

## La valorisation chimique du bois

par Roger Dumon

(Directeur des Recherches et développements, Creusot-Loire)



*Le bois, matière première pour l'industrie chimique : Colloque de la Société de Chimie Industrielle, Section Centre-Est, 3-5 juin 1981, à Grenoble. M. R. Dumon, que ses fonctions à la tête des Recherches et développements du Groupe Heurtey et maintenant de la Société Creusot-Loire ont familiarisé de longue date avec les problèmes de gazéification et d'utilisation des combustibles, a bien voulu, en introduction à ce colloque, nous communiquer les réflexions que lui inspirent la nature et les*

*possibilités de transformation chimique du bois.*

En cette époque de refonte complète de nos concepts énergétiques, le bois retrouve bien souvent un intérêt marqué de la part des économistes et des énergéticiens.

La forêt, longtemps considérée comme un objet de tourisme, tend à revenir sur la scène industrielle. La découverte récente de la biomasse l'a placée sous les projecteurs de l'actualité scientifique et économique puisqu'elle en est la partie la plus facilement mobilisable.

Le bois d'œuvre, les belles grumes des forêts françaises ont toujours trouvé preneur et restent rarement invendus ; ils ont, au contraire, tendance à être exportés pour revenir en France sous forme de meubles et d'objets finis.

Le bois de trituration ou bois industriel, constitué jusqu'ici de rondins et de bûches, est facilement vendu dans les forêts d'approche facile et le renouveau du chauffage en bois risque d'en faire « flamber » les prix. Les bûches dans les cheminées apportent une certaine poésie et deviennent l'objet d'une véritable passion même si le rendement calorifique est déplorable. Les utilisateurs domestiques font concurrence aux industriels ; l'offre étant limitée, les prix augmentent rapidement, pénalisant les industries françaises (papier, panneaux de particules).

On arrive donc à cette contradiction que la forêt française est sous utilisée alors que la moindre augmentation de la demande déséquilibre le commerce du bois. Utilisateurs industriels et domestiques recherchent aujourd'hui le même type de bois : les bûches et les beaux rondins alors que le taillis, les branchettes, les écorces, les houppiers très abondants ne trouvent pas preneurs et restent en forêt (Figure 1).

Il faut donc que les chaufferies industrielles et collectives emploient les déchets des exploitations forestières comme des industries du bois. Il faut développer les différentes formes de valorisation des déchets et des petits bois jusque là dédaignés. La valorisation chimique en est sans doute la forme la plus noble.

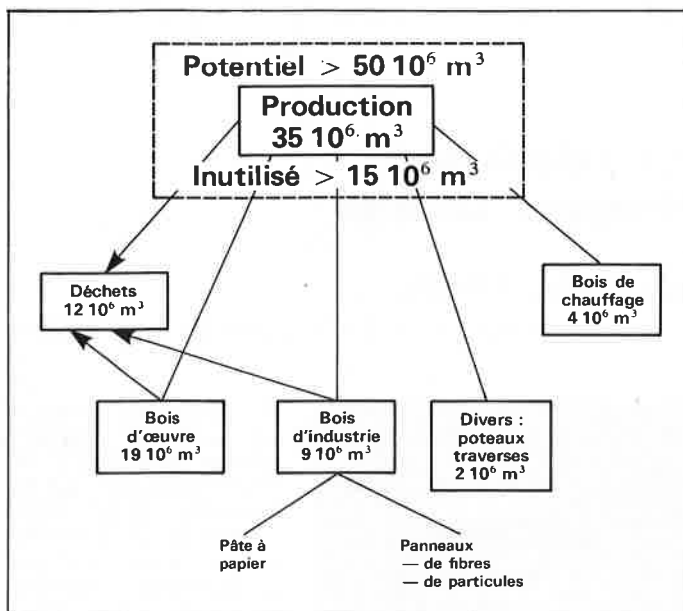


Figure 1. Bilan d'utilisations du bois en France

## L'ancienne chimie du bois

Avec ses multiples usages le bois a constitué pendant des millénaires la matière première (et la matière énergétique) la plus utile à l'homme. Il est à l'origine de la chimie organique et jusqu'à l'arrivée de la carbochimie, à la fin du 19<sup>e</sup> siècle, l'homme tirait de la forêt la presque totalité de ses solvants, de ses cires, de ses matières tannantes.

Nombreuses étaient les usines construites à l'orée des forêts pour mettre en œuvre le bois et ses dérivés, ses sous-produits. Le charbon de bois en était bien entendu le dérivé principal, indispensable aux forges, aux fonderies et à d'autres industries.

Il est difficile d'imaginer, aujourd'hui, combien de domaines industriels dépendaient de la forêt jusqu'au début de ce siècle. Les usines étaient dispersées, de petite taille pour correspondre aux possibilités d'approvisionnement en bois. Les résines, l'essence de térébenthine, l'alcool méthylique, l'acétone, l'acide acétique et surtout le charbon de bois constituaient les premiers maillons de l'ancienne chimie du bois, de cette pyrolyse ou carbonisation qui faisait la fortune d'agglomérations campagnardes aujourd'hui disparues.

Le charbon puis le pétrole plus concentrés, d'emploi plus facile ont rapidement remplacé le bois dans ses applications énergétiques puis chimiques; les grands complexes industriels se sont substitués aux activités dispersées d'autrefois. Les rendements ont augmenté, les tâches pénibles et les besoins de main-d'œuvre se sont minimisés.

Pourtant devant la pénurie en hydrocarbures et en charbon, le bois retrouve un certain intérêt dans un pays comme la France. Les utilisations les plus nobles, le bois d'œuvre ont toujours survécu mais la valorisation énergétique ou chimique est en train de renaître.

La valorisation énergétique ne peut raisonnablement s'appliquer qu'aux formes les moins nobles de la biomasse, aux déchets des industries sous peine de correspondre à un véritable gaspillage industriel.

La valorisation chimique du bois exige, quant à elle, des quantités importantes de bois ou de sous-produits des industries du bois pour retrouver une certaine rentabilité.

## Les différentes voies de la valorisation chimique

Nombreuses sont les voies de la valorisation chimique, elles correspondent soit à des technologies industrielles variées, soit à des sous-produits et déchets différents.

Il est facile ainsi de distinguer essentiellement :

- la pyrolyse (ou carbonisation ou distillation), correspondant à un chauffage du bois ou des déchets de bois en l'absence presque totale d'oxygène.
- la gazéification, correspondant à un chauffage du bois avec de faibles quantités d'oxygène et à haute température pour obtenir essentiellement des gaz,
- l'hydrolyse, correspondant à un traitement du bois par une solution acide diluée dans des conditions plus ou moins sévères,
- l'hydrogénation et l'hydroliquéfaction, correspondant à un traitement sous pression d'hydrogène dans des conditions plus ou moins sévères,
- le traitement des écorces conduisant, suivant les méthodes employées, à des tannins, des essences, des parfums ou simplement des améliorants des sols,
- le traitement de l'huile de tall (résidu de fabrication des pâtes à papier) conduisant à des détergents, des additifs pour encres d'impression, résines, caoutchoucs, etc.
- le traitement des liqueurs noires de pâtes à papier conduisant à des composés phénoliques, des résines, etc.

Bien d'autres formes de valorisation chimique peuvent se présenter, elles ne constituent toutefois que de faibles potentiels industriels ou bien elles forment des industries totalement séparées comme l'industrie des pâtes à papier (attaque par la soude, les sulfites, le sulfate de soude, etc...) ou la biochimie (hydrolyse enzymatique, protéines, etc...) ou l'agro-alimentaire (alcool, aliments du bétail, etc...).

### Pyrolyse (Figure 2)

Carbonisation, distillation et pyrolyse peuvent être considérées comme des opérations équivalentes et constituent ce qu'on appelle la thermochimie du bois.

Cependant la carbonisation a pour but essentiel de produire un solide : le charbon de bois au détriment des sous-produits gazeux ou liquides. La distillation sèche du bois s'attache à obtenir la meilleure extraction possible des produits chimiques, essentiellement liquides, des diverses essences du bois.

La pyrolyse à basse température conduit à la carbonisation ou à la distillation du bois, suivant les produits essentiels que l'on cherche à obtenir : charbon de bois ou produits chimiques liquides.

La pyrolyse ménagée ou lente ou à basse température s'effectue en général en vase clos et constitue un processus complexe, en grande partie endothermique, mais exothermique à un certain stade.

Les compositions et quantités respectives des différents produits dépendent de la température et de la vitesse de chauffage.

La chimie organique jusqu'en 1920 a vécu pour une large part sur les produits de distillation du bois, leur variété faisait leur richesse mais les productions unitaires étaient faibles.

À côté du charbon de bois, toujours utilisé (la production mondiale est de l'ordre de 9 millions de tonnes par an contre 30 millions à la fin de la dernière guerre), la récupération des goudrons conduit par traitement chimique et distillation à des brais de bois (pour l'agglomération des combustibles), à des huiles de créosote (mélange de polyphénols pour antiseptiques protection du bois, etc...).

Mais ce sont les liquides, constituant les jus pyroligneux : méthanol, acétone, acide acétique plus ou moins mélangés d'éthers, d'alcool allylique, d'acétates, etc... qui ont permis des activités chimiques très complètes et très variées.

On a pu isoler l'acide formique, l'acide acétique des acides supérieurs et des produits comme le diacétyle plus précieux (arômes alimentaires).

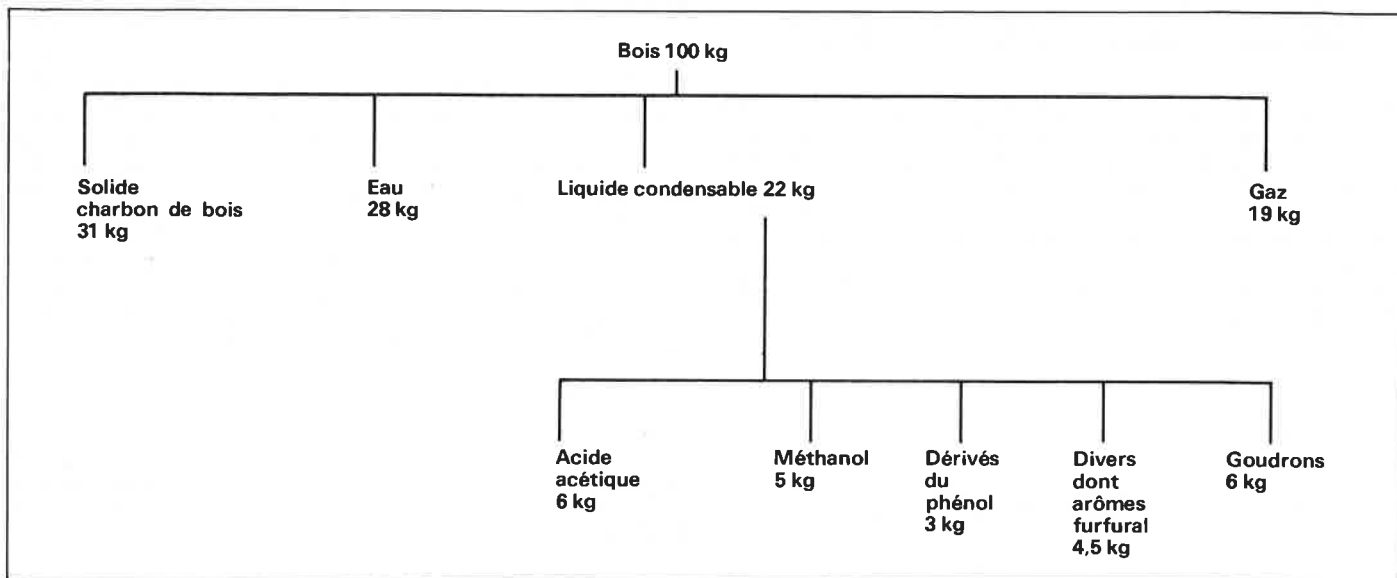


Figure 2. Pyrolyse du bois

Aujourd'hui seuls des « petits produits » de haute valeur spécifique peuvent encore être préparés par distillation ou pyrolyse du bois à basse température car l'acétone, l'acide acétique, le méthanol d'origine pétrolière sont produits à meilleur prix, de façon plus simple et sélective, en quantités bien plus importantes.

La pyrolyse du bois produit également des gaz dont la quantité et la qualité dépendent étroitement de la matière d'origine et des conditions (temps - température) de traitement. Ces gaz contiennent de l'azote, ils proviennent de la distillation proprement dite du bois et de la décomposition des constituants liquides. Leur utilisation ne s'est guère imposée sauf pour entretenir la pyrolyse elle-même, en économisant ainsi d'autres combustibles.

En France, la pyrolyse du bois a tendance à décroître ; elle conduit à produire essentiellement un peu de charbon de bois (80 000 tonnes par an) pour les barbecues du dimanche, et certains usages électrométallurgiques, en même temps que des arômes de très haute valeur mais en quantité faible.

### Gazéification du bois (Figure 3)

Si la pyrolyse ou distillation du bois s'effectue en l'absence d'air ou avec le minimum d'air, la gazéification nécessite une quantité d'air insuffisante pour brûler le bois, mais suffisante pour transformer le carbone en CO. Les températures de traitement doivent être élevées pour aboutir essentiellement ou même uniquement à des gaz, but primordial de la gazéification.

Il y a 2 types de gazéification :

- à l'air pour obtenir un gaz pauvre (1 000 à 1 200 kcal/m<sup>3</sup>), contenant un fort pourcentage d'azote,
- à l'oxygène pour obtenir un gaz plus riche (2 500 à 4 000 kcal/m<sup>3</sup>).

Le gaz obtenu peut servir bien entendu de combustible, c'est aussi une excellente matière première pour l'industrie chimique. Elle est de plus en plus reconnue aujourd'hui comme la plaque tournante de la grande industrie chimique du bois pour la fin de ce siècle.

La gazéification du bois, en présence d'humidité ou de vapeur à température élevée, commence par une pyrolyse suivie de réaction d'oxyvapo-gazéification des produits carbonés obtenus, en particulier de charbon de bois et de goudrons pour aboutir à un mélange de CO + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> et d'un peu de CO<sub>2</sub> et d'eau. Il subsiste toujours des cendres à base de substances minérales et d'une petite quantité de charbon non transformé.

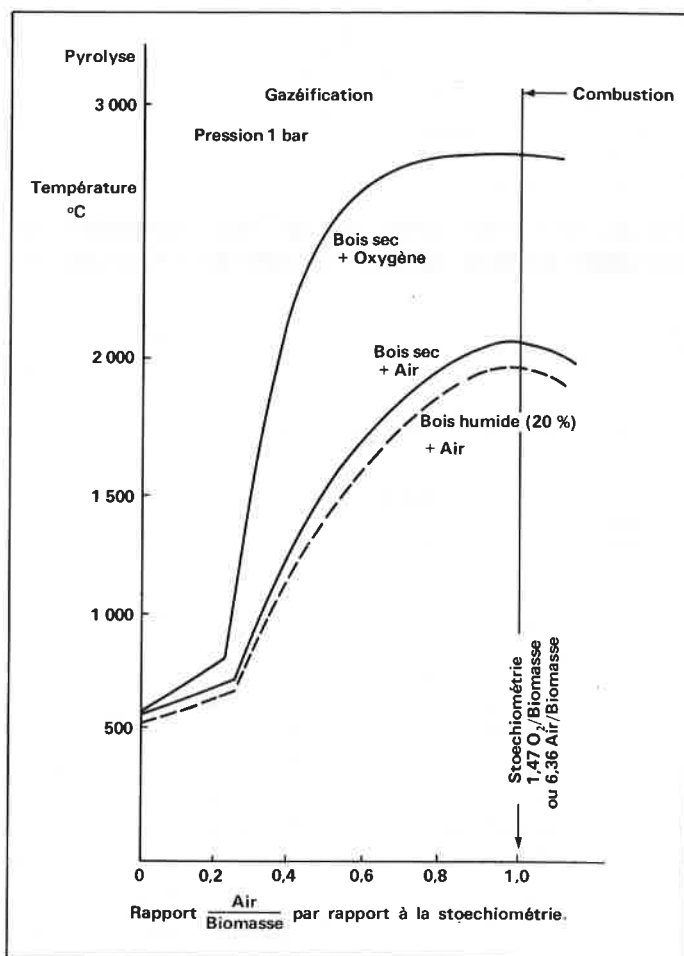


Figure 3. Gazéification, pyrolyse et combustion du bois

Le bois a de gros avantages sur d'autres combustibles solides (comme le charbon) en vue de la production de gaz. Il contient beaucoup de matières volatiles, il a un rapport H/C de l'ordre de 1,5 (contre 1 pour le charbon), il a un faible pourcentage de soufre et de cendres. Il contient l'eau et une partie de l'oxygène nécessaire à l'oxyvapo-gazéification. Le bois est donc plus facile à gazéifier que le charbon, mais il a le grand désavantage de contenir beaucoup

d'humidité et d'être disséminé à la surface du globe. Il devrait donc être utilisé dans les unités plus petites que le charbon.

Bien des gazogènes ont été construits depuis 1 siècle, d'abord pour produire des gaz combustibles. Aujourd'hui avec la gazéification à l'oxygène le mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$  obtenu, dépoussiéré, carbonaté trouve de multiples utilisations. Le débouché majeur pour de grandes installations, doit être le méthanol, mais certains alcools et même les dérivés de l'éthylène peuvent un jour provenir de la gazéification du bois et de nombreuses équipes dans le monde s'efforcent de valoriser au mieux l'oxyde de carbone ou le mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$  (Figure 4).

## Hydrolyse

A côté de l'action de la température sur le bois, les chimistes ont depuis longtemps étudié l'action de l'eau, des solutions alcalines et surtout acides. La composition du bois permet en effet de très nombreuses possibilités de réactions; mais c'est la teneur en cellulose du bois, conduisant par hydrolyse acide à la production de sucres — en premier lieu de glucose — qui représente la qualité essentielle du bois en vue de son hydrolyse.

Cependant les sucres produits à partir du bois sont peu compétitifs économiquement avec ceux obtenus à partir de mélasses, ou de fécule. Il faut donc que les autres constituants du bois : hémicelluloses et lignine soient valorisables.

Les hémicelluloses conduisent facilement à un produit de qualité : le furfural, alors que la lignine est difficile à valoriser.

Ce n'est que dans des pays à économie centralisée ou dans les périodes de pénurie que l'hydrolyse de bois a été industrialisée pour produire les sucres comme le glucose et leurs dérivés par fermentation comme l'éthanol (Figure 5).

On s'efforce donc d'améliorer les conditions d'hydrolyse du bois (continuité, meilleur rendement en glucose, diminution des consommations énergétiques...) et de valoriser tous les sous-produits pour économiser certaines bases pétrochimiques (alcool, glycérol, sorbitol, furfural...).

Des procédés mécano-chimiques sont actuellement essayés en URSS, aux États-Unis et en France utilisant des systèmes de percolation et des extrudeuses. Ils doivent permettre d'améliorer le rendement en sucre et de limiter l'énergie thermique consommée.

## Hydrogénation et hydroliquéfaction

Puisque le bois contient plus d'oxygène, plus de carbone et moins d'hydrogène que les hydrocarbures liquides, on a tout

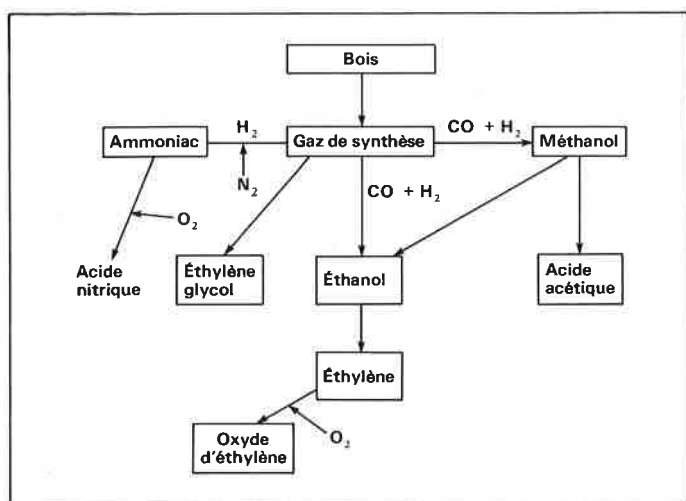


Figure 4. Production de grands intermédiaires chimiques à partir de gaz de synthèse  $\text{CO} + \text{H}_2$

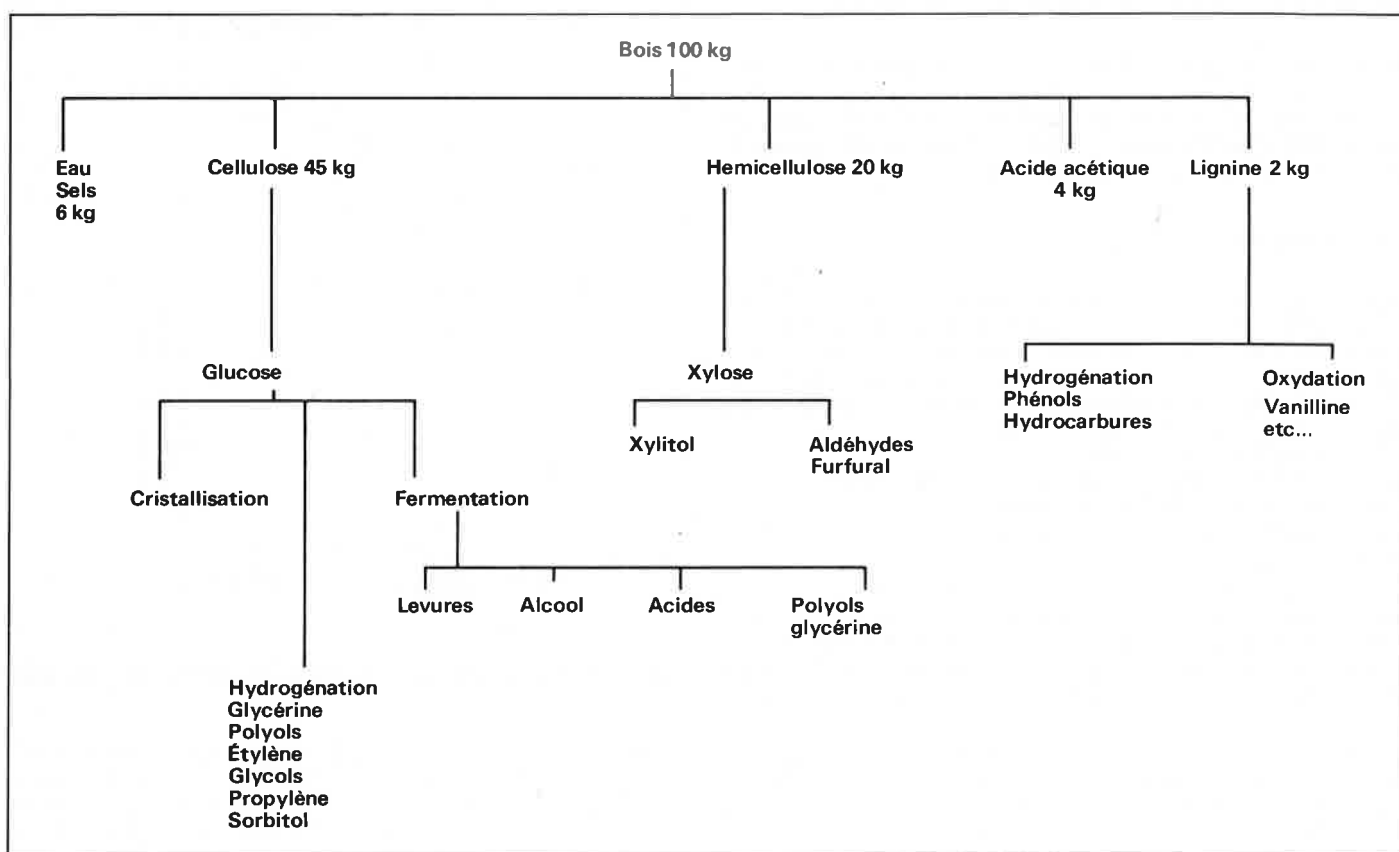


Figure 5. Hydrolyse du bois

naturellement essayé de « liquéfier » le bois, comme on essaie de liquéfier le charbon, en le traitant par l'hydrogène sous haute pression et à température relativement élevée.

Les essais en présence d'un « solvant » aromatique ou naphthénique et d'un catalyseur semblent une voie convenable pour conduire à un mélange de liquides combustibles plus ou moins oxygénés, plus ou moins stables. Un traitement préalable du bois, comme l'hydrolyse, facilite l'hydrogénation en déstructurant le bois.

Le rendement en combustible liquide à 6 000 ou 7 000 kcal/kg serait de l'ordre de 50 %. La possibilité d'effectuer l'hydroliquéfaction en continu reste, semble-t-il, à vérifier, de même que la facilité de séparation de l'huile obtenue après réaction.

Si l'hydrogène est disponible à bas prix, le liquide combustible obtenu doit être rentable.

### Valorisation des écorces

Les écorces constituent souvent un sous-produit ou même un déchet important dans bien des industries (menuiserie, charpente, pâte à papier, etc...) et la meilleure valorisation consiste presque toujours à les brûler pour récupérer des calories.

Pourtant des produits chimiques de grande qualité peuvent provenir des écorces : les tannins tirés des écorces de chêne ont été longtemps une des richesses de la forêt française, ils sont remplacés par les tannins d'arbres équatoriaux et surtout des tannins synthétiques. Aujourd'hui les qualités isolantes des écorces (le liège en est le meilleur exemple) peuvent être mises à profit pour la réalisation, avec d'autres particules et un liant classique (urée, formol), de panneaux agglomérés à usage d'habitation.

Les écorces contiennent également des produits à longues molécules utilisables dans les cires pour parquets, les cirages, les liants en pratiquant des extractions convenables à l'aide de solvants.

Enfin, certains laboratoires spécialisés ont mis en évidence l'importance et les qualités de certains dérivés chimiques présents dans les écorces.

Certaines formes de ces flavanoïdes sont utilisées dans l'industrie pharmaceutique.

### Liqueurs noires

Les liqueurs noires constituent un sous-produit et jusqu'ici un résidu gênant de la production de la pâte à papier chimique. Leur rejet dans les rivières a justement été condamné ; par concentration puis incinération on peut récupérer des sels de la partie minérale et de l'énergie thermique de la partie organique. Mais toute une chimie est née fort compliquée du fait de la variété et de la complexité des molécules dont les liqueurs noires sont constituées.

Par hydrogénation, il est possible d'obtenir des phénols et des polyphénols mis en œuvre dans certaines résines et certains liants de faible prix mais de qualité médiocre.

La rentabilité de la chimie du bois pourra dépendre, dans une large mesure, de la valorisation de la lignine ou de ses dérivés du type liqueurs noires qui constituent un très fort pourcentage de la matière de départ.

Les matières organiques contenues dans les liqueurs noires des pâtes au sulfite trouvent des utilisations variées mais en quantités relativement faibles : par oxydation alcaline, puis extraction, on

peut obtenir la vanilline, par fermentation il est possible de produire des quantités importantes d'alcool ou de levures pour l'alimentation animale.

Les lignosulfonates peuvent encore être utilisés globalement et plus simplement dans les revêtements de routes, les compositions de briques et tuiles, etc...

### Huiles de tall

Les huiles de tall sont des sous-produits de pâte kraft, bien utilisés aux États-Unis.

Ces huiles de tall connaissent de multiples applications un peu « artisanales » pour la production de liants, d'encres, d'additifs pour caoutchouc, de résines, etc... et surtout de détergents (savons).

On a même utilisé les huiles de tall de consistance très épaisse comme des résidus pétroliers lourds, des asphaltes, en les craquant et les gazéifiant. Les résultats ont souvent été encourageants mais les quantités de matières rassemblées en un seul lieu sont trop faibles pour mériter tout l'arsenal des traitements réservés aux produits pétroliers. Les parties lourdes des huiles de tall sont parfois gazéifiées en présence de vapeur pour donner un gaz pauvre utilisable dans des petites centrales énergétiques.

### Conclusion

Le bois a constitué et constituera certainement dans le futur une matière première importante pour l'industrie chimique organique. La France, riche en forêts, participera certainement au développement de multiples formes de valorisation de la biomasse.

Cependant les handicaps de cette valorisation sont importants : la matière première est très complexe et elle est dispersée.

Face aux produits pétroliers ou même carbochimiques bien plus homogènes et surtout rassemblés en un lieu en quantités importantes (puits, mines, ports d'importation...), le bois présente donc un fort désavantage. Les problèmes de collecte, de transport, de stockage de bois et de déchets de bois sont un obstacle majeur à une grande industrie. Il faudrait disperser les ateliers de transformation en de petites unités de faible production, difficilement rentables.

Il convient de fabriquer des petits produits très chers (arômes) ou traiter globalement le bois (gazéification, liquéfaction).

Les industries du bois et surtout ceux de la pâte à papier peuvent constituer le point de départ de valorisation chimique du bois, puisque la matière première (déchets, petits bois) est déjà rassemblée, mais les quantités présentes sont encore trop limitées pour une grande unité de production chimique.

La pyrolyse à basse température ne retrouvera pas son ampleur d'antan, en revanche l'hydrolyse accompagnée de la valorisation de tous les produits obtenus doit redevenir rentable.

Mais c'est la gazéification à l'oxygène qui permettra des usines de taille importante pour produire les multiples dérivés du mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

Enfin certaines matières de grande valeur (arômes, protéines, produits pharmaceutiques, etc...) peuvent de plus en plus trouver leur source dans les résidus des usines de distillation ou de pâte à papier. La valeur unitaire de ces matières compense alors les faibles quantités de produits mis en jeu.