



HAL
open science

Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique

Patrick Rousset, Ian Turner, Andre Donnot, Patrick Perre

► To cite this version:

Patrick Rousset, Ian Turner, Andre Donnot, Patrick Perre. Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique. *Annals of Forest Science*, 2006, 63 (2), pp.213-229. 10.1051/forest:2005113. hal-00106361

HAL Id: hal-00106361

<https://hal.science/hal-00106361v1>

Submitted on 14 Oct 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Copyright

Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique

Patrick ROUSSET^{a,b*}, Ian TURNER^c, André DONNOT^d, Patrick PERRÉ^d

^a Département forêts du Cirad – Programme Bois, Laboratoire Énergie – Environnement, 73 avenue J.F. Breton, 34398 Montpellier Cedex 5, France

^b Adresse actuelle : LPF-IBAMA, scen trecho 2 – ed.sede do Ibama, Brasilia DF, 70818-900 Brésil

^c School of Mathematical Sciences, Queensland University of Technology, GPO Box 2434, Brisbane, Q4001, Australie

^d LERMAB, UMR 1093 INRA/ENGREF/Université Henri Poincaré Nancy I, ENGREF 14 rue Girardet, 54042 Nancy Cedex, France

(Reçu le 17 février 2004 ; accepté le 30 mai 2004)

Résumé – Par définition la pyrolyse ménagée du bois est la décomposition physique et chimique de matières organiques sous l'action de la chaleur et en absence d'oxygène. Comprendre ce phénomène passe d'abord par l'identification des mécanismes réactionnels et la détermination des paramètres cinétiques mis en jeu lors de la dégradation thermique du bois et de ses constituants majeurs, c'est-à-dire cellulose, hémicelluloses et lignines. La richesse et la diversité des résultats issus de la littérature spécialisée rendent compte de la difficulté à expliquer ces cinétiques complexes. Cette étude se propose de contribuer de façon innovante au bois traité à haute température en proposant une approche théorique à l'échelle de la microparticule en vue d'une modélisation macroscopique des phénomènes couplés « thermiques, chimiques et physiques ». En restituant les résultats d'une étude bibliographique poussée, nous avons fait le choix de retenir une approche analytique cherchant à séparer les trois composés principaux du bois et à caractériser chacun d'entre eux séparément.

traitement thermique / bois / modèle / micro-particule / cinétique chimique

Abstract – The choice of a low-temperature pyrolysis model at the microscopic level for use in a macroscopic formulation. Wood pyrolysis concerns the physical and chemical organic component decomposition under the action of heat in an inert atmosphere. To explain the phenomena involved in this process, the reaction mechanisms that take place during the thermal degradation of wood and its major components of cellulose, hemicellulose and lignin have to be identified. The number and the diversity of the results in the specialized literature illustrate the difficulty in explaining the complex kinetics involved during pyrolysis. This work proposes an innovative contribution to the modelling of wood treated at high temperature by proposing a theoretical approach at the micro-particle scale that allows a macroscopic modelling of the “thermal, chemical and physical” coupled phenomena to be realised. We will show how the cellulose, hemicellulose and lignin degradation models have evolved from a simplistic formulation towards complex reaction pathways which are at the origin of our model.

thermal treatment / wood / modeling / micro-particle / kinetics

1. INTRODUCTION

Les recherches sur le bois traité thermiquement à haute température font l'objet depuis plusieurs années de nombreuses publications. Si on connaît depuis des centaines d'années les effets du traitement thermique dans la protection du bois, son exploitation industrielle est toute récente et ce n'est que ces dix dernières années que l'on a scientifiquement étudié cette question. Au début des années 1980, l'École des Mines de Saint-Étienne a étudié cette technologie et a développé un procédé de traitement industriel sous l'appellation « Bois rétifé » [63]. Il y a quelques années, l'industrie forestière finlandaise a manifesté son intérêt envers le traitement thermique du bois et commencé à en financer la recherche ce qui a donné le procédé Thermowood [54]. Parallèlement d'autres technologies ont émergé comme le procédé « PLATO » au Pays Bas [33] ou le procédé OHT de Menz Holz en Allemagne [42]. En 1998, un

programme européen PYROW [14] groupant plusieurs pays a été mis en place pour apporter aux industriels des éléments d'information pratique sur les caractéristiques des bois traités et leurs conditions de mise en œuvre.

Mais en quoi consistent ces nouveaux procédés thermiques ? Il s'agit de technologies qui ont pour objectif commun d'appliquer une montée en température progressive du bois sous atmosphère inerte dans une plage de températures comprises entre 180 et 260 °C. Des réactions chimiques thermo-activées confèrent au matériau une meilleure stabilité dimensionnelle [35] et une meilleure durabilité [26] au détriment de ses propriétés mécaniques, notamment de sa résilience. Si à ce jour, les propriétés des bois traités thermiquement dans des fours-pilotes de petites dimensions sont relativement bien maîtrisées, nous pouvons nous interroger sur les caractéristiques réelles des bois traités dans les fours industriels. En effet, parallèlement à la multiplication des projets de traitement thermique et de développement

* Auteur pour correspondance : patrick.rousset@cirad.fr

Tableau I. Valeurs limites des énergies d'activation E relevées dans la littérature pour chacun des composés du bois.

	Cellulose	Hémicelluloses	Lignines
E (kJ/mole)	90 à 297	125 à 260	18 à 124

industriel, toutes les sociétés nouvellement fondées se sont trouvées devant de nombreux problèmes techniques liés à la reproductibilité du traitement, à l'homogénéité du traitement en tout point de la charge traitée et en tout point des pièces qui constituent cette charge. Ce constat montre que des études fondamentales sont encore nécessaires pour définir précisément les traitements adéquats, en terme de température et durée du traitement.

Cette étude se propose de contribuer de façon innovante au bois traité thermiquement. En restituant les résultats d'une étude bibliographique importante concernant les différentes approches développées à ce jour pour la description thermochimique de la pyrolyse du bois, nous faisons le choix de retenir une approche analytique, cherchant à séparer les trois composés principaux du bois, et à caractériser chacun d'entre eux séparément, dans l'espoir d'observer pour le bois une additivité des réponses de chacun de ses composants. Nous montrerons comment des travaux théoriques ont débouché sur des formulations fort complètes capables de décrire de façon détaillée les processus chimiques impliqués dans la pyrolyse du bois à l'échelle de la microparticule. Nous sélectionnerons un modèle et commenterons la pertinence de ce choix en vue d'une modélisation macroscopique qui fera l'objet d'une prochaine publication.

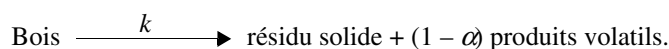
2. L'ANALYSE THERMIQUE

La majorité des études portant sur la pyrolyse de la biomasse établissent clairement que 95 % des réactions de thermolyse surviennent entre 200 et 400 °C. Comprendre ces phénomènes passe d'abord par l'identification des chemins réactionnels et la détermination des paramètres cinétiques mis en jeu lors de la dégradation thermique des constituants chimiques du bois. Le couplage des transferts de chaleur et de masse avec des réactions chimiques n'est pas un champ de recherche réellement nouveau, cependant, il existe à notre connaissance un nombre très limité de modèles décrivant ces mêmes processus à des températures comprises entre 200 et 280 °C [11, 20, 40]. Généralement développés pour prédire le comportement global du bois, ces modèles ne permettent pas de décrire de façon précise les mécanismes réactionnels et l'évolution des constituants du bois durant la pyrolyse basse température

À l'échelle de la microparticule [50], les techniques d'analyse thermique gravimétrique (TGA), d'analyse thermique différentielle (DTA) et de calorimétrie à balayage (DSC) restent les plus fréquemment employées. L'analyse thermique du bois montre généralement trois pics, ce qui a orienté les premières études vers un mécanisme de la pyrolyse du bois basé sur la superposition des mécanismes réactionnels de la cellulose, des hémicelluloses et des lignines. Les valeurs cinétiques relevées dans la littérature sont très dispersées (Tab. I) et confirment la difficulté à expliquer les mécanismes réactionnels. Afin d'expli-

quer cette dispersion, certains auteurs ont avancé le concept d'« effet de compensation cinétique » basé sur un changement compensatoire du facteur pré exponentiel A et des variations de l'énergie d'activation E [16, 69].

De manière générale, la pyrolyse du bois et de ses composés primaires est fréquemment décrite par une réaction unique irréversible d'ordre 1 :



La vitesse de perte de masse du solide initial $d\alpha$ est fonction de la température et est donnée par l'équation différentielle

$$d\alpha/dt = K(T) f(\alpha). \quad (1)$$

La constante de vitesse de réaction K est déduite de l'équation d'Arrhenius :

$$K(T) = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

où A , E , R et T sont respectivement la fréquence ou facteur pré exponentiel (s^{-1}), l'énergie d'activation ($kJ \cdot mol^{-1}$), la constante des gaz parfaits égale à $8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ et la température (K). $f(\alpha)$ est habituellement définie par :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

« n » étant l'ordre de la réaction et α l'avancement de la réaction défini par :

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_\infty)}. \quad (4)$$

Plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature pour déterminer les paramètres cinétiques (E , A , n). Classées en 3 catégories, elles sont basées sur les données de perte de masse (méthodes intégrales), sur les données de perte de masse et de vitesse (méthodes différentielles) ou sur des données spécifiques (méthodes spéciales). Le principe est simple : il suffit de déterminer expérimentalement la constante de vitesse en fonction de la température et de reporter les données sous la forme d'un graphe $\ln k = f(1/T)$. En supposant la réaction du premier ordre, l'équation (1) devient :

$$d\alpha/dt = A \exp(-E/RT) (1 - \alpha). \quad (5)$$

L'intégration de l'équation (5) mène à l'équation (6) utilisée dans le calcul des paramètres cinétiques par la méthode différentielle

$$\ln \left[\frac{d\alpha/dt}{1 - \alpha} \right] = \ln(A) - E/RT. \quad (6)$$

En utilisant expérimentalement les valeurs de α et $d\alpha/dt$, le graphe $\ln \left[\frac{d\alpha/dt}{1 - \alpha} \right]$ en fonction de $1/T$ (Fig. 1) donne idéalement une droite de pente égale à $-E/R$. L'ordonnée à l'origine est égale à $\ln(A)$.

3. CINÉTIQUE DE DÉGRADATION POUR LES TROIS COMPOSANTES DU BOIS : CELLULOSE, HÉMICELLULOSES ET LIGNINE

En s'appuyant sur la chimie du bois, passerelle indispensable vers la compréhension des mécanismes impliqués dans la dégradation thermique du bois, nous montrerons comment à partir d'une formulation simpliste, la dégradation thermique de

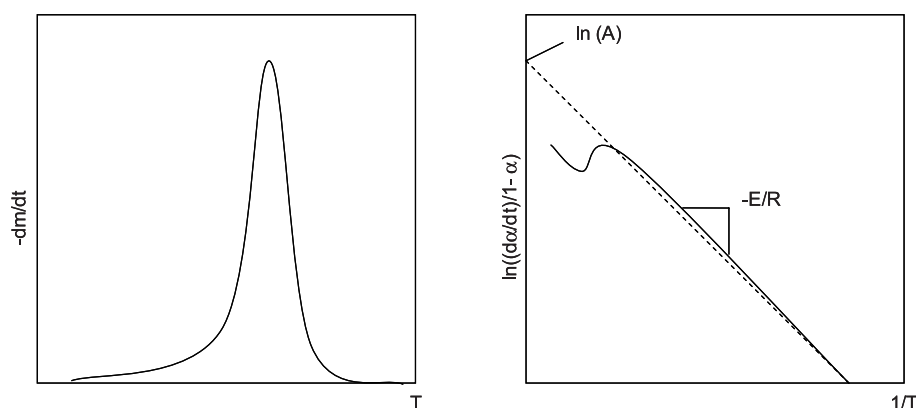


Figure 1. Courbe générale (différentielle et logarithmique correspondante) pour la détermination des paramètres cinétiques.

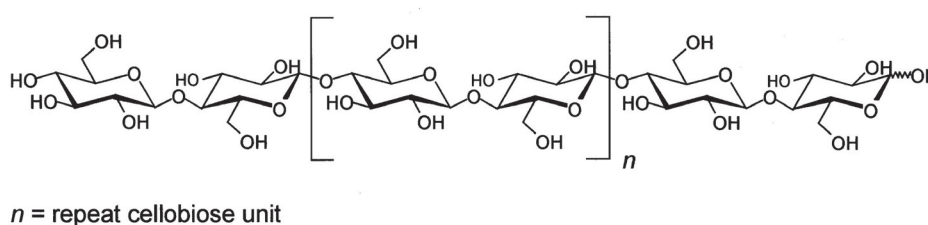


Figure 2. La cellulose est un homopolysaccharide composé d'unités β -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison glycosidique β -(1-4) [52].

la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine a progressivement évolué vers des schémas réactionnels complexes à l'origine de notre formulation. Nous avons volontairement opté pour des mécanismes en cascade décrivant la décomposition thermique des différents constituants du bois. En effet, grâce à la puissance grandissante des ordinateurs et à l'utilisation des derniers développements des techniques numériques, ces modèles plus complexes devraient offrir un potentiel plus élevé pour expliquer les phénomènes sur de longues durées de traitement.

3.1. Dégradation thermique de la cellulose

La cellulose étant le principal composé de la plupart des matériaux ligno-cellulosiques, il n'est pas surprenant que son étude revête un intérêt tout particulier attesté par le grand nombre d'articles et d'ouvrages qui lui sont consacrés. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant la coexistence des parties cristallines et amorphes, n'est pas complètement résolue. Ce polyholoside à la formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ est caractérisé par son degré de polymérisation moyen qui correspond au nombre de motifs glucopyranose (Fig. 2). Pour le coton, le nombre d'unités glucopyranose est d'environ 1 500, alors que pour la cellulose du bois elle peut atteindre 10 000. Ce corps chimiquement bien défini est constitué à 98 % d'unités β -D-glucopyranose reliées par des liaisons β -(1-4) glucosidiques. Chaque motif glucose est tourné de 180° par rapport au voisin et des liaisons hydrogènes intramoléculaires sont ainsi favorisées lui conférant une linéarité et une rigidité exceptionnelles. La structure cristalline de la cellulose a été déterminée par diffraction des

rayons X et par des méthodes basées sur la polarisation du rayonnement infrarouge. Elle se présente sous la forme de microfibrilles de 2 à 6 nm de diamètre, agglomérées en fibrilles de diamètre compris entre 60 et 360 nm et de très grandes longueurs. Les zones cristallines sont constituées de mailles monocliniques ($a = 8,35 \text{ \AA}$; $b = 10,3 \text{ \AA}$; $c = 7,9 \text{ \AA}$; $d = 84 \text{ \AA}$). De façon générale, le traitement thermique conduit à une augmentation sensible du taux de cristallinité global de la cellulose, la raison la plus probable étant un changement de l'état cristallin avec cristallisation des zones amorphes. Les régions amorphes de la cellulose sont très réactives par rapport à la partie hautement cristalline, les molécules moins ordonnées étant préférentiellement dégradées [51]. Ceci peut aussi expliquer l'augmentation relative du taux de cristallinité lors du traitement thermique.

Cette molécule a une structure chimique relativement simple qui en fait un matériau idéal pour étudier la pyrolyse du bois. Les premiers travaux rapportés sont ceux de Stamm [53] et Tang [56]. Historiquement, le premier mécanisme multi-réactionnel proposé est celui de Broido et Weinstein [15]. Une première étape légèrement endothermique entre 200 et 280°C aboutit à la formation d'anhydrocellulose (déshydratation intermoléculaire), molécule qui sera dégradée au-delà de 280°C (réaction exothermique) en charbon et volatils. Parallèlement se produit de façon compétitive une réaction de dépolymérisation, endothermique, produisant les goudrons (Fig. 3).

Quelques années plus tard, Shafisadeh et al. [48] confirmeront les fondements décrits dans le modèle de Broido et proposeront un mécanisme légèrement modifié (Fig. 4). La période

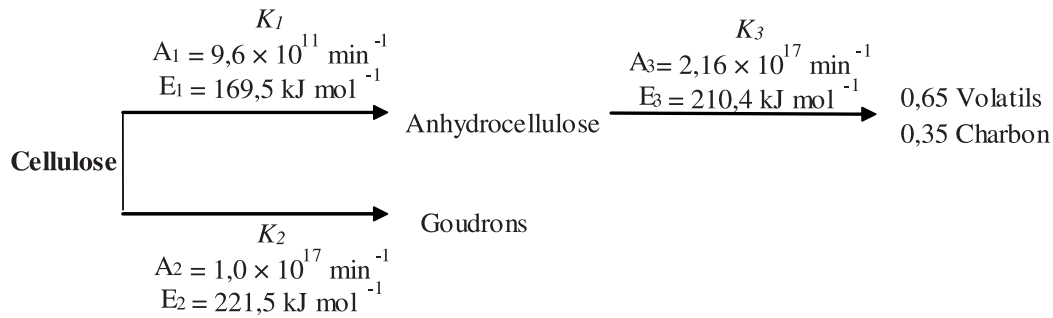


Figure 3. Mécanisme de dégradation de la cellulose selon Broido et Weinstein (1971).

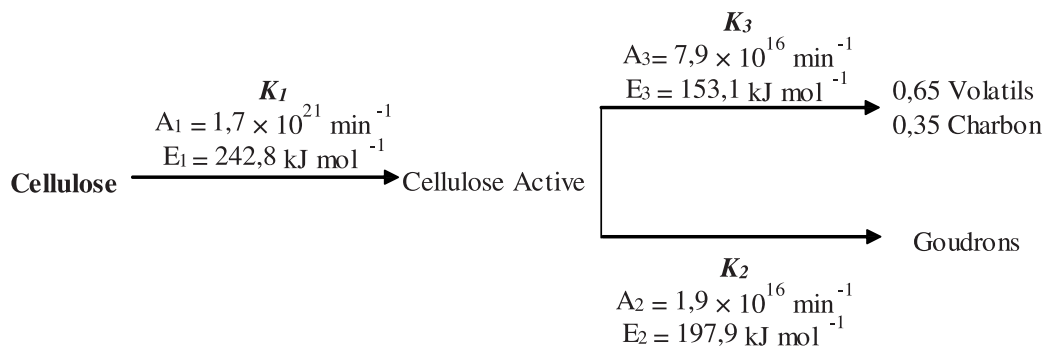


Figure 4. Modèle réactionnel et constantes cinétiques proposés par Shafizadeh et al. (1979).

d'initiation, caractérisée à basse température par une accélération de la perte de masse, se traduirait par la présence d'une réaction initiale aboutissant à la formation d'une cellulose active caractérisée par un degré de polymérisation environ 10 fois plus faible que la cellulose initiale. Différentes études menées sur ce glucide montrent effectivement qu'à partir de 200 °C, des modifications intrinsèques peuvent intervenir, mais comme le soulignent certains auteurs, les appareils utilisés dans l'étude cinétique de la pyrolyse de la cellulose ne peuvent donner aucune information sur les changements moléculaires.

Par la suite, ce modèle sera simplifié avec l'élimination des étapes intermédiaires (formation de l'anhydrocellulose ou de la cellulose active). Ce mécanisme (Fig. 5) est souvent proposé comme interprétation la plus sérieuse de la décomposition thermique de la cellulose [62].

D'autres auteurs ont formulé des schémas similaires de dégradation de la cellulose impliquant des réactions compétitives et consécutives. Alves et Figueiredo [1] représentent la décomposition de la cellulose par trois réactions consécutives du premier ordre (Fig. 6). La première réaction conduirait à la production de matières volatiles alors que la seconde serait caractérisée par un réarrangement ou une activation du solide. La troisième réaction produirait la majorité des matières volatiles, les énergies d'activation étant respectivement 139 kJ/mol, 157 kJ/mol et 209 kJ/mol. D'après leurs auteurs, ce modèle semble cohérent avec celui proposé par Broido ; déshydratation à basse température (220 °C) et dépolymérisation au-dessus de 280 °C.

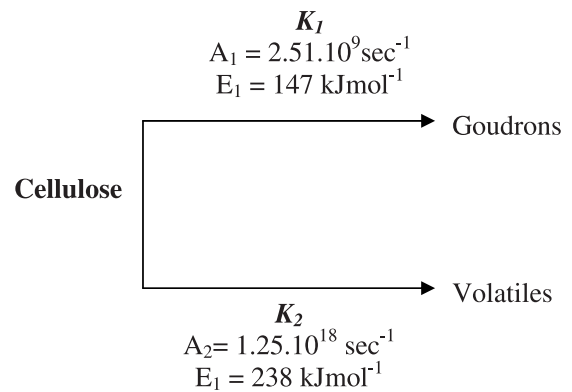
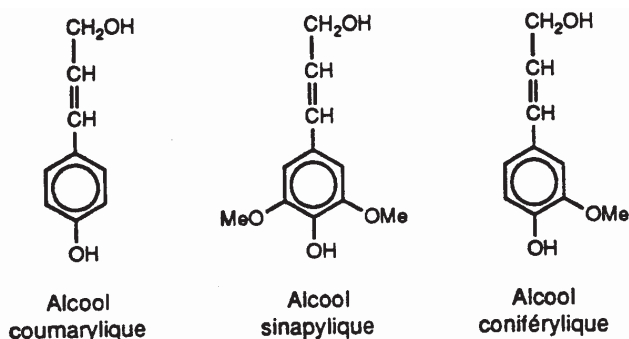


Figure 5. Modèle réactionnel de Broido-Shafizadeh modifié par Varhegyi et al. (1994). Les paramètres cinétiques sont déterminés par ATG ($T = 703 \text{ K}$ et $V = 40 \text{ °C min}^{-1}$).

Les modèles intégrant plusieurs schémas réactionnels ne seraient pas nécessaires pour décrire la perte de masse de la cellulose pour des vitesses de chauffe égales ou supérieures à 2 °C/min. Dans ces conditions, la réaction de dépolymérisation incluse dans le modèle décrit précédemment serait limitée. Par conséquent, une réaction unique de premier ordre avec une énergie d'activation $E = 238 \text{ kJ/mol}$ serait suffisante pour décrire

Tableau III. Paramètres cinétiques de dégradation des hémicelluloses selon un schéma mono-réactionnel.

Auteurs	°C min ⁻¹	°C	Hémicellulose	Paramètres cinétiques
[53]	Isotherme	110–220	Isolée à partir de Douglas	E = 111,8 kJ/mol A = 1,3.10 ¹⁴ s ⁻¹
[41]	Isotherme	215–250	Xylane + potassium	E = 125,6 kJ/mol A = 7,92.10 ¹² s ⁻¹
[9]	1.5	200–400	Xylane commerciale	E = 42,7 kJ/mol A = 3,54.10 ⁴ s ⁻¹
	20			E = 72,0 kJ/mol A = 7,2.10 ⁷ s ⁻¹
	80			E = 86,2 kJ/mol A = 2,8.10 ⁹ s ⁻¹
[65]	5	< 450	Xylane commerciale	E = 258,7 kJ/mol A = 6,7.10 ²⁵ s ⁻¹
	20			E = 257,1 kJ/mol A = 9,6.10 ²⁵ s ⁻¹
	40			E = 193,8 kJ/mol A = 1,06.10 ¹⁹ s ⁻¹
[17]	10	100–500	Xylane commerciale	E = 123,9 kJ/mol A = 7,0.10 ¹² s ⁻¹
			Isolée à partir du pin	E = 72,9 kJ/mol A = 5,88.10 ⁶ s ⁻¹
			Isolée à partir du peuplier	E = 80,8 kJ/mol A = 3,7.10 ⁷ s ⁻¹

**Figure 8.** Motifs élémentaires de la lignine

3.3. Dégradation thermique des lignines

Lignine est en fait un nom générique pour un ensemble de polymères polyphénoliques, de masses moléculaires élevées, de compositions et de structures variables et complexes. Les lignines résultent de la polymérisation oxydative de trois alcools phénoliques (Fig. 8). La multiplicité des unités de base parahydroxyphényle, guaiacyle et syringyle, des types de liaisons et des combinaisons détermine un grand nombre de structures tridimensionnelles.

L'étude de la structure des lignines reste difficile, car les relations entre ce polymère et les autres constituants de la paroi cellulaire sont mal connues. Elles ne peuvent être dissociées des autres constituants des parois végétales qu'après des traite-

ments physiques ou chimiques énergiques qui altèrent en partie leur intégrité structurale. Comparativement à la cellulose ou aux hémicelluloses, la pyrolyse de la lignine est relativement peu explorée et peu comprise [10, 25]. Des trois principaux constituants du bois, la lignine serait celui qui commence à se décomposer dès les basses températures (110–200 °C). Il semblerait qu'à ces températures, seules des réactions de condensation soient présentes et non pas une dégradation réelle qui n'interviendrait qu'au-delà de 400 °C [4]. Différents travaux ont montré une forte interaction entre les différents groupes fonctionnels et le comportement thermique des lignines [24]. Ainsi on pourra noter qu'à basse température (< 250 °C), les groupements hydroxyl (OH) catalysent la rupture des fonctions COOH entraînant la formation d'eau et de dioxyde de carbone. Plus récemment, des études ont montré que le traitement thermique favoriserait la formation des radicaux phénoxydes par arrachement d'hydrogène sur les fonctions phénoliques des constituants du bois. Ces résultats mettraient en évidence la participation des lignines et des substances extractibles dans le processus de dégradation thermique du bois [22]. Par leur capacité antioxydante liée à leur caractère aromatique, les lignines peuvent désactiver, par des réactions de transfert radicalaire, les radicaux peu stables formés lors de la dégradation des hémicelluloses en formant des radicaux phénoxydes stables détectables par RPE. Des analyses en RMN ont montré que la modification des lignines était liée à des réactions de thermo-réticulation évoquées dans la littérature (Fig. 9).

Deux mécanismes, rupture homolytique radicalaire des liaisons α -et β -alkyl-aryl éther et recombinaison intramolécule auraient lieu simultanément lors de la pyrolyse de ce polymère [60]. Une redistribution des liaisons intramoléculeaires, essentiellement basée sur une augmentation de la fréquence des

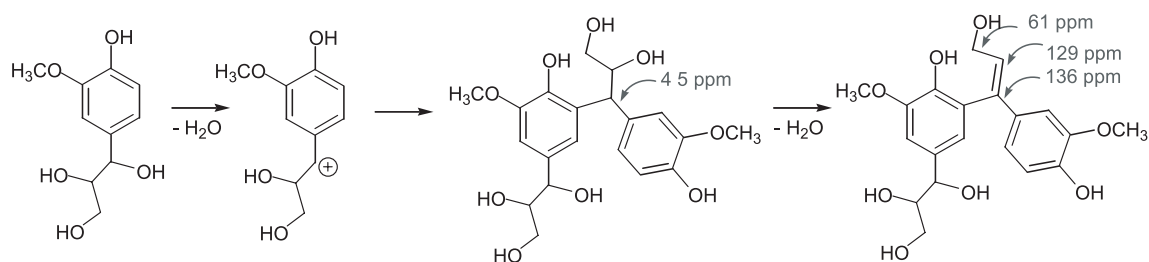


Figure 9. Exemple de réactions de réticulations possibles sur un modèle de lignine.

Tableau IV. Paramètres cinétiques de dégradation des hémicelluloses selon un schéma multi-réactionnel.

Auteurs	$^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	Schéma réactionnel	Paramètres cinétiques
[41]	4	195–225 225–265		$E = 62,8 \text{ kJ/mol}$ $E = 108,8 \text{ kJ/mol}$
[47]	5	220–400	$A \rightarrow B_1 + \text{gaz}$ $B_1 \rightarrow \text{ash}$	$E = 45,2 \text{ kJ/mol}$ $A = 1,44 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ (2 ^e cinétique non déterminée)
[30]	5 20 80	300		$E_1 = 72,4 \text{ kJ/mol}$ $A_1 = 3,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ $E_{2a} = 174,1 \text{ kJ/mol}$ $A_{2a} = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ $E_{2b} = 172 \text{ kJ/mol}$ $A_{2b} = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$
[61]	10 80	< 350		$E_1 = 193 \text{ kJ/mol}$ $A_1 = 7,94 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ $E_{ii} = 95 \text{ kJ/mol}$ $A_{ii} = 5,01 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
[18]	40 70	200–340		$E_{(K2)} = 66,2 \text{ kJ/mol}$ $A_{(K2)} = 1,74 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ $E_{(K1)} = 91,2 \text{ kJ/mol}$ $A_{(K1)} = 3,31 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ $E_{(K4)} = 56,1 \text{ kJ/mol}$ $A_{(K4)} = 3,43 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ $E_{(K3)} = 52,8 \text{ kJ/mol}$ $A_{(K3)} = 58,7 \text{ s}^{-1}$
[21]	20	200–700	$A \xrightarrow{1} S + V \xrightarrow{2} C$	$E_1 = 168 \text{ kJ/mol}$ $A_1 = 2,53 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ $E_{ii} = 104 \text{ kJ/mol}$ $A_{ii} = 2,01 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$

liaisons carbone-carbone résistantes et une diminution des liaisons éthers, conduirait à un réseau de lignines plus résistantes [6]. Les propriétés des lignines, et en particulier la température de transition vitreuse, seraient proportionnellement liées à leur degré de condensation, les phases de transition fluctuant entre 170 $^{\circ}\text{C}$ et 190 $^{\circ}\text{C}$ [5].

Le mécanisme de dégradation de la lignine est souvent décrit par une réaction unique irréversible d'ordre 1. Le tableau V donne quelques valeurs moyennes des paramètres cinétiques relevés dans la littérature. La diversité des résultats s'explique par les conditions opératoires, en particulier la vitesse de chauffage qui a un fort impact sur les énergies d'activation [65].

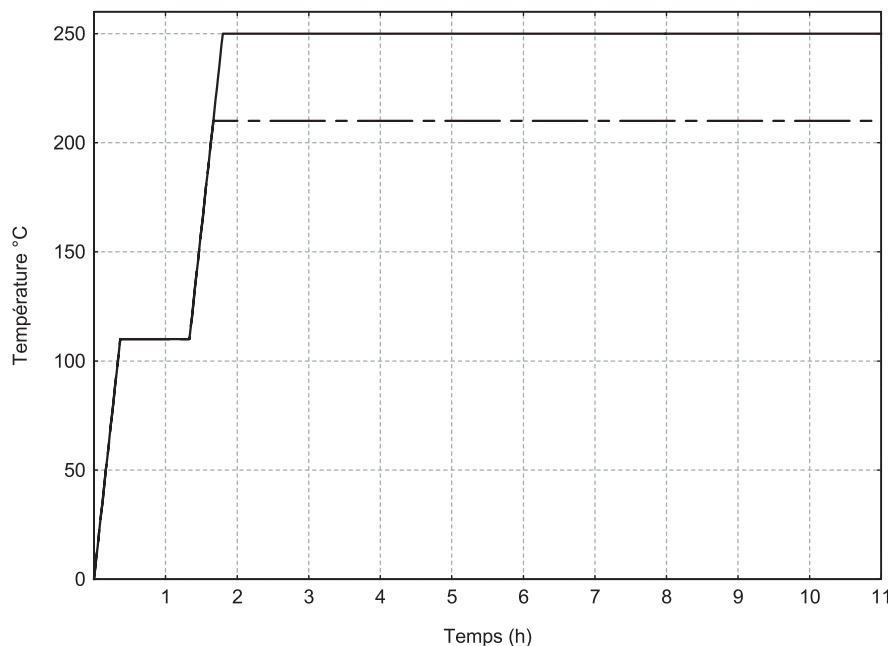


Figure 10. Programmation retenue pour la simulation à 210 et 250 °C.

Tableau V. Paramètres cinétiques calculés lors de la dégradation thermique de la lignine.

Auteurs	Conditions opératoires	A(s ⁻¹)	E (kJmole ⁻¹)
[55]	TGA, 200–460 °C, 3 °C/min, vide	1,58 10 ⁵	87,9
[41]	TGA, 245–330 °C, 4 °C/min, vide	NC	80
[36]	NC	3,38 10 ⁵	82,1
[30]	TGA dynamique, 300 à 540 °C, 20 °C/min	8,6 10 ⁸	137,1
[9]	TGA dynamique, > 290 °C, 1,5 °C/min	6,30.10 ⁵	113
[65]	TGA, 200–500 °C, N ₂ 5 °C/min	2,77 10 ⁷	124,3
[23]	TGA, 200–450 °C, N ₂ 5 °C/min	1,23 10 ³	74,7
[37]	TG,dynamique 177–427 °C, 5 °C/min, N	1,56 10 ⁻²	18,1
[10]	NC	0,71	27,5

3.4. Les enthalpies de réactions

Paramètre indispensable dans la modélisation de la pyrolyse du bois, la chaleur de réaction a souvent été rapportée comme endothermique, exothermique ou la combinaison des deux. Une variété de méthodes de mesure et de compilations est disponible dans la littérature et sert souvent de référence aux publications les plus récentes. Globalement sous atmosphère inerte, les réactions exothermiques commencent dès 196 °C avec des pics maximum entre 240 °C et 280 °C [27]. Les valeurs disponibles dans la littérature peuvent évoluer de –2300 kJ/kg à 418 kJ/kg pour le bois [31, 44, 57], de –510 à 120 kJ/kg pour la cellulose, de –455 à 79 kJ/kg pour les lignines et de –363 à 42 kJ/kg pour les hémicelluloses [7]. Ce manque de précision est souvent attribué aux conditions expérimentales [43]. Dans un modèle macro-particulaire, ce degré de liberté permettra d'ajuster l'enthalpie de réaction en réponse à l'expérimentation.

4. CHOIX DU MODÈLE ET VALIDATION EXPÉRIMENTALE

La richesse et la diversité des résultats issus de la littérature rendent compte de la difficulté à expliquer les cinétiques complexes de la pyrolyse du bois et de ses composés. L'objectif de ce chapitre est de retenir un modèle et de valider ce choix par comparaison aux résultats obtenus à partir de mesure ATG. Nous avons porté l'accent sur l'étude des hémicelluloses car nous savons que c'est le composé le plus sensible au traitement thermique dans notre plage de température.

Sur la base du modèle retenu, nous avons développé un code utilisant le système de calcul « Matlab » pour étudier le comportement de chacun des constituants du bois soumis à un traitement à 210 °C et 250 °C pendant 10 heures de palier (Fig. 10).

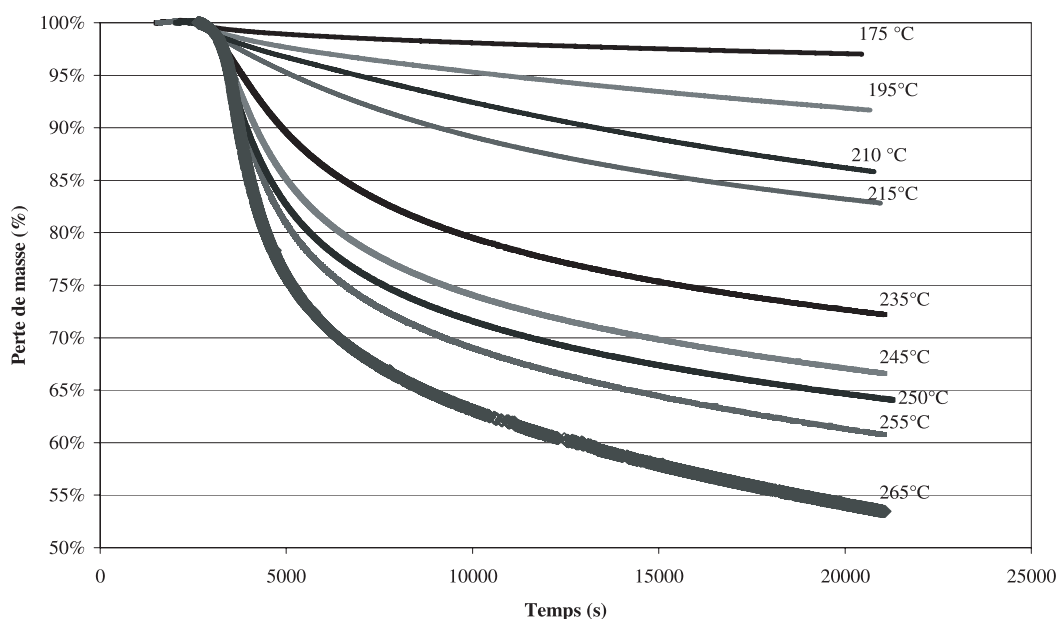


Figure 11. Ensemble des résultats obtenus par thermobalance sur du hêtre en atmosphère neutre (palier de 5 h à la température indiquée).

4.1. Mesure par thermogravimétrie

Une campagne de caractérisation de la dégradation thermique du bois de hêtre a été réalisée afin d'obtenir une identification précise des énergies et cinétiques de réactions. Nous avons choisi d'effectuer plusieurs essais isothermes (plutôt qu'un seul essai à température linéairement croissante dans le temps). Ces essais systématiques ont été conduits en atmosphère neutre (Argon). L'échantillon est constitué de copeaux de bois retenus par les mailles d'un tamis de 0,5 mm à 1 mm. La masse utilisée est de 60 à 70 mg. La gamme de température balayée est comprise entre 200 et 280 °C. Pour chaque niveau de température, le protocole expérimental est le suivant :

- Montée de 20 °C à 150 °C à 20 °C/min ;
- Palier de séchage à 150 °C durant 20min ;
- Montée à la température choisie à la vitesse de 5 °C/min ;
- Palier 5 h à cette température ;
- Débit de gaz vecteur : 1 L/h.

De récentes études en analyse mécanique dynamique (DMA) ont confirmé l'importance du couplage du temps de traitement et de la température de traitement sur les propriétés physiques du bois traités (stabilisation dimensionnelle, perte de résistance et perte de résilience), résultats en accord avec la littérature [11, 19, 28, 32, 46, 58, 66]. L'analyse thermogravimétrique de microparticule de hêtre sous atmosphère inerte (Fig. 11) a montré que la perte de masse peut atteindre 45 % à 265 °C (ce qui est plus que le taux d'hémicellulose du bois) et que la cinétique de dégradation n'a pas atteint son palier, même après 5 h d'essai. Des mesures calorimétriques à 250 °C sur du hêtre ont confirmé ces résultats avec des pertes de masse observées au-delà de 55 h de traitement. Ces observations montrent que la durée du traitement est un paramètre important et que les réactions chimiques continuent sur de très longues durées.

4.2. Choix du modèle de dégradation thermique de la cellulose

Nous avons retenu le schéma réactionnel proposé par Broido-Shafizadeh et modifié par Varhegyi, c'est-à-dire la décomposition thermique de la cellulose représentée par deux réactions compétitives (Fig. 5). Ce schéma simplifié est aujourd'hui généralement accepté et est considéré comme le schéma de référence pour la plupart des travaux portant sur la pyrolyse de ce composé. Les paramètres cinétiques présentés par Bradbury et al. [13] sont fréquemment retenus pour les simulations. Nous conserverons volontairement le double mécanisme même si dans la zone de température qui nous intéresse, le schéma mono-réactionnel semble suffisant. En effet lorsqu'on trace entre 250 et 360 °C les vitesses de réactions K_1 et K_2 en fonction de $1/T$ (Fig. 17), la décomposition thermique de la cellulose montre que la réaction de déshydratation K_1 est plus rapide que la réaction de dépolymérisation K_2 avec un rapport voisin de 1000. Cette observation confirme les résultats évoqués dans la littérature, c'est-à-dire la possibilité de représenter la dégradation de la cellulose par une unique réaction de déshydratation.

Description du modèle

On parle de réactions compétitives lorsqu'une molécule peut réagir de plusieurs façons. D'un point de vue théorique, une molécule organique peut toujours se décomposer selon plusieurs réactions. Cependant de faibles différences observées dans les énergies d'activation limite la dominance de certaines réactions. Dans notre exemple, l'équation générale décrivant la dégradation thermique de la cellulose est la suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) (1-\alpha)^{n_i} \quad (7)$$

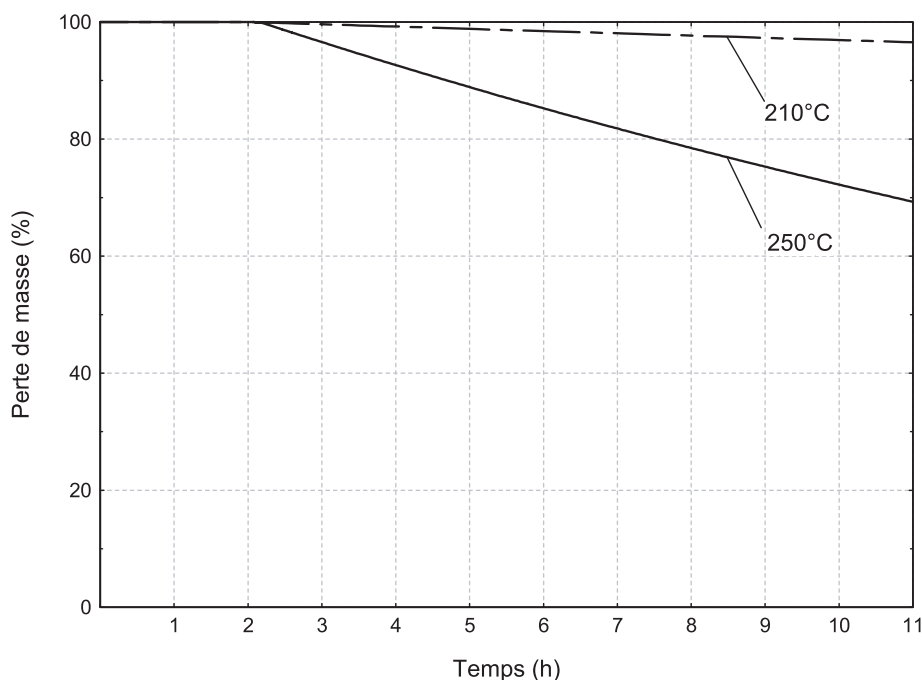


Figure 12. Courbes théoriques de la dégradation thermique de la cellulose à 210 et à 250 °C selon le schéma réactionnel à deux réactions indépendantes.

où α est la masse résiduelle de la substance d'origine (cellulose) qui a réagi et E_i , A_i et n_i sont les constantes cinétiques des deux réactions partielles.

Nous avons représenté dans la figure 12 les courbes de dégradation de la cellulose modélisée selon le schéma réactionnel décrit précédemment. Les pertes de masse sont respectivement de 5 et 30 % pour 210 et 250 °C durant 10 h de palier.

4.3. Choix du modèle de dégradation thermique de la lignine

Une réaction unique irréversible d'ordre 1 discutée en première partie de ce document est généralement le schéma le plus fréquemment utilisé pour décrire la cinétique de dégradation de la lignine :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) (1 - \alpha)^{n_i} \quad (8)$$

avec α la masse de lignine résiduelle.

Nous avons comparé les modèles du tableau V aux résultats expérimentaux obtenus à partir de lignine dioxane, plus fragile thermiquement, soumise à un palier isotherme à 250 °C durant 1 h [4]. La perte de masse observée expérimentalement est de 6 % durant la montée en température et de 8 % durant le palier, la courbe n'étant pas stabilisée au bout d'une heure. D'après la figure 13, quatre modèles montrent des pertes de masse inférieures à 15 %. En extrapolant les données expérimentales sur de longues durées, les valeurs obtenues par Williams semblent en accord avec la littérature. Cependant dans notre plage de température, le modèle de lignine est moins important que celui

des celluloses ou des hémicelluloses car leur dégradation est limitée. Nous avons fait le choix du modèle de Williams, mais les résultats simulés sur le bois non, représentés ici, ont montré de faibles différences entre les modèles de Bilbao, Williams et Gronli.

4.4. Choix du modèle de dégradation thermique des hémicelluloses

Les hémicelluloses sont les composés les plus instables thermiquement et sont fortement impliquées dans les réactions de dégradation et de déshydratation. Leur étude et le choix du modèle revêtent un intérêt particulier dans le cadre de ce travail. Nous avons retenu trois types de modèles.

– **Réactions parallèles indépendantes** [18]. Ce schéma décrit deux étapes représentées par quatre réactions indépendantes. La première étape (< 300 °C) rapide aboutit à la formation de matières volatiles et d'un solide intermédiaire de manière compétitive. Quant à la deuxième plus lente (> 300 °C), elle produit du charbon et du gaz à partir du produit intermédiaire. Chaque constituant chimique se décompose indépendamment des autres. On peut alors définir une équation de conversion pour chacun des composés et écrire :

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad i = 1, 2, \dots \quad (9)$$

Si la contribution du composé i dans la perte de masse globale est c_i , alors :

$$\frac{dm}{dt} = \sum c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (10)$$

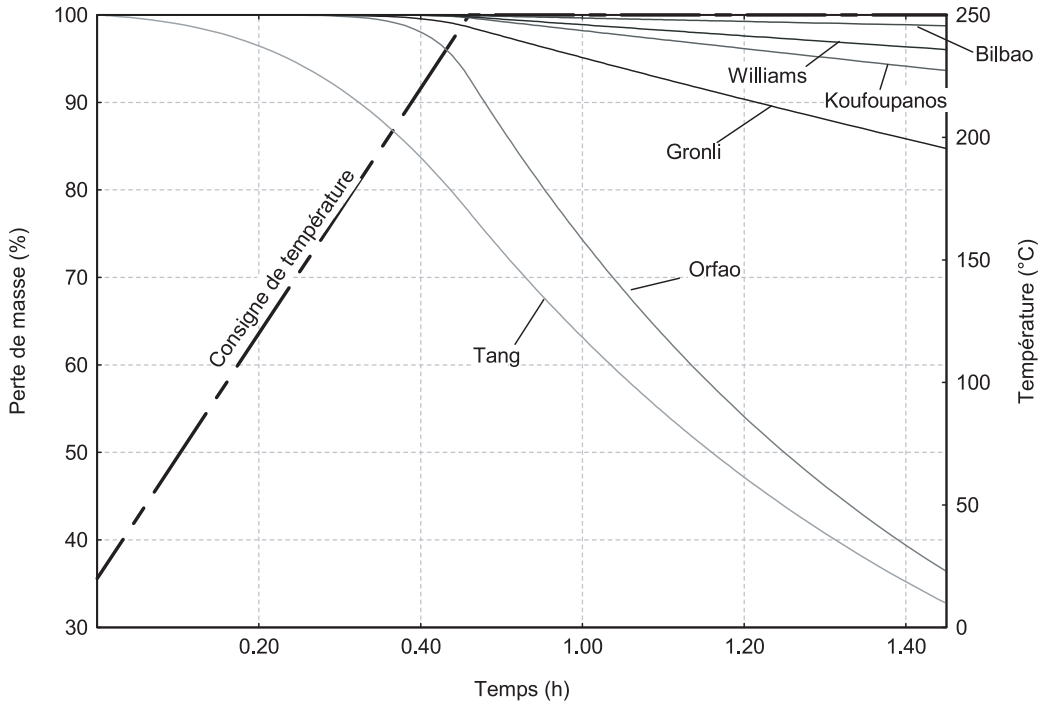


Figure 13. Courbes théoriques de la dégradation thermique de la lignine à 250 °C selon un schéma mono réactionnel.

avec c_i la quantité relative du composé i dans l'échantillon que multiplie la quantité relative de volatiles formés par unité de masse.

– **Réactions successives** [61]. Ce schéma est représenté par deux réactions consécutives avec d'une part production d'un solide intermédiaire et de volatiles et d'autre part la formation de volatiles et de charbon à partir du solide intermédiaire. Dans le cas de réactions successives, nous ne pouvons décrire la quantité des composés intermédiaires par rapport à la masse du produit d'origine qui a réagi. Dans ce cas, nous devons introduire les variables m_i qui sont les masses des espèces produites divisées par la masse initiale du composé d'origine. Si c_i dénote le taux de matières volatiles formées par unité de masse du composé i , alors nous pouvons écrire pour la perte de masse totale :

$$\frac{dm}{dt} = \sum c_i \frac{dm_i}{dt} \quad (11)$$

Pour la décomposition individuelle de chaque espèce i :

$$\frac{dm_i}{dt} = A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) m_i^{n_i} \quad (12)$$

$$\frac{dm_i}{dt} = -(1 - c_{i-1}) \frac{dm_{i-1}}{dt} - A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) m_i^{n_i} \quad i = 2, 3, \dots \quad (13)$$

– **Réactions combinées** [30]. Ce schéma est décrit par une première réaction d'ordre zéro (sorte de dépolymérisation initiale) suivie par deux réactions compétitives d'ordre 1,5 produisant les volatils et les résidus carbonés. Ces deux réactions

ne seraient pas vraiment compétitives car les énergies d'activation sont très proches. Les équations décrivant la dégradation thermique des hémicelluloses ont été présentées précédemment.

Nous avons comparé les trois modèles décrits précédemment (Fig. 14). Le schéma de Varhegyi représenté par deux réactions successives donne des résultats significativement différents pour les deux températures, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres modèles.

La figure 15 donne dans les conditions opératoires décrites précédemment la courbe de décomposition des hémicelluloses et les courbes de formation et de disparition du composé intermédiaire (S_1) à l'origine du solide final noté S_2 . Pour cela, nous avons utilisé le modèle à réactions successives de Varhegyi. Pour plus de clarté, nous n'avons pas représenté l'évolution des composés gazeux. À 210 °C, le traitement doit durer plus de 8 h pour aboutir à une dégradation complète des hémicelluloses alors qu'à 250 °C moins d'une heure suffit pour obtenir le même résultat. L'évolution du produit intermédiaire S_1 suit la courbe de dégradation du solide initial.

Nous avons présenté dans la figure 16 les courbes théoriques de la perte de masse du bois pour deux températures (210 et 250 °C) et comparé ces résultats aux courbes expérimentales de la figure 11.

Nous rappelons que les taux d'hémicelluloses, des lignines et de la cellulose ont été fixés respectivement à 25 %, 25 % et 50 % pour nos calculs. À 210 °C, la courbe expérimentale montre une pente relativement douce dès le début du traitement avec une perte de masse finale légèrement inférieure à 15 %. Nous

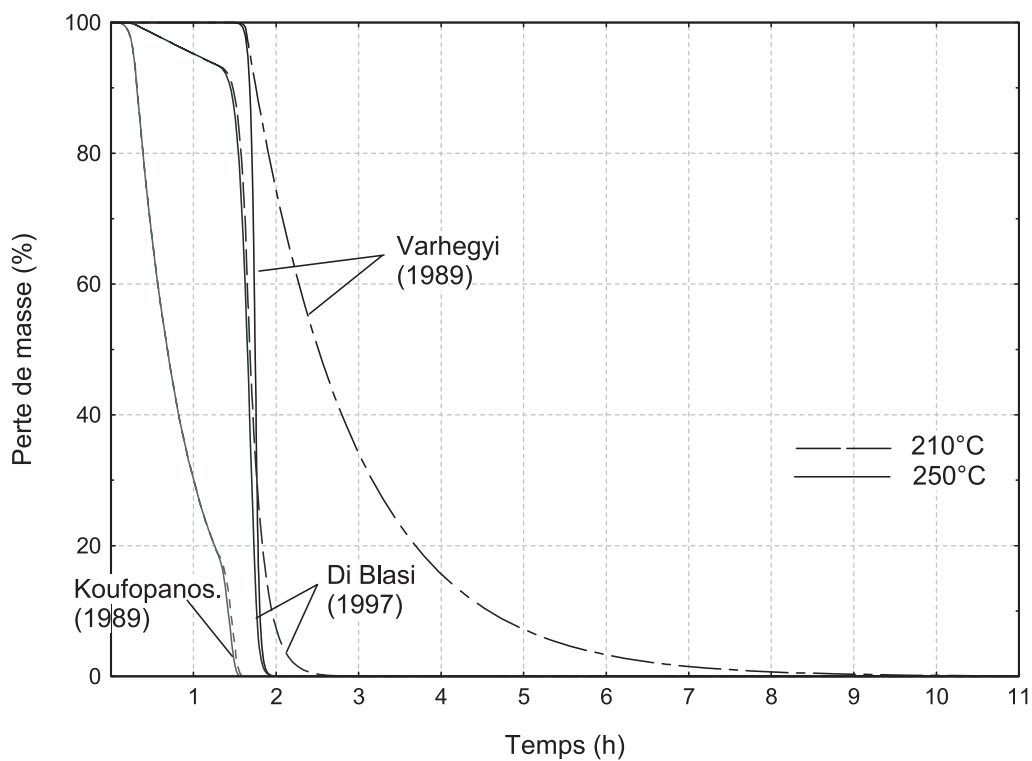


Figure 14. Courbes théoriques de la dégradation thermique des hémicelluloses à 210 et 250 °C selon trois schémas réactionnels.

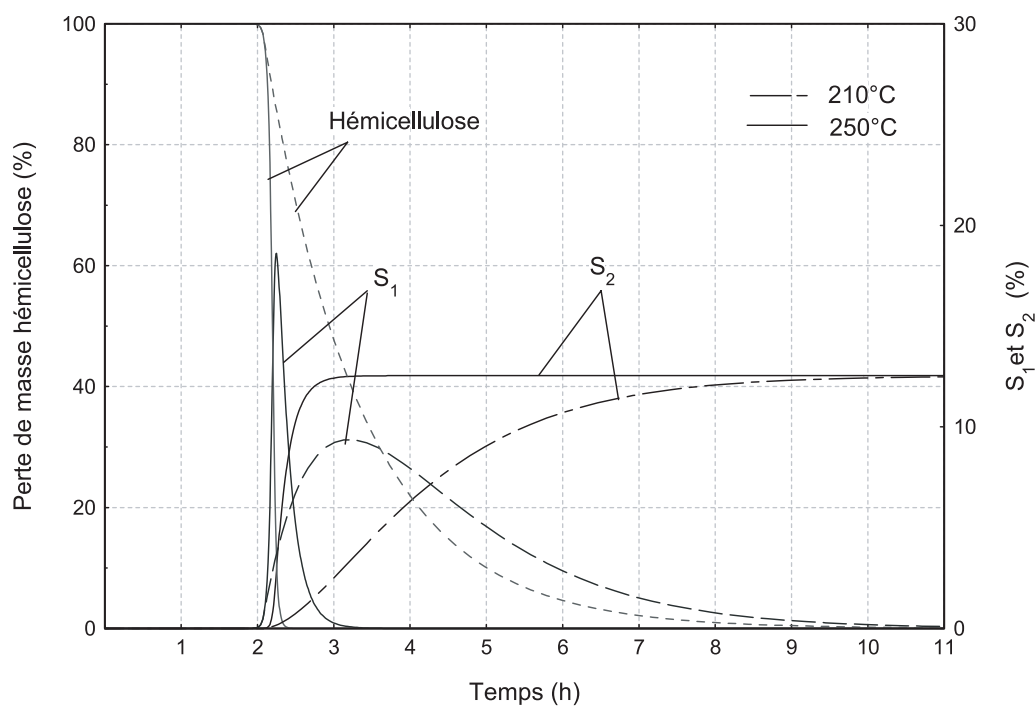


Figure 15. Courbes théoriques de la décomposition thermique des hémicelluloses, du produit intermédiaire S₁ et du résidu solide S₂ à 210 °C et 250 °C (modèle à réactions successives de Varhegyi).

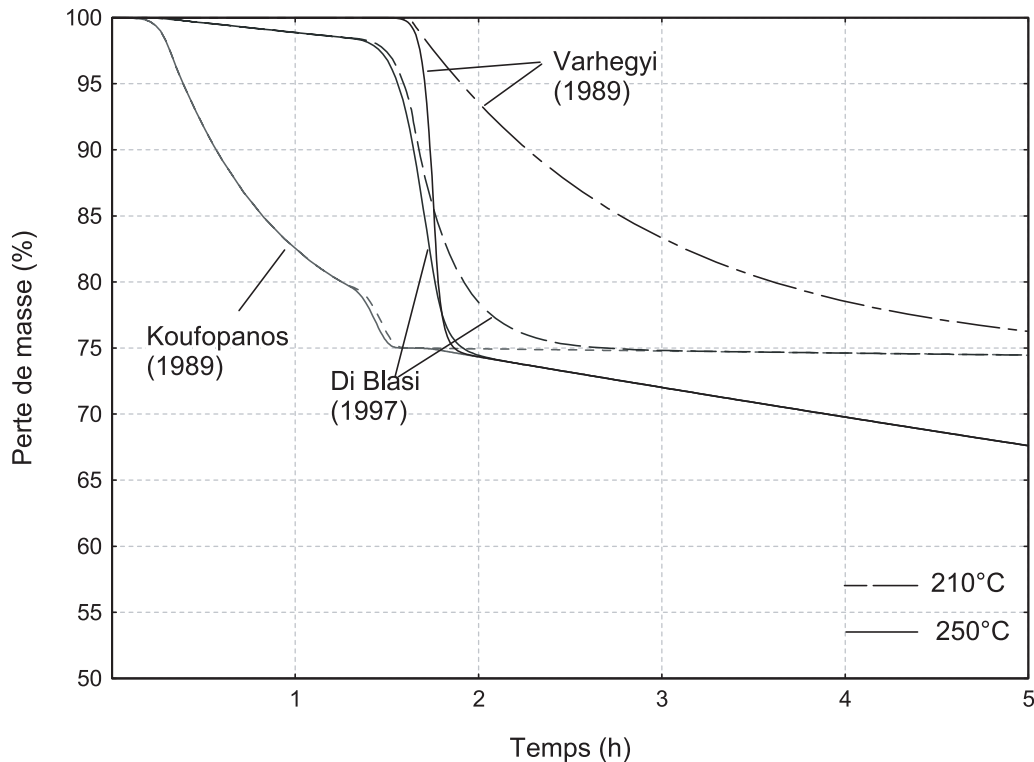


Figure 16. Simulation de la perte de masse globale du bois à partir de 3 modèles d'hémicelluloses à 210 °C et 250 °C.

retrouvons cette tendance avec le modèle à réactions successives qui donne un taux de perte de masse légèrement supérieur à 20 %. Les autres types de modèles donnent des cinétiques très rapides par rapport à la réalité expérimentale.

À 250 °C, la courbe expérimentale donne une perte de masse proche de 20 % sur un intervalle de temps relativement court (20 min). Les modèles à réactions parallèles et combinés sont peu représentatifs de la réalité expérimentale. À noter que le modèle de Koufopoulos a peu d'impact sur le comportement global du bois à 210 °C ou 250 °C. À cette température, seul le modèle de Varhegyi (réactions successives) se rapproche des résultats expérimentaux, mais présente une cinétique plus rapide. En fin de traitement, le taux de perte de masse simulé est voisin de 35 %. Globalement, ce modèle semble le plus adapté pour décrire la décomposition thermique des hémicelluloses entre 200 et 300 °C. Varhegyi qui a comparé plusieurs modèles confirme ces résultats, cependant il n'exclut pas la possibilité de rajouter une troisième réaction comme l'ont fait Ward et Braslaw [64]. Pour la suite de notre étude, nous retiendrons le modèle à deux réactions successives de Varhegyi.

La figure 17 représente les vitesses de réactions K en fonction de $1/T$ pour chacun des modèles retenus. Entre 250 et 360 °C, la décomposition thermique de la cellulose, représentée par deux réactions compétitives, montre que la réaction de déshydratation prédomine pour les basses températures. Cette observation confirme les résultats évoqués dans la littérature [2], c'est-à-dire la possibilité de représenter la dégradation de la cellulose par une unique réaction de déshydratation pour des températures inférieures à 280 °C. Les hémicelluloses ont été

caractérisées entre 200–340 °C par deux réactions successives. Dans cet intervalle, la première réaction notée K_1 est plus sensible à la température que K_2 . K_1 étant la réaction la plus rapide, nous ne sommes pas limités par la formation du solide intermédiaire s_1 . La première réaction contrôlera la réaction globale de dégradation des hémicelluloses. Les paramètres cinétiques de la lignine ont été calculés sur un intervalle de températures très large ce qui peut limiter la précision des valeurs obtenues. Dans le cas de notre étude, nous observons la présence de réactions chimiques dès 200 °C, bien avant les réactions de dégradation des celluloses, ce qui semble en accord avec la littérature [4]. De manière générale, la décomposition thermique du bois sera contrôlée par la réaction la plus lente, c'est-à-dire la réaction de dégradation de la cellulose. Au-delà de 315 °C, la lignine devient le facteur limitant. Ces observations montrent que dans notre plage d'étude, le traitement thermique pourra être conduit de façon à privilégier une décomposition plus ou moins rapide de la cellulose.

4.5. Résultats et simulation

Selon l'hypothèse de Shafizadeh et McGinnis [49] concernant l'indépendance de la décomposition thermique des principaux constituants du bois, l'extrapolation à des composés ligno-cellulosiques plus complexes n'étant pas encore validée [3], nous avons rédigé un code utilisant le système de calcul « Matlab » pour étudier le comportement de chacun des constituants soumis à un traitement à 210 °C et 250 °C pendant 10 h. Nous savons que dans ces conditions opératoires, les propriétés

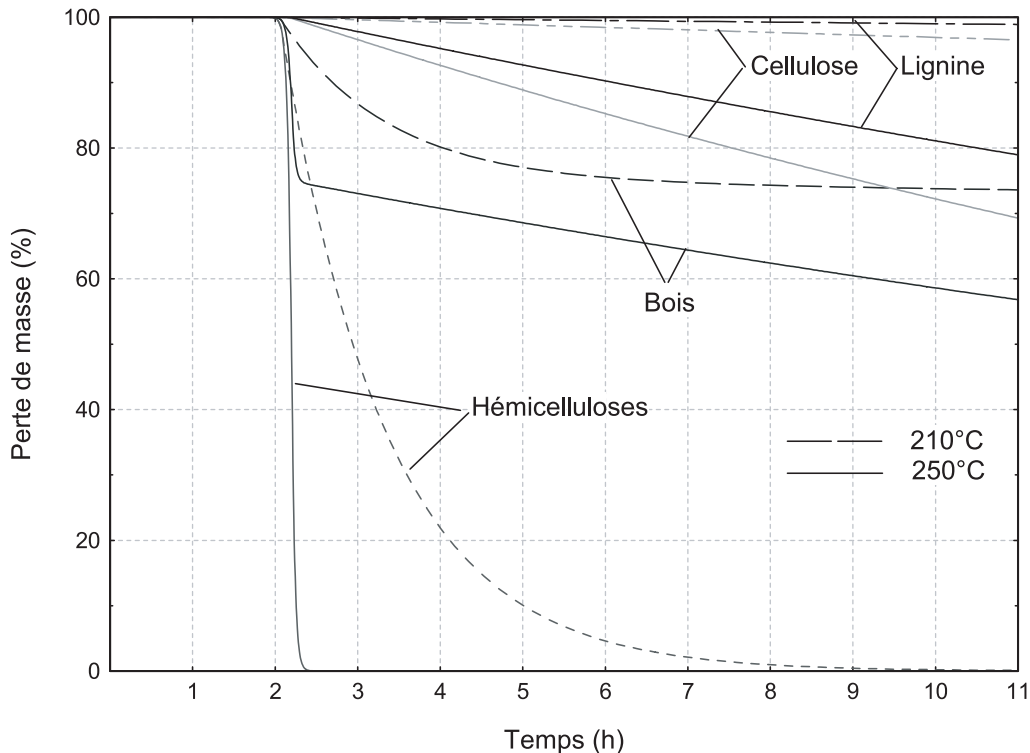


Figure 18. Courbes théoriques de la décomposition thermique du bois et de ses constituants à 210 et 250 °C.

des hémicelluloses alors que les plus hautes températures correspondent à la décomposition de la cellulose et des lignines.

Bien que nous ayons utilisé les courbes obtenues sur du bois pour choisir le modèle de dégradation des hémicelluloses, force est de constater que le mélange des composés du bois dans les proportions habituellement énoncées ne donne pas systématiquement le thermogramme obtenu pour le bois. Les phénomènes observés pour le mélange apparaissent à plus basse température que ceux du bois et sont plus marqués. Ceci rend compte de l'importance de la structure et des liaisons intramoléculaires dans le bois. Ainsi s'il y a additivité des pertes de masse, des études sur du hêtre ont montré qu'environ 14,4 % de la perte de masse totale du bois en fin d'isotherme proviendrait des dégradations de l'holocellulose et 6 % des lignines. Les 4 à 5 % de perte de masse supplémentaires proviennent des composés extractibles, les premiers à se décomposer [4].

5. CONCLUSION

Durant ces cinq dernières décennies, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été entrepris pour mieux comprendre les mécanismes complexes mis en jeu lors de la dégradation thermique de la biomasse. Le schéma mono-réactionnel est resté durant plusieurs années le modèle de référence pour un grand nombre d'auteurs. Les phénomènes physiques ont pu être simulés mais en formulant bon nombre d'hypothèses. Depuis sont apparus de nouveaux modèles, plus complexes, incluant des réactions parallèles, consécutives ou compétitives

et tenant compte des réactions secondaires. Généralement développé pour les hautes températures, nous avons montré comment à partir d'une formulation simpliste, la dégradation thermique de la cellulose, des hémicelluloses et des lignines a progressivement évolué vers des schémas réactionnels complexes à l'origine de notre formulation. Nous avons fait le choix de retenir une approche analytique, cherchant à séparer les trois composés principaux du bois, et à caractériser chacun d'eux séparément, dans l'espoir d'observer pour le bois une additivité des réponses de chacun de ses composants. Ce dernier exercice montre combien il est difficile de vérifier cette additivité ne serait-ce que par la diversité des modèles et paramètres cinétiques qui sont proposés dans la littérature. Cette étude a permis de définir les paramètres expérimentaux les mieux adaptés à la torréfaction. Ces mécanismes réactionnels sont insérés dans un code numérique complexe nommé *TransPore* (TRANSferts couplés en milieu POREux) [39, 59] qui se révèle être un outil doué de prédiction du traitement thermique à l'échelle de la macro-particule. Il fera l'objet d'une prochaine publication.

RÉFÉRENCES

- [1] Alves S.S., Figueirido J.L., Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 17 (1989) 37–46.
- [2] Antal M.J., Varhegyi G., Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge, *Industrial and Engineering Chemistry* 34 (1995) 703–717.

- [3] Antal M.J., Varhegyi G., Jakab E., Cellulose pyrolysis kinetics: revisited, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1267–1275.
- [4] Avat F., Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois (20–300 °C) : transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Saint-Étienne, 1993, p. 237.
- [5] Baumberger S., Dole P., Lapierre C., Using transgenic poplars to elucidate the relationship between the structure and the thermal properties of lignins, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 2450–2453.
- [6] Baumberger S., et al., Lignines et environnement : de la préservation du bois à l'élaboration de plastiques biodégradables, Les rencontres de l'INA, 9 et 10 avril, 2002, Grignon.
- [7] Beall F.C., Differential calorimetric analysis of wood and wood components. *Wood Sci. Technol.* 5 (1971) 159–175.
- [8] Beall F.C., Eickner H.W., Thermal degradation of wood components: a review of the literature. FPL Research Paper No. 130, USDA Forest Products Laboratory, 1970.
- [9] Bilbao R., Millera A., Arauzo J., Kinetics of weight loss by thermal decomposition of xylan and lignin. Influence of experimental conditions. *Thermochim. Acta* 143 (1989) 137–148.
- [10] Blazek J., et al., Study of the thermal degradation of lignin in the inert atmosphere, *Entropie* 235/236 (2001) 6–11.
- [11] Bonhke I., Étude expérimentale et théorique des traitements thermiques du bois. Caractérisation physico-mécanique des bois traités, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Saint-Étienne (1993) 205.
- [12] Bourgois J., Bartholin M.C., G. R., Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product, *Wood Sci. Technol.* 23 (1989) 303–310.
- [13] Bradbury A.G.W., Sakai Y., Shafizadeh F., A kinetic model for pyrolysis of cellulose, *Combust. Sci. Technol.* 23 (1979) 3271–3280.
- [14] BRE-CT-5006 E.B., Upgrading of non durable wood species by appropriate pyrolysis thermal treatment, EC-Industrial & Materials Technologies Programme (Brite-EuRam III), 1998, p. 17.
- [15] Broido A., Weinstein M., Low temperature isothermal pyrolysis of cellulose, *Combust. Sci. Technol.* 3 (1971) 285–296.
- [16] Chornet E., Roy C., Compensation effect in the thermal decomposition of cellulosic materials, *Thermochim. Acta* 42 (1980) 389–393.
- [17] Cozzani V., et al., A new method to determine the composition of biomass by thermogravimetric analysis, *Can. J. Chem. Eng.* 75 (1997) 127–133.
- [18] Di Blasi C., Lanzetta M., Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 40–41 (1997) 287–303.
- [19] Dirol D., Guyonnet R., The improvement of wood durability by retification process, in: 24th Annual meeting from the International Research Group on Wood Preservation, Orlando-USA, 1993.
- [20] Felfli F., Luengo C., Beaton P., A numerical model for biomass torrefaction, in: European conference, 10th, Wurzburg, Germany, 1998.
- [21] Fisher T., et al., Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 62 (2002) 331–349.
- [22] Florentin G.H., Research priorities for construction timber and wood from now until 2005. – Quelles priorités pour la recherche sur le bois dans la construction d'ici 2005 ? CTBA Info 99 (2003) 17–20.
- [23] Gronli M.G., A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass pyrolysis, wood, tar, char, *Univ. 1 Trondheim, Trondheim*, 1996, p. 342.
- [24] Jakab E., Faix O., Till F., Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 40–41 (1997) 171–186.
- [25] Jakab E., et al., Thermogravimetry/mass spectrometry study of 6 lignins within the scope of an international round robin test, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 35 (1995) 167–179.
- [26] Kamdem D., Pizzi A., Jermannaud A., Durability of heat-treated wood. *Holz Roh Werkst.* 60 (2002) 1–6.
- [27] Kollmann F., Topf P., Exothermic reactions of wood at elevated temperatures, *J. Fire Flammability* 2 (1971) 231–239.
- [28] Kotilainen R., Alen R., Arpiainen V., Changes in the chemical composition of Norway spruce (*Picea abies*) at 160–260 °C under nitrogen and air atmospheres, *Paperi ja Puu/Paper Timber*, 81 (1999) 384–388.
- [29] Kotilainen R., Chemical changes in wood during heating at 150–260 °C, in Department of Chemistry, University of Jyväskylä, Finland, 2000, p. 51.
- [30] Koufopoulos C.A., Mashio G., Lucchesi A., Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass component, *Can. J. Chem. Eng.* 67 (1989) 75–84.
- [31] Kung H.C., Kalelkar A.S., On the heat of reaction in wood pyrolysis, *Combust. Flame* 20 (1973) 91–103.
- [32] Labat J., Castera P., Guyonnet R., Étude de caractérisation du pin maritime réifié, Journées Techniques de la Chambre de Commerce et d'Industrie des Landes, DRIRE Aquitaine, Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt, Soustons, 2000, p. 25.
- [33] Militz H., Tjeerdma B., Heat treatment of wood by the PLATO-process, SHR timber research Universitat gottingen, Wageningen, Netherland Gottingen, Germany, 2000, p. 10.
- [34] Milosavljevic I., Suuberg E.M., Cellulose thermal decomposition kinetics: Global mass loss kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1995) 653–662.
- [35] Mouras S., et al., Physical properties of non durable woods with a low temperature pyrolysis treatment. Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée, *Ann. For.* 59 (2002) 317–326.
- [36] Nunn T.R., et al., Products compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood. *Industrial & Engineering Chemistry, Process Design Dev.* 24 (1985) 836–844.
- [37] Orfão J.J.M., Figueiredo J.L., A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments, *Thermochim. Acta* 380 (2001) 67–78.
- [38] Pavlath A.E., Gregorski K.S., Thermoanalytical studies of carbohydrate pyrolysis, in: Poverend R., Milne T.A., Mudge L.K. (Eds.), *Fundamentals of thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science, London, 1985.
- [39] Perré P., Turner I.W., The use of macroscopic equations to simulate heat and mass transfer in porous media, in: Turner I.W., Mujumdar A.S. (Eds.), *Mathematical modeling and numerical techniques in drying technology*, M. Dekker, 1996.
- [40] Rahjohnson J.R., Guyonnet R., Guilhot B., Experimental study and modelling of the wood retification process, in: Bimbenet J.J., Dumoulin E., Trystam G. (Eds.), *Automatic Control of Food and Biological Process*, Elsevier science B.V., 1994, pp. 227–235.
- [41] Ramiah M.V., Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin, *J. Appl. Polym. Sci.* 14 (1970) 1323–1337.
- [42] Rapp A.O., sailer M., heat treatment of wood in Germany – state of the art, Bundesforschungsanstalt fur Forst-und Holzwirtschaft, Hamburg, 2000, p. 15.
- [43] Rath J., et al., Heat of wood pyrolysis, *Fuel Guildford*, 82 (2003) 81–91.
- [44] Roberts A.F., The heat of reaction during the pyrolysis of wood, *Combust. Flame* 17 (1971) 79–86.
- [45] Rousset P., Optimisation des paramètres de process pour l'amélioration de la durabilité des bois par traitement thermique, CNAM Languedoc Roussillon, Montpellier, 1998, p. 65.

- [46] Santos Antonio J., Mechanical behavior of eucalyptus wood modified by heat, *Wood Sci. Technol.* 34 (2000) 39–43.
- [47] Sefain M.Z., El-Kalyoubi S.F., Shukry N., Thermal behavior of holo and hemicellulose obtained from rice straw and bagasse, *J. Polym. Sci.* 23 (1985) 1569–1577.
- [48] Shafizadeh F., Bradbury A.G.W., Thermal degradation of cellulose in Air and Nitrogen at low temperature, *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979) 1431–1441.
- [49] Shafizadeh F., McGinnis, chemical composition and thermal analysis of cottonwood, *Carbohydr. Res.* 16 (1971) 273–277.
- [50] Simmons G.M., Gentry M., Particulate size limitations due to heat transfer in determining pyrolysis kinetics of biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 10 (1986) 117–127.
- [51] Sivonen H., et al., Magnetic resonance studies of thermally modified wood, *Holzforschung* 56 (2002) 648–654.
- [52] Sjostrom E., *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, San Diego: Academic Press, Inc., 1993.
- [53] Stamm A.J., *Wood and cellulose science*, *Indus. Eng. Chem.* (1956) 48.
- [54] Syrjanen T., Jamsa S., Viitaniemi P., heat treatment of wood in Finland – state of the art, technical research centre of Finland building technology: espoo, 2000, p. 12.
- [55] Tang W.K., Effect of Inorganic Salts on Pyrolysis of Wood, Alpha-Cellulose and Lignine, FPL Research Paper No. 71, USDA Forest Products Laboratory, 1967.
- [56] Tang W.K., Neill W.K., Effect of flame retardants on pyrolysis and combustion of alpha-cellulose, *J. Polym. Sci.* 6 (1964) 65–81.
- [57] Tinney E.R., The combustion of wooden dowels in heated air, in: Tenth Intern. Symp. on combustion, 1965.
- [58] Tjeerdsma B., et al., Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement, *Holz Roh Werkst.* 56 (1998) 149–153.
- [59] Turner I.W., Perré P., A synopsis of the strategies and efficient resolution techniques used for modelling and numerically simulating the drying process, in: Turner I.W., Mujumbar A.S. (Eds.), *Numerical methods and mathematical modelling of the drying process*, M. Dekker, 1996, p. 1–82.
- [60] Van der Hage E.R.E., Mulder M.M., Boon J.J., Structural characterization of lignin polymers by temperature resolved in source pyrolysis mass spectrometry and curie point pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 25 (1993) 149–183.
- [61] Varhegyi G., et al., Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse, *Energy Fuel* 3 (1989) 329–335.
- [62] Varhegyi G., Jakab E., Antal M.J., Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis is true? *Energy Fuel* 8 (1994) 1335–1352.
- [63] Vernois M., heat treatment of wood in France – state of the art, Centre Technique du Bois et de l'Ameublement: Paris, 2000, p. 5.
- [64] Ward S.M., Braslaw J., Experimental weight loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum. *Combust. Flame* 61 (1986) 261–269.
- [65] Williams P.T., Besler S., Thermogravimetric analysis of the component of biomass, in: Bridgewater A.V. (Ed.), *Advances in thermochemical biomass conversion*, Blackie Academic & Professional: London, 1994.
- [66] Zaman A., Alen R., Kotilainen R., Thermal behavior of scots pine (*pinus sylvestris*) and silver birch (*Betula pendula*) at 200–230 °C, *Wood Fiber sci.* 32 (2000) 138–143.
- [67] Zaror C.A. Pyle D.L., Competitive reactions model for the pyrolysis of lignocellulose: a critical study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 10 (1986) 1–12.
- [68] Zerriouh A., Belkbir L., Étude dilatométrique de la pyrolyse du xylane en régime non isotherme, *Thermochim. Acta* 351 (2000) 171–175.
- [69] Zsako J., The kinetic compensation effect, *J. Therm. Anal.* 9 (1976) 101–108.