

LIQUÉFACTION DU BOIS EN DEUX ÉTAPES : SOLVOLYSE ET RAFFINAGE

S. Ammar *, R. Capart *, M. Benzina **

* *Département de génie chimique, Université de Technologie de Compiègne, BP 649, 60206 Compiègne, France.*

** *ENIS, Laboratoire de Génie Chimique, Route de Soukra, Sfax, Tunisie.*

(Soumis en avril 1999, accepté en décembre 1999)

RESUME : Du bois sous forme de poudre (diamètre moyen = $50 \cdot 10^{-6}$ m) a été complètement dissous dans du phénol acidifié ou un mélange phénol-tétraline. L'huile obtenue, ou "huile de solvolyse" a été hydrogénée en présence de différents catalyseurs: NiMoS, CoMoS, NiW, zéolithe, à des températures comprises entre 330 et 410°C sous 30 bar de pression. Le nickel molybdène sulfuré NiMoS favorise la production de la fraction légère. L'hydrogénation a été également faite sur le résidu de distillation de l'huile de solvolyse en présence de (NiMoS) et de tétraline, à 350°C et une pression d'hydrogène variant entre 30 et 90 bar. L'huile hydrogénée est très fluide à température ambiante et elle est riche en composés aromatiques et phénoliques. Sa teneur en oxygène est d'environ 1% et son pouvoir calorifique de 43 MJ/kg quand la pression initiale d'hydrogène est de 90 bar.

ABSTRACT : Wood powder was completely dissolved in acidified phenol or phenol tetralin mixture. The oil obtained, so called "solvolysis oil" was hydrogenated in presence of different catalysts NiMoS, CoMoS, NiW, zeolite, at temperature of 330-410°C and 30 bar. The NiMoS favors the production of light fractions. The hydrogenation was also performed on the residue of distillation of the solvolysis oil in presence of NiMoS and tetralin as carrier solvent, at 350°C with hydrogen pressure in the range 30-90 bar. The hydrogenated oil is free flowing at room temperature, it is also rich in aromatic and phenolic compounds. Its oxygen content is around 1%. and the HHV 43 MJ/kg when to the initial pressure of hydrogen is 90 bar.

INTRODUCTION

De nombreux programmes de recherche sur la valorisation thermo-chimique du bois ont vu le jour et quelques uns d'entre eux portent sur la liquéfaction directe du bois qui permet d'obtenir un liquide utilisable comme carburant par analogie avec la liquéfaction du charbon. La plupart des procédés de liquéfaction n'ont pas dépassé le stade de l'expérimentation en laboratoire. Seules quelques installations pilotes fonctionnant en continu ont pu être testées aux Etats Unis [1, 2] ou au Canada [3]. Comme pour la liquéfaction du charbon (procédé H-gas), la liquéfaction du bois met en jeu un gaz réducteur à haute pression H₂ ou CO [4, 5], ainsi qu'un catalyseur. Il s'agit en effet de produire une huile combustible avec une teneur en oxygène très inférieure à celle du matériau de départ. Pour obtenir cette huile, deux méthodes sont possibles. La première consiste à liquéfier directement le bois à haute pression en une seule étape [6, 7]. La seconde consiste à effectuer une étape de raffinage de l'huile issue de la première étape ou bien de tout autre traitement thermique du bois tel que la pyrolyse produisant un liquide pyrolytique ou la solvolyse dans un solvant organique [8- 10]. Cette étape de raffinage s'avère souvent nécessaire pour réduire le taux d'oxygène de l'huile. Elle peut être faite soit par hydrogénation catalytique à haute pression soit par craquage sur des catalyseurs spécifiques tels que les zéolithes. Les premiers catalyseurs d'hydrotraitement étaient des carbonates alcalins utilisés en particulier avec le pilote d'Albany (Oregon), (Thigpen, 1982). En raison de la faible efficacité de ces sels alcalins, les chercheurs ont testé d'autres types de catalyseur d'hydrogénation tels que:

- des métaux: Fe, Ni, Ni Raney,
- des métaux précieux (Pt sur charbon actif),
- des catalyseurs bifonctionnels supportés sur alumine (CoMo, NiMo, NiW).

L'hydrogénation directe d'une huile brute oxygénée apparaît difficile dans la mesure où celle-ci a tendance à prendre en masse, il s'avère nécessaire de la diluer dans un solvant adéquat qui facilite en outre le transfert d'hydrogène, comme la tétraline [11]. Cependant Soyer [12] ou Boocock [13, 14] ont utilisé simplement de l'eau comme milieu diluant de la réaction de liquéfaction. L'étude du raffinage a souvent porté sur des jus pyrolytiques obtenus soit comme sous-produits de la carbonisation du bois ou de matières végétales [15] soit à partir d'installations de pyrolyse éclair spécialement conçues pour produire ces jus pyrolytiques avec un maximum de rendement.

Dans ce présent travail, nous proposons une étude de l'hydrotraitement d'une huile obtenue par solvolysse du bois dans un solvant constitué de phénol pur ou d'un mélange phénol-tétraline. En effet, si le phénomène de dissolution du bois dans divers solvants organiques oxygénés a été largement étudié en particulier par Chornet et col., peu de travaux ont été consacrés jusqu'à présent au raffinage et à la valorisation d'un produit de dissolution du bois dans un solvant organique.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES D'ANALYSE

Les réactions de solvolysse et d'hydrotraitement sont réalisées dans un autoclave BURTON-CORBLIN de 2 l. de capacité. Celui-ci est équipé d'un agitateur magnétique à hélices, de 3 manomètres (60, 140, 700 bar) et d'un thermocouple (Cr/Al) plongeant dans le milieu réactionnel servant au contrôle et à la régulation de température. Le réacteur est chauffé par un four tubulaire amovible de 3 kW de puissance. Il est équipé d'une ligne de prélèvement et d'échantillonnage de gaz en vue de son analyse. L'analyse des gaz est réalisée à l'aide d'un chromatographe équipé d'un détecteur catharométrique. Les gaz analysés, principalement H₂, CO, CO₂, CH₄, sont séparés sur une colonne garnie de Porapak Q (50/80 mesh; longueur: 2.5 m) en utilisant l'hélium comme gaz vecteur. L'analyse qualitative des produits liquides d'hydrotraitement a été faite par couplage GC-MS. Le chromatographe étant équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire (DBS; longueur 60 m; diamètre interne 0.25 1 0⁻³m, épaisseur de film: 0.25 10⁻⁶ m)

CONDITIONS OPERATOIRES DE LA SOLVOLYSE

Des copeaux de bois (pin) sont réduits en poudre à l'aide d'un broyeur à pales. La poudre de bois est ensuite dissoute dans du phénol acidifié avec de l'acide sulfurique. La présence d'acide sulfurique permet d'augmenter la vitesse de solvolysse en favorisant les réactions d'hydrolyse de la cellulose et des hémicelluloses. Si la température ou la teneur en acide sont trop importantes, il apparaît un résidu solide indésirable. Les conditions optimales de solvolysse sont définies par les paramètres suivants:

- température : 250°C,
- temps de réaction à 250°C: 30 mn,
- rapport massique phénol/bois : 4/1,
- teneur en H₂SO₄ (par rapport au bois): 0.5 %.

Avec ces conditions opératoires, la conversion du bois est complète. Le phénol apparaît comme un des meilleurs solvants organiques du bois, cependant une part importante du phénol réagit avec les produits de dégradation du bois et ne peut être récupérée par distillation. Cette part est estimée à environ 30 % de la masse initiale du phénol. Il est intéressant d'effectuer la dissolution du bois dans un mélange phénol-tétraline car la tétraline est intégralement récupérable et la part de phénol consommée diminue notablement. Après analyse des gaz, la phase liquide est soutirée et pesée. La distillation sous pression réduite de cette phase (10 mm Hg) permet de séparer quatre fractions appelées respectivement: aqueuse, légère, phénolique et lourde.

Les températures de distillation pour les quatre fractions sont les suivantes:

- fraction aqueuse: $T = 25 - 35^{\circ}\text{C}$,
- fraction légère: $T = 70 - 78^{\circ}\text{C}$,
- fraction phénolique: $T = 78 - 80^{\circ}\text{C}$,
- fraction lourde (résidu de distillation): $T > 90^{\circ}\text{C}$.

Par rapport à la masse de bois initiale, les rendements massiques des fractions définies précédemment sont:

Gaz: 2 %; fraction aqueuse: 20 %; fraction légère: 6 %; résidu: 72 %.

La teneur en oxygène de l'ensemble fraction légère et résidu est d'environ 18 %. La fraction légère est utilisable comme carburant moteur, la fraction lourde s'apparente plutôt à un fuel lourd et le recours à une étape d'hydrotraitement catalytique s'avère utile pour accroître le rendement en fraction légère et diminuer la teneur en oxygène de celle-ci.

L'hydrotraitement catalytique a été réalisé d'une part sur l'huile de solvolysé brute non distillée, d'autre part sur le résidu de distillation du produit de solvolysé. Le phénol extrait pouvant ainsi être recyclé. Le résidu de distillation n'est pas hydrogéné directement mais il est dilué au préalable dans la tétraline.

HYDROTRAITEMENT DE L'HUILE DE SOLVOLYSE BRUTE

Toutes les expériences d'hydrotraitement de l'huile de solvolysé brute ont été effectuées avec une pression initiale d'hydrogène dans le réacteur égale à 30 bar, un temps de réaction de 30 minutes à la température maximale de réaction et une teneur massique en catalyseur égale à 10 % par rapport au bois sec. Les paramètres testés étant principalement la nature du catalyseur et la température.

Influence de la nature du catalyseur

A la température de 330°C , deux types de catalyseurs ont été employés: une zéolithe (HZSM5) et des catalyseurs bifonctionnels (CoMo, NiW, NiMo); ces derniers sont supportés sur alumine gamma et leur surface spécifique est comprise entre 180 et $200\text{ m}^2/\text{g}$. Ils sont utilisés sous forme oxyde et sous forme sulfurée (CoMoS, NiMoS). L'examen du bilan matière relatif à chaque catalyseur (Tableau 1) permet de tirer les conclusions suivantes:

L'hydrotraitement catalytique produit plus de gaz (de 8 à 17 %) que la solvolysé (3%).

La quantité totale de gaz formée avec les catalyseurs bifonctionnels est plus élevée qu'avec la zéolithe. La quantité de fraction légère produite avec la zéolithe est très inférieure à celle produite avec les catalyseurs bifonctionnels, ce qui montre le peu d'intérêt de ce type de catalyseur dans le cas des réactions d'hydrogénation. En se basant sur le rendement en fraction légère comme critère de sélection du catalyseur, le NiW apparaît d'emblée comme le moins efficace dans la mesure où le rendement en fraction légère n'est que de 6%.

Le NiMo apparaît plus efficace que le CoMo et la forme sulfurée est plus active que la forme oxyde du même catalyseur. En particulier, dans le cas du traitement de jus pyrolytique, Grange et col. (1987) ont montré que l'activité d'hydrocraquage du NiMo est supérieure à celle du CoMo, ce qui se traduit par une désoxygénation plus poussée de la charge et une consommation d'hydrogène plus élevée.

Influence de la température

En présence du meilleur catalyseur (NiMoS) et pour une durée de réaction fixée (30 mn), l'hydrotraitement de l'huile de solvolysé a été réalisé à des températures variant de 330°C à 410°C . L'étude des bilans de matière (Tableau 2) montre que l'augmentation de la température s'accompagne d'une diminution de la formation de gaz et de la fraction légère. En revanche, la production de fraction phénolique augmente.

La fraction lourde résulte de diverses réactions de polycondensation entre les produits de dégradation du bois et les molécules de phénol. Par ailleurs, la teneur en oxygène de l'ensemble constitué par la fraction légère et le résidu varie de 8 à 10 %. Cette teneur reste toutefois élevée et la désoxygénation de la charge par le biais de la formation d'eau semble être limitée par la faible pression partielle

d'hydrogène. En effet, l'examen des bilans de matière montre que la formation d'eau reste constante malgré l'augmentation de la température.

Tableau 1: Bilans d'hydrotraitement de l'huile de solvolysé brute en présence de différents catalyseurs
(Bois: 100 g ; Phénol : 400 g ; P_{H_2} : 30 bar ; T: 330°C)

	HZSM5	CoMo	CoMoS	NiW	NiMo	NiMoS
CO (g)	5	5	5	5	5	5
CO ₂ (g)	2	1	3	10	4	5
CH ₄ (g)	1	3	3	2	4	5
Fraction aqueuse (g)	20	30	35	38	33	35
Fraction légère(g)	2	14	15	6	25	30
Fraction lourde (g)	167	130	140	144	151	163
Fraction phénolique (g)	304	319	301	298	280	260
H ₂ consommé (g)	1	2	2	3	2	3

Tableau 2: Bilans d'hydrotraitement de l'huile de solvolysé brute à différentes températures
(NiMoS 10 g ; Bois: 100 g; Phénol: 400 g; P_{H_2} : 30 bar)

Température (°C)	T = 330	T = 350	T = 370	T=390	T= 410
CO (g)	5	5	5	5	5
CO ₂ (g)	5	4	2	2	2
CH ₄ (g)	5	3	2	2	2
Total gaz (g)	15	12.5	9	9	9
Fraction aqueuse (g)	35	34	35	35	35
Fraction liquide (g)	30	18	15	13	12
Fraction lourde (g)	163	128	131	115	100
Fraction phénolique (g)	260	310	312	331	346
H ₂ consommé (g)	3	2.5	3	3	3

Une désoxygénation complète nécessite certainement l'emploi des pressions partielles d'hydrogène plus élevées. Ainsi Meier et Faix (1988) ont effectué l'hydrotraitement du bois en présence de solvant avec une pression initiale d'hydrogène de l'ordre de 100 bar.

HYDROTRAITEMENT DU RESIDU DE DISTILLATION

L'hydrotraitement du résidu de l'huile de solvolysé a été réalisé avec le NiMoS, considéré comme le meilleur catalyseur pour l'hydrotraitement de l'huile non distillée, dans la mesure où il donne le meilleur rendement en fraction légère. La composition élémentaire moyenne du résidu de solvolysé est la suivante:

Carbone: 75.5%; Hydrogène: 5.7%; Oxygène:18.8%

A la température ambiante, ce résidu est très visqueux et il a la consistance d'un bitume. Il est introduit dans le réacteur avec de la tétraline, ce qui a pour effet d'éviter les réactions de cokéfaction tout en favorisant le transfert d'hydrogène dans la charge. Le paramètre testé étant essentiellement la pression d'hydrogène, les expériences d'hydrogénation du résidu ont été effectuées dans les conditions suivantes (tableau 3).

L'huile raffinée à différentes pressions d'hydrogène a été distillée sous pression réduite (10 mm Hg) . Les différentes fractions sont toutes liquides à température ambiante et sont caractérisées par leurs points d'ébullition indiqués dans le tableau 3.

Tableau 3: Conditions expérimentales

Température de réaction (°C)	350
Temps de réaction (mn)	30
Rapport tétraline/résidu	3/1
Masse de résidu (Kg)	10 ⁻¹
Masse de catalyseur (Kg)	10 ⁻²
P _{H2} initiale (bar)	30, 60, 90

Tableau 4 : Coupes de distillation de l'huile raffinée (Ci : Coupe i)

Fraction	Température d'ébullition (10 mm Hg)
(C1) "légère"	20 – 25 °C
(C2) "aqueuse"	25 – 30 °C
(C3) "tétraline"	78 – 80 °C
(C4) "gas-oil 1"	85 – 95 °C
(C5) "gas-oil 2"	> 100 °C

La majeure partie de la tétraline (90 %) est récupérée dans la fraction distillant à 78-80 °C et peut être ainsi recyclée. Les fractions appelées "légère" (C1), "aqueuse" (C2), "gas-oil 1" (C4), "gas-oil 2" (C5), sont les produits directs de l'hydrogénation du résidu de solvolysé. Seul l'ensemble des

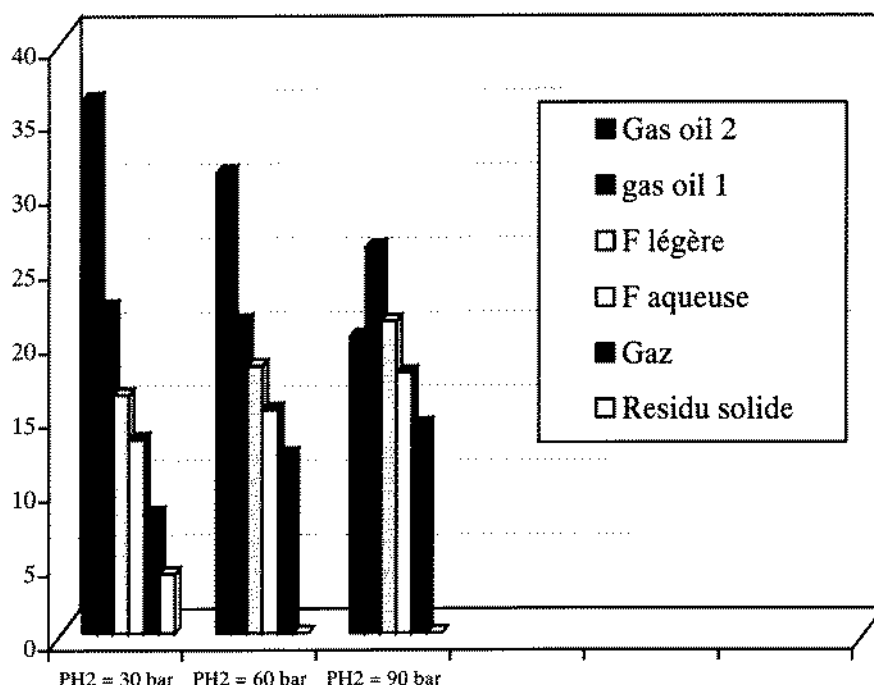


Figure 1 : Bilans matière après hydrotraitement du résidu de solvolysé (%)

fractions (C1), (C2), (C4) et (C5) représentée par l'histogramme de la figure 1, montre qu'une augmentation de la pression d'hydrogène de 30 à 90 bar, entraîne une diminution de la fraction "gas-oil 2". Parallèlement la fraction "gas-oil 1" augmente de 21 à 26 %, la fraction légère de 16 à 21 % et la fraction aqueuse de 13 à 17.5 %. En revanche, un résidu solide présent à 30 bar de pression initiale d'hydrogène, n'apparaît plus à 60 et 90 bar. L'analyse des gaz montre qu'ils sont formés uniquement de CO et CO₂. Les résultats montrent que l'hydrotraitement en présence de NiMoS permet l'élimination de l'oxygène sous forme d'eau et de gaz. Il favorise le craquage des molécules lourdes, ce qui explique l'augmentation des proportions de fraction légère au détriment de la fraction "gas-oil 2". La composition élémentaire des différentes coupes de distillation apparaît dans les tableaux 5, 6 et 7. En considérant l'ensemble des fractions (C1) (C4) et (C5), le taux de désoxygénation par rapport à la charge de départ augmente de 73.8% à 96.2% quand la pression augmente de 30 à 90 bar. En outre, on observe une variation assez peu significative du rapport H/C quand la pression d'hydrogène augmente.

Tableau 5 : Hydrotraitement du résidu de solvolyse

$P_{H_2} = 30$ bar ; Rendement moyen = 73.8 % ; Taux de désoxygénation moyen = 77.5 %

Fraction de distillation	Rdt %	%C	%H	%O	H/C	PCS (MJ/ Kg)
T=25–30 °C	16.2	88.75	8.69	3.20	1.1	42.00
T=35–95 °C	21.7	87.75	8.90	3.35	1.2	41.90
T> 100 °C	35.9	86.90	7.90	5.20	1.1	39.80

Tableau 6 : Hydrotraitement du résidu de solvolyse

$P_{H_2} = 60$ bar ; Rendement moyen = 69.2 % ; Taux de désoxygénation moyen = 84.4%

Fraction de distillation	Rdt (%)	%C	%H	%O	H/C	PCS (MJ/Kg)
T=25–30 °C	18.3	89.25	8.12	2.93	1.17	41.4
T=35–95 °C	20.3	87.34	8.64	3.39	1.18	41.39
T> 100 °C	30.9	87.68	8.64	3.48	1.18	41.49

Par contre, la diminution du taux d'oxygène est très nette pour chacune des fractions, ce qui se traduit par une élévation du pouvoir calorifique supérieur de l'ensemble des fractions. Ce pouvoir calorifique est de l'ordre de $43 \cdot 10^6$ J/kg, ce qui le situe presque au niveau du pouvoir calorifique du gas-oil pétrolier.

Quelle que soit la pression initiale d'hydrogène, c'est la fraction la plus lourde "gas-oil 2" qui présente la teneur la plus élevée en oxygène. Malgré une désoxygénation élevée, l'hydrotraitement n'engendre la formation que d'une mole d'eau environ. Il en ressort clairement que l'élimination de l'oxygène de la charge s'effectue principalement par formation de monoxyde et de dioxyde de carbone. Ce résultat est confirmé par l'analyse des gaz formés (CO et CO₂). L'examen des résultats d'analyse par spectrométrie de masse montre que l'oxygène restant est lié à un noyau aromatique (cas des dérivés phénoliques et du naphthalène). La présence du noyau aromatique confère aux groupements hydroxyle une énergie de liaison très forte.

Tableau 7 : Hydrotraitement du résidu de solvolyse

$P_{H_2} = 90$ bar ; - Rendement moyen = 67.3% ; - Taux de désoxygénation moyen = 96.2%

Fraction de distillation	Rdt (%)	%C	%H	%O	H/C	PCS (MJ/Kg)
T=25–30 °C	20.1	90.01	9.03	0.1	1.21	43.45
T=35–95 °C	25.6	89.95	9.18	0.87	1.22	43.51
T> 100 °C	21.6	89.75	8.79	1.12	1.18	42.83

Par conséquent, l'élimination de ces liaisons hydroxyle sous forme d'eau nécessite des conditions de pression et de température plus élevées. En dépit d'une désoxygénation incomplète, les dérivés phénoliques présentent un intérêt car ils peuvent être réutilisés à la place du phénol pur comme solvant du bois dans la première étape de liquéfaction.

IDENTIFICATION DES COMPOSÉS DE L'HUILE HYDROGÉNÉE

Les principaux composés présents dans les fractions (1), (4) et (5) ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Il est possible de classer ces composés en 4 groupes principaux:

- les composés aromatiques,
- les composés phénoliques,
- les dérivés de l'indane,
- les dérivés du naphthalène.

Les composés phénoliques sont soit des produits de réaction du phénol issus de l'étape de solvolysse, soit des unités monomères phénylpropane de la lignine. Les dérivés de l'indane proviennent certainement des réactions de condensation du phénol avec les produits d'hydrolyse acide des celluloses et hémicelluloses. Les dérivés du naphthalène, abondants dans le produit raffiné, peuvent être utilisés comme substitués de la tétraline pendant l'étape de raffinage. Les composés aromatiques sont particulièrement intéressants en tant qu'additifs de carburant moteur, ils contribuent en particulier à l'amélioration de l'indice d'octane. Les enregistrements des spectres de masse des principaux produits sont :

<p><u>Composés aromatiques</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Benzène (C₆H₆) - Hexaméthyl-benzène (C₁₂H₁₈) - 2-méthyl- 1 -methylene-propyl-benzene (C₁₁H₁₄) - 1 -Isopropyl-3 -isopropényl-benzène (C₁₂H₁₆) - 2-Méthyl-benzofurane (C₉H₈O) - 2-Vinyl-2,3-dihydrobenzofurane (C₁₀H₁₀O) <p><u>Dérivés de l'indane</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 1-méthyl-indane (C₁₀H₁₂) - S-Indanol (C₉H₁₀O) - Diméthyl-indane (C₁₁ H₁₄) - 2,4,6 triméthyl-indane (C₁₂H₆) - 2-Ethyl-4,6 diméthyl-indane (C₁₃ H₁₈) - n-Butyl-indane (C₁₃H₁₈) 	<p><u>Dérivés phénoliques</u></p> <p>Phénol (C₆H₆O)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Méthyl-phénol (C₇H₈O) - Ethyl-méthyl-phénol (C₉H₁₂O) - Diméthyl-phénol (C₈H₁₀O) - nButyl-phénol (C₁₀H₁₄O) - n-propyl-phénol (C₉H₁₂O) - 0-isopropyl-phénol (C₉H₁₂O) - 2,4 Méthylène-diphénol (C₁₃H₁₂O) <p><u>Dérivés du naphthalène</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Naphtalène (C₁₀H₈) - Méthyl-naphtalène (C₁₁H₁₀) - 1,2-dihydronaphtalène (C₁₀H₁₀) - 3,4 dihydro-1 -naphtalénone (C₁₀H₁₀O)
--	---

CONCLUSION

La dissolution du bois dans le phénol acidifié est totale dans des conditions relativement douces de température et de pression.

Le taux de récupération du phénol est d'environ 65%. Le taux de récupération est cependant plus élevé en utilisant un mélange phénol-tétraline à la place du phénol. L'hydrotraitement de l'huile de solvolysse avec différents catalyseurs montre qu'il est difficile d'éliminer complètement l'oxygène. Le nickel-molybdène sulfuré donne les meilleurs résultats et l'huile raffinée contient 10% d'oxygène. Il est possible de valoriser différemment l'huile de solvolysse en distillant celle ci et en effectuant un hydrotraitement du résidu de distillation qui représente 70% de la masse de bois initial. L'hydrotraitement du résidu de distillation en présence de tétraline et de catalyseur (NiMoS) permet d'obtenir un liquide très fluide à température ambiante avec un faible taux d'oxygène et un pouvoir calorifique élevé. L'analyse par couplage GC-MS montre que le produit raffiné est riche en composés aromatiques, phénoliques et en dérivés du naphthalène. Outre leur intérêt en tant que carburant, ces produits peuvent être recyclés dans la première étape de solvolysse (dérivés phénoliques) et dans l'étape d'hydrotraitement, en particulier les dérivés du naphthalène et de l'indane.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Thigpen, P. N. and W. L. Berry, " *Liquid Fuel from Wood by Continuous Operation of the Albany Biomass Liquefaction Facility* ", *Symposium papers, Energy from Biomass and Wastes VI*, Lake Buena Vista, Florida, **1982**, pp.1057-1095
- [2] White, D. H. and D. Wolf, " *Advances in Direct Biomass Liquefaction by the Extruder Feeder Method* ", *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Phoenix, Arizona, A. V. Bridgwater and J. L. Kuester, Eds., Elsevier Applied Science, London, **1988**, pp. 827-842
- [3] Eager, R. L., J. F. Mathews and J. H. Pepper, " *Small Scale Semi Continuous Reactor for the Conversion of Wood to Fuel Oil* ", *Can. J. Chem. Eng.* **1983**, 61 ,189 193

- [4] Appel, H. R. et al., " *The Production of Oil from Wood Waste* ", in *Fuel from Waste*, L. Anderson and D. A. Tillman, Eds., Academic Press Inc., New York, **1977**, pp. 121-140
- [5] Elliot, D. C., " *Bench Scale Research in Biomass Liquefaction by the Carbon Monoxide Steam Process* ", *Can. J. Chem. Eng.*, **1980**, 58, 730-734
- [6] Boocock, D. G. B., " *The Catalytic Hydrotraitement of Peat Pyrolysate Oils*", *Can. Chem. J. Eng.* **1980**, 70, 294 – 300
- [7] Scott, D. S and Al, " *Liquid Fuels from Canadian Peat by the Waterloo Fast Pyrolysis Process*", *Can. J. Chem. Eng.* **1992**, 68, 465 – 472
- [8] Chornet, E and Al, " *Fractionation of Woodmeal by prehydrolysis and thermal Organosolv. Process Strategy, Recovery of Constituents, and Solvent Fractionation of Lignin so Produced* ", *Can. J. Chem. Eng.* **1993**, 71, 116 – 123
- [9] Bouchard, J. , E. Chornet and R. P Overend, " *Analytical Methodology for Biomass Pretreatment. Part II : Characterisation of the Filtrates and Cumulative Product Distribution as a Function of Treatment Severity*". *Bioresource Technology*, **1991**, 36, 121 – 131
- [10] Chornet, E. and Al , " *The Behavior of Ethylene Glycol During The thermal Solvolysis of Cellulose*", *Can. J. Chem. Eng.* **1992**, 70, 301 – 305
- [11] Ronald W. and R. P. Overend, " *Thermolysis of glycol Lignin in the presence of Tetraline* ", *Can. J. Chem. Eng.* **1993**, 71, 107 – 115
- [12] Bestue-Labazu, C., N. Soyer and Al " *Wood Liquefaction with Hydrogen or Helium in the presence of Iron Additives* ", *Can. J. Chem. Eng.* **1985**, 63, 634 – 638
- [13] Boocock, D. G. B., D. Mackey and P. Lee, " *Wood Liquefaction: Extended Batch Reactions using Raney Nickel Catalyst* ", *Can. J. Chem. Eng.* **1982**, 60, 802 - 808
- [14] Boocock, D. G. B. et al., " *Direct Hydrogenation of Hybrid Poplar Wood to Liquid and Gaseous Fuels* ", *Can. J. Chem. Eng.* **1979**, 57, 98-108
- [15] Daniel Montaigne, R. P Overend and E. Chornet, " *Kinetic Models Non – Homogeneous Complex Systems with a Time Dependent Rate Constant* ", *Can. J. Chem. Eng.* **1998**, 76, 58 – 68