

LES CONVERSIONS THERMOCHIMIQUES DU BOIS

X. DÉGLISE

Après des millénaires d'utilisation comme source de produits chimiques ou d'énergie, le bois a été remplacé par le charbon dès la fin du XIX^e siècle, puis par le pétrole, beaucoup plus commode d'utilisation, au XX^e siècle.

Le renchérissement du pétrole et son épuisement à moyen terme obligent les pays industrialisés à recourir au charbon, et également au bois pour les pays peu pourvus en ressources charbonnières. Il ne faut cependant pas oublier que le retour au bois ne peut être que partiel, compte tenu : de notre consommation énergétique actuelle, de la production forcément limitée des surfaces forestières actuellement disponibles ou susceptibles d'être constituées, des utilisations du bois déjà existantes. Rappelons-nous, par ailleurs, qu'au XVIII^e siècle la Grande-Bretagne était un pays couvert de forêts, rasées au XIX^e siècle pour satisfaire les besoins en charbon de bois de son industrie métallurgique naissante. Un exemple plus récent est donné par la situation actuelle d'Haïti dont les forêts ont disparu pour fournir à la population locale le charbon de bois nécessaire à sa consommation domestique.

Néanmoins, des quantités non négligeables de déchets provenant de l'exploitation ou de la non exploitation forestière et des industries de transformation du bois sont disponibles pour une utilisation énergétique. Ainsi, dès à présent, nous pourrions couvrir en France environ 5 % de nos importations pétrolières annuelles, c'est-à-dire produire 5 000 000 de t.e.p.⁽¹⁾ par an avec une meilleure utilisation de nos déchets de bois, sans toucher en quoi que ce soit au patrimoine forestier et aux utilisations actuelles du bois.

Les connaissances actuelles à la base de la transformation du charbon en combustible gazeux ou liquide sont à un niveau de développement supérieur à celui correspondant au bois dans le même domaine.

En effet, seule la gazéification à l'air a connu un développement appréciable principalement pendant la Deuxième Guerre mondiale puisque 800 000 véhicules à gazogène ont été recensés entre 1940 et 1945 en Europe occidentale.

Le but de cet article est de présenter une revue des procédés actuels et futurs de production de combustibles gazeux et liquides à partir de la biomasse par voie thermochimique : pyrolyse, gazéification et liquéfaction.

(1) t.e.p. = tonne équivalent pétrole.

LES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS DE VALORISATION ÉNERGÉTIQUE ET CHIMIQUE DU BOIS PAR VOIE THERMOCHIMIQUE

Nous ne ferons ici qu'un recensement des procédés par conversion thermochimique, en laissant délibérément de côté les procédés chimiques et extractifs actuels :

- la fabrication de la pâte à papier ;
- l'hydrolyse chimique ou enzymatique de la cellulose en glucose, suivie d'une transformation en éthanol, par fermentation ;
- la chimie extractive permettant d'obtenir tannins, résines et autres métabolites.

En ce qui concerne l'hydrolyse, remarquons que le bois ayant un taux élevé de lignine (18 à 25 % pour les feuillus, 25 à 35 % pour les résineux) et un taux d'humidité relativement faible n'est pas la matière première végétale idéale. Les déchets végétaux agricoles conviendraient mieux pour ce procédé.

Les caractéristiques que nous venons de donner pour le bois le rendent tout à fait propre à une conversion thermochimique, plus globale que celles que nous venons de citer (donc valorisant tous les composants du bois) et nécessitant une matière première relativement sèche.

C'est pour cette dernière raison que nous n'avons pas cité la méthanation qui aboutit au biogaz ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) car cette technique nécessite un milieu très humide et ne convient pas pour le bois à cause de la présence de lignine. De plus, la vitesse de la réaction est très lente et oblige à avoir de grands volumes de matière première immobilisée.

Le tableau I donne un état comparatif des procédés avec une estimation de rendements moyens.

Tableau I Les procédés de valorisation énergétique du bois par voie thermique

		Energie disponible	Rendement *	
Bois	→ Combustion (oxydation totale)	→ 14 000 – 16 700 kJ/kg	65 %	
	→ Pyrolyse	→ <i>lente</i> → t < 600 °C	} 45 %	
		→ huiles		→ 23 000 kJ/kg
		→ gaz moyen P.C.I. **		→ 15 000 kJ/m ³
		→ charbon	→ 19 000 – 31 000 kJ/kg	
→ <i>rapide</i> → t > 800 °C	→ gaz moyen P.C.I. **	→ 18 000 kJ/m ³	75 % (?)	
→ Gazéification (oxydation partielle)	→ gaz à faible et moyen P.C.I. **	→ 7 000 – 15 000 kJ/m ³	50 – 60 %	
→ Liquéfaction (réduction) (directe)	→ huiles	→ 27 000 – 40 000 kJ/kg	75 % (?)	

* Énergie initiale convertie en énergie utile en retirant l'énergie nécessaire au procédé.

** P.C.I. = pouvoir calorifique inférieur.

Ultérieurement, nous étudierons successivement :

- combustion (oxydation totale),
- pyrolyse (lente et rapide),
- gazéification (oxydation partielle),
- liquéfaction directe (réduction)⁽²⁾.

A partir de ces procédés que nous examinerons dans les paragraphes suivants, il est possible d'envisager en moyenne, l'équivalence énergétique théorique maximum suivante :

- 1 t de bois sec (anhydre) = 0,32 t.e.p. (tonne équivalent pétrole).

Remarque : Définition des P.C.S. (pouvoir calorifique supérieur) et P.C.I. (pouvoir calorifique inférieur)

Le P.C.S. est le pouvoir calorifique obtenu au moyen de la bombe calorimétrique, où la vapeur d'eau contenue dans les fumées se condense en libérant sa chaleur latente. Dans la réalité, les fumées quittent les installations thermiques par la cheminée, en gardant la vapeur d'eau non condensée. On préfère donc définir un P.C.I. : prenons par exemple un bois sec ayant une teneur en hydrogène de 6 %. Lors de la combustion d'un kilogramme de bois, il apparaît 540 g de vapeur d'eau. En prenant la chaleur latente de l'eau de 2 300 kJ/kg, on obtient :

$$\text{— P.C.I.} = \text{P.C.S.} - 2\,300 \times 0,54 = \text{P.C.S.} - 1\,242 \text{ (en kJ/kg)}$$

Ces chiffres valent pour le bois anhydre.

LES CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DU BOIS EN RELATION AVEC SA CONVERSION THERMOCHIMIQUE

Composition chimique du bois

Pour comprendre et essayer d'interpréter les réactions mises en jeu dans les procédés thermiques de valorisation énergétique du bois, il est nécessaire d'avoir une idée de sa composition et de sa structure chimique.

L'analyse centésimale du bois, en carbone, hydrogène et oxygène permet d'aboutir à une formule brute moyenne, valable pour la plupart des bois : $\text{CH}_{1,44}\text{O}_{0,66}$ ⁽³⁾.

On distingue dans le bois trois catégories de constituants : les extraits, les composés des parois des cellules du bois (bois vivant), les cendres.

— *Les extraits* présents en quantité variables de 4 à 15 % sont des produits issus de la cellule vivante ou morte à savoir : terpènes, résines, acides gras, tannins et pigments.

— *Les composés des parois de cellules du bois* (masse du bois) sont principalement la lignine et l'holocellulose (fraction totale en carbohydrate : cellulose et hémicelluloses). Le taux de lignine varie de 18 à 25 % pour les feuillus et 25 à 35 % pour les résineux par rapport au bois total, en fonction des essences et le taux d'holocellulose de 40 à 60 %.

(2) Nous ne parlerons pas ici de l'hydrogazéification qui se prête bien à la valorisation du charbon en méthane, mais semble moins adaptée au bois, si ce n'est à la valorisation de son charbon.

(3) La composition moyenne en masse du bois étant de :

50 % de carbone : C masse atomique : 12

6 % d'hydrogène : H masse atomique : 1

44 % d'oxygène : O masse atomique : 16.

pour 1 atome gramme de carbone pesant 12 g, nous aurons une masse de bois de 24 g ; $24 \times 0,06 = 1,44$ g d'hydrogène représentant $1,44/1 = 1,44$ atome gramme d'hydrogène ; $24 \times 0,44 = 10,56$ g d'oxygène représentant $10,56/16 = 0,66$ atome gramme d'oxygène, ce qui donne la formule brute moyenne de $\text{CH}_{1,44}\text{O}_{0,66}$.

Les conversions thermochimiques du bois

— *Les cendres* pour la plupart des bois, représentent de l'ordre de 1 % de la masse totale. Ce sont principalement des oxydes de Ca, K, Na, Mg, Si, Fe, P pouvant avoir un rôle catalytique dans les réactions de gazéification.

Nous pouvons donc dire schématiquement que le bois est composé de trois polymères principaux : la lignine, les hémicelluloses et la cellulose.

— *La lignine*, agent de fixation des fibres de cellulose entre elles est un polymère tridimensionnel d'unités phénylpropane et correspond à un grand nombre de cycles aromatiques liés entre eux par des cycles furanne ou des liaisons éther (cf. figure 1a).

— *La cellulose* est un polymère linéaire, de masse moléculaire supérieure à 100 000, composé d'unités d-glucose ($C_6H_{10}O_5$) liées ensemble par des liaisons de type éther appelées liaisons glycosidiques (cf. figure 1b).

— *Les hémicelluloses* sont des polymères branchés de masse moléculaire inférieure à 30 000 contenant 50 à 200 unités qui sont principalement du d-xylose ($C_5H_{10}O_5$) ou du d-mannose ($C_6H_{12}O_6$). Les xylanes appelés souvent pentosanes sont les hémicelluloses les plus abondantes, polymères du d-xylose (cf. figure 1c). Les mannanes polymères de d-mannose sont présents principalement dans les résineux.

Avantages et inconvénients du bois par rapport au charbon pour une valorisation énergétique par voie thermique

Le charbon va représenter dans le futur la principale source d'énergie fossile se substituant au pétrole. Le bois est une matière carbonée également solide, et c'est au charbon qu'il doit être comparé.

• *Avantages*

Dans des mêmes conditions opératoires « standard », le bois est plus facilement gazéifiable que le charbon.

Il contient peu de cendres (< 2 %), peu de soufre (< 0,1 %), et possède un assez bon rapport [H]/[C] égal à 1,44.

C'est une ressource renouvelable dont les déchets sont facilement disponibles.

• *Inconvénients*

Le bois contient beaucoup d'eau, 20 à 130 % ou parfois plus selon l'espèce et le temps écoulé entre la récolte et l'utilisation.

Il est dispersé (peu concentré dans la nature), possède une faible masse volumique 400 à 500 kg/m³ et la taille des particules de bois ou de déchets utilisables est variable.

• *Conséquences quant à son utilisation :*

Il est nécessaire de le sécher, ce qui réclame 2 900 à 5 400 kJ/kg d'eau éliminée, soit 25 % de la chaleur de combustion du bois sec (environ 18 000 kJ/kg).

Etant dispersé, il est nécessaire de tenir compte du coût de transport variable suivant le rayon de la collecte.

Sa faible masse volumique impose des volumes de stockage, de véhicules de transport et de réacteurs importants. Pour y remédier, des techniques de densification pourraient être envisagées.

La taille du matériau de départ est variable. Une utilisation rationnelle nécessite un fractionnement par broyage. Cette opération peut être estimée consommer 1 % de la valeur calorifique du bois pour des particules de l'ordre de 1 cm de diamètre et 3 % pour 0,2 cm. Ce broyage peut, dans certains cas, être réduit par un traitement chimique préalable (hydrolyse, traitement à NO_2 , etc.). Cette technique a l'inconvénient de nécessiter un séchage ultérieur du bois (utilisation en gazéification), mais peut convenir à la liquéfaction directe.

LES PROCÉDÉS DE CONVERSION THERMOCHIMIQUE DU BOIS

La combustion

Nous classons la combustion parmi les procédés de conversion thermochimique du bois car, si on peut dire qu'elle correspond globalement à une oxydation totale du bois en CO_2 et H_2O , c'est en fait une pyrolyse à haute température convertissant le bois en gaz, suivie d'une combustion des gaz.

Nous ne nous étendons pas sur la combustion du bois qui est un procédé bien connu et pour lequel les appareillages sont au point même si de nouveaux types de foyers (à lit fluidisé, par exemple) sont en développement actuellement.

Il est néanmoins nécessaire de remarquer que, indépendamment des rendements thermiques des appareillages, la combustion du bois ne produit jamais 19 850 kJ/kg, pouvoir calorifique supérieur (P.C.S.) du bois sec. Compte tenu du degré d'humidité du bois, de la chaleur perdue dans les fumées (vapeur d'eau, cendres) et de l'azote contenu dans l'air nécessaire à la combustion, le pouvoir calorifique réel (P.C.R.) est plus faible. Il peut être donné par la relation empirique :

$$\text{— P.C.R. (kJ/kg de bois sec)} = (\text{P.C.S.} - 4\,000) (1 - 0,012 H),$$

$$\text{— } H \text{ étant le taux d'humidité du bois en } \%(^4).$$

Ainsi, un bois à 30 % d'humidité ayant un P.C.S. de 19 850 kJ/kg de bois sec ne fournira que 10 150 kJ par kg de bois sec.

Pour remédier aux inconvénients liés à la faible masse volumique du bois ainsi qu'à son taux d'humidité, différents procédés de **densification** ont été mis au point. Ces procédés permettent d'obtenir par compression un matériau dont la masse volumique passe de 400 kg/m^3 à des valeurs comprises entre 800 et 1 500 kg/m^3 .

Pyrolyse

Elle correspond à la décomposition thermique du bois, sous vide ou en présence de gaz inerte (azote par exemple).

Il est possible de distinguer deux types de pyrolyse suivant la vitesse de chauffage des particules de bois (transfert thermique lent ou rapide). En effet, les ruptures des liaisons complexes et les processus de réarrangement dans les polymères constituant le bois conduisent à une très grande quantité de produits (230), avec une proportion relative très sensible à la vitesse de chauffage.

(4) $H = \frac{M_H - M_O}{M_O} \cdot 100$; M_H : masse du bois humide ; M_O : masse du bois anhydre.

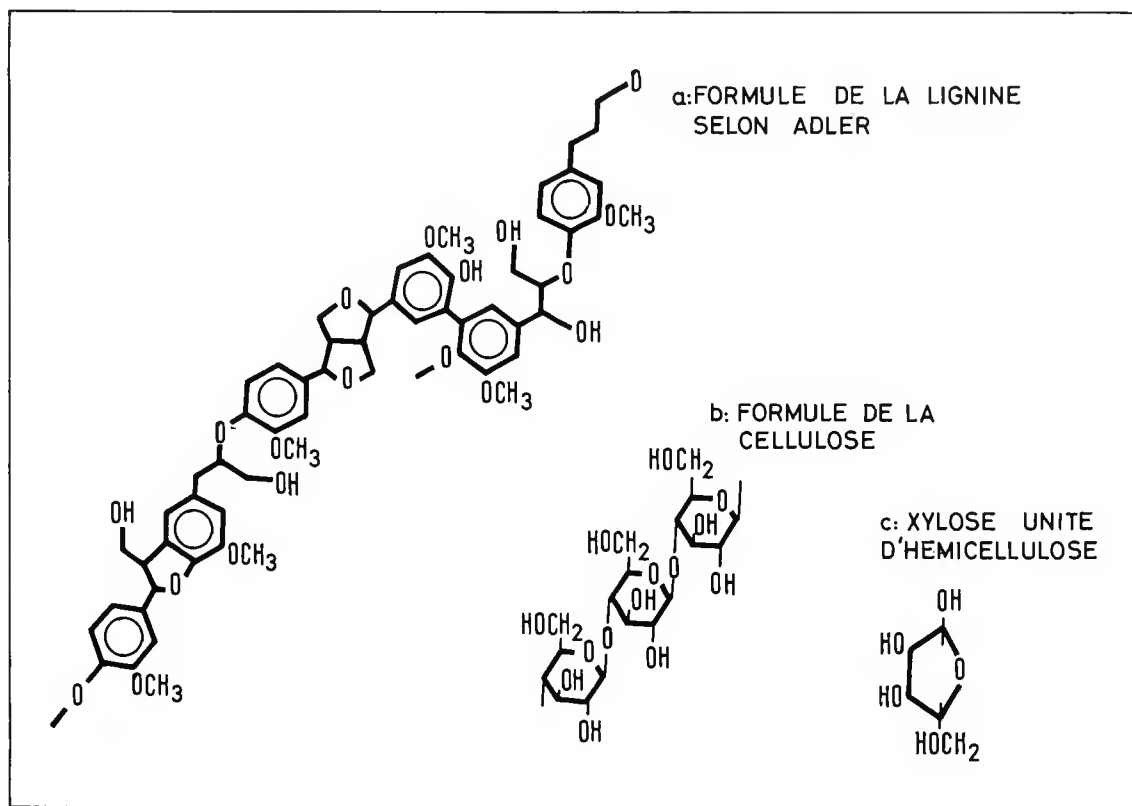


Figure 1

LES DIFFÉRENTS CONSTITUANTS PRINCIPAUX DU BOIS

Ainsi, si le bois est très divisé et rapidement chauffé, on observe une plus grande proportion de gaz par rapport à l'huile et au charbon. Inversement, un chauffage lent de grosses pièces de bois maximise la production de charbon aux dépens de l'huile et du gaz.

• Pyrolyse lente

Lorsqu'on chauffe le bois lentement, on observe la séquence de réactions suivante :

- aux alentours de 100 °C = déshydratation du bois ($\Delta H_R^+ > 0$)
- de 100 à 250 °C = dégagement de CO_2 , H_2O et acide acétique (CH_3COOH) ($\Delta H_R > 0$)
- de 250 à 500 °C = dégagement gazeux rapide (CO , H_2 , CH_4) méthane et formation de goudrons ($\Delta H_R < 0$).
- $T > 500$ °C = formation de charbon de bois.

* ΔH_R = enthalpie ou chaleur de réaction. La réaction est endothermique si $\Delta H_R > 0$. La réaction est exothermique si $\Delta H_R < 0$.

Les conversions thermochimiques du bois

Ainsi, pour une pyrolyse conduite jusqu'à une température comprise entre 400 et 600 °C, on observe en moyenne la composition de produits suivante :

Bois	(pourcentage en masse) $\Delta H_R \approx - 1\ 050\ \text{kJ/kg}$	→	Gaz* (19%)	→	CO ₂	10 %
					CO	7 %
					H ₂ et CH ₄	2 %
					acide acétique	6 %
		Huiles (22%)	→	méthanol	2,5 %	
		Eau* (28%)	→	phénols	3 %	
				furfural	1 %	
		Charbon (31%)	→	aromatiques	3,5 %	
				goudrons	6 %	

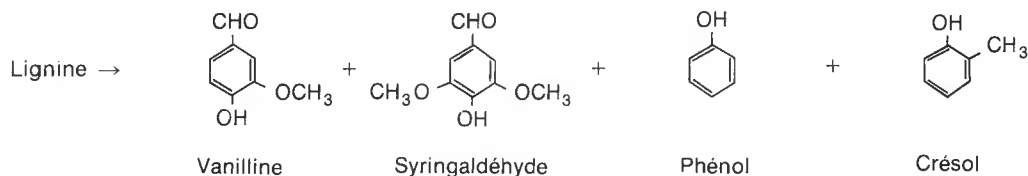
* La vapeur d'eau et les gaz sont en équilibre variable suivant la température :



et $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad \Delta H < 0$ d'où diminution du pourcentage de méthane si la température augmente

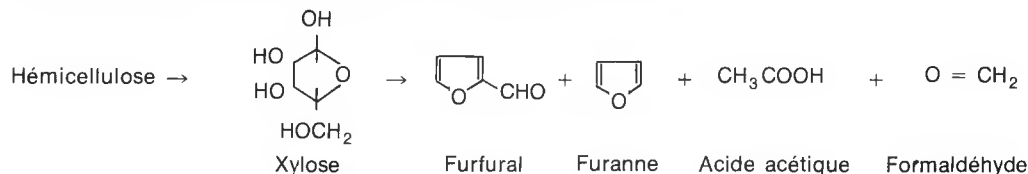
Le mécanisme relativement complexe de cette réaction n'est pas encore parfaitement établi mais il semble néanmoins que :

— les lignines (cf. figure 1a) se décomposent tout d'abord, par rupture des liaisons éther fragiles (C - O) en fragments aromatiques (vanilline, syringaldéhyde, phénols et crésols)

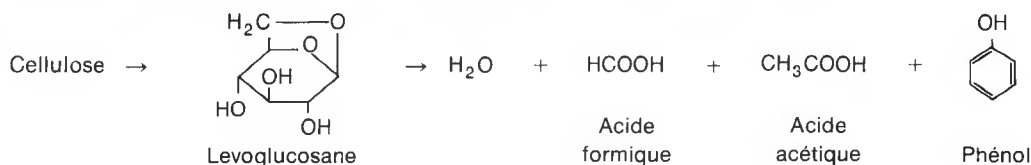


Ces produits aromatiques se décomposent ensuite, au fur et à mesure que la température monte, en méthanol (CH₃OH) qui provient des groupements méthoxy-(OCH₃) de la lignine et de ses dérivés aromatiques. A plus haute température, la lignine est en grande partie à l'origine du charbon de bois.

— les hémicelluloses se décomposent aisément et le monomère d-xylose (ou pentose), conduirait au furfural, au furanne, à l'acide acétique et aux aldéhydes.

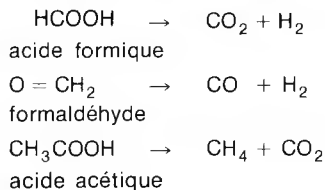


La pyrolyse de la **cellulose** conduit par hydrolyse interne et déshydratation à un produit primaire qui est le levoglucosane. Il est stable jusqu'à environ 210 °C mais se décompose à partir de 270 °C pour donner de l'eau, des acides formique et acétique et des phénols.



Les conversions thermochimiques du bois

Au-delà de 500 °C une partie des grosses molécules se recondensent pour s'agréger dans le charbon de bois qui provient principalement de la lignine. Les petites molécules en se décomposant à partir de 250 °C sont responsables des gaz formés, ainsi :



En général cette pyrolyse lente est effectuée à des températures ne dépassant pas 400 à 600 °C, car une température plus élevée n'améliorerait pas le rendement en charbon de bois qui est le produit principal recherché dans ce procédé.

Les proportions et composition des quatre produits majeurs (charbon, huiles, goudrons et gaz) sont très variables suivant les conditions de réaction. Quelques paramètres modifient de façon notable la proportion et composition des produits de pyrolyse, ce sont : la nature du bois (essence) ; le taux d'humidité du bois ; la taille des morceaux de bois ; le traitement de préservation du bois ; la vitesse de chauffage ; la température finale de réaction ; l'atmosphère de réaction ; les catalyseurs ; il est bien connu que le chlorure de zinc (ZnCl_2), l'acide phosphorique ($\text{PO}_4 \text{H}_3$) ainsi que les ignifugeants primaires (produits minéraux tels que les phosphates ou sulfates d'ammonium, les phosphates de calcium ou magnésium, etc., qui ralentissent le dégagement gazeux, donc la combustion, au cours de la pyrolyse) améliorent le rendement en charbon de bois.

• *Pyrolyse rapide*

La pyrolyse rapide ou « pyrolyse-éclair » a été beaucoup moins étudiée jusqu'à présent que la pyrolyse lente. Elle est caractérisée par un chauffage rapide des particules de bois et dans la plupart des cas par un faible temps de séjour des particules, accompagné d'une trempe éventuelle des produits gazeux. La plupart des études ont été effectuées à haute température (800-1 400 °C) et aboutissent à la formation préférentielle de gaz. C'est ce qu'on appelle habituellement la « pyrolyse-gazéification ».

Néanmoins, à basse température, dans les conditions de température de la pyrolyse lente (400-600 °C), un chauffage rapide et un piégeage immédiat des produits permet d'obtenir préférentiellement un taux élevé d'huiles par rapport au gaz et au charbon ce qui est le cas des procédés OCCIDENTAL FLASH-PYROLYSIS et GARRET où l'on obtient vers 500 °C une composition moyenne de 44 % d'huiles, 11 % de gaz, 33 % de charbon, 12 % d'eau. Il est à remarquer l'augmentation importante de la proportion d'huiles par rapport à la pyrolyse lente (44 % au lieu de 22 %).

La pyrolyse rapide à haute température se prête particulièrement bien au bois dont le taux de matières volatiles obtenues dans des conditions standard est très élevé.

Les études les plus récentes ont montré que :

— le taux de gazéification croît avec la température : 50 % à 700 °C pour atteindre dans certaines conditions⁽⁵⁾ : 100 % à 1 000 °C ;

(5) Bois à taux d'humidité de 50 % environ.

Les conversions thermochimiques du bois

— le gaz obtenu a un pouvoir calorifique élevé : 19 000 kJ/m³ en moyenne. Il n'est pas dilué par l'azote et le CO₂ ;

— il comporte des proportions notables d'hydrocarbures non saturés à 1 000 °C : 5 % d'éthylène et d'acétylène ;

— l'eau joue un rôle positif sur le taux de gazéification en l'améliorant notablement (au-delà de 700 °C). Il a été montré, en imprégnant le bois avec de l'eau lourde, que l'action de l'eau n'était que partiellement due à la gazéification ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) ;

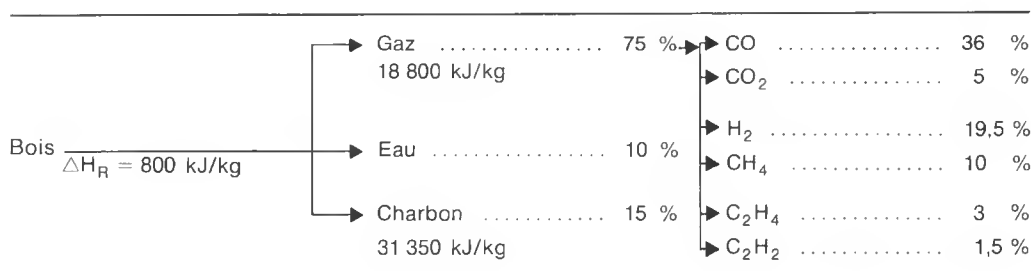
— la réaction, athermique à 700 °C devient légèrement endothermique lorsque la température de réaction augmente. (De l'ordre de 1 000 kJ/kg de bois sec à 1 000 °C à comparer avec les 20 000 kJ/kg représentant sa chaleur de combustion) ;

— il est jusqu'à présent possible d'orienter la réaction de pyrolyse vers la production préférentielle d'hydrogène en ajoutant des « catalyseurs » minéraux tels que les carbonates de sodium et potassium (Na₂CO₃, K₂CO₃), les sels de nickel et aluminium et même les cendres de bois contenant des taux élevés d'oxydes alcalins ou métalliques. Les « ignifugeants primaires », le chlorure de zinc et l'acide phosphorique ont le même effet, ce qui est corroboré par le fait qu'ils augmentent le rendement en charbon de bois ;

— la réaction est limitée par la vitesse de transfert thermique au niveau d'une particule. Le procédé nécessite donc des particules de faible diamètre dont l'obtention ne devrait pas être trop coûteuse en énergie (cf. page 252).

Des études encore plus approfondies sont nécessaires pour connaître le mécanisme de la pyrolyse rapide qui devrait être proche de celui de la pyrolyse lente en ce sens que dans le cas de la cellulose, le levoglucosane serait toujours le produit primaire de sa décomposition. Néanmoins, dès à présent ce procédé donnera lieu à des développements industriels futurs intéressants par la qualité du produit obtenu, lorsque seront résolus les problèmes liés à l'apport de chaleur nécessaire à la réaction.

Ainsi, à 900 °C avec du bois à 25 % d'humidité à l'état de particules de diamètre moyen compris entre 0,2 et 1 mm, les résultats suivants ont été obtenus :



Lorsque la température augmente, le pourcentage de gaz croît et celui du charbon diminue. De plus le pourcentage d'acétylène augmente alors que celui d'éthylène diminue légèrement.

Les produits chimiques insaturés apparaissent dans des conditions expérimentales bien particulières : pyrolyse rapide caractérisée par une vitesse de chauffage élevée des particules et une trempe des gaz.

Dans le cas où les gaz restent à la température de pyrolyse et ne sont pas trempés, les hydrocarbures se réarrangent et se transforment pour donner plus d'hydrogène et de méthane, dans certains cas des produits aromatiques légers : benzène et toluène.

La gazéification

- *Le procédé*

Ce procédé qui nécessite une première étape de pyrolyse, utilise une quantité minimum d'air (ou oxygène) et de vapeur pour convertir le charbon de bois et les goudrons dans un réacteur unique :

— la **gazéification à l'air** est particulièrement simple, mais ne fournit qu'un gaz pauvre (5 000 kJ/m³) car il est dilué par l'azote de l'air ;

— la **gazéification à l'oxygène** produit un gaz à pouvoir calorifique moyen (12 500 kJ/m³) composé principalement d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

La description de l'archétype du gazogène qui a été vendu à des milliers d'exemplaires depuis 1900 nous permettra de donner les réactions qui ont lieu au cours de la gazéification.

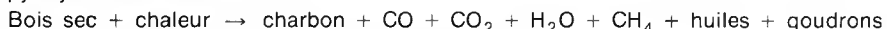
Ce gazogène (cf. figure 2a) est du type à lit fixe à contre-courant : le bois descend dans les trois zones indiquées et l'air monte en passant à travers la zone de combustion-gazéification, la zone de pyrolyse puis la zone de séchage. Le gaz est extrait au sommet du réacteur.

Les réactions ayant lieu sont les suivantes :

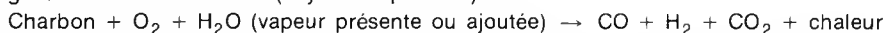
Zone A : séchage à 100-200 °C



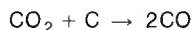
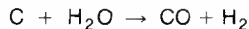
Zone B : pyrolyse à 200-500 °C



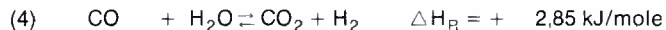
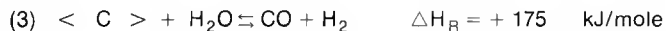
Zone C : gazéification-combustion (oxydation partielle)



Un deuxième dispositif de base amélioré, dit lit fixe à co-courant (cf. figure 2b) permet d'obtenir un gaz propre car les gaz chargés de goudrons ou charbon passent dans la zone D de réduction où ils sont épurés et où le charbon non converti est gazéifié selon les réactions :



La chaleur nécessaire aux réactions des zones de séchage et de pyrolyse (pour atteindre 500 °C où elle est alors exothermique) est fournie par la chaleur dégagée dans la zone de combustion-gazéification où ont lieu les réactions élémentaires suivantes :



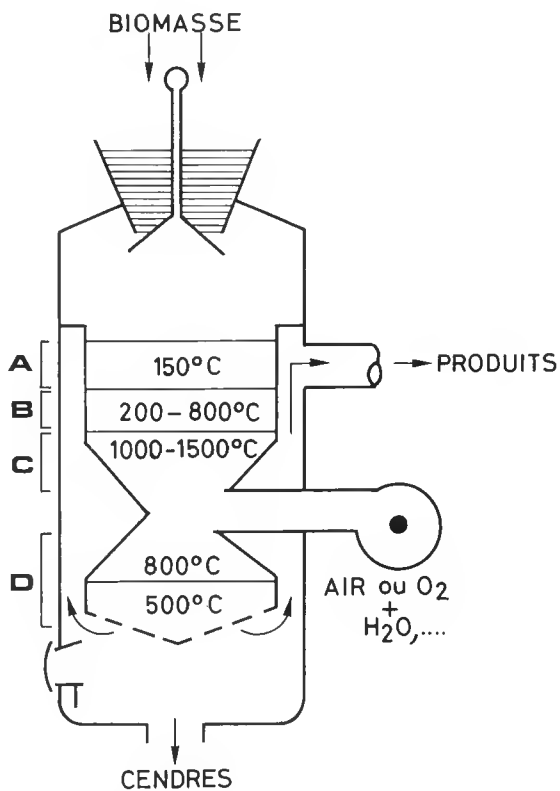
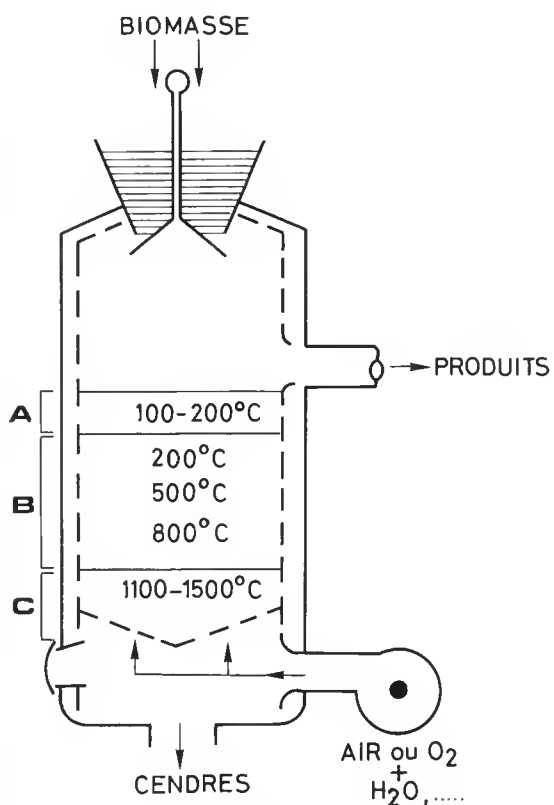
La réaction (1) est la seule source de chaleur pour le procédé, ce qui explique pourquoi la gazéification ne dépasse jamais un rendement de 70 % car une partie du bois est nécessaire pour maintenir la haute température dans la zone de pyrolyse.

* < C > représente le charbon de bois et les goudrons.

** Réaction défavorisée à haute température et faible pression.

a) DISPOSITIF À CONTRE-COURANT

b) DISPOSITIF À CO-COURANT



A: Séchage

B: Pyrolyse

C: Gazéification-Combustion

D: Réduction

Figure 2

DISPOSITIFS À CONTRE ET À CO-COURANT

Actuellement, d'autres systèmes de gazéification plus performants à co-courant et à lits fluidisés sont sur le marché. Nous les décrivons pages 263 à 266.

• *Comparaison des différents procédés de gazéification*

Il est intéressant de comparer les gazéifications classiques à l'air et à l'oxygène à la pyrolyse rapide qui est un procédé de gazéification. En effet, deux objectifs différents peuvent être assignés à la gazéification : produire un gaz énergétique et produire un mélange CO + H₂.

Le tableau suivant indique les caractéristiques principales des trois procédés.

Les conversions thermochimiques du bois

	Gazéification à l'air	Gazéification à l'oxygène	Pyrolyse rapide
CO	24 %	45 %	48 %
H ₂	20 %	26 %	26 %
CO ₂	12,5 %	18 %	6,5 %
CH ₄	3 %	5 %	13 %
Insaturés	0	0	6 %
N ₂	40 %	0	0
Taux de gazéification maximum	100 %	100 %	100 %
P.C.I. du gaz	5 000 kJ/m ³	12 500 kJ/m ³	18 000 kJ/m ³
Rendement maximum ..	70 %	70 %	80 %
Apport de calories ...	interne	interne	extérieur ou caloporteur

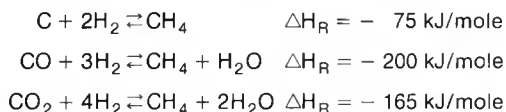
Les excellents rendements, la présence d'insaturés et le bon pouvoir calorifique des produits sont quelques-unes des raisons qui encouragent le développement d'études sur la pyrolyse-rapide. Il est possible d'améliorer les rendements de la gazéification par l'addition de catalyseurs et en effectuant la réaction sous pression.

• *Amélioration des procédés de gazéification par orientation de la réaction*

Nous avons vu précédemment page 256 que les catalyseurs minéraux provoquaient une augmentation du rendement de la pyrolyse éclair, cet effet est en fait dû à l'action des catalyseurs sur la réaction : $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$.

Les catalyseurs tels que le carbonate de potassium (K₂CO₃), le carbonate de sodium (Na₂CO₃) et le borax augmentent la vitesse de gazéification du charbon de bois et diminuent la température de pyrolyse. Le volume de gaz formé par kg de bois augmente considérablement (d'un facteur 2 à 3 à 700-800 °C) mais son P.C.S. diminue car le taux de CO et d'H₂ croît avec l'addition de catalyseurs.

Lorsqu'on effectue la réaction de gazéification sous pression, l'étape de pyrolyse n'est pas modifiée, mais l'hydrogène produit dans les différents processus de gazéification (3) et (4) est utilisé pour former du méthane selon les réactions équilibrées.



qui au fur et à mesure que la pression monte sont déplacées vers la droite. La température joue un rôle inverse.

Le domaine de travail optimal serait 10-20 bars et 700-900 °C pour obtenir un gaz dont le P.C.S. serait compris entre 8 000 et 12 000 kJ/m³ en gazéification à l'air contre 5 000 kJ/m³ à la pression atmosphérique. Cette augmentation du P.C.S. est due à l'augmentation de la proportion de méthane dans les gaz.

Liquéfaction directe

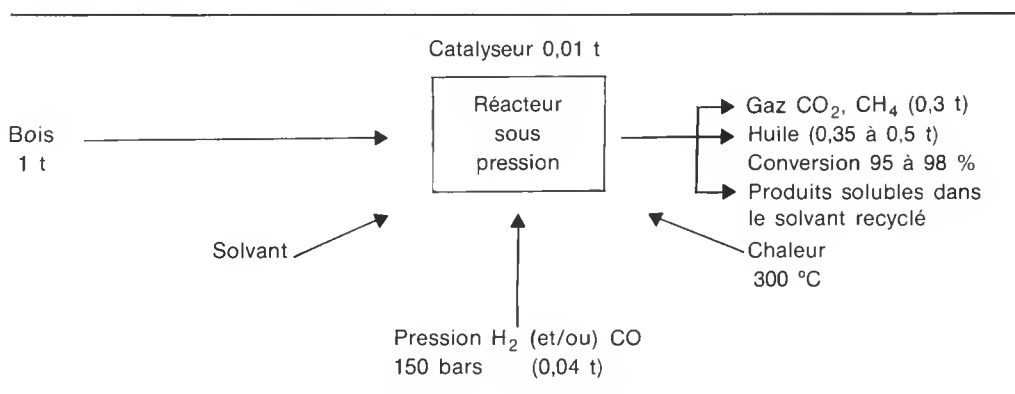
Le but de ce procédé de conversion thermochimique est de transformer directement le bois solide en combustible liquide en utilisant un gaz réducteur qui peut être l'hydrogène, l'oxyde de carbone ou un mélange des deux. Ces gaz seraient évidemment produits dans une étape précédente de gazéification d'une partie du bois.

Les procédés de liquéfaction directe ou réduction ne sont pour le moment étudiés qu'au stade du laboratoire. Une seule tentative au niveau pilote aux U.S.A. a donné des résultats non concluants.

Néanmoins, ces procédés devraient être intéressants car ils permettraient l'obtention d'une huile à haut pouvoir calorifique (fuel synthétique), pouvant être également une source de produits chimiques aromatiques.

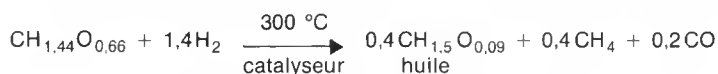
• Les réactions

Le principe du procédé peut se schématiser ainsi :



Trois types de réactions sont actuellement proposées pour convertir le bois en huile :

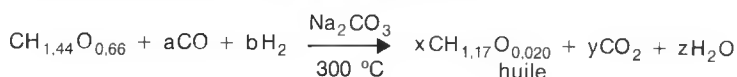
(1) Hydrogénation catalytique sous pression dans un solvant hydrogéné



Le catalyseur est du nickel de Raney ou des sels de nickel et la pression initiale d'hydrogène est de l'ordre de 70 bars. Le solvant est un mélange eau/éthanol ou eau/dioxanne.

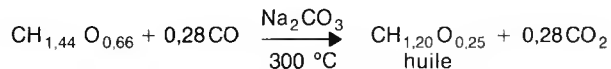
Les produits de la réaction sont de l'huile, composée de phénols substitués, provenant de la lignine et du gaz (CH₄ + CO₂) provenant de la cellulose. L'hydrogène est fourni par le solvant organique qui est ensuite hydrogéné par l'hydrogène gazeux.

(2) Liquéfaction en solution alcaline organique



Le bois est traité en suspension dans un mélange de solvants organiques lourds, qui peut être l'huile obtenue et recyclée, et d'eau, sous pression d'un mélange de CO et d'H₂. L'huile est composée de phénols et de produits carbonylés.

(3) Liquéfaction en solution alcaline aqueuse



Après préhydrolyse à 180 °C avec 5 % d'acide sulfurique, le bois est liquéfié sous pression initiale 70 bars de CO à 300 °C, en présence de catalyseurs (Na₂CO₃, K₂CO₃, FeCl₃, HI).

• *Problèmes liés à la liquéfaction directe*

Ces réactions de liquéfaction directe du bois sont encore très peu connues, notamment au point de vue analytique. Il semble néanmoins que la sélectivité en produits chimiques varie en sens inverse de la conversion en huile, lorsque la température augmente.

Les mécanismes restent à démontrer ; néanmoins avec l'hydrogène et le solvant organique le mécanisme de la réaction devrait être similaire à celui de l'hydrogénation catalytique du charbon.

La principale difficulté d'application de ces procédés est l'état de division élevé du matériau qu'il faut obtenir par broyage. Il pourrait être remplacé par un traitement chimique (NO₂, NO₃H, etc.) ou hydrolyse. Des résultats récents montrent cependant qu'il ne serait pas nécessaire d'avoir un matériau divisé.

Il n'est pas encore possible, au stade actuel des recherches, d'envisager les problèmes de génie chimique et de réacteurs liés à la mise en œuvre industrielle de la réaction.

Remarque : La liquéfaction directe peut être considérée comme une valorisation chimique dont les résultats seraient similaires à une pyrolyse traditionnelle favorisant la production d'huiles et de goudrons.

LES CONDITIONS DE MISE EN ŒUVRE DES RÉACTIONS DE GAZÉIFICATION ET DE PYROLYSE RAPIDE

A la suite de la revue des réactions mises en jeu dans les conversions thermochimiques du bois, nous voyons que les problèmes de mises en œuvre industrielles se posent principalement pour la gazéification et la pyrolyse éclair. En effet, les réalisations industrielles de pyrolyse traditionnelle, aboutissant à la fabrication du charbon de bois, sont du type lit fixe et bien au point.

Les réactions de gazéification et pyrolyse rapide sont endothermiques et nécessitent un apport de chaleur.

Nous examinerons dans ce paragraphe les différents modes d'apport de chaleur utilisés ou possibles ainsi que les différents types de réacteurs dans lesquels ces réactions sont ou peuvent être mises en œuvre. Il est donc nécessaire de détailler les caractéristiques des produits recherchés et des conversions thermochimiques pour définir le type de réacteur à utiliser :

— **Matière première** : sciure ; copeaux ; rondins.

— **Produits** : rendement maximum en charbon ; rendement maximum en gaz ; rendement maximum en liquides organiques.

— **Utilisation des produits obtenus** : combustion directe des gaz à la sortie du réacteur ; gaz propres pour usage industriel ; gaz de synthèse pour le méthanol ou l'ammoniac ; huile pour combustible liquide.

Les conversions thermochimiques du bois

— **Caractéristiques spécifiques des procédés** : cendres fondues ou non ; alimentation en air ou oxygène et (ou) vapeur d'eau.

— **Caractéristiques fondamentales des réacteurs** : direction du flux de solides ; condition physique des solides dans le réacteur ; type de réacteur ; type de transfert de chaleur ; type de contact gaz/solide.

Nous pouvons, à partir des caractéristiques des conversions thermochimiques, définir les différentes catégories de réacteurs utilisés ou utilisables (cf. tableau II).

Tableau II

Les différentes catégories de réacteurs utilisés pour les conversions thermochimiques du bois

I. RÉACTEURS VERTICAUX A LITS EMPILÉS FIXES OU MOBILES	
Transfert de chaleur direct <ul style="list-style-type: none">— lits fixes— lits multi-étages mobiles— lits entraînés	Transfert de chaleur indirect <ul style="list-style-type: none">— lits fixes— lits entraînés (circulation d'un caloporteur)
II. RÉACTEURS VERTICAUX A LITS FLUIDISÉS, SOUFLÉS ET TOMBANTS	
Transfert de chaleur direct	Transfert de chaleur indirect (circulation d'un caloporteur)
III. RÉACTEURS HORIZONTAUX OU INCLINÉS	
Transfert de chaleur direct <ul style="list-style-type: none">— lits à solides tombants (fours rotatifs)— lits à solides agités (convoyeurs)	Transfert de chaleur indirect <ul style="list-style-type: none">— lits à solides tombants (fours rotatifs) (réacteurs rotatifs avec circulation)— lits à solides agités (convoyeurs)— lits à solides fixes (convoyeurs)
IV. RÉACTEURS A BAINS DE SELS OU MÉTAUX FONDUS	

Modes d'apport de la chaleur nécessaire à la réaction

Dans le procédé de gazéification, à l'air ou à l'oxygène, les réactions de pyrolyse et de transformation du carbone en CO et H₂ sont entretenues par la combustion oxydante du charbon *in situ*. Une fraction importante du bois introduit dans le réacteur (supérieure à 30 %) n'est donc pas valorisée en gaz énergétique. En outre, comme nous l'avons vu plus haut, une quantité importante de CO₂ est formée avec pour conséquence, une perte du pouvoir calorifique du gaz obtenu. Ce phénomène est encore fortement accentué par la présence d'azote dans les gazogènes à air (≈ 40 %).

Dans le cas de la production de gaz par pyrolyse simple (pyrolyse rapide ou éclair), les appareillages nécessitent une source de chaleur extérieure obtenue de la façon suivante :

- combustion d'un des produits non gazeux (charbon de bois ou goudrons) ;
- combustion d'une partie du gaz ;
- combustion d'un combustible autre (charbon, gaz naturel).

La chaleur produite doit être ensuite apportée au réacteur de pyrolyse par :

- transfert à la paroi du réacteur⁽⁶⁾ ;
- utilisation d'un caloporteur qui peut être sel ou métal fondu, lit de sable fluidisé ou transporté.

Il est également possible de concevoir un stockage de la chaleur permettant de l'utiliser au moment désiré ; ceci est réalisable avec les méthodes utilisant un caloporteur ou par jeu de réactions chimiques équilibrées. Remarquons, en outre, que le système de caloporteur pourrait se prêter à l'utilisation de l'énergie nucléaire comme source de chaleur dès que l'on pourra atteindre des températures suffisamment élevées (> 800 °C).

Dans la figure 3, nous avons résumé les modes possibles d'apport de calories aux réactions considérées.

Signalons le développement actuel très rapide des techniques de pyrolyse-gazéification à l'aide des caloporteurs dont l'avantage est de permettre la production de gaz à pouvoir calorifique suffisamment élevé (19 000 kJ/m³).

Les différents types de réacteurs utilisables

Nous n'examinerons ici que les réacteurs les plus courants des types I et II de la classification donnée au tableau II.

Sur la figure 4, nous avons porté les caractéristiques des configurations courantes de gazogènes.

Il convient de rechercher les différents types de réacteurs permettant la mise en œuvre d'une réaction entre une phase solide (le bois) et une phase gazeuse (O₂, H₂O, CO₂...).

Les réacteurs industriels verticaux permettant la mise en œuvre de réactions gaz-solide consommable peuvent être classés en trois catégories différentes.

- *Les réacteurs à lits empilés* (pouvant fonctionner à contre ou à co-courant) : lits fixes, bandes transporteuses, formes multi-étagères, fours rotatifs, etc.

(6) Cas de la plupart des appareils de laboratoire.

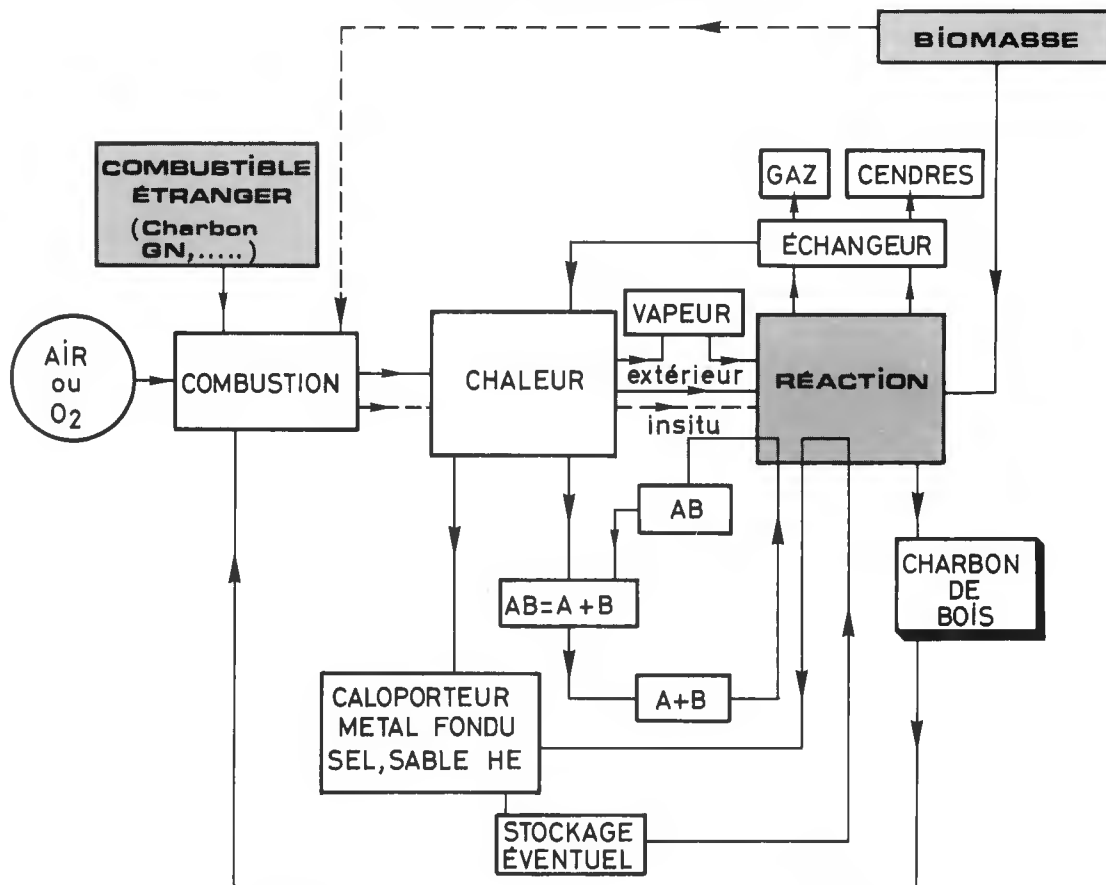


Figure 3

APPORT DES CALORIES NÉCESSAIRE À LA RÉACTION

Ces dispositifs, parmi lesquels on trouve les gazogènes classiques à lits fixes, opèrent généralement avec des diamètres de particules de solides compris entre le centième de millimètre et le décimètre et avec des temps de séjour de solides variant de 10^3 à 10^5 secondes.

Dans cette catégorie, nous trouvons les gazogènes les plus courants, DELACOTTE, DUVANT, IMBERT, WESTWOOD POLYGAS, MOORE, GERE, WRIGHT-MALTA, etc.

- Les réacteurs à lits fluidisés, soufflés et tombants.

Les diamètres de particules admissibles sont plus faibles : entre le centième de millimètre et le centimètre et les temps de séjour plus courts (10^2 à 10^4 secondes).

Dans ce type de réacteurs, les réactions que nous avons décrites pages 253 et suivantes n'ont pas lieu dans les différentes zones comme pour les gazogènes à lits empilés, mais à la surface des particules chauffées très rapidement.

Développés tout récemment, les caractéristiques de ces réacteurs ne sont pas encore parfaitement connues. Pour la gazéification, on sait cependant qu'ils permettent l'obtention d'un gaz propre.

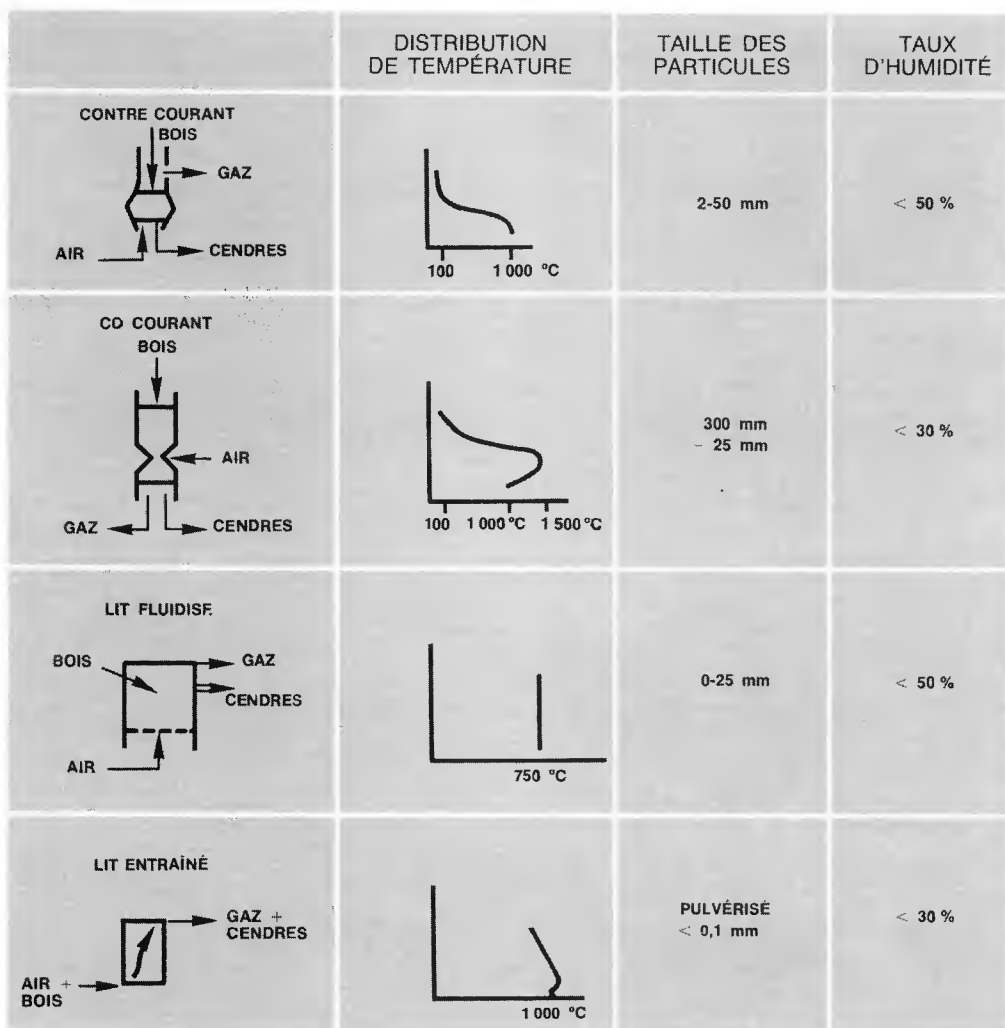


Figure 4

LES CONFIGURATIONS COURANTES DES GAZOGÈNES

- Les réacteurs à lits transportés, traitent des particules de diamètre variant entre le centième de millimètre et le millimètre avec des temps de séjour pouvant varier de 1 à 10^2 secondes. Les réacteurs du type VORTEX, dont le représentant le plus connu est le réacteur-cyclone, fonctionnent avec des particules dont le diamètre est compris entre un millième de millimètre et un millimètre avec de courts temps de séjour ($5 \cdot 10^{-3}$ à 10 s environ).

La mise en œuvre des réactions de pyrolyse rapide nécessite un chauffage brutal des particules de bois et dans certains cas (obtention d'hydrocarbures non saturés) une trempe rapide des produits gazeux. Il conviendra donc de rechercher un dispositif permettant d'excellents transferts de chaleur et pouvant opérer sous de faibles temps de séjour. Dans cette catégorie se trouvent les lits tombants, les lits à transport pneumatique et le réacteur cyclone, tel que le gazogène CNEEMA-PILLARD.

LES UTILISATIONS DES PRODUITS DE LA VALORISATION ÉNERGÉTIQUE THERMIQUE DU BOIS

Trois types de produits sont obtenus lors de la conversion thermochimique du bois : du charbon de bois, des produits chimiques condensés (huiles, goudrons) et des gaz.

Nous ne reviendrons pas sur les utilisations du charbon de bois qui ont été détaillées dans un article récent.

En ce qui concerne les produits chimiques condensés, il faut séparer les produits de la pyrolyse lente et ceux de la liquéfaction directe. Une étude approfondie est en cours sur la pyrolyse lente en vue d'améliorer l'obtention d'huiles et de déterminer les constituants chimiques. La liquéfaction directe n'en est qu'au tout début de son étude. Il est donc prématuré de discuter des problèmes liés à l'utilisation des produits obtenus. Remarquons que le principal problème lié à l'utilisation de ceux-ci sera la séparation des différents constituants très nombreux. Il sera nécessaire d'agir sur la sélectivité des réactions pour que la séparation ne soit pas trop coûteuse.

Dès à présent et à moyen terme, les produits gazeux sont les seuls utilisés.

Selon les cas, le mélange gazeux obtenu contient de fortes proportions de CO et H₂ (gazéification, pyrolyse rapide), et parfois des proportions non négligeables de CH₄ ou d'hydrocarbures insaturés (pyrolyse rapide avec trempé). Ces gaz peuvent être utilisés soit directement à des fins énergétiques en les faisant brûler, soit pour la synthèse chimique (combustibles liquides, hydrogène, ammoniac).

Le gaz brut contient en général de faibles proportions d'hydrocarbures non désirés, de goudrons et de poussières qui devront être éliminées.

Production de chaleur

Destiné à être brûlé, le gaz dans ce cas, ne nécessite pas d'être nettoyé de ses impuretés qui au contraire peuvent augmenter son pouvoir calorifique (à l'exception des poussières).

Comparée à la combustion du bois, la combustion des gaz, issus des dispositifs précédemment décrits, présente l'avantage de produire une plus grande quantité de chaleur (10 à 30 % supérieure) et tous les avantages de l'utilisation d'un combustible gazeux par rapport à un combustible solide : appareillage de combustion simple, récupération de la chaleur latente des gaz, pollution plus faible et facilité de distribution suivant le pouvoir calorifique du gaz. De plus, ce gaz peut servir à alimenter des moteurs à combustion interne du type Diesel ou « Dual-fuel ».

Les gazogènes à air produisent un gaz pauvre (5 000 kJ/m³) du fait de sa dilution par l'azote et le CO₂. Il ne peut donc être utilisé que sur place dès sa préparation pour la production de chaleur ou pour alimenter des moteurs DUAL-FUEL type DUVANT.

Les gazogènes à oxygène produisent un gaz à pouvoir calorifique moyen (12 500 kJ/m³) justifiant d'une distribution locale.

La pyrolyse rapide fournit un gaz à pouvoir calorifique encore supérieur de l'ordre de 18 000 kJ/m³ pouvant justifier une distribution locale étendue.

Production de combustibles liquides (alcools, hydrocarbures)

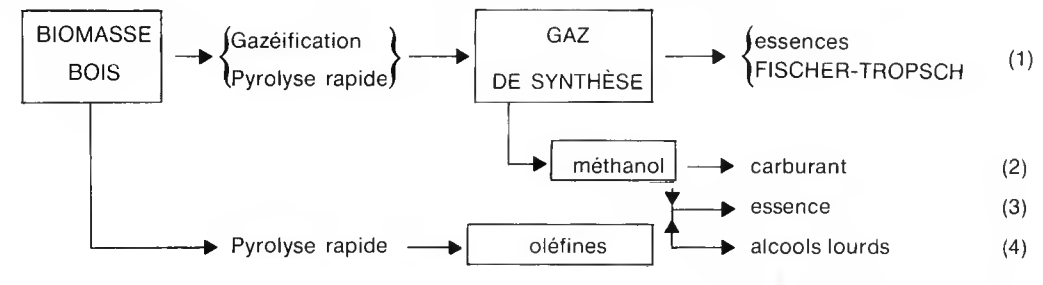
Nous venons de voir qu'il était plus pratique d'utiliser des combustibles gazeux que des combustibles solides. Il est certainement encore plus intéressant de disposer de combustibles liquides

Les conversions thermochimiques du bois

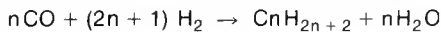
pour satisfaire aux besoins énergétiques du transport et suppléer aux matières premières de l'industrie chimique. Plusieurs raisons poussent à proposer la fabrication de combustibles liquides à partir du bois :

- le gaz de synthèse issu du bois est plus propre, plus adaptable à la technologie de production catalytique de combustibles liquides que le gaz issu du charbon et des schistes bitumeux ;
- les technologies existent dès à présent pour la production de combustibles liquides à partir du bois traité thermochimiquement ;
- les processus thermochimiques présentent une meilleure efficacité énergétique et une meilleure utilisation du bois comme source de carbone renouvelable que les procédés biologiques.

Les différentes voies possibles pour la fabrication de combustibles liquides sont indiquées sur le schéma suivant :



Les essences obtenues par la synthèse FISCHER-TROPSCH :



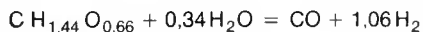
sont en général de mauvaise qualité (hydrocarbures linéaires) et nécessitent une technologie lourde et complexe non adaptée à l'échelle plus petite qui sera celle de l'utilisation du bois.

La production d'alcools lourds, utilisés directement comme carburants ou comme additifs, à partir d'oléfines est certainement prometteuse, mais la mise au point des procédés est loin d'être terminée.

Actuellement, trois types de procédés restent compétitifs pour produire un carburant liquide à partir du bois par liquéfaction indirecte :

- (1) Synthèse catalytique de méthanol à partir de CO et H₂ par la réaction $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$.
- (2) Conversion du méthanol, produit à partir du bois en essence par le procédé MOBIL avec catalyseur zéolite.
- (3) Conversion directe des gaz de pyrolyse-rapide, riches en oléfines, par polymérisation de ces hydrocarbures en essence.

Nous remarquons que pour effectuer la synthèse du méthanol à partir du mélange CO, H₂, le rapport $\frac{\text{H}}{\text{C}}$ stoechiométriquement nécessaire est égal à 4. Ce rapport n'est que de 1,44 dans le bois (formule moyenne CH_{1,44}O_{0,66}). Il ne s'élève qu'à 2,12 dans l'hypothèse d'une réaction de gazéification théorique totale à la vapeur d'eau :



Il convient donc d'enrichir le gaz en hydrogène. Plusieurs méthodes peuvent être envisagées :

- gazéification ou pyrolyse-rapide catalysée permettant d'améliorer le rapport $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}$;

Les conversions thermochimiques du bois

— conversion d'une partie de l'oxyde de carbone formé par la réaction de déplacement
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

(L'inconvénient de ces deux méthodes est la perte de carbone sous forme de CO_2 .)

Production d'hydrogène et d'ammoniac

Comme nous l'avons vu page 268, il est possible d'obtenir uniquement de l'hydrogène et du gaz carbonique dont la séparation ne pose aucun problème. Il est évident alors que le bois n'est utilisé, alors, que comme source d'hydrogène, et que le carbone est perdu.

Cet hydrogène trouve une utilisation très intéressante dans la synthèse de l'ammoniac nécessaire à la fabrication des engrais. Il a d'ailleurs été suggéré d'envisager de petites unités mixtes méthanol-ammoniac fonctionnant au sein de coopératives à partir de déchets agricoles dans des conditions d'indépendance satisfaisante vis-à-vis des combustibles fossiles.

CONCLUSIONS

Nous venons de voir que, dès à présent, les conversions thermochimiques du bois étaient susceptibles de fournir des combustibles gazeux ou liquides permettant d'économiser le pétrole importé. Les technologies existent pour développer à court terme des unités de gaz, performantes et en net progrès par rapport à celles qui ont été utilisées jusqu'en 1950.

Il semble, contrairement aux études effectuées pendant les deux premières guerres mondiales et qui ont été abandonnées dès la fin de ces conflits, que nous soyons obligés d'investir encore pendant une période relativement longue, pour remplacer partiellement le pétrole qui commencera à faire défaut à partir de 1990 environ. Cette situation n'était pas la même en 1918 et 1945 car les réserves en pétrole à cette époque ne pouvaient qu'être suffisantes dès que la sécurité des approvisionnements était assurée.

L'utilisation du bois comme source d'énergie ou de produits chimiques au moyen de procédés par voie thermochimique, nécessite encore de nombreuses recherches de base pour mieux maîtriser les réactions. Il est en particulier très important de réaliser des opérations de démonstration sur des unités pilotes de tailles raisonnables pour pouvoir comparer les rendements et coûts des différentes filières envisageables, tout en tenant compte de l'approvisionnement. Les unités de conversion primaire du bois en énergie et produits chimiques doivent être des unités de petite taille compatibles avec des rayons de collecte raisonnables. Par ailleurs, nous devons rappeler que le bois source d'énergie ne doit pas être envisagé comme une solution globale, mais comme une somme de solutions ponctuelles locales.

X. DÉGLISE
Professeur
Laboratoire de Recherches
de Photochimie appliquée
UNIVERSITÉ NANCY I
B.P. 239
54506 VANDŒUVRE/NANCY CEDEX

BIBLIOGRAPHIE

Nous n'avons cité ici que les articles et livres qui nous semblent les plus importants.

- « A survey of Biomass gasification ». — GOLDEN (Colorado, USA), Solar Energy Research Institute, 1980. 3 vol.
- BEAUMONT (O.). — Pyrolyse extractive du bois. Thèse de Docteur Ingénieur. Paris, 1981.
- CHARTIER (P.) et MÉRIAUX (S.). — L'Énergie de la biomasse, *La recherche*, n° 113, juillet-août 1980.
- DEGLISE (X.), LÉDÉ (J.). — Valorisation énergétique de la biomasse par voie thermique. *Entropie*, n° 16, p. 24, 1980.
- DEMEYER (A.), JACOB (F.), JAY (M.), MENGUY (G.), PERRIER (J.). — La Conversion Bio-énergétique. Paris : Technique et Documentation, 1981.
- DOAT (J.), PÉTROFF (G.). — La Carbonisation des bois tropicaux « Essais de laboratoire et perspectives industrielles ». *Bois et Forêts des tropiques*, n° 159, p. 55, 1975.
- FREUDENBERG (K.), NEISCH (A.C.). — Constitution et biosynthesis of lignin. New York : Springer-Verlag, 1968.
- JONES (J.L.), RADDING (S.B.). — Thermal Conversion of solid Wastes and Biomass. A.C.S. Symposium series 130. Washington DC (USA), 1980.
- INCE (P.J.). — Estimating effective heating value of wood or bark fuels at various moisture contents. *U.S. Dep. Agric. For. Serv. Gen. Techn. Rep. FPL 13*. 1977.
- KIRK (R.E.), OTHMER (D.F.). — Encyclopedia of chemical technology. New York : Wiley, 1963.
- KLASS (D.L.). — Biomass as a non fossil Fuel Source. ACS Symposium series 144. Washington DC (USA), 1981.
- LEWIS (C.W.). — Efficiency improvements in Bioenergy conversion systems. *Energy Conversion*, 19, 125, 1979.
- MALONEY (G.T.). — Chemicals from Pulp and Wood Waste. Chemical Technology Review. Noyes Data Corp., USA, 1978.
- MEUNIER (J.). — Gazéification et oxydation des combustibles. Paris : Masson, 1958.
- PALZ (W.), CHARTIER (P.), HALL (D.O.). — Energy from Biomass. London (G.B.) : Applied Science Publishers, 1981.
- ROLIN (A.). — Pyrolyse rapide du bois. Mémoire d'ingénieur CNAM Nancy, 1981.
- TILLMAN (D.A.). — Wood as an energy resource. New York : Academic Press, 1978.
- WISE (L.E.). — Wood chemistry. A.C.S. Monograph series n° 97, 1946.
- WISE (L.E.) et JOHN (E.C.). — « The Thermal decomposition of wood » in : Wood-Chemistry, chap. 20. 2^e édition. New York : Reinhardt.