

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique



المدرسة العليا للعلوم التطبيقية  
Ecole Supérieure en  
Sciences Appliquées

---

## BIOÉNERGIE

D.KHERBOUCHE ép FARADJI et A. GHOMRI ép  
MEDJDOUB

---

---

# Table des matières

<b>Avant- propos</b>	<b>1</b>
<b>1 La biomasse</b>	<b>3</b>
1.1 Biomasse . . . . .	4
1.1.1 La photosynthèse : . . . . .	4
1.1.2 Types de biomasse : . . . . .	5
1.1.3 Propriété de la biomasse : . . . . .	6
1.2 les conversions biochimiques de la biomasse . . . . .	7
1.2.1 fermentation alcoolique . . . . .	7
1.2.2 fermentation methanique :biomethanisation . . . . .	8
1.2.3 Étapes biologiques et biochimiques de la méthanisation . . . . .	9
1.3 les conversions thermochimiques de la biomasse . . . . .	11
1.3.1 combustion . . . . .	11
1.3.2 pyrolyse . . . . .	13
1.3.3 gazéification . . . . .	18
<b>2 Bioéthanol</b>	<b>23</b>
2.1 Définition du bioéthanol : . . . . .	24
2.2 Avantages du bioéthanol : . . . . .	25
2.3 Production du bioéthanol : . . . . .	25
2.3.1 Procédé d'hydrolyse acide concentrée : . . . . .	26
2.3.2 Hydrolyse acide diluée : . . . . .	26
2.3.3 Hydrolyse enzymatique : . . . . .	26
2.3.4 Processus de broyage humide : . . . . .	26
2.3.5 Procédé de fraisage à sec : . . . . .	27
2.3.6 Processus de fermentation du sucre : . . . . .	27
2.3.7 Procédé de distillation fractionnée : . . . . .	28

2.3.8	La fermentation alcoolique : (VOIR CHAP I)	28
2.4	Applications du bioéthanol :	28
<b>3</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>31</b>
3.1	Définition du biodiesel :	33
3.2	Les Huiles Végétales :	33
3.2.1	les types d'huiles utilisées :	33
3.2.2	Les paramètres d'huiles à considérer pour la trans-estérification :	36
3.3	Les Alcools :	36
3.3.1	Le méthanol :	36
3.3.2	L'éthanol :	37
3.4	Les différentes étapes de production de biodiesel :	38
3.4.1	Étape de mélange des réactifs :	38
3.4.2	Étape de réaction :	38
3.4.3	Étape de décantation :	38
3.4.4	Etape de lavage :	38
3.4.5	Etape de séchage :	39
3.5	La trans-estérification :	39
3.6	Les caractéristiques du biodiesel :	40
3.6.1	La viscosité	40
3.6.2	Le pouvoir calorifique	40
3.6.3	Le point trouble et le point d'écoulement :	40
3.6.4	L'indice de cétane	40
3.6.5	L'oxydation	41
3.6.6	Le pouvoir lubrifiant :	41
3.6.7	Les normes	41
3.6.8	Effet d'huile	41
3.7	Coût de production du biodiesel :	41
3.8	Avantages de biodiesel	41
<b>4</b>	<b>Biogaz</b>	<b>43</b>
4.1	Définition du biogaz :	44
4.1.1	équivalence énergétique :	44
4.1.2	purification :	44

---

4.1.3	stockage : . . . . .	45
4.2	Valorisation du biogaz : . . . . .	45
4.2.1	combustion direct : . . . . .	45
4.2.2	produire de l'électricité : . . . . .	45
4.2.3	Biogaz carburant : . . . . .	45
4.2.4	Injection du biogaz dans le réseau : . . . . .	46
4.3	co-génération : . . . . .	46
4.4	Les eaux d'épuration : . . . . .	47
4.4.1	Opérations principales dans le traitement : . . . . .	47
4.4.2	étapes de fonctionnement d'une station d'épuration : . . . . .	47



# Avant- propos

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de la quatrième année Électrotechnique Spécialité : Énergie et environnement de l'université et des écoles d'ingénieurs d'Algérie. Il suit grosso modo le programme enseigné de Bioénergie "Énergie renouvelable III".

Ce polycopie fournit à l'étudiant un cours dispensés à l'École Supérieure des Sciences Appliquées -Tlemcen- Le manuscrit est divisé en quatre chapitres.

- Chapitre 1 : La biomasse
- Chapitre 2 : Bioéthanol
- Chapitre 3 : Biodiesel
- Chapitre 4 : biogaz





# Chapitre 1

## La biomasse

### Sommaire

---

<b>1.1 Biomasse</b> . . . . .	<b>4</b>
1.1.1 La photosynthèse : . . . . .	4
1.1.2 Types de biomasse : . . . . .	5
1.1.3 Propriété de la biomasse : . . . . .	6
<b>1.2 les conversions biochimiques de la biomasse</b> . . . . .	<b>7</b>
1.2.1 fermentation alcoolique . . . . .	7
1.2.2 fermentation methanique :biomethanisation . . . . .	8
1.2.3 Étapes biologiques et biochimiques de la méthanisation . . . . .	9
<b>1.3 les conversions thermochimiques de la biomasse</b> . . . . .	<b>11</b>
1.3.1 combustion . . . . .	11
1.3.2 pyrolyse . . . . .	13
1.3.3 gazéification . . . . .	18

---

## 1.1 Biomasse

La définition de la biomasse est indiquée par la directive européenne N 2003/30/CE du 8 mai 2003 : « La biomasse est la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture (y compris les substances végétales et animales), de la sylviculture et de leurs industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux ».

Dans le domaine de l'énergie, et plus particulièrement des bioénergies, le terme

**La biomasse** représente l'ensemble de la matière organique, qu'elle soit d'origine végétale ou animale. Elle peut être issue de forêts, milieux marins et aquatiques, haies, parcs et jardins, industries générant des co-produits, des déchets organiques ou des effluents d'élevage.

Cette matière organique est la matière qui compose les êtres vivants et leurs résidus ayant pour particularité d'être toujours composée de carbone (du bois aux feuilles en passant par la paille, les déchets alimentaires, le fumier...).

**Bref, une source d'énergie tirée de ce qui pousse et de ce qui vit !**

### 1.1.1 La photosynthèse :

La biomasse est la matière végétale dérivée de la photosynthèse, réaction entre le  $CO_2$  dans l'air, l'eau et la lumière du soleil. Typiquement, la photosynthèse convertit moins de 1% de la lumière du soleil disponible. Cette énergie est stockée dans les liaisons chimiques des végétaux.

Lorsque la biomasse est utilisée dans un processus de valorisation, (processus biologique, chimique ou thermique), nous extrayons l'énergie en oxydant les atomes de carbone pour produire du  $CO_2$  et de l'eau. Le processus est cyclique, car le  $CO_2$  est disponible pour produire la nouvelle biomasse.

L'homme, pendant des milliers d'années, a exploité l'énergie stockée dans ces liaisons chimiques, comme carburant et comme aliment. Plus récemment, la biomasse fossilisée (charbon et pétrole) a été exploitée. Cependant, puisque la conversion de la biomasse en combustibles fossiles prend des millions d'années, nous ne considérons pas ces ressources comme renouvelables à l'échelle de l'humanité. Brûler des combustibles fossiles en utilisant de la biomasse âgée en relâchant du « nouveau  $CO_2$  » ; contribue à l'effet de serre et épuise une ressource non-renouvelable alors que brûler une « nouvelle » biomasse n'y contribue

pas, parce que la croissance de nouvelles plantations assure que le  $CO_2$  est absorbé par la nouvelle plante.



FIGURE 1.1 – Le cycle de  $CO_2$

Le rendement énergétique de la photosynthèse est médiocre :

- 20 % des rayons incidents sont réfléchis
- 10 % traversent les parties vertes des végétaux
- 20 % sont réémis sous forme de rayonnement infrarouge
- 48 % sont perdus en fluorescence au cours de certaines réactions de la phase lumineuse
- 2 % au maximum de l'énergie incidente peut servir à la photosynthèse.

### 1.1.2 Types de biomasse :

Les chercheurs caractérisent les divers types de biomasses de différentes manières mais une méthode simple est de définir quatre types principaux, à savoir :

- plantes de type « bois »
- plantes herbacées
- plantes aquatiques
- engrais ou fumiers

La catégorie « plantes herbacées » peut encore être divisée en deux catégories : sèche et humide. Dès lors, les catégories « fumiers », « plantes aquatiques » et « herbacées humides » seront naturellement dirigées vers les procédés humides, tels que la fermentation, tandis que les catégories « herbacées sèches » et de type « bois » seront dirigées vers les procédés secs tels que gazéification, combustion et pyrolyse. En règle générale, le processus de

valorisation humide sera choisi, lorsque les besoins en énergie de séchage pour le processus sec, seront trop importants par rapport à l'énergie contenue dans le produit sec.

### 1.1.3 Propriété de la biomasse :

Les propriétés de la biomasse déterminent le choix du processus de conversion et toutes les difficultés opérationnelles qui peuvent apparaître. Les différentes voies de valorisation sont représentées dans la figure.

Le choix de la source de biomasse est également dépendant de la forme de l'énergie demandée.

Les principales propriétés intéressantes sont :

- La teneur en humidité (intrinsèque et extrinsèque)
- Les propriétés thermiques
- Pouvoir calorifique
- composition
- Les proportions de carbone et de matières volatiles
- La teneur en cendres ou en résidus
- La teneur en métaux alcalins
- Le rapport cellulose/lignine

Pour les processus de conversion «secs», les premières propriétés sont importantes, alors que pour les processus «humides», la première et la dernière propriété sont essentielles.

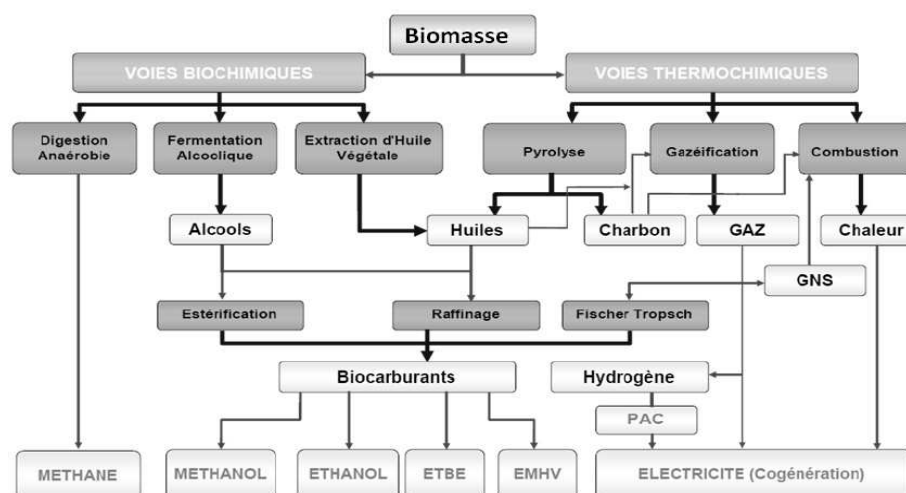


FIGURE 1.2 – différents voies de valorisation de biomasse

## 1.2 les conversions biochimiques de la biomasse

Les conversions biochimiques sont des processus naturel de décomposition par action des bactéries. Mais elles peuvent être contrôlées de façon à obtenir un combustible facilement exploitable. Deux filières de conversion biochimique de la biomasse sont particulièrement intéressantes :

1. La fermentation alcoolique
2. La biométhanisation ou digestion anaérobie

### 1.2.1 fermentation alcoolique

Elle utilise des levures pour dégrader la matière organique par voie aérobie( présence de l'air). Deux familles de biocarburants sont actuellement développées : les esters d'huiles végétales (ester de colza incorporé dans le gazole ou le fioul domestique, ester de tournesol actuellement testé pour être incorporé dans un premier temps au fioul ; l'éthanol, produit à partir de blé et de betteraves, incorporable dans le supercarburant sans plomb sous forme d'Ethyl Tertio Butyl Ether (ETBE).

La fermentation alcoolique ne concerne que certaines catégories de biomasses. Il s'agit principalement des sous produits à forte teneur en glucides, surtout les amidons et les sucres libres. Il est également possible d'utiliser certains résidus végétaux tels que les rafles de maïs ou encore les papiers-cartons.

Le traitement de biomasses lignocellulosiques exige toutefois une opération de prétraitement destinée à éliminer la lignine, généralement par hydrolyse alcaline, ce qui conduit à des surcoûts importants. Le principe de la fermentation se décompose en trois opérations principales dans des installations de type industriel :

1. **hydrolyse** : hydrolyse enzymatique par macération dans une solution contenant une ou plusieurs enzymes hydrolytiques. Nous travaillons à 50 ° C, parfois jusqu'à 80-90 ° C, en milieu acide. Nous obtenons après neutralisation et filtration un sirop de sucre et des résidus.
2. **fermentation** : le sirop est introduit dans le fermenteur puis inoculé à l'aide d'une culture de levures. Nous opérons classiquement à 30-40 ° C. Des recherches sont effectuées pour travailler avec des souches thermophiles et à hautes pressions afin de permettre une extraction continue de l'alcool produit.
3. **distillation** : c'est l'opération classique de récupération de l'alcool éthylique pro-

duit par vaporisation. Il convient de noter qu'elle engendre un investissement de la même importance que celui du fermenteur.

Finalement, nous obtenons d'une part de l'alcool éthylique, valorisable comme carburant de substitution ou comme produit de base pour l'industrie chimique. Les autres co-produits sont un effluent et un résidu solide.

La fermentation alcoolique est surtout développée pour traiter les résidus végétaux de l'industrie sucrière, notamment les mélasses qui contiennent encore 50% de glucides. C'est ainsi que nous estimons que 3,5 à 4 tonnes de mélasse peuvent permettre la production d'une tonne d'alcool éthylique.

Les applications sont celles couvertes par les moteurs classiques (transport, agriculture, industrie, électrification) et les brûleurs de chaudières ou de séchoirs.

- Equivalence en volume des huiles végétales : 1,1 litres pour 1 litre de fioul/gazole
- Equivalence en volume de l'éthanol 95 : 1,6 litres pour 1 litre d'essence.

Les huiles végétales sont utilisables dans les moteurs Diesel à injection indirecte après quelques adaptations simples. Les moteurs diesel à injection directe doivent être modifiés (piston, injection).

Les esters (méthyliques ou éthyliques) d'huiles végétales sont utilisables dans tout type de moteurs Diesel.

### 1.2.2 fermentation methanique :biomethanisation

La fermentation anaérobie est l'un des processus qui contribue à la dégradation des matières organiques mortes, végétales ou animales et à leur transformation en éléments simples, gazeux et minéraux. Ainsi s'entretiennent les cycles biologiques où « rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme ». Elle se réalise en absence d'oxygène, ce qui permet de stabiliser les matières organiques en les transformant le plus complètement possible en gaz (méthane  $CH_4$  (50 à 75%) et de gaz carbonique  $CO_2$  (25 à 50%). Des communautés microbiennes complexes sont responsables de cette décomposition. Qui se divise en quatre étapes principales.

Les produits résultants de la dégradation peuvent être classés en deux catégories, le biogaz et le digestat. Le biogaz est un mélange de méthane ( $CH_4$ ), de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et de vapeur d'eau ( $H_2O$ ). Le méthane est le principal constituant du gaz naturel.

Le digestat est le résidu liquide contenant les matières non dégradées.

Une installation de biométhanisation permet non seulement de prévenir la pollution, mais aussi de produire de l'énergie, et du compost. La biométhanisation, ou digestion anaérobie, peut transformer un problème de déchets en une source de richesses. Cette technologie devient essentielle dans le processus de réduction des déchets et la production du biogaz (énergie renouvelable). De plus, des co-produits solides sont valorisables, tel le compost dans l'agriculture.

### 1.2.3 Étapes biologiques et biochimiques de la méthanisation

L'ensemble des réactions, multiples et complexes, se déroulant dans un digesteur peut se diviser en quatre étapes principales caractéristiques de l'action de différents groupes de micro-organismes : hydrolyse, fermentation acidogène (acidogénèse), acétogénèse et méthanogénèse (Figure 1.3).

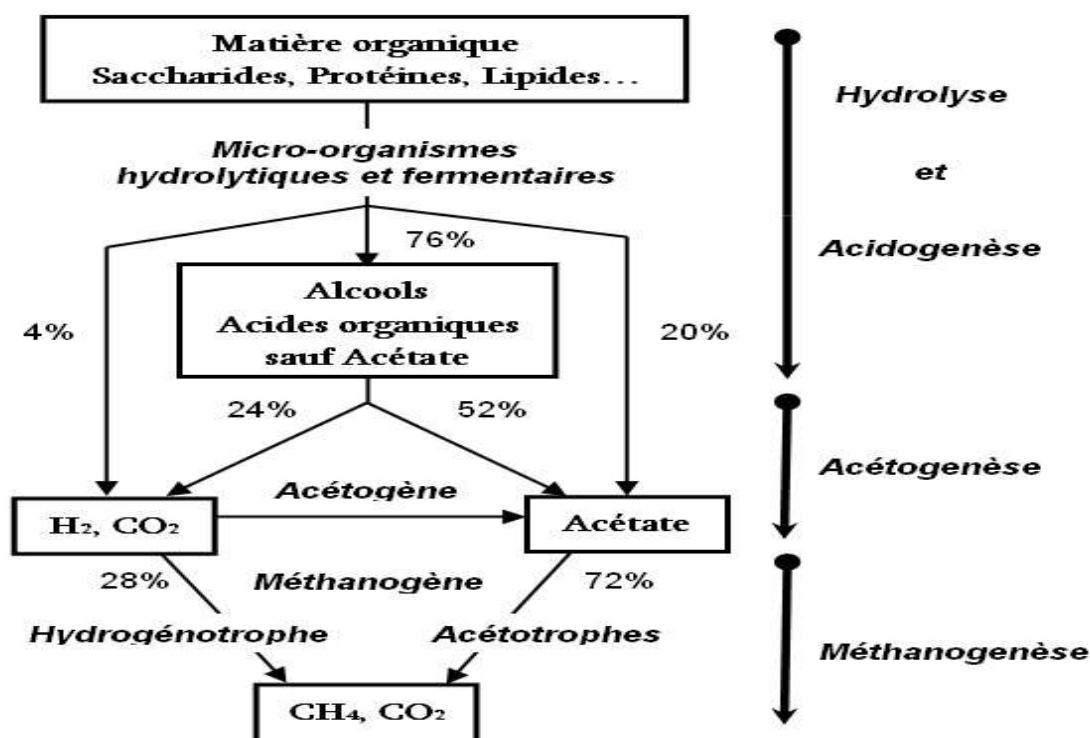
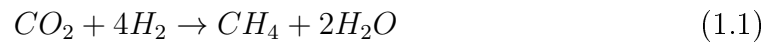


FIGURE 1.3 – Etapes de méthanisation

1. **Hydrolyse** : par laquelle les macromolécules qui constituent la matière organique se décomposent en petites molécules solubles, à l'origine du jus de fermentation : par exemple, la cellulose est transformée en sucres solubles tels que le glucose ou

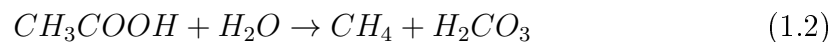
le cellobiose.

2. **ACIDOGENESE** : les molécules simples (monomères) sont transformées sous l'effet des bactéries en acides de faible poids moléculaire (acide lactique et acides gras volatils) et des alcools tels l'éthanol. Du bicarbonate et de l'hydrogène moléculaire sont produits.
3. **ACETOGENESE** : C'est ici qu'interviennent des bactéries réductrices acétogènes et des bactéries sulfato-réductrices pour transformer certains produits issus des phases précédentes (acides gras volatils et alcools) en H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et acétate. En présence de sulfate, de l'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) est aussi généré lors de cette étape de transformation ;
4. **METHANOGENESE** : dernière phase au cours de laquelle l'acétate ( $CH_3COO^-$ ), l'hydrogène et le bicarbonate ( $HCO_3^-$ ) sont convertis en méthane par des micro-organismes méthanogènes. Enfin les bactéries méthanogènes utilisent dans cette étape les précurseurs suscités pour produire du méthane. Les réactions sont les suivantes : Réduction du CO<sub>2</sub> :



(env. 30% du méthane produit)

Décarboxylation de l'acide acétique :



(env. 70% du méthane produit)

Ces étapes biochimiques et microbiologiques se déroulent simultanément ou séparément et à différentes vitesses suivant le procédé anaérobie utilisé.

En effet, l'hydrolyse des composés lignocellulosiques limite l'ensemble des réactions.

Par contre, la phase acidogène est la plus rapide et, selon la quantité du substrat, il peut se produire une accumulation d'acides gras volatils.

La stabilité de la fermentation dépend de l'équilibre de ces phases et de l'activité des différentes flores.

Les bactéries réductrices du CO<sub>2</sub> et les sulfatoréductrices, en compétition avec les méthanogènes, assurent le maintien de la pression partielle en H<sub>2</sub> dont l'accumulation se-



rait toxique. De la même façon, les bactéries acétoclastes préviennent l'accumulation des acides. Ainsi, suivant le substrat considéré, l'étape limitante sera différente. Dans le cas de produit lignocellulosiques, il y a peu de risques d'intoxication par accumulation d'acides, ce qui n'est pas le cas pour des effluents liquides à forte teneur en matière organique dissoute.

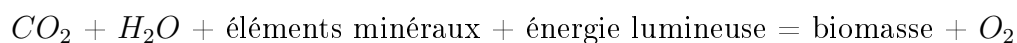
## 1.3 les conversions thermochimiques de la biomasse

La nature même des constituants de la biomasse va induire de façon privilégiée, mais non exclusive, certaines filières de valorisation énergétique. Les trois principales conversions thermochimiques de la biomasse couramment développées correspondent à la combustion, la pyrolyse, et à la gazéification.

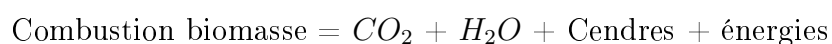
Ces trois voies sont rassemblées sous le terme de conversion thermochimique, qui fait référence à un ensemble de processus intervenant sous l'action de la chaleur et produisant des changements de nature chimique des composés constituant les produits d'origine.

### 1.3.1 combustion

Pour que la combustion soit possible, il faut réunir en même temps une matière combustible, un corps comburant (oxygène, air...) qui, se combinant, produit la combustion et une énergie pour le démarrage de la réaction chimique de combustion. La conversion thermochimique est adaptée aux caractéristiques du bois. Elle permet de valoriser tous les composants du bois et utilise une matière première sèche. La production photosynthétique est décrite par l'équation suivante :



Les utilisations de la biomasse comme combustible s'inscrivent dans le cycle naturel du carbone :



Au cours de la combustion directe, le bois est décomposé par la chaleur dans le foyer en gaz et en charbon de bois. Le contact avec l'air comburant provoque l'oxydation des gaz chauds et la gazéification du charbon de bois en gaz combustibles. Environ 80 à 90% du poids du bois est transformé en gaz durant cette phase. Les gaz combustibles issus du bois sont les suivants : monoxyde de carbone ( $CO$ ), hydrogène ( $H_2$ ) et hydrocarbures ( $C_mH_n$ ).

Ces gaz doivent être brûlés dans la chambre de combustion, sans quoi ils polluent l'atmosphère. Le but de la combustion est donc de convertir totalement l'énergie chimique du bois en chaleur, par oxydation.

### Les étapes de combustion :

La combustion du bois se divise en différentes étapes relevant de divers processus chimiques et physiques. La combustion des matières solides comprend des réactions hétérogènes : la gazéification de la matière solide, et des réactions homogènes : la phase d'oxydation

Les équations correspondantes :

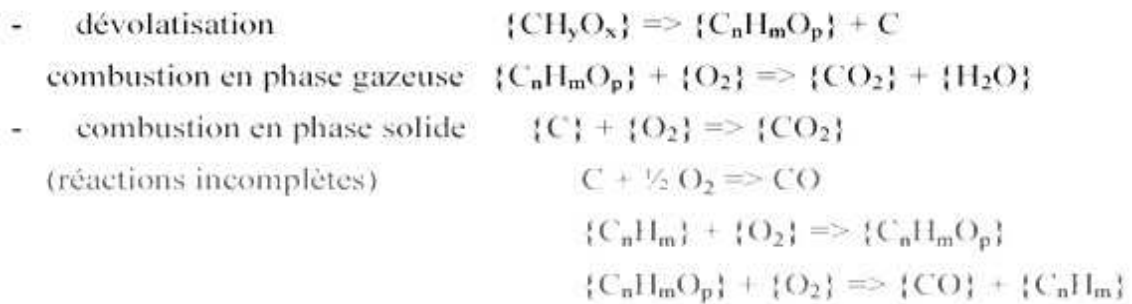


FIGURE 1.4 – Étapes de combustion

### Les émissions de polluants atmosphérique liées à la combustion

L'utilisation de combustible fossile provoque un accroissement de la concentration du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) dans l'atmosphère. Par contre la combustion du bois garantit des rejets dans l'atmosphère avec moins de polluants que la plupart des combustibles fossiles. Lors de la combustion du bois, nous distinguons deux types de pollutions produites : les émissions polluantes globalement au niveau planétaire (gaz à effet de serre) et les émissions polluantes au niveau local (poussières). La combustion du bois émet peu de l'oxyde de soufre ( $SO_2$ ) par rapport aux énergies fossiles comme le fuel et le charbon, elle en émet toutefois plus que le gaz naturel.

D'autres produits sont malheureusement formés lors de la combustion, qui ont un impact direct sur la qualité de l'air et peuvent présenter un caractère de toxicité immédiate ou induire à long terme l'apparition de composés secondaires toxiques ou nuisibles à

l'environnement dont ils constituent une charge polluante. Pour la combustion, il s'agit principalement : du monoxyde de carbone CO. Les appareils modernes de chauffage au bois permettent une combustion complète avec de faibles émissions de polluants grâce à une température de combustion élevée, un temps de séjour élevé dans la zone chaude, un bon mélange entre les gaz combustibles produits lors de la pyrolyse et l'air comburant, un excès d'air faible.

### 1.3.2 pyrolyse

Prise dans son sens étymologique de pyro (feu) et lyse (coupure), la pyrolyse est le processus primaire de décomposition thermique de la biomasse. Cette réaction produit des gaz permanents. Des vapeurs condensables et un solide en proportion variable selon les conditions opératoires et qui peuvent être valorisés à différents niveaux comme l'illustre la figure 7. Par extension, elle recouvre les procédés de valorisation thermique de la biomasse en l'absence d'oxygène. Selon les conditions de réaction.

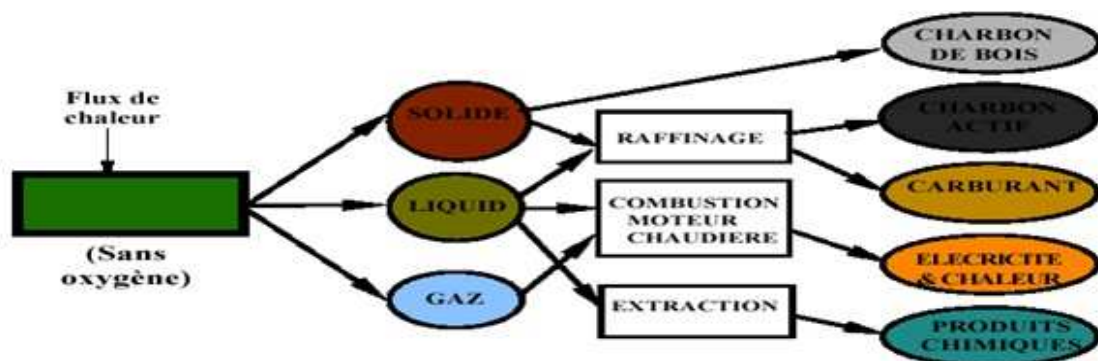


FIGURE 1.5 – Produits issus de la pyrolyse de biomasse et leurs utilisations

#### Type de pyrolyse

1. **la pyrolyse classique ou lente** : C'est une technique très ancienne utilisée pour la production de charbon de bois (environ 35%), de condensables à hauteur de 35% et de 30% de gaz incondensables (surtout du  $CO_2$  et un peu de  $CO$ ,  $H_2$  et hydrocarbures).

Ces fractions peuvent évoluer sous certaines conditions de température et de pres-

sion.

L'objectif ultime de la pyrolyse lente est la production de **charbon**, d'où son appellation de procédé de **carbonisation**. Le charbon produit est destiné à l'usage domestique (barbecue, chauffage et cuisine en Afrique) et industriel (métallurgie au Brésil, Charbons actifs, chimie...).

Les techniques et les matériels développés pour la production de charbon de bois sont connus depuis de très nombreuses années. On distingue trois modes opératoires de carbonisation :

- la carbonisation par combustion partielle : l'énergie nécessaire à la carbonisation est fournie par la combustion d'une partie de la charge,
- la carbonisation par chauffage externe : l'énergie nécessaire est fournie à la charge par un foyer de chauffage externe, par l'intermédiaire d'une surface d'échange,
- la carbonisation par contact de gaz chauds : l'énergie est fournie par la mise en contact direct de la charge et d'un gaz chaud provenant d'un foyer externe. On peut retrouver les trois procédés. Les technologies de production sont de deux types :
  - batch avec des cycles de production pouvant aller de quelques heures à plusieurs jours.
  - Continue (en four tournant) avec des temps de séjours de biomasse variant de 30 à 45 minutes pour des particules de dimensions caractéristiques de l'ordre de 10 cm.

Les conditions de réaction se caractérisent par de faibles vitesses de chauffage des particules. Elle est caractérisée par un temps de résidence élevé, les températures faibles (250-600 ° C) favorisent la formation du charbon. (Avec des taille des particules utilisées de +/- de l'ordre de dizaine de millimètre);

2. **la pyrolyse rapide** : La pyrolyse dite rapide ou flash a pour objectif la production d'un produit liquide énergétiquement ou chimiquement valorisable. La vitesse de chauffe des particules est très élevée de quelques dizaines à quelques milliers de ° C/s. Seule cette dernière sera développée ci-après dans la mesure où elle a fait l'objet de nombreuses recherches sur les 15 dernières années pour la production d'électricité et de carburant de substitution. La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffèrent en fonction des conditions de pyrolyse.

D'un développement récent (une vingtaine d'années) la pyrolyse rapide donne des produits différents de la pyrolyse lente. Les particules sont soumises à un fort gradient de température dans un temps extrêmement court et les vapeurs formées sont refroidies très rapidement pour éviter les recombinaisons et les craquages. Le chauffage rapide produit peu de charbon, essentiellement des composés liquides et ou gazeux selon le temps de séjour dans le réacteur. Le concept de pyrolyse rapide est apparu dans les années 1970 après le premier choc pétrolier, l'objectif étant alors la production de gaz. Les gaz obtenus par pyrolyse présentent un pouvoir calorifique plus important que celui obtenu dans certains procédés classiques de gazéification.

Plus tard (début des années 1980), les orientations de la pyrolyse rapide ont progressivement évolué vers la production de liquides. Cette nouvelle conception est directement liée à l'apparition de la notion de pyrolyse ablative avec les travaux de Diebold sur le fil chaud et ceux de Lédé et al sur le disque tournant et sur une surface chaude fixe. L'ablation consiste à imposer un contact plus ou moins direct entre la biomasse et une surface chaude en mouvement relatif permettant d'éliminer les produits primaires de pyrolyse. Les procédés ablatifs, qui permettent l'utilisation de fortes granulométries, ont montré que la pyrolyse rapide peut aboutir à d'importants rendements en liquides, qui sont en fait les produits primaires. A partir de ce moment, la pyrolyse rapide fut, plutôt destinée à la production de liquides ou bio-oil. Cette conception de la pyrolyse rapide est celle prévalant actuellement même si des études plus récentes ont prouvé que, sous certaines conditions, certains procédés sont susceptibles d'être orienté vers une production maximale de gaz rejoignant ainsi les objectifs des années 70. La composition typique des différents produits obtenus dans le cas de la pyrolyse rapide (sur la base de la matière sèche) est la suivante :

- 40 - 65% de vapeur condensable (hors eau)
- 10 - 20% de charbon
- 5 - 25% de gaz
- 10 - 20% d'eau

Ces valeurs moyennes varient selon le type de réacteur. Par exemple, pour le réacteur cyclone de Lédé et coll. (1989), il est possible d'obtenir seulement 3 à 5% de charbon et une grande majorité de gaz ou de vapeurs condensables.

De fait, en ce qui concerne l'obtention des huiles de pyrolyse, les conditions sui-

vantes sont nécessaires pour obtenir les huiles de pyrolyse :

- diminuer la taille des particules pour les procédés en lits fluidisés ou transportés
- augmenter la vitesse de chauffage jusqu'à des températures de 450 à 550 ° C'
- diminuer le temps de séjour des vapeurs dans le réacteur

Ces conditions sont dans l'ensemble inverses de celles nécessaires pour le charbon. Il faut noter que les huiles contiennent une proportion d'eau importante qui peut représenter 20% de la production globale de la pyrolyse, sans considérer l'eau de l'humidité initiale de la biomasse. Il est admis que les gaz proviennent de réactions secondaires des vapeurs. Pour obtenir du gaz, il faudrait donc augmenter le temps de séjour des vapeurs à une température supérieure à 500 ° C.

### Produits issus de pyrolyse rapide

A partir de pyrolyse nous obtenons du charbon; l'huile de pyrolyse et un gaz de synthèse qui seront présentés dans la suite.

#### charbon :

Le charbon a été le combustible unique de la révolution industrielle du 19ème siècle avec le développement du moteur à vapeur et l'accroissement des besoins de l'industrie sidérurgique. Depuis, le pétrole puis le nucléaire et le gaz sont venus compléter l'arsenal énergétique disponible et, aujourd'hui le charbon ne représente plus que 25 % de l'approvisionnement en énergie primaire de la planète.

La production de charbon mondiale est de 3,5 milliards de tonnes auxquelles s'ajoutent 900 millions de tonne de lignite. 50% du charbon produit sert à la production d'électricité. Les conditions opératoires suivantes vont provoquer une augmentation de la production de charbon

- augmenter la taille des particules
- diminuer la température finale du réacteur
- diminuer la vitesse de chauffage du réacteur
- augmenter la pression de travail

#### L'huiles de pyrolyse

Nous nous intéressons ici particulièrement aux propriétés et aux applications des huiles de pyrolyse, produit majoritaire de la pyrolyse rapide. **Caractérisation des huiles de**

## pyrolyse

Les caractéristiques principales des huiles brutes sont comparées au fuel lourd. Les huiles de pyrolyse se présentent typiquement sous la forme d'un fluide brun foncé avec une odeur caractéristique (âcre). Elles contiennent de l'eau et plusieurs centaines de composés organiques (hydrocarbures oxygénés) dans des proportions variables, depuis des composés volatils à faible poids moléculaire (tel que le formaldéhyde et l'acide acétique) jusqu'à des composés plus complexes à hauts poids moléculaire (phénols et sucres). La composition chimique ainsi que les propriétés physiques des bio-oil restent sous l'influence de la nature de la biomasse et des conditions opératoires.

**Stabilité :** Les huiles de pyrolyse contiennent des quantités variables d'eau (de 15% à 30%), qui peut former une phase liquide stable et homogène. Elles peuvent tolérer l'ajout d'une quantité d'eau plus ou moins importante, jusqu'à une certaine limite qui se situe vers 30% au-delà de laquelle une séparation de phase est constatée. Ainsi ce liquide n'est pas complètement miscible à l'eau ni même avec des carburants dérivés du pétrole.

**Masse volumique :** La masse volumique du liquide, d'environ 1,2 kg/litre, est très élevée comparée à celle des combustibles liquides classiques (0,85 kg/litre). Cela signifie que le liquide contient environ 42% de l'énergie contenu dans du fioul sur une base de poids, mais 61 % sur une base volumétrique. Ceci a des implications directes sur la conception et la spécificité du matériel à employer (notamment les pompes).

**Viscosité :** La viscosité des huiles de pyrolyse peut varier de valeurs aussi faibles que 25 Cs, jusqu'à plus de 1000 Cs, selon la teneur en eau, la quantité de composés légers et le temps de stockage de l'huile. La viscosité des huiles est un des facteurs importants dans la plupart des applications utilisant des combustibles liquides.

**Distillation :** Après avoir été collectées les huiles de pyrolyse ne peuvent plus être ramenées à l'état de vapeur. Si nous chauffons le liquide à 100 ° C ou plus en vue d'enlever l'eau (outre des fractions plus légères), il réagit rapidement et produit un résidu solide carboné d'environ 50% en masse et un distillat contenant des produits primaires et secondaires en plus de l'eau. Il est préférable de stocker le liquide à température ambiante. Même si certains changements se produisent de façon plus atténuée à cette température cela permet tout de même d'envisager une utilisation commerciale de ce produit.

### Applications pour les huiles de pyrolyse

Les huiles de pyrolyse pourraient représenter un combustible de substitution au fioul ou au diesel dans de nombreuses applications telles que les chaudières. Les moteurs ou les turbines pour la production d'électricité. L'ensemble des applications est représenté sur la figure. Parallèlement à cela il existe un éventail plus ou moins large de composés organiques qui peuvent être extraits et entrer dans la fabrication de produits chimiques liés aux domaines de la chimie fine, des arômes alimentaires, des résines, et des engrais.

#### Carburant de substitution

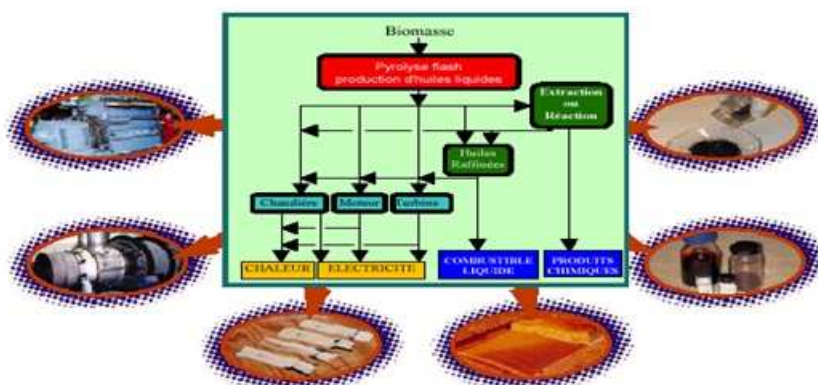


FIGURE 1.6 – Les différentes applications des huiles de pyrolyse

L'utilisation de l'huile de pyrolyse raffinée en tant que carburant pour le transport est de nos jours techniquement réalisable, même si tous les problèmes ne sont pas complètement réglés. Par contre, sur le plan économique une telle utilisation n'est aujourd'hui pas viable.

#### Combustion en chaudière

Les huiles de pyrolyse peuvent se substituer aux fuels lourds ou légers pour la production de chaleur. Si les brûleurs classiques ne peuvent pas être utilisés directement avec les huiles, il apparaît néanmoins que les modifications à apporter sont mineures (pour autant que la qualité des huiles soit appropriée).

### 1.3.3 gazéification

D'un point de vue technique, la gazéification permet de transformer des combustibles solides hétérogènes en un combustible gazeux homogène et facilement utilisable. Il convient de signaler que la gazéification est une technologie simple et largement éprouvée notamment à partir du charbon. Les perspectives ouvertes alors sont l'utilisation de tech-



nologies de production d'électricité à fort rendement à la fois pour de petites et moyennes puissances (moteurs thermiques) ou de grandes puissances (turbine à gaz) à partir de la biomasse. La réaction globale étant fort complexe, il nous semble important d'en préciser les mécanismes de façon un peu plus fondamentale, cette approche permet de comprendre où se situent les obstacles qui se développeraient dans le domaine de la biomasse énergie.

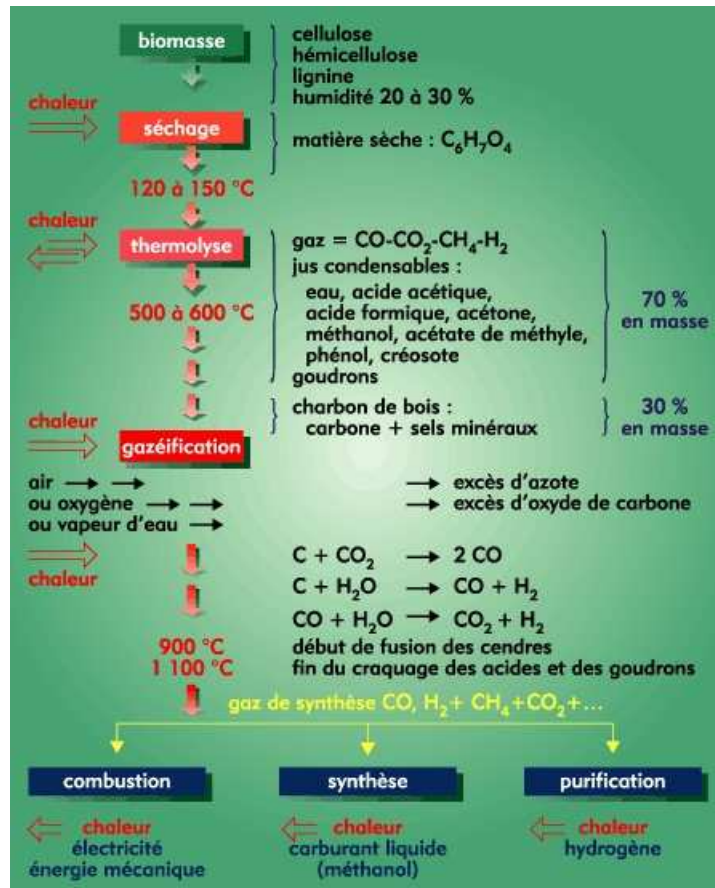


FIGURE 1.7 – étapes de gazéification

### Les réactions chimiques de la gazéification

La gazéification consiste en une transformation thermique d'un solide combustible(charbon, tourbe,bois...) en présence d'un composé gazeux ( $O_2$ , air,  $CO$ , vapeur d'eau...).

Le but de cette transformation est généralement de convertir le solide en vue de l'obtention d'un mélange gazeux combustible. Elle se distingue donc de la pyrolyse, opération thermique s'effectuant en l'absence de gaz réagissant avec le solide suivie d'une oxydation partielle des produits de pyrolyse en présence d'oxygène ou d'air à une température de 600 à 1000 ° C. Nous obtenons un gaz contenant du  $CO$ ,  $CO_2$ , et du  $H_2$ , ..., ainsi que des

condres. Le gaz généré est un combustible qui peut alors être utilisé dans des chaudières ou bien  pur  et utilisé dans des turbines à chambre de combustion.

Cette transformation met en jeu un ensemble de mécanismes thermochimiques, pyrolyse, oxydation et réduction, fortement couplés, qui conditionnent le fonctionnement d'un procédé de gaz fication et dont l'optimisation impose des contraintes technologiques dont certaines ne sont que partiellement levées à ce jour.

La gaz fication, d'un point de vue purement scientifique, se décrit comme une réaction hétérogène. C'est à dire une réaction de surface entre le carbone ( $C$ ) contenu dans le solide et un gaz réactant qui peut être de la vapeur d'eau ( $H_2O$ ) ou du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ). Ces deux réactions, (1) et (2), se produisent au niveau de la surface réactive de la particule, surface qui varie entre la surface extérieure de la particule et la surface totale des pores de la particule (surface spécifique) en fonction des propriétés de diffusion au cœur du solide et des cinétiques chimiques.



Ces réactions sont lentes, comparées à l'oxydation (avec oxygène) lors de la combustion. Elle est environ 50 fois plus lente pour une gaz fication à la vapeur d'eau et 100 à 150 fois plus lente si l'on considère le dioxyde de carbone comme gaz réactant. Lorsque l'air ou l'oxygène est utilisé pour la gaz fication, les réactions d'oxydation (3) ou d'oxydation partielle (4) qui ont lieu, fournissent l'énergie nécessaire aux réactions suivantes.



Le taux de conversion du carbone solide en gaz et la composition de ces derniers sont

déterminés par :

- les constantes d'équilibre des diverses réactions mises en oeuvre (une dizaine)
- les vitesses de ces réactions
- la composition du mélange oxygène/vapeur des réactions Sur le plan industriel, lorsque nous parlons de gazéification, l'objectif est donc de favoriser ces deux réactions (1) et (2), qui vont produire le gaz combustible. Pour ce faire, il faudra préalablement ou simultanément générer les éléments nécessaires à ces deux réactions, à savoir : le charbon très concentré en carbone, les réactants  $CO_2$  et  $H_2O$  ainsi qu'une quantité importante d'énergie le plus souvent par oxydation d'une fraction du carbone. Dans les procédés ces trois composantes sont produites par :
  - les réactions de pyrolyse qui permettent la production, très rapidement, de composés hydrocarbonés gazeux, dès l'échauffement du combustible dans le réacteur.
  - les réactions d'oxydation, homogène (phase gaz) et hétérogène (phase solide) plus ou moins complète et qui interviennent en présence d'oxygène comme classiquement en combustion.

La gazéification est globalement une combustion incomplète.

### Nature des gaz produits

Lors de la gazéification, les produits majoritaires sont bien le monoxyde de carbone  $CO$  et en hydrogène  $H_2$  avec des proportions faibles en méthane  $CH_4$ , la somme  $H_2 + CO$  représente jusqu'à 80% dans le cas de gaz de synthèse obtenus par gazéification à l'oxygène.

Ces gaz contiennent aussi divers gaz inertes : vapeur d'eau  $H_2O$  azote  $N_2$  et dioxyde de carbone  $CO_2$  (en proportion variable en fonction des procédés et de la matière première) ; ainsi que divers composés à l'état de traces. Dont les proportions sont directement liées à la nature du combustible  $HCl$   $HF$ ,  $NH_3$   $HCN$  métaux lourds volatils à basses températures, etc. ....

Enfin, une part plus ou moins importante de composés hydrocarbonés, les goudrons résultant de la pyrolyse, peuvent être présents dans les gaz, en fonction du type de réacteurs utilisés et, une fois encore, de la qualité de la matière première.



# Chapitre 2

## Bioéthanol

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Définition du bioéthanol :</b>	<b>24</b>
<b>2.2</b>	<b>Avantages du bioéthanol :</b>	<b>25</b>
<b>2.3</b>	<b>Production du bioéthanol :</b>	<b>25</b>
2.3.1	Procédé d'hydrolyse acide concentrée :	26
2.3.2	Hydrolyse acide diluée :	26
2.3.3	Hydrolyse enzymatique :	26
2.3.4	Processus de broyage humide :	26
2.3.5	Procédé de fraisage à sec :	27
2.3.6	Processus de fermentation du sucre :	27
2.3.7	Procédé de distillation fractionnée :	28
2.3.8	La fermentation alcoolique : (VOIR CHAP I)	28
<b>2.4</b>	<b>Applications du bioéthanol :</b>	<b>28</b>

---

## 2.1 Définition du bioéthanol :

C'est le principal carburant utilisé comme substitut de l'essence pour les véhicules de transport routier. Le bioéthanol est un carburant principalement produit par le processus de fermentation du sucre, bien qu'il puisse également être fabriqué par le procédé chimique de réaction de l'éthylène avec de la vapeur. Les principales sources de sucre nécessaires à la production d'éthanol proviennent des cultures énergétiques. Ces cultures sont spécialement destinées à la consommation d'énergie et comprennent les cultures de maïs et de blé, la paille, les saules et les arbres populaires, la sciure, l'alpiste roseau, les cordons, l'artichaut de Jérusalem et le sorgho. Des travaux de recherche et de développement sur l'utilisation des déchets solides municipaux pour produire du carburant à base d'éthanol sont également en cours. L'éthanol ou l'alcool éthylique ( $C_2H_5OH$ ) est un liquide incolore et limpide, biodégradable, peu toxique et peu polluant en cas de déversement. L'éthanol brûle pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau. L'éthanol est un carburant à indice d'octane élevé et a remplacé le plomb comme agent renforçant l'indice d'octane dans l'essence. En mélangeant de l'éthanol avec de l'essence, nous pouvons également oxygéner le mélange de carburant afin qu'il brûle plus complètement et réduit les émissions polluantes. Les mélanges de carburant à l'éthanol sont largement vendus aux États-Unis. Le mélange le plus commun est 10% d'éthanol et 90% d'essence (E10). Les moteurs de véhicules ne nécessitent aucune modification pour fonctionner sur E10 et les garanties du véhicule ne sont pas affectées non plus. Seuls les véhicules à carburant flexible peuvent fonctionner jusqu'à 85% d'éthanol et 15% de mélanges d'essence (E85).



FIGURE 2.1 – La betterave à sucre sera bientôt produite en éthanol

## 2.2 Avantages du bioéthanol :

Le bioéthanol présente un certain nombre d'avantages par rapport aux combustibles conventionnels. Il provient d'une ressource renouvelable, c'est-à-dire de cultures et non d'une ressource limitée et les cultures dont il provient peuvent bien se développer dans la majorité des pays du monde (en Algérie (comme les céréales, la betterave à sucre et le maïs). Un autre avantage par rapport aux combustibles fossiles est l'absence des émissions de gaz à effet de serre. Le réseau de transport routier représente 22% de toutes les émissions de gaz à effet de serre et grâce à l'utilisation du bioéthanol, certaines de ces émissions seront réduites à mesure que les cultures combustibles absorberont le  $CO_2$  qu'elles émettent. De plus, le mélange de bioéthanol et d'essence contribuera à prolonger la durée de vie des réserves de pétrole du pays et à assurer une plus grande sécurité énergétique, évitant ainsi une forte dépendance aux pays producteurs de pétrole. En encourageant l'utilisation du bioéthanol, l'économie rurale bénéficierait également de la croissance des cultures nécessaires. Le bioéthanol est également biodégradable et beaucoup moins toxique que les combustibles fossiles. En outre, l'utilisation de bioéthanol dans les moteurs plus anciens peut aider à réduire la quantité de monoxyde de carbone produite par le véhicule, améliorant ainsi la qualité de l'air. Un autre avantage du bioéthanol est la facilité avec laquelle il peut être facilement intégré dans le système de carburant de transport routier existant. En quantités allant jusqu'à 5%, le bioéthanol peut être mélangé avec du carburant conventionnel sans avoir besoin de modifications du moteur. Le bioéthanol est produit en utilisant des méthodes connues, telles que la fermentation, et il peut être distribué en utilisant les mêmes compartiments d'essence et systèmes de transport que précédemment.

## 2.3 Production du bioéthanol :

L'éthanol peut être produit à partir de la biomasse par les processus d'hydrolyse et de fermentation des sucres. Les déchets de la biomasse contiennent un mélange complexe de polymères glucidiques provenant des parois cellulaires végétales connues sous le nom de cellulose, hémi-cellulose et lignine. Afin de produire des sucres à partir de la biomasse, la biomasse est pré-traitée avec des acides ou des enzymes afin de réduire la taille de la charge et d'ouvrir la structure de la plante. Les portions de cellulose et d'hémi-cellulose sont décomposées (hydrolysées) par des enzymes ou des acides dilués dans du sucre sac-

charose qui est ensuite fermenté en éthanol. La lignine qui est également présente dans la biomasse est normalement utilisée comme combustible pour les chaudières des usines de production d'éthanol. Il existe trois méthodes principales d'extraction des sucres à partir de la biomasse. Ce sont l'hydrolyse acide concentrée, l'hydrolyse acide diluée et l'hydrolyse enzymatique.

### 2.3.1 Procédé d'hydrolyse acide concentrée :

Le procédé Arkanol agit en ajoutant 70-77% d'acide sulfurique à la biomasse séchée à 10% d'humidité. L'acide est ajouté dans le rapport de 1,25 acide à 1 biomasse et la température est contrôlée à 50C. De l'eau est ensuite ajoutée pour diluer l'acide à 20-30% et le mélange est de nouveau chauffé à 100 ° C pendant 1 heure. Le gel produit à partir de ce mélange est ensuite pressé pour libérer un mélange de sucre acide et une colonne chromatographique est utilisée pour séparer le mélange d'acide et de sucre.

### 2.3.2 Hydrolyse acide diluée :

Le procédé d'hydrolyse acide diluée est l'un des procédés les plus anciens, les plus simples et les plus efficaces pour produire de l'éthanol à partir de la biomasse. L'acide dilué est utilisé pour hydrolyser la biomasse en saccharose. La première étape utilise de l'acide sulfurique à 0,7% à 190 ° C pour hydrolyser l'hémi-cellulose présente dans la biomasse. La seconde étape est optimisée pour donner la fraction de cellulose la plus résistante. Ceci est réalisé en utilisant 0,4% d'acide sulfurique à 215 ° C. Les hydrolats liquides sont ensuite neutralisés et récupérés du procédé.

### 2.3.3 Hydrolyse enzymatique :

Au lieu d'utiliser l'acide pour hydrolyser la biomasse en saccharose, nous pouvons utiliser des enzymes pour décomposer la biomasse d'une manière similaire. Cependant, ce processus est très coûteux et en est encore aux premiers stades de développement.

### 2.3.4 Processus de broyage humide :

Le maïs peut être transformé en éthanol soit par broyage à sec, soit par broyage humide. Dans le processus de broyage humide, le grain de maïs est trempé dans de l'eau chaude, ce qui aide à décomposer les protéines et libère l'amidon présent dans le maïs



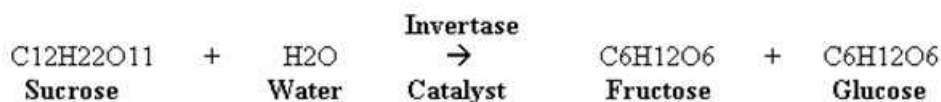
et aide à ramollir le grain pour le processus de broyage. Le maïs est ensuite broyé pour produire des produits à base de germe, de fibres et d'amidon. Le germe est extrait pour produire de l'huile de maïs et la fraction d'amidon subit une centrifugation et une saccharification pour produire un gâteau humide de gluten. L'éthanol est ensuite extrait par le procédé de distillation. Le processus de broyage humide est normalement utilisé dans les usines produisant plusieurs centaines de millions de gallons d'éthanol chaque année.

### 2.3.5 Procédé de fraisage à sec :

Le processus de broyage à sec implique le nettoyage et la décomposition du grain de maïs en particules fines en utilisant un procédé de broyeur à marteaux. Cela crée une poudre avec une consistance de type farine de cours. La poudre contient le germe de maïs, l'amidon et la fibre. Afin de produire une solution de sucre, le mélange est ensuite hydrolysé ou décomposé en sucres de saccharose en utilisant des enzymes ou un acide dilué. Le mélange est ensuite refroidi et de la levure est ajouté afin de fermenter le mélange en éthanol. Le processus de broyage à sec est normalement utilisé dans les usines produisant moins de 50 millions de gallons d'éthanol chaque année.

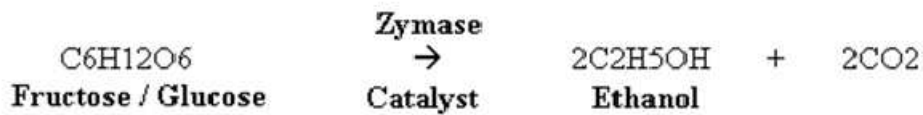
### 2.3.6 Processus de fermentation du sucre :

Le processus d'hydrolyse décompose la partie cellulostique de la biomasse ou du maïs en solutions de sucre qui peuvent ensuite être fermentées en éthanol. La levure est ajoutée à la solution, qui est ensuite chauffée. La levure contient une enzyme appelée invertase, qui agit comme un catalyseur et aide à convertir les sucres de saccharose en glucose et en fructose (les deux  $C_6H_{12}O_6$ ). La réaction chimique est indiquée ci-dessous :



Les sucres de fructose et de glucose réagissent ensuite avec une autre enzyme appelée zymase, qui est également contenue dans la levure pour produire de l'éthanol et du dioxyde de carbone. La réaction chimique est indiquée ci-dessous :

Le processus de fermentation dure environ trois jours et se déroule à une température comprise entre 25°C et 30°C.



### 2.3.7 Procédé de distillation fractionnée :

L'éthanol produit à partir du processus de fermentation contient encore une quantité importante d'eau qui doit être éliminée. Ceci est réalisé en utilisant le processus de distillation fractionnée. Le processus de distillation fonctionne en faisant bouillir le mélange d'eau et d'éthanol. Puisque l'éthanol a un point d'ébullition plus bas (78,3 °C) comparé à celui de l'eau (100 °C), l'éthanol passe à l'état de vapeur avant l'eau et peut être condensé et séparé.

### 2.3.8 La fermentation alcoolique : (VOIR CHAP I)

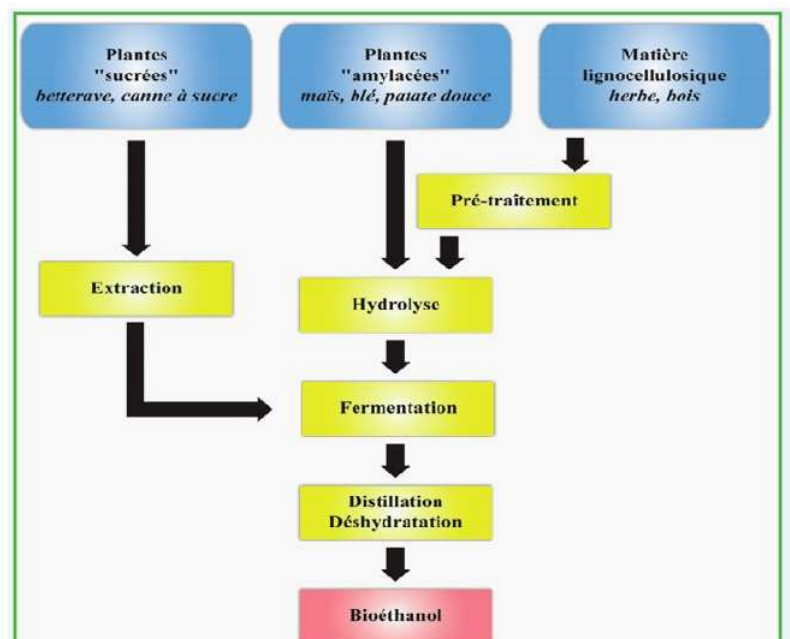


FIGURE 2.2 – Voies de production du bioéthanol

## 2.4 Applications du bioéthanol :

Les applications sont celles couvertes par les moteurs classiques (transport, agriculture, industrie, électrification) et les brûleurs de chaudières ou de séchoirs.

— Équivalence en volume des huiles végétales : 1,1 litres pour 1 litre de fioul/gazole

- Equivalence en volume de l'éthanol 95 : 1,6 litres pour 1 litre d'essence.
- Les huiles végétales sont utilisables dans les moteurs Diesel à injection indirecte après quelques adaptations simples.
- Les moteurs diesel à injection directe doivent être modifiés (piston, injection).
- Les esters (méthyliques ou éthyliques) d'huiles végétales sont utilisables dans tout type de moteurs Diesel.
- L'éthanol est utilisable en mélange dans l'essence jusqu'à 30% dans les moteurs à essence. Au-delà de 30% les moteurs doivent être adaptés.
- L'éthanol pur additionné de produit " pro cétane " (1 à 5%) est utilisable dans les moteurs Diesel à condition de modifier leur injection.

Type du bioéthanol	Biomasse utilisée	Émissions de GES (g CO <sub>2</sub> eq/Km)	Réduction par rapport à l'essence (200 g CO <sub>2</sub> eq/km)
1 <sup>ère</sup> génération	Blé	132	34 %
	Betterave	130	35 %
	Canne à sucre	26	74 %
2 <sup>ème</sup> génération	Résidus forestiers	19	90.5 %
	Paille de blé	8.9	95.55 %

FIGURE 2.3 – émission de CO<sub>2</sub> de bioéthanol



# Chapitre 3

## Biodiesel

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Définition du biodiesel :</b> . . . . .	<b>33</b>
<b>3.2</b>	<b>Les Huiles Végétales :</b> . . . . .	<b>33</b>
3.2.1	les types d'huiles utilisées : . . . . .	33
3.2.2	Les paramètres d'huiles à considérer pour la trans-estérification : . . . . .	36
<b>3.3</b>	<b>Les Alcools :</b> . . . . .	<b>36</b>
3.3.1	Le méthanol : . . . . .	36
3.3.2	L'éthanol : . . . . .	37
<b>3.4</b>	<b>Les différentes étapes de production de biodiesel :</b> . . . . .	<b>38</b>
3.4.1	Étape de mélange des réactifs : . . . . .	38
3.4.2	Étape de réaction : . . . . .	38
3.4.3	Étape de décantation : . . . . .	38
3.4.4	Etape de lavage : . . . . .	38
3.4.5	Etape de séchage : . . . . .	39
<b>3.5</b>	<b>La trans-estérification :</b> . . . . .	<b>39</b>
<b>3.6</b>	<b>Les caractéristiques du biodiesel :</b> . . . . .	<b>40</b>
3.6.1	La viscosité . . . . .	40
3.6.2	Le pouvoir calorifique . . . . .	40
3.6.3	Le point trouble et le point d'écoulement : . . . . .	40
3.6.4	L'indice de cétane . . . . .	40
3.6.5	L'oxydation . . . . .	41
3.6.6	Le pouvoir lubrifiant : . . . . .	41
3.6.7	Les normes . . . . .	41

3.6.8	Effet d'huile . . . . .	41
3.7	Coût de production du biodiesel : . . . . .	41
3.8	Avantages de biodiesel . . . . .	41

---

## 3.1 Définition du biodiesel :

Le biodiesel est un biocarburant obtenu à partir d'huile végétale ou animale, transformée par un procédé chimique appelé trans-estérification faisant réagir cette huile avec un alcool (éthanol ou Méthanol), afin d'obtenir un Ester Méthylique des Huiles Végétales (EMHV) ou un Ester Ethylique des Huiles Végétales (EEHV) (selon l'alcool utilisé). La réaction de trans-estérification, connue depuis plus d'un siècle n'a été adaptée qu'au courant des années 1980 pour aboutir à des procédés industriels de fabrication des EMHV. Selon le rapport 2008 de la société ENERS Energy Concept, une Plateforme sur les biocarburants, la production mondiale de biodiesel en 2007 s'élève à 10.561.000.000 litres dont les principaux producteurs sont l'Allemagne, les Etats-Unis et la France avec une production respective de 3.255.000.000 litres, 1.703.000.000 litres et 982.000.000 litres soit 31%, 16% et 9% de la production mondiale.



## 3.2 Les Huiles Végétales :

### 3.2.1 les types d'huiles utilisées :

#### Huile de Microalgues :

Les microalgues sont des algues microscopiques. Certaines de ces espèces ont une richesse en huile jusqu'à hauteur de plus 50% de leur masse. Ces microalgues offrent des perspectives assez intéressantes non seulement à cause de leur richesse en huile mais leur croissance rapide permettant d'effectuer des récoltes complètes en quelques jours seulement.

A cet effet, les chercheurs américains, japonais, français et allemands ont projeté de produire à l'échelle industrielle du carburant à base d'huile d'algues (microalgues).



### **Huile *Pongamia pinnata***

Le pongamia est un arbre à croissance rapide, fixateur d'azote, très résistant à la sécheresse, pousse en plein soleil, sur les sols difficiles, même sur les sols salés et producteur d'huile. Au regard de certaines aptitudes de cet arbre, l'Inde encourage sa plantation sur des terres impropres à la culture traditionnelle.



### **Huile de *Jatropha* :**

Le *Jatropha curcas* ou pourghère est un arbuste des zones arides pouvant atteindre une hauteur de 4 à 5 m au bout de 3 à 4 ans de croissance. Cet arbuste nécessite très peu d'eau et de nutriments pour sa croissance. Sa culture dans les zones menacées de désertification assure la protection du sol de l'érosion et la rétention d'eau. C'est une plante oléagineuse dont son rendement moyen en huile est de 1892 litres/ha/an (Chisti 2007).



**Huile de Palme :**

Elle occupe la deuxième position mondiale en termes de production après l'huile de soja, l'huile de palme est assez bien connue en Afrique centrale qu'en Afrique de l'ouest particulièrement dans les zones côtières du Cameroun, de la Côte-d'Ivoire, du Nigeria, etc. Dans la plupart de pays africains, cette huile est utilisée à des fins alimentaires. Mais au Nigeria, un vaste projet de développement de la culture du palmier à huile a été lancé dans le but de produire du biocarburant. C'est en Asie du sud-est que la production d'huile de palme pour le biocarburant a été massivement développée au prix de la déforestation. L'huile de palme donne généralement un bon rendement de culture de 5000 litres/ha/an.

**Huile de Tournesol :**

C'est une huile produite à partir des graines de tournesol. Ayant un écobilan excellent, très légère, cette huile est très utilisée comme biocarburant mais elle a la particularité de contenir plus de gomme que l'huile de colza, par exemple. Son rendement moyen est de 662 litres/ha/an.

**Huile de Colza :**

Extraite de graines de colza, c'est une huile très pauvre en acides gras saturés. Elle est facilement utilisable en tant que biocarburant et peu chère. Le rendement moyen de colza est de 572 litres/ha/an.

**Huile d'Arachide :**

C'est une huile claire très polyvalente, ne nécessitant pas de raffinage pour pouvoir être cuite sans risque cancérigène. L'huile d'arachide est l'une des huiles alimentaires les plus

consommées en Afrique et ne pourrait être utilisée sans précaution comme biocarburant car elle fige à de température haute (son point trouble serait  $13^{\circ}\text{C}$ ).

### Huile de Coton :

Classée au rang de la cinquième huile alimentaire mondiale la plus consommée, l'huile de coton est peu connue en Europe mais très développée dans les pays africains producteurs de coton comme le Burkina, le Togo, le Mali, le Tchad, le Cameroun, la Côte-d'Ivoire, etc. Cette huile est d'abord utilisée dans la cuisson des aliments. Elle est, par la suite valoriser énergétiquement pour produire de l'électricité. C'est le cas depuis 1988 des sociétés Cotonnières du Mali et du Tchad.

### 3.2.2 Les paramètres d'huiles à considérer pour la trans-estérification :

Les spécifications suivantes concernant les huiles ne sont appliquées que pour les catalyses homogènes et sont :

- Indice d'acide IA (exprimé en mg KOH/g huile)  $< 1$  ;
- Teneur en phosphore  $< 10$  ppm ;
- Teneur en eau (

Pour les catalyses hétérogènes, ces spécifications restent valables sauf l'indice d'acide IA (exprimé en mg KOH/g huile) doit être inférieur ou égal à 10.

## 3.3 Les Alcools :

L'alcool est l'un de deux réactifs mis en jeu lors de la réaction de trans-estérification. Dans notre présente étude, nous utiliserons le méthanol et l'éthanol.

### 3.3.1 Le méthanol :

Le méthanol de formule  $\text{CH}_3\text{OH}$  est un produit chimique très toxique résultant de la synthèse du dihydrogène avec le monoxyde de carbone.

Il fond vers  $-95^{\circ}\text{C}$ , bout à  $64,7^{\circ}\text{C}$  et à une densité de 0,79 à la température de  $20^{\circ}\text{C}$ . Peu soluble mais très réactif, le méthanol est utilisé dans beaucoup de synthèses dont celle des EMHV. A cet effet, il doit respecter les recommandations ci-dessous : • Teneur en méthanol (% poids)  $< 99,85$  ; • Teneur en eau (% poids)  $< 0,1$ .

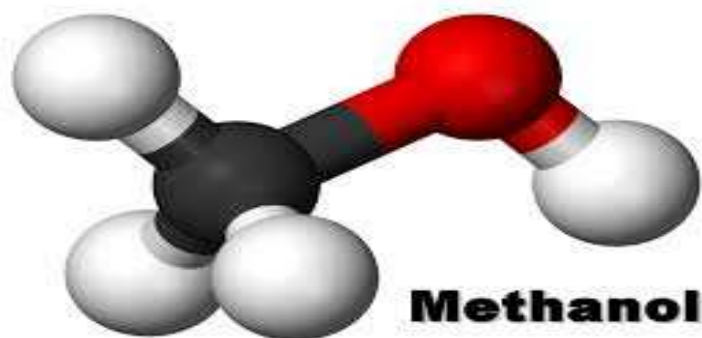


FIGURE 3.1 – Molécule de méthanol

### 3.3.2 L'éthanol :

De la classe des alcools primaires, l'éthanol de formule  $CH_3CH_2 - OH$  à usage des boissons et usage industriel, est obtenu par fermentation de solutions sucrées, naturelles (jus de raisin, canne à sucre, etc.) ou artificielles (hydrolyse de l'amidon). La majeure partie de l'éthanol à usage industriel est synthétisé à partir de l'éthanal ou de l'éthylène issu du pétrole.

L'éthanol a une température de fusion de  $-114,1\text{ }^\circ\text{C}$ , une température d'ébullition de  $78,3\text{ }^\circ\text{C}$  et une densité de 0,789 à  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

L'éthanol est plus soluble mais moins réactif que le méthanol ce qui a un impact positif sur le Rendement mais négatif sur la vitesse lors des réactions de trans-estérification.

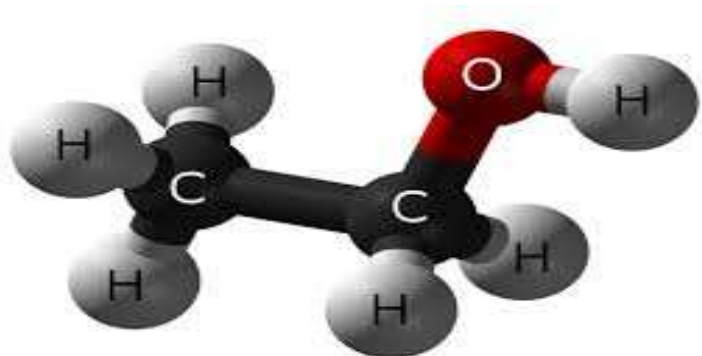


FIGURE 3.2 – la molécule d'éthanol

## 3.4 Les différentes étapes de production de biodiesel :

### 3.4.1 Étape de mélange des réactifs :

Les réactifs, l'huile et l'alcool (méthanol ou éthanol) sont introduits, puis mélangés dans la cuve servant de réacteur en présence du catalyseur. Selon la configuration du réacteur, les réactifs sont introduits soit directement dans la même cuve ou soit de manière séparée dans de différentes cuves par la suite, mélangés dans la cuve d'huile.

### 3.4.2 Étape de réaction :

Une fois que le mélange huile/alcool ait lieu dans le réacteur, le processus de la réaction de Trans-estérification se déclenche pour durer un certain temps. Les conditions de température et de pression sont fonction du type de catalyse. Un système de chauffage du réacteur et de l'agitation est nécessaire pour la réaction. A la fin de la réaction, huile passe à l'état d'ester en changeant ses propriétés physico-chimiques : la viscosité, la densité, la masse molaire.

### 3.4.3 Étape de décantation :

Après la formation des esters au cours de la trans-estérification, une étape de décantation du produit est nécessaire pour séparer le biodiesel du glycérol. Le glycérol plus dense que le biodiesel se condense dans la partie basse.

La décantation peut s'effectuer dans le réacteur par gravité, ou dans des décanteurs statiques ou par des centrifugeuses pendant deux à trois heures de temps.

### 3.4.4 Etape de lavage :

Une étape de purification de l'ester consiste à éliminer les impuretés telles que la glycérine résiduelle, l'excès d'alcool, les traces de catalyseurs, savons et sels formés par la catalyse homogène.

Cette opération s'effectue par lavage du biodiesel à l'eau. Une purification poussée des esters est réalisable par passage sur une colonne remplie d'un absorbant sélectif ou un lit de résines échangeuses d'ions. La distillation de type flash sous vide assure également la pureté de l'ester.

### 3.4.5 Etape de séchage :

Après lavage du biodiesel à l'eau, l'opération de séchage permet d'évacuer l'eau présente.

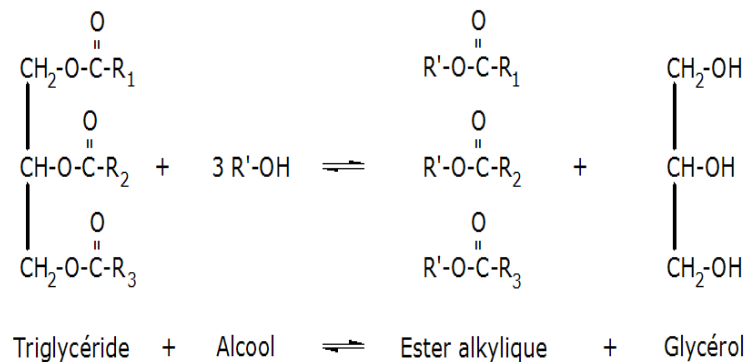
Elle est le plus souvent réalisée par chauffage à une forte température du biodiesel lavé, la température de séchage pouvant atteindre 140 °C en procédé continu par catalyse homogène.

## 3.5 La trans-estérification :

La trans-estérification est un procédé chimique dans lequel une huile végétale ou animale est mélangée à un alcool en présence d'un catalyseur pour obtenir de l'ester alkylique d'huile végétale ou animale communément appelé biodiesel. Le passage d'état d'huile à celui d'ester permet de :

- réduire la masse moléculaire au tiers de celle de l'huile,
- réduire la viscosité d'un facteur de huit
- réduire la densité et augmenter sa volatilité.

Cette réaction de transestérification est régie par l'équation bilan ci-dessous suivante :



### Les paramètres affectant la réaction de trans-estérification :

Dans le procédé de trans-estérification, un mélange de catalyseur et d'alcool est ajouté à l'huile à transformer. La réaction réduit ainsi le poids moléculaire, la viscosité et augmente la volatilité des lipides. Toutefois, différents paramètres peuvent influencer le rendement de trans-estérification comme le type d'alcool, le ratio alcool-huile, le type de catalyseur et sa concentration, , la température de la réaction et la vitesse d'agitation,

le temps de réaction. Une trans-estérification des huiles avec du méthanol à l'état super-critique (sans catalyseur) a été développée, mais le coût de cette technologie rend son utilisation impossible à ce jour (Tan et Lee, 2011).

1. Effet du temps de réaction
2. Effet de la température de réaction
3. Effet de la vitesse d'agitation de réaction
4. Type et quantité de catalyseur :

## 3.6 Les caractéristiques du biodiesel :

les principales propriétés physicochimiques du biodiesel comparées au diesel et au biodiesel sont :

### 3.6.1 La viscosité

### 3.6.2 Le pouvoir calorifique

### 3.6.3 Le point trouble et le point d'écoulement :

Les propriétés d'écoulement à froid sont des paramètres importants lors de la production de biodiesel pour les pays nordiques et pourraient être évaluées par le point d'écoulement et le point trouble. La diminution de la température pourrait conduire à la formation de cristaux visibles ( $d > 0,5 \mu\text{m}$ ) dans le biodiesel à une limite de température appelée point trouble. La température du point trouble diminue avec la fraction molaire de composés non saturés et augmente légèrement avec la longueur de la chaîne carbonée. Le point d'écoulement est défini comme la température à laquelle le biodiesel ne coule plus. Habituellement, les points de trouble et d'écoulement augmentent en fonction du rapport volumique de biodiesel dans le carburant pétro-diesel. Un niveau élevé de composés polyinsaturés dans le biodiesel de microalgues pourrait être un avantage en termes de propriétés à froid pour un mélange de biodiesel microalgues / pétrodiesel dans des climats froids.

### 3.6.4 L'indice de cétane

L'indice de cétane est un indicateur de qualité de rallumage d'un carburant qui augmente avec le nombre de carbone et diminue avec le nombre de liaisons de carbone insa-

turées.

### 3.6.5 L'oxydation

### 3.6.6 Le pouvoir lubrifiant :

La définition de la lubricité pour un carburant est «la capacité à réduire la friction entre les Surfaces solides en mouvement relatif ». La lubricité du diesel est influencée par sa viscosité, son acidité, sa teneur en eau et les composés soufrés.

### 3.6.7 Les normes

### 3.6.8 Effet d'huile

## 3.7 Coût de production du biodiesel :

Plusieurs facteurs influent sur le prix de revient de la production du biodiesel : la matière première (huile végétale, graisse animale, etc), les autres réactifs (alcool et catalyseur), la nature de la purification, la capacité de production, son stockage.

Le prix du biodiesel dépend principalement du prix de la matière première utilisée pour le produire. Ainsi, par exemple, le biodiesel produit à partir de la graisse animale et de l'huile de friture usagée, coûte moins cher que celui produit à partir des huiles végétales comme le colza, l'huile de palme, le soja, etc.

## 3.8 Avantages de biodiesel

Le biodiesel reste :

- un carburant sûr,
- biodégradable
- non toxique,
- renouvelable
- qu'on gagnerait à utiliser dans les moteurs diesel non modifiés
- ainsi que dans diverses applications à base de combustibles.

- C'est une alternative efficace ayant le potentiel d'améliorer significativement l'environnement.



# Chapitre 4

## Biogaz

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Définition du biogaz :</b>	<b>44</b>
4.1.1	équivalence énergétique :	44
4.1.2	purification :	44
4.1.3	stockage :	45
<b>4.2</b>	<b>Valorisation du biogaz :</b>	<b>45</b>
4.2.1	combustion direct :	45
4.2.2	produire de l'électricité :	45
4.2.3	Biogaz carburant :	45
4.2.4	Injection du biogaz dans le réseau :	46
<b>4.3</b>	<b>co-génération :</b>	<b>46</b>
<b>4.4</b>	<b>Les eaux d'épuration :</b>	<b>47</b>
4.4.1	Opérations principales dans le traitement :	47
4.4.2	étapes de fonctionnement d'une station d'épuration :	47

---

## 4.1 Définition du biogaz :

Le biogaz est un gaz **combustible**, composée de méthane ( $CH_4$ ) à 65% et de  $CO_2$  à 35% ,il contient aussi des quantités variables d'eau, d'azote, d'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ), d'oxygène, et autres matériaux à l'état de traces.

C'est une énergie renouvelable issue de fermentation méthanique de la biomasse.

Le biogaz se caractérise par sa composition chimique et les caractéristiques physiques qui en découlent. La quantité et la composition chimique du biogaz produit en fermenteur dépendent du substrat, de sa DCO, du débit d'alimentation du digesteur s'il s'agit d'une alimentation en continu, de la qualité de l'agitation, du temps de séjour dans le réacteur, de la température de fermentation, etc.

### 4.1.1 équivalence énergétique :

l'équivalent énergétique d'un mètre cube de biogaz est illustrée dans la figure si dessous :



FIGURE 4.1 – Équivalent énergétique d'un mètre cube de biogaz

### 4.1.2 purification :

L'épuration du biogaz permet de :

- Augmenter le pourcentage de  $CH_4$  ;
- Améliorer le pouvoir calorifique ;
- Diminuer le volume de stockage ;
- Supprimer l'effet corrosif dû à la présence de  $H_2S$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$  ;
- Supprimer les mauvaises odeurs dus à la présence d' $H_2S$ .

L'épuration consiste en l'élimination principalement de trois composées :

- Le gaz carbonique ;
- Le sulfure d'hydrogène ;
- L'eau.

L'épuration du biogaz pour atteindre les normes du gaz naturel peut s'effectuer de différentes manières : absorption dans un liquide ; adsorption sur un solide, etc.

### 4.1.3 stockage :

A l'échelle de la ferme, le biogaz peut être stocké dans des gazomètres à basse pression, soit à l'eau (type cloche), soit sec (type ballon gonflable).

A l'échelle industrielle, le méthane peut être liquéfié et transporté en l'état (méthanier) ou mis en réserve dans des poches souterraines, tout comme le gaz naturel.

## 4.2 Valorisation du biogaz :

### 4.2.1 combustion direct :

le biogaz peut alimenter une cuisinière pour cuisiner, pour produire aussi de la chaleur.

### 4.2.2 produire de l'électricité :

La production d'électricité seule ou en cogénération peut s'effectuer avec une chaudière au biogaz, suivie d'une turbine à vapeur. Cette voie très classique pose peu de problèmes techniques et les contraintes d'épuration du biogaz sont celles que réclament les chaudières. L'autre voie, explorée depuis quelques années, consiste à installer des moteurs à gaz, soit à étincelles, soit dual-fuel. Ces derniers sont plus lents, plus souples, plus durables, mais ils sont aussi environ deux fois plus chers. Les moteurs exigent un biogaz contenant au moins 40% de méthane.

### 4.2.3 Biogaz carburant :

Cette utilisation, recommande la pureté du biogaz. En effet, il doit contenir un minimum de 96% de méthane et une teneur en eau inférieure à 15 mg/ nm<sup>3</sup>.

Cette technique permet d'utiliser, au même titre, le biogaz épuré afin d'avoir un biogaz comparable au gaz carburant « GPL » (gaz propane liquéfié), utilisé comme carburant de véhicules.



FIGURE 4.2 – Camion a biogaz

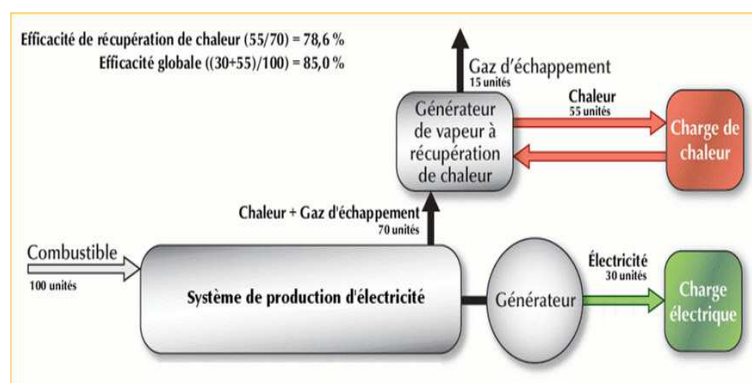
#### 4.2.4 Injection du biogaz dans le réseau :

La composition finale du biogaz injectable ainsi que sa pression dépendent des conditions du gestionnaire du réseau.

### 4.3 co-génération :

La cogénération consiste à produire et à utiliser simultanément de l'électricité et de la chaleur à partir d'une même énergie primaire et au sein de la même installation. Elle se base sur le fait que la production d'électricité (à partir d'un moteur thermique ou d'une turbine) dégage une grande quantité de chaleur habituellement inutilisée.

La cogénération valorise cette chaleur afin d'atteindre un rendement énergétique global pouvant atteindre 85%.



## 4.4 Les eaux d'épuration :

Les eaux usées ménagères, industrielles et agricoles sont acheminées jusqu'à la station d'épuration, qui se situe le plus souvent à l'extrémité d'un réseau de collecte. L'eau est alors en partie traitée avant d'être rejetées dans le milieu naturel.

### 4.4.1 Opérations principales dans le traitement :

On peut distinguer trois opérations principales dans le traitement de l'eau : Une station d'épuration rassemble une succession de procédés qui permettent, petit à petit, de purifier l'eau.

1. le pré traitement et le traitement primaire qui comprends le dégrillage (qui élimine les déchets volumineux), le dessablage (qui permet d'extraire les sables), le dés huilage (qui débarrasse l'eau de ses corps gras) et la décantation primaire ou la boue est récupérée au fond du bassin.
2. Le traitement secondaire se fait le plus souvent de manière « biologique », mais une voie « physico-chimique » peut la remplacer ou s'y ajouter. Le traitement physico-chimique permet une meilleure coagulation des boues et favorise notamment la fixation des phosphates provenant des engrais ou des activités agricoles. Le traitement secondaire comprends l'oxygénation (de l'oxygène est inséré dans l'eau pour la défaire des substances grasses restantes) et la décantation secondaire (qui permet d'extraire une deuxième quantité de boue).
3. Le traitement des boues s'effectue parallèlement aux traitements de l'eau (avec la boue récoltée dans les bassins de décantation et durant la clarification)

### 4.4.2 étapes de fonctionnement d'une station d'épuration :

Voici les 5 grandes étapes à retenir au niveau du fonctionnement d'une station d'épuration :

#### 1ère étape : le dégrillage

Les eaux usées qui sortent de ta maison sont acheminées jusqu'à la station d'épuration par des réseaux d'assainissement.

Elles passent alors à travers un dégrilleur, une sorte de tamis, qui les débarrasse des matières grossières et inertes (chiffons, morceaux de bois, plastiques, feuilles,...).

Après le nettoyage des grilles, les déchets sont évacués avec les ordures ménagères.

Le tamisage, qui utilise des grilles avec de plus faibles espacements, peut compléter cette phase du prétraitement

### **2ème étape : le dessablage et le déshuilage**

Les étapes suivantes permettent de débarrasser l'eau des matières qui n'ont pas été arrêtées par le dégrillage.

Grâce à la réduction de vitesse de l'écoulement, il est possible de récupérer Les sables (par pompage) et les graisses (qui sont raclées en surface)

Les eaux s'écoulent d'abord dans un premier bassin (appelé le « dessaleur ») où les matières plus lourdes que l'eau (sables, graviers,...) se déposent au fond.

Puis elles passent dans un deuxième bassin, où les graisses seront récupérées en surface

Les bassins sont équipés d'un pont automoteur et de pompes aératrices. Ces pompes, installées le long de chaque ouvrage, diffusent de fines bulles d'air qui favorisent la remontée des graisses et corps flottants en surface.

Le pont automoteur assure un raclage de surface pour pousser les flottants sur des goulottes et bâches de pompage.

Les produits récupérés sont évacués en vue d'un traitement ultérieur. (Traitement des boues) Les eaux sont alors évacuées et continuent leur assainissement dans la station.

### **3ème étape : le traitement biologique**

C'est la partie essentielle du traitement. Elle consiste à reproduire, mais en accéléré, le processus naturel qui existe dans les rivières.

Les eaux arrivent dans un bassin où se sont développées des bactéries. Ces êtres vivants microscopiques vont digérer les impuretés et les transformer en boues.

Ces techniques se réalisent avec oxygène (aérobies) ou sans oxygène (anaérobies). En France, c'est le procédé des boues actives (avec oxygène) qui est le plus répandu.

### **4ème étape : la clarification**

Cette étape consiste à séparer l'eau des boues ou des résidus secondaires issus de la dégradation des matières organiques.

Cette décantation est opérée dans des bassins spéciaux, les "clarificateurs".

Les boues se déposent au fond du bassin, où elles sont raclées et évacuées.

L'eau débarrassée de 80 à 90 % de ses impuretés subit alors des analyses et des contrôles avant d'être rejetée dans le milieu naturel.

### 5ème étape : le traitement des boues

Une station d'épuration produit 2 litres de boues résiduelles par habitant et par jour.

Les boues récupérées lors de la décantation, le traitement biologique et la clarification doivent être traitées.

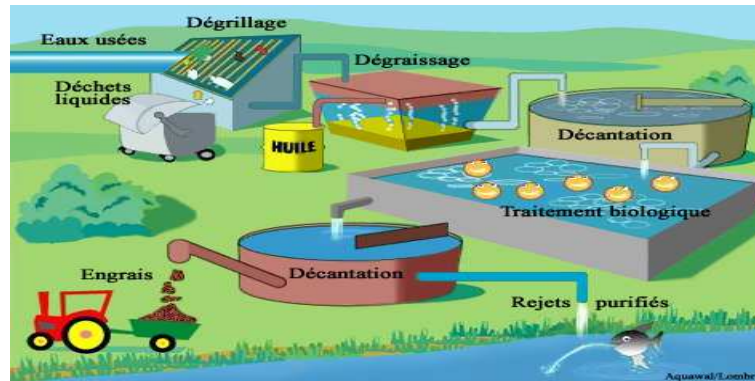


FIGURE 4.3 – Étapes de fonctionnement d'une station d'épuration





# Bibliographie

1. Biodiesel : growing a new energy economy. *Choice : Current Reviews for Academic Libraries*. 2005 ;42(11/12) :2019-20.
2. Microbes that Make Biofuels and Work within Fuel Cells. *Science and Technology Libraries*. 2014 ;33(1) :71-88.
3. Egerton Agricultural College. Alternative rural energy source : proceedings of a Biogas Conference held at Egerton College, 5th-8th September 1978, Njoro, Kenya. Njoro, Kenya : Egerton College ; 1980. 67 p. p.
4. Biogas technology : proceedings of the National Seminar on Biogas Technology, Ludhiana, July 9-11, 1981. Ludhiana, India : USG Publishers and Distributors ; 1983. 165 p.
5. International Symposium on Biogas Production, Wastewater Treatment, and Management Strategies of Organic Resources : Suwon, Korea, Sep. 5, 2005. Suwon, Korea : National Institute of Agricultural Science and Technology : UNDP-RDA Cooperative Project, RDA ; 2005. xii, 91 p. p.
6. Animal waste treatment and utilization : proceedings. Taipei, Taiwan, Republic of China : Council for Agricultural Planning and Development ; 1980. xi, 545 p
7. Biomass Energy Institute Inc. The Renewable biomass energy guidebook. Winnipeg, Man., Canada : Biomass Energy Institute ; 1974. 40 p. p.
8. Biomass energy management in rural areas proceedings of the Regional Workshop on Biomass Energy Management, December 27-29, 1983. Hyderabad : Centre for Energy, Environment, and Technology, Administrative Staff College of India ; 1983.
9. Ethanol plant development handbook. 3rd ed. Cotopaxi, Colo. : BBI International ; 2001. iv, 111 leaves p.
10. Bridgwater AV. Advances in thermochemical biomass conversion. 1st ed. London ; New York : Blackie Academic and Professiona ; 1994.

11. Commission of the European Communities. Biomass for energy and industry : 4th E.C. Conference. London ; New York New York, NY, USA : Elsevier Applied Science ;
12. Smith WH. Biomass energy development. New York : Plenum Press ; 1986. xiv, 667 p. p.
13. United States. Department of Energy. Biomass Energy Technology Division. Biomass energy technology annual technical progress report. Washington, D.C. Office of Conservation and Renewable Energy. p. volumes.