosphere, 2008. **70**(3): p. 397-403.
42. Fernández, Y. and J. Menéndez, *Influence of feed characteristics on the microwave-assisted pyrolysis used to produce syngas from biomass wastes*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011. **91**(2): p. 316-322.
43. Domínguez, A., et al., *Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating*. Bioresource technology, 2006. **97**(10): p. 1185-1193.
44. Mokhlisse, A., M.B. Chanâa, and A. Outzourhit, *Pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shales under microwave irradiation*. Fuel, 2000. **79**(7): p. 733-742.
45. Maggi, R. and B. Delmon, *Comparison between 'slow' and 'flash' pyrolysis oils from biomass*. Fuel, 1994. **73**(5): p. 671-677.
46. Domí, A., et al., *Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges*. Journal of chromatography A, 2003. **1012**(2): p. 193-206.
47. Mullen, C.A. and A.A. Boateng, *Chemical composition of bio-oils produced by fast pyrolysis of two energy crops*. Energy & fuels, 2008. **22**(3): p. 2104-2109.
48. Czernik, S. and A. Bridgwater, *Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil*. Energy & fuels, 2004. **18**(2): p. 590-598.
49. Samolada, M., W. Baldauf, and I. Vasalos, *Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking*. Fuel, 1998. **77**(14): p. 1667-1675.
50. Solantausta, Y. and C. Albemarle. *Co-processing of upgraded bio-liquids in standard refinery units-BIOCUP*. in *European Conference on Biorefinery Research, Helsinki*. 2006.
51. Sánchez, M., et al., *Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge*. biomass and bioenergy, 2009. **33**(6): p. 933-940.

52. Bridgwater, A.V., *Upgrading biomass fast pyrolysis liquids*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2012. **31**(2): p. 261-268.
53. Huc, A.-Y., *Heavy crude oils: from geology to upgrading: an overview*. 2010: Editions Technip.
54. Adjaye, J.D., R.K. Sharma, and N.N. Bakhshi, *Characterization and stability analysis of wood-derived bio-oil*. Fuel Processing Technology, 1992. **31**(3): p. 241-256.
55. Ikura, M., et al., *Pyrolysis liquid-in-diesel oil microemulsions*. 1998, Google Patents.
56. Pindoria, R., et al., *A two-stage fixed-bed reactor for direct hydrotreatment of volatiles from the hydrolysis of biomass: effect of catalyst temperature, pressure and catalyst ageing time on product characteristics*. Fuel, 1998. **77**(15): p. 1715-1726.
57. Pindoria, R.V., et al., *Structural characterization of biomass pyrolysis tars/oils from eucalyptus wood waste: effect of H₂ pressure and sample configuration*. Fuel, 1997. **76**(11): p. 1013-1023.
58. Adjaye, J.D. and N. Bakhshi, *Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways*. Biomass and Bioenergy, 1995. **8**(3): p. 131-149.
59. Hosokai, S., et al., *Spontaneous generation of tar decomposition promoter in a biomass steam reformer*. Chemical engineering research and design, 2005. **83**(9): p. 1093-1102.
60. Baker, E. and D. Elliott, *Catalytic upgrading of biomass pyrolysis oils*, in *Research in thermochemical biomass conversion*. 1988, Springer. p. 883-895.
61. Baker, E.G. and D.C. Elliott, *Catalytic hydrotreating of biomass-derived oils*. 1988, ACS Publications.
62. Baldauf, W., U. Balfanz, and M. Rupp, *Upgrading of flash pyrolysis oil and utilization in refineries*. Biomass and Bioenergy, 1994. **7**(1-6): p. 237-244.
63. Karimi, E., et al., *Red mud as a catalyst for the upgrading of hemp-seed pyrolysis bio-oil*. Energy & Fuels, 2010. **24**(12): p. 6586-6600.
64. Karimi, E., et al., *Thermal Decomposition of Acetic and Formic Acid Catalyzed by Red Mud* □ *Implications for the Potential Use of Red Mud as a Pyrolysis Bio-Oil Upgrading Catalyst* §§ *Dedicated to Prof. Ulf Schuchardt on the occasion of his retirement*. Energy & Fuels, 2010. **24**(4): p. 2747-2757.
65. Rachmady, W. and M.A. Vannice, *Acetic acid hydrogenation over supported platinum catalysts*. Journal of catalysis, 2000. **192**(2): p. 322-334.
66. Sato, K., et al., *Hydrocracking of tetralin over NiW/USY zeolite catalysts: for the improvement of heavy-oil upgrading catalysts*. Journal of Catalysis, 1999. **186**(1): p. 45-56.
67. Şenol, O., T.-R. Viljava, and A. Krause, *Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/γ-Al₂O₃ and CoMo/γ-Al₂O₃ catalysts*. Catalysis Today, 2005. **100**(3): p. 331-335.
68. Tang, Z., et al., *One step bio-oil upgrading through hydrotreatment, esterification, and cracking*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(15): p. 6923-6929.

69. Ying, X., et al., *Upgrading of fast pyrolysis liquid fuel from biomass over Ru/ γ -Al₂O₃ catalyst*. Energy conversion and management, 2012. **55**: p. 172-177.
70. Zhang, Q., et al., *Upgrading bio-oil over different solid catalysts*. Energy & Fuels, 2006. **20**(6): p. 2717-2720.
71. Zhao, C., et al., *Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-Oil to Alkanes*. Angewandte Chemie, 2009. **121**(22): p. 4047-4050.
72. Su-Ping, Z., *Study of hydrodeoxygenation of bio-oil from the fast pyrolysis of biomass*. Energy Sources, 2003. **25**(1): p. 57-65.
73. Zhang, S., et al., *Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass*. Bioresource technology, 2005. **96**(5): p. 545-550.
74. Vitolo, S. and P. Ghetti, *Physical and combustion characterization of pyrolytic oils derived from biomass material upgraded by catalytic hydrogenation*. Fuel, 1994. **73**(11): p. 1810-1812.
75. Bridgwater, A. and M. Cottam, *Costs and opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading*. Biomass for Energy, Industry and Environment, 1992: p. 679-692.
76. Franklin, H.D., W.A. Peters, and J. Howard, *Effects of calcium minerals on the rapid pyrolysis of a bituminous coal*. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr.:(United States), 1981. **26**(CONF-810308-(Vol. 4)).
77. Tingyu, Z., et al., *Effect of calcium oxide on pyrolysis of coal in a fluidized bed*. Fuel Processing Technology, 2000. **64**(1): p. 271-284.
78. Aboulkas, A., et al., *Co-pyrolysis of oil shale and High density polyethylene: Structural characterization of the oil*. Fuel processing technology, 2012. **96**: p. 203-208.
79. Leclerc, P., et al., *Effects of paper contamination on polystyrene microwave pyrolysis*. Waste Management, 2018.
80. Pratt, K.C. and V. Christoverson, *Hydrogenation of a model hydrogen-donor system using activated red mud catalyst*. Fuel, 1982. **61**(5): p. 460-462.
81. Alvarez, J., et al., *Characterization and deactivation studies of an activated sulfided red mud used as hydrogenation catalyst*. Applied Catalysis A: General, 1998. **167**(2): p. 215-223.
82. Eamsiri, A., et al., *Activated red mud as a catalyst for the hydrogenation of coals and of aromatic compounds*. Fuel, 1992. **71**(4): p. 449-453.
83. Kotanigawa, T., et al., *Catalytic activities of sulphate and sulphide in sulphur-promoted iron oxide catalyst for coal liquefaction*. Fuel, 1989. **68**(5): p. 618-621.
84. Mastral, A., et al., *Iron catalyzed hydrogenation of high sulphur content coals*. Fuel processing technology, 1993. **36**(1-3): p. 177-184.
85. Metecan, I., et al., *The effect of sulfur-promoted red mud catalysts on hydroliquefaction of oil shale*. Oil Shale, 2003. **20**(1): p. 0208-189X.
86. Sushil, S. and V.S. Batra, *Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **81**(1): p. 64-77.
87. Galema, S.A., *Microwave chemistry*. Chemical Society Reviews, 1997. **26**(3): p. 233-238.

88. Bose, A.K., et al., *Microwave-induced organic reaction enhancement chemistry. 2. Simplified techniques*. The Journal of Organic Chemistry, 1991. **56**(25): p. 6968-6970.
89. Raner, K.D., et al., *A comparison of reaction kinetics observed under microwave irradiation and conventional heating*. The Journal of Organic Chemistry, 1993. **58**(4): p. 950-953.
90. Kappe, C.O., B. Pieber, and D. Dallinger, *Microwave effects in organic synthesis: myth or reality?* Angewandte Chemie International Edition, 2013. **52**(4): p. 1088-1094.
91. Fukushima, J., et al., *In-situ kinetic study on non-thermal reduction reaction of CuO during microwave heating*. Materials Letters, 2013. **91**: p. 252-254.
92. Chen, F., et al., *Kinetics of glycolysis of poly (ethylene terephthalate) under microwave irradiation*. Journal of applied polymer science, 2013. **127**(4): p. 2809-2815.
93. Mazo, P., et al., *Kinetics of the transesterification of castor oil with maleic anhydride using conventional and microwave heating*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2012. **89**(7): p. 1355-1361.
94. Farag, S., *Production of chemicals by microwave thermal treatment of lignin*. 2013, École Polytechnique de Montréal.
95. Adnadević, B., et al., *Comparative study on isothermal kinetics of fullerol formation under conventional and microwave heating*. Chemical Engineering Journal, 2008. **140**(1): p. 570-577.
96. Adnadjevic, B.K. and J.D. Jovanovic, *A comparative kinetics study on the isothermal heterogeneous acid-catalyzed hydrolysis of sucrose under conventional and microwave heating*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012. **356**: p. 70-77.
97. Jovanovic, J. and B. Adnadjevic, *Comparison of the kinetics of conventional and microwave methyl methacrylate polymerization*. Journal of applied polymer science, 2007. **104**(3): p. 1775-1782.
98. Li, Z., L. Han, and W. Xiao, *Influence of microwave heating on the liquefaction kinetics of corn stover in ethylene glycol*. BioResources, 2013. **8**(3): p. 3453-3460.
99. Aggarwal, P., D. Dollimore, and K. Heon, *Comparative thermal analysis study of two biopolymers, starch and cellulose*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1997. **50**(1-2): p. 7-17.
100. Temur Ergan, B.a. and M. Bayramoglu, *Kinetic approach for investigating the "microwave effect": decomposition of aqueous potassium persulfate*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(11): p. 6629-6637.
101. Dong, Q. and Y. Xiong, *Kinetics study on conventional and microwave pyrolysis of moso bamboo*. Bioresource technology, 2014. **171**: p. 127-131.
102. Bradbury, A.G., Y. Sakai, and F. Shafizadeh, *A kinetic model for pyrolysis of cellulose*. Journal of Applied Polymer Science, 1979. **23**(11): p. 3271-3280.
103. Lédé, J., F. Blanchard, and O. Boutin, *Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets: products and mechanisms involved in transient and steady state conditions*. Fuel, 2002. **81**(10): p. 1269-1279.
104. Benzennou, S., et al., *Calcium oxide catalysed microwave pyrolysis of paper cups: analysis of oil quality*. Fuel 2018.

105. Benzennou, S., J.-P. Laviolette, and J. Chaouki, *Kinetic study of microwave pyrolysis of paper cups and comparison with calcium oxide catalysed reaction*. 2018.
106. Leclerc, P., J. Doucet, and J. Chaouki, *Development of a microwave thermogravimetric analyzer and its application on polystyrene microwave pyrolysis kinetics*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018.
107. Agrawal, R.K., *Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose I. The three reaction model*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1988. **66**(3): p. 403-412.
108. Antal Jr, M.J., H. Friedman, and F. Rogers, *Kinetics of cellulose pyrolysis in nitrogen and steam*. Combustion science and technology, 1980. **21**(3-4): p. 141-152.
109. Grønli, M., M.J. Antal, and G. Várhegyi, *A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. **38**(6): p. 2238-2244.
110. Milosavljevic, I. and E.M. Suuberg, *Cellulose thermal decomposition kinetics: global mass loss kinetics*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995. **34**(4): p. 1081-1091.
111. Rao, T.R. and A. Sharma, *Pyrolysis rates of biomass materials*. Energy, 1998. **23**(11): p. 973-978.
112. Conesa, J.A., et al., *Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose*. Thermochimica Acta, 1995. **254**: p. 175-192.
113. Antal, M.J., G. Varhegyi, and E. Jakab, *Cellulose pyrolysis kinetics: revisited*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998. **37**(4): p. 1267-1275.
114. Farag, S., et al., *Temperature profile prediction within selected materials heated by microwaves at 2.45 GHz*. Applied Thermal Engineering, 2012. **36**: p. 360-369.
115. Baker, R., *Thermal decomposition of cellulose*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1975. **8**(1): p. 163-173.
116. Chatterjee, P.K. and C.M. Conrad, *Kinetics of the pyrolysis of cotton cellulose*. Textile Research Journal, 1966. **36**(6): p. 487-494.
117. Hajaligol, M.R., et al., *Product compositions and kinetics for rapid pyrolysis of cellulose*. Industrial & engineering chemistry process design and development, 1982. **21**(3): p. 457-465.
118. Lewellen, P., W. Peters, and J. Howard. *Cellulose pyrolysis kinetics and char formation mechanism*. in *Symposium (International) on Combustion*. 1977. Elsevier.
119. Lin, Y.-C., et al., *Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(46): p. 20097-20107.
120. Roberts, A., *The kinetic behavior of intermediate compounds during the pyrolysis of cellulose*. Journal of Applied Polymer Science, 1970. **14**(1): p. 244-247.
121. Tang, W.K., *EFFECT OF INORGANIC SALTS ON PYROLYSIS OF WOOD, ALPHA-CELLULOSE, AND LIGNIN DETERMINED BY DYNAMIC THERMOGRAVIMETRY*. 1967, FOREST PRODUCTS LAB MADISON WIS.
122. Varhegyi, G., et al., *Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse*. Energy & Fuels, 1989. **3**(3): p. 329-335.

123. Font, R., et al., *Kinetic models for the thermal degradation of heterogeneous materials*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 1995. **32**: p. 29-39.
124. Várhegyi, G., P. Szabó, and M.J. Antal, *Kinetics of the thermal decomposition of cellulose under the experimental conditions of thermal analysis. Theoretical extrapolations to high heating rates*. Biomass and Bioenergy, 1994. **7**(1-6): p. 69-74.
125. Sharma, R. and N. Bakhshi, *Upgrading of pyrolytic lignin fraction of fast pyrolysis oil to hydrocarbon fuels over HZSM-5 in a dual reactor system*. Fuel Processing Technology, 1993. **35**(3): p. 201-218.
126. Junming, X., et al., *Bio-oil upgrading by means of ethyl ester production in reactive distillation to remove water and to improve storage and fuel characteristics*. Biomass and bioenergy, 2008. **32**(11): p. 1056-1061.
127. Mahfud, F., et al., *Biomass to fuels: upgrading of flash pyrolysis oil by reactive distillation using a high boiling alcohol and acid catalysts*. Process Safety and Environmental Protection, 2007. **85**(5): p. 466-472.
128. CUI, H.-y., et al., *Upgrading bio-oil by esterification under supercritical CO₂ conditions*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010. **38**(6): p. 673-678.
129. Fisk, C.A., et al., *Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen*. Applied Catalysis A: General, 2009. **358**(2): p. 150-156.
130. Senol, O.I., T. Viljava, and A. Krause, *Hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided NiMo/g-Al₂O₃ and CoMo/g-Al₂O₃ catalyst: The effect of water*. Catalysis Today, 2005. **106**(1-4): p. 186-189.
131. Benzennou, S., J.-P. Laviolette, and J. Chaouki, *HDPE waste valorization through catalytic pyrolysis using microwave technology and calcium oxide*. 9th i-CIPEC, September 20-23, 2016 Kyoto, Japan, 2016.
132. Benzennou, S., J.-P. Laviolette, and J. Chaouki, *Microwave effect on kinetics of paper cups pyrolysis* Journal of analytical and applied pyrolysis, 2018.
133. Liu, Y., J. Tang, and Z. Mao, *Analysis of bread dielectric properties using mixture equations*. Journal of Food Engineering, 2009. **93**(1): p. 72-79.
134. Shen, D. and S. Gu, *The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products*. Bioresource Technology, 2009. **100**(24): p. 6496-6504.
135. Farag, S. and J. Chaouki, *Economics evaluation for on-site pyrolysis of kraft lignin to value-added chemicals*. Bioresource technology, 2015. **175**: p. 254-261.
136. Leclerc, P., et al., *Production of renewable styrene using catalytic microwave depolymerization*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018.
137. Vos, B., et al., *Impregnated carbon as a susceptor material for low loss oxides in dielectric heating*. Journal of materials science, 2003. **38**(1): p. 173-182.
138. Luque, R., et al., *Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: the way forward?* Energy & Environmental Science, 2012. **5**(2): p. 5481-5488.

139. Ponder, G.R., G.N. Richards, and T.T. Stevenson, *Influence of linkage position and orientation in pyrolysis of polysaccharides: A study of several glucans*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1992. **22**(3): p. 217-229.
140. Khan, M.R., *Production of high quality liquid fuels from coal by mild pyrolysis of coal-lime mixtures*. Fuel science & technology international, 1987. **5**(2): p. 185-231.
141. Lai, C.-K.S., et al., *Thermal reactions of m-cresol over calcium oxide between 350 and 600 C*. Fuel, 1987. **66**(4): p. 525-531.
142. Doucet, J., et al., *Distributed microwave pyrolysis of domestic waste*. Waste and Biomass Valorization, 2014. **5**(1): p. 1-10.
143. Blake, P. and G. Jackson, *The thermal decomposition of acetic acid*. Journal of the Chemical Society B: Physical Organic, 1968: p. 1153-1155.
144. Goodwin, L.F. and E.T. Sterne, *Losses Incurred in the Preparation of Acetone by the Distillation of Acetate of Lime*. Industrial & Engineering Chemistry, 1920. **12**(3): p. 240-243.
145. Halstead, P. and A. Moore, 769. The thermal dissociation of calcium hydroxide. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1957: p. 3873-3875.
146. Patwardhan, P.R., et al., Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. Bioresource technology, 2010. 101(12): p. 4646-4655.
147. Rochman, C.M., et al., Policy: Classify plastic waste as hazardous. Nature, 2013. 494(7436): p. 169-171.

ANNEXE:

Annexe A : Description of model solved by comsol for shen & al. (2009) pneumatic reactor

In the pneumatic reactor of Shen & al. (2009) [134], we solve the following equation of temperature for cellulose particle described in this work:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \Delta T \quad (\text{eq. 5.2.})$$

The heating is accomplished by convection in this reactor. Therefore, boundary conditions at the radius of cellulose particle is:

$$q_R = h(T_a - T_R) \quad (\text{eq. 5.3.})$$

- R is particle radius
- q_R being the heat flux at radius R
- h heat transfer coefficient
- T_a ambient temperature
- T_R temperature of the particle at radius R