

HYDRO- LIQUÉFACTION DE BOIS TROPICAUX ET D'AUTRES BIOMASSES TROPICALES ⁽¹⁾

par Jacqueline DOAT

*Directeur des Recherches sur le Bois
au Centre Technique Forestier Tropical*

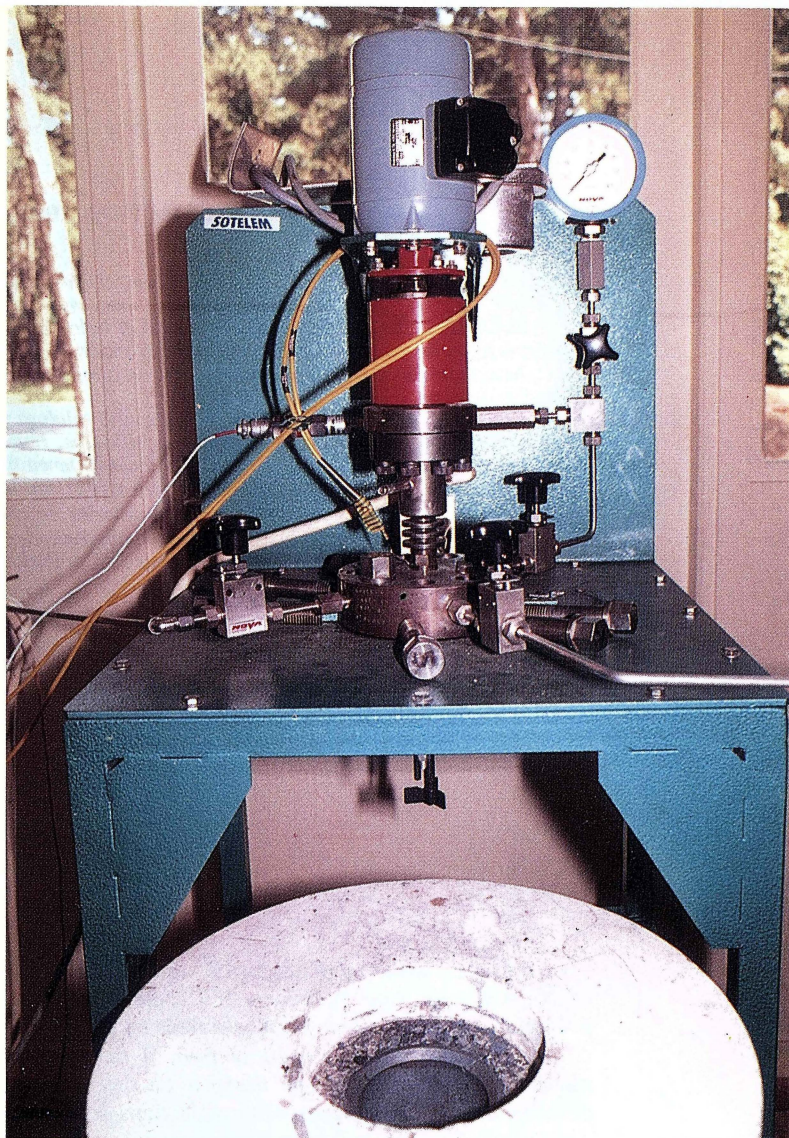


Photo Villeneuve.

*Réacteur haute pression pour essais
d'hydroliquéfaction du bois.*

SUMMARY

THE HYDROLIQUEFACTION OF TROPICAL WOODS AND OTHER TROPICAL BIOMASSES

Jacqueline DOAT

Director of Wood Research

The C.T.F.C. has carried out a study of the hydroliquefaction of tropical raw materials. In an initial stage, the optimal conditions of reaction in an aqueous medium and in the presence of hydrogen were determined for a Congolese Eucalypt.

The treatment adopted was then applied to cellulose, lignins, and various tropical woods and raw materials.

These trials showed that cellulose and woods rich in cellulose liquefied more easily than lignin and highly lignified woods. Conversely, tar yields are higher for compounds rich in lignin. The substances obtained have a high calorific value (more than 7,000 kcal/kg) in most cases. But they are related more to pitch than to oil. Subsequent cracking treatment or separation of the different constituents will be necessary if they are to be used as fuel.

Other trials were also carried out : pretreatment of woods and use of organic solvents. Their results have indicated the lines along which future work should be directed.

(1) La réalisation technique des essais a été effectuée par Dominique VINCENT, technicien supérieur à la Division Chimie-Energie du C.T.F.T.

RESUMEN

HIDROLICUACION DE MADERAS TROPICALES Y DE OTRAS BIOMASAS TROPICALES

Jacqueline DOAT

Directora de Investigaciones acerca de la Madera

El C.T.F.T. ha procedido al estudio de la hidrolicuación de materias primas tropicales. En una etapa preliminar, se han determinado ya las condiciones óptimas de la reacción en medio acuoso y en presencia de hidrógeno de un eucalipto congolés.

Acto seguido, se ha aplicado el tratamiento adoptado a la celulosa, las ligninas y distintas maderas y materias primas tropicales.

Estos ensayos han permitido demostrar que la celulosa y las maderas de alto contenido de celulosa se licuan con mayor facilidad que la lignina y las maderas altamente lignificadas. Inversamente, los rendimientos en alquitranes son más elevados para los compuestos ricos en lignina. Los productos obtenidos tienen un valor calorífico elevado (más de 7 000 kcal/kg) para la mayor parte de los mismos. No obstante, guardan mayor semejanza con las breas que con los aceites. En caso de contemplar un empleo como combustible, hay que considerar un tratamiento ulterior de craqueo o de separación de sus distintos componentes.

También se han efectuado otros ensayos : pretratamientos de las maderas, empleo de disolventes orgánicos cuyos resultados han demostrado descubrir hacia qué direcciones será preciso orientar estos trabajos.

INTRODUCTION

Le bois a été jusqu'au début du 19^e siècle la principale source d'énergie dans le monde. S'il a été abandonné progressivement par les pays industrialisés au profit tout d'abord du charbon, puis du pétrole, il demeure la matière première énergétique numéro un des pays en développement. Son regain d'actualité dans le monde occidental a été motivé, au cours de ces dernières années, par sa propriété essentielle qui est d'être renouvelable.

Avant de traiter de la liquéfaction, sujet de cet article, il convient de rappeler les différentes filières de production d'énergie à partir de la biomasse qui peuvent être classées dans des familles différentes.

- les voies thermochimiques (combustion, pyrolyse et carbonisation, gazéification et liquéfaction),
- les voies biochimiques (hydrolyse acide ou enzymatique, fermentation alcoolique, acétone butylique ou méthanique).

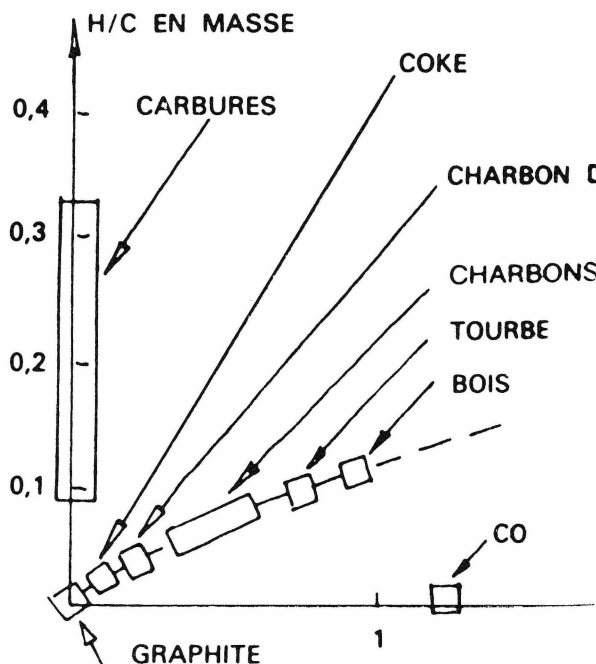
Actuellement, l'intérêt des pays en développement se porte presque uniquement sur la combustion et la carbonisation car le bois de feu et le charbon de bois resteront pendant de nombreuses années les produits énergétiques de base de ces régions. Le rôle du C.T.F.T. est donc de poursuivre et de développer les recherches dans ces domaines. Toutefois, il n'apparaît pas souhaitable de ne s'intéresser qu'à ces deux sujets, car tout progrès ne s'obtient qu'en allant de l'avant. C'est pourquoi, même si les débouchés éventuels de la liquéfaction directe du bois ne peuvent être espérés qu'à long terme, il a paru intéressant d'étudier les possibilités des bois et biomasses tropicales en comparaison des essences tempérées traitées par les autres organismes Européens ou Nord-Américains, le but de la recherche étant la production de composés liquides utilisables pour l'énergie ou la synthèse chimique.

GÉNÉRALITÉS

La liquéfaction (ou hydroliquéfaction ou encore hydrogénolyse) de la biomasse consiste à transformer **directement**, par voie thermochimique sous pression, un matériau solide en produit hydrocarboné fluide à forte valeur énergétique. Le procédé d'hydroliquéfaction très exploré ces derniers temps, n'est cependant pas un type nouveau de traitement. Vers 1910-1915, BERGIUS a déjà tenté d'hydrogéner des produits végétaux à température

élevée et sous pression d'hydrogène. Depuis lors, d'autres travaux ont été également réalisés sur la lignine, le charbon minéral.

Mais c'est au cours de ces cinq dernières années que se sont développés les travaux de liquéfaction de la biomasse : en France, aux U.S.A., en Suède, au Canada, etc... Une liste bibliographique (non limitative) est donnée en annexe.



$H/C = \text{hydrogène/carbone.}$

$O/C = \text{oxygène/carbone.}$

Classification des charbons en axes O-H (d'après le « Guide technique de la Carbonisation »).

D'un point de vue théorique, le but de l'hydroliquéfaction est de transformer le bois, composé principalement de carbone (49 à 50 %), d'oxygène (43 à 44 %) et d'hydrogène (6 % environ), en un produit se rapprochant de la formule des hydrocarbures, c'est-à-dire ne contenant pas ou peu d'oxygène.

Pour ce faire, deux solutions sont envisageables :

- éliminer l'oxygène du bois,
- fixer de l'hydrogène.

En fait, il est intéressant de combiner ces deux possibilités et d'utiliser pour cela un gaz réducteur qui peut être de l'hydrogène, de l'anhydride de carbone ou un mélange CO/H_2 dans des conditions adéquates de milieu, de température et de pression.

A titre indicatif, il est donné ci-dessus un diagramme H/C-O/C (rapports molaires) permettant de situer le bois, les hydrocarbures et certains corps utilisés couramment comme source d'énergie.

DÉFINITION DU TRAVAIL EFFECTUÉ

Nous avons indiqué précédemment que de nombreux chercheurs étudiaient l'hydroliquéfaction dont, en particulier, au niveau français, les laboratoires de l'Université de NANCY I et ceux de l'Université de RENNES, le CEMAGREF, le C.E.A., etc... Des contacts existent entre ces organismes et le C.T.F.T. qui, par ailleurs, a envoyé un cadre de la Division Cellulose-Chimie-Energie, en année sabbatique à l'Université de Sherbrooke. Il s'agissait donc pour le C.T.F.T. de définir un programme de travail permettant de réaliser un travail original mais pouvant également être comparé à celui des autres partenaires avec lesquels les liens sont maintenus.

Il a été décidé d'explorer tout d'abord un créneau un peu différent de ceux déjà testés, en travaillant avec les conditions suivantes :

Matière première : produits tropicaux.

Gaz réducteur : hydrogène.

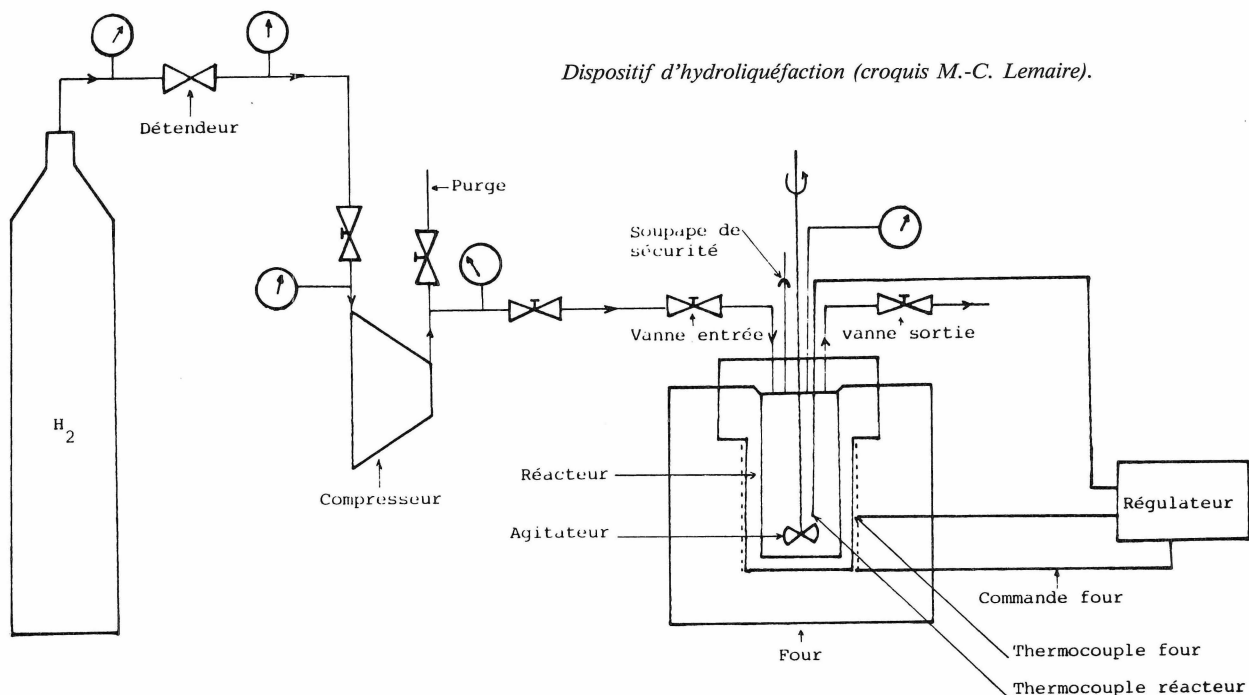
Solvant : eau.

Catalyseur : produits alcalins.

Avec cette technique, on a commencé par étudier l'influence des différents paramètres de la réaction et par fixer un mode opératoire donnant les meilleurs résultats.

Cette première phase d'étude a été réalisée sur le même échantillon : Eucalyptus hybride 12 ABL $\times$ *E. saligna* provenant des plantations congolaises (mélange de 17 clones à parties égales) dont les caractéristiques étaient les suivantes :

- densité anhydre : 0,57,
- pouvoir calorifique supérieur du bois anhydre : 19.830 kJ/kg (ou 4.750 Kcal.kg),
- analyse élémentaire : C : 49,5 % H : 6,0 %
O : 44,0 %, CO : 2,5 %



— composition chimique :

- extrait à l'alcool-benzène : 2,6 %,
- extrait à l'eau : 1,4 %,
- lignine : 29,8 %,
- pentosanes : 16,5 %,
- cellulose : 44,0 %,
- cendres : 0,5 %.

Le bois utilisé pour cette étude a été fractionné, mis en sciure et tamisé entre deux tamis de 0,40 et 0,16 mm d'ouverture de maille.

Dans un second temps, d'autres solvants et surtout d'autres matières premières ont été essayés pour déterminer l'influence de la nature du produit traité sur les résultats obtenus.

APPAREILLAGE UTILISÉ

L'appareillage utilisé, qui permet de travailler à température et pression élevées, a été réalisé sur plans par la Société SOTELEM. Il comprend principalement :

- un réacteur, avec couvercle et système d'agitation,
- une unité de commande et de régulation de la température,

— un circuit arrivée, compression du gaz et évacuation (voir schéma ci-dessus).

Les caractéristiques détaillées de chaque partie de l'appareil sont données ci-après :

Le réacteur

Ses principales caractéristiques sont :

- volume : 400 cm³,
- température maximale : 800 °C,
- pression de service : 500 bars,
- pression d'épreuve : 750 bars,
- matière : acier XN26TW.

Le couvercle (même matière que le réacteur) est maintenu par 9 vis que l'on serre à 12-15 kg.m avec une clé dynamométrique. L'étanchéité se fait par joint torique métal-métal.

L'agitation est assurée de la façon suivante :

- agitation magnétique haute pression, haute température avec refroidissement par circulation d'eau,
- vitesse : 0 à 1.000 tours/min,
- arbre de l'agitateur équipé de 3 pales démontables,

— entraînement par moteur 75 W/220 V type continu.

Le système d'agitation tel qu'il est conçu actuellement limite la pression de service à 300 bars. Il pourra éventuellement être remplacé de manière à travailler sous pression de 500 bars.

Le réacteur comprend en outre les aménagements suivants :

- une soupape d'éclatement à disque de rupture en nickel tarée 300 bars,
- un doigt de gant (pour thermocouple),
- une entrée de gaz avec vanne d'arrêt H.P.,
- un soutirage avec vanne d'arrêt et plongeur démontable,
- un manomètre (0-600 bars) avec vanne d'arrêt.

L'unité de commande et de régulation de température

Le four est un appareil prévu pour hautes températures, composé d'un bloc de bronze usiné sur lequel est spiralé un élément chauffant à haut flux, type thermo-coax, recouvert d'un bronze projeté en fusion.

La prise de température est faite par doigt de gant. Le four est placé sur un support élévateur à manivelle.

Le régulateur est composé d'un thermocouple (four)

et d'un appareil de détection avec bande proportionnelle de 3 %, modélisation de puissance par thyristors afin de l'adapter à la température choisie (200°-800 °C).

La protection de température est assurée par un autre régulateur indépendant de coupure totale (thermocouple dans le réacteur) pour la sécurité en cas de rupture de couple.

Le compresseur

Le gaz que l'on utilise pour l'hydroliquéfaction (hydrogène) est conditionné dans des bouteilles à 200 bars. Cette pression est suffisante pour les manipulations que nous envisageons (en milieu aqueux). Afin

de prévoir des évolutions éventuelles, l'installation a été complétée par un compresseur à membrane permettant de comprimer le gaz jusqu'à 1.000 bars.

Le système de mesure

Des appareils de mesure permettent de contrôler en parallèle la pression et la température.

Le contrôle de pression est fait par 3 manomètres à tube de bourdon : un à l'entrée, l'autre à la sortie du compresseur et le troisième pour le réacteur. De plus, un capteur de pression, relié à un enregistreur, donne la courbe d'évolution de la pression pendant la manipulation.

Le contrôle des températures est effectué par deux thermocouples K (Chromel Alumel) : un thermocouple dans le four (commande du chauffage) et un autre dans le réacteur (température dans le réacteur et sécurité), reliés à un enregistreur.

ÉTUDE DES PARAMÈTRES DE L'HYDROLIQUÉFACTION EN MILIEU AQUEUX

Chaque paramètre a été étudié en conservant constantes les autres conditions de traitement.

En fin d'hydrogénolyse, on a déterminé :

— la pression finale,

— le pH final,
— les rendements en huiles et goudrons,
— les taux de résidu et de conversion,
— les caractéristiques de l'huile ou du goudron obtenu, ainsi que celles du résidu.

Influence du pH

On a fait varier le pH initial du mélange en introduisant des quantités de soude allant de 0 à 1,6 g (soit environ 0 %-2,5 %-5 % et 10 % par rapport au bois), toutes les autres conditions étant maintenues constantes, à savoir :

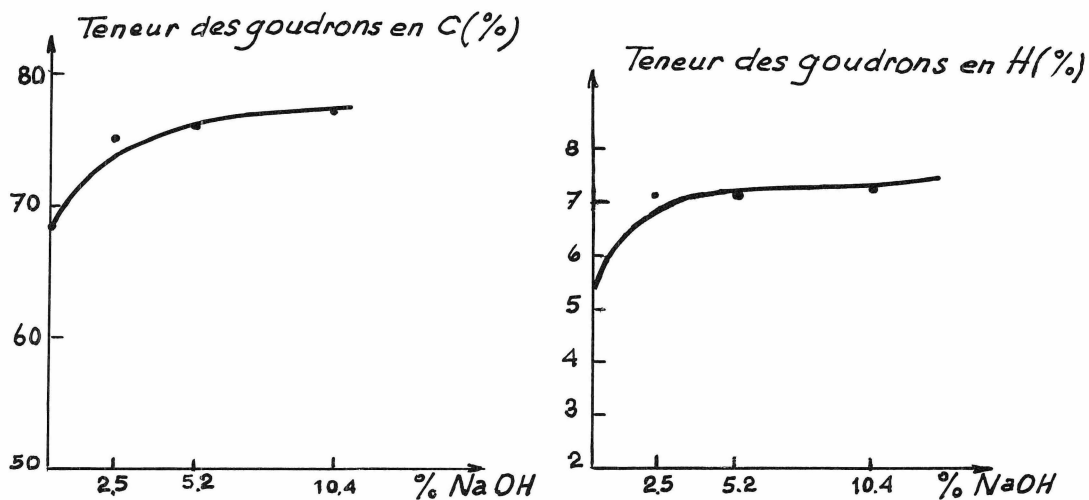
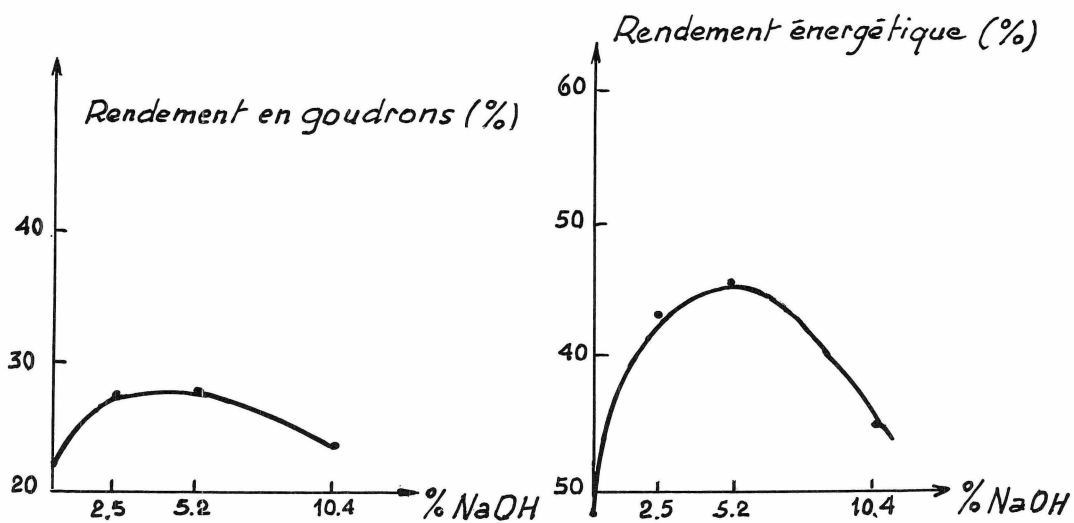
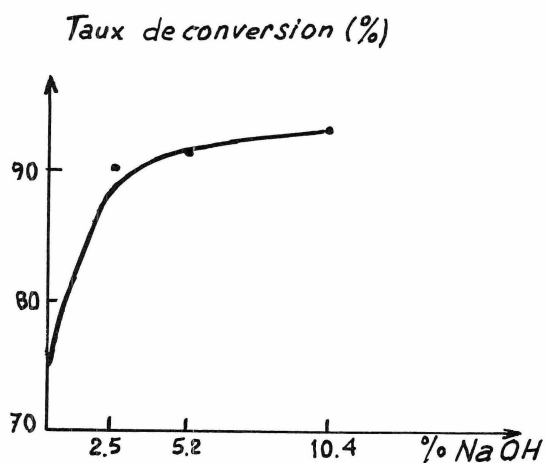
- quantité de bois anhydre : 15 g,
- quantité d'eau : 200 ml,
- pression initiale : 50 bars,
- température finale : 300°,
- durée de palier : 5 h 30.

Les résultats sont donnés au tableau A et à la série de graphiques A.

On remarque que le taux de conversion ainsi que les

rendements en goudrons et les rendements énergétiques passent par un maximum pour des pH initiaux de 12,5 à 13 et des pH de fin de réaction de l'ordre de 4,5 à 5. C'est donc ces conditions qui seront retenues (4 à 5 % de NaOH par rapport au bois) d'autant que la composition élémentaire de l'huile est équivalente pour 2,5 à 5 % de cosubstrat.

Notons aussi qu'un essai effectué avec des quantités très importantes de soude (50 % par rapport au bois) a donné, avec un pH final de 9, des résultats peu satisfaisants, tout le bois s'étant transformé en produits totalement solubles dans l'eau et irrécupérables dans les solvants. Cet essai montre qu'il n'y a pas, semble-t-il, intérêt à travailler avec un excès d'alcali.



GRAPHIQUES A. — INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE PRODUIT ALCALIN (NaOH)
 $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 5\text{ h}$, pression initiale = 50 bars.

TABLEAU A
INFLUENCE DU pH (COSUBSTRAT : SOUDE)

% NaOH par rapport au bois	0	2,5	5,2	10,4
pH initial	7	12,5	13	13,5
Pression à 300° (bars)	155	165	170	170
pH final	3,5	4,5	5	5,8
Taux de résidu %	25,6	10,0	8,6	6,1
Taux de conversion %	74,4	90,0	91,4	93,9
Rendement en goudron et huile %	22,0	27,3	27,8	23,7
Analyse élémentaire du goudron				
C %	68,2	75,4	75,6	77,3
H %	5,4	7,2	7,2	7,3
O %	26,4	17,4	17,1	15,4
Pouvoir calorifique du goudron				
en Kcal/kg	6.100	7.550	7.700	7.800
en kj/kg	25.500	31.600	32.200	32.600
Rendement énergétique % (goudron/bois)	28	43,4	45,4	39,4

Influence de la durée de réaction

Les durées de palier retenues ont été de 1/2 h, 1 h 30, 2 h 30, 4 h 30, 5 h 30 et 10 h.

Toutes les autres conditions de traitement ont été conservées constantes, à savoir :

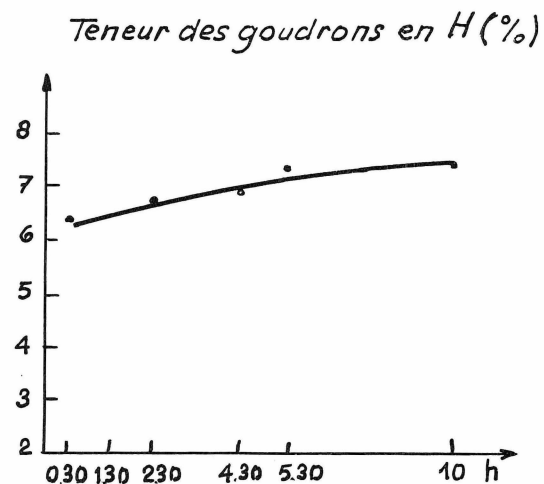
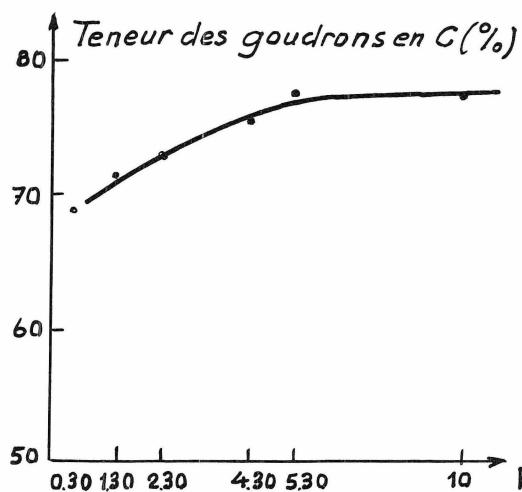
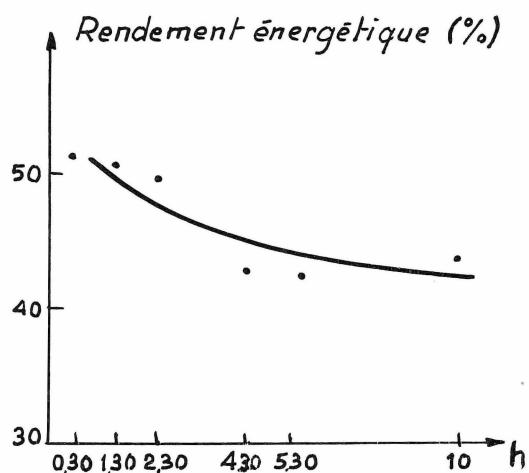
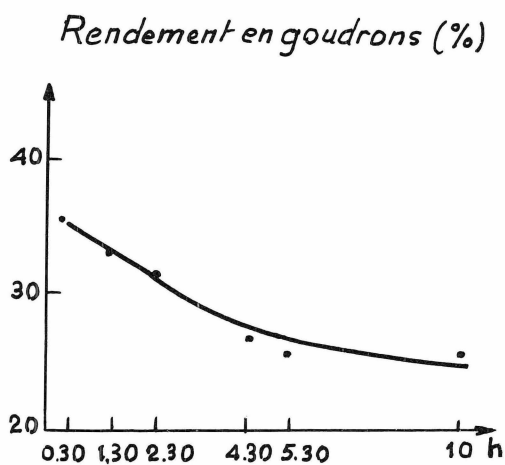
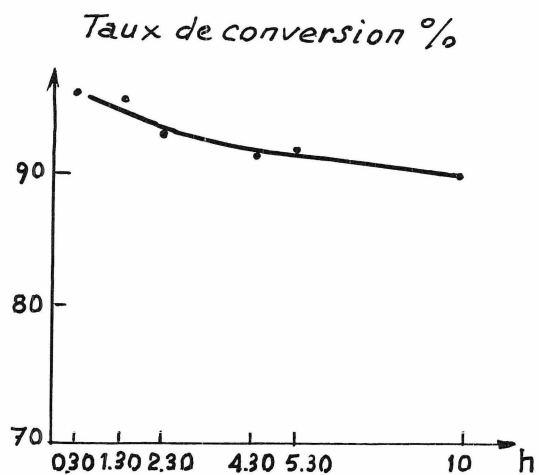
- quantité de bois : 15 g,
- quantité d'eau : 200 ml,

- pH initial : 13,0 (cosubstrat : NaOH),
- pression initiale : 50 bars,
- température finale : 300°.

Les résultats sont consignés dans le tableau B et l'on se reportera également aux graphiques B.

TABLEAU B
INFLUENCE DE LA DURÉE DE RÉACTION

Durée du palier	0 h 30		1 h 30		2 h 30		4 h 30		5 h 30		10 h	
Pression à 300° (bars)	147		148		150		160		150		150	
pH final	4,4		4,5		4,6		4,4		5,0		4,8	
Taux de résidu %	3,9		4,5		6,4		8,7		8,1		10,0	
Taux de conversion %	96,1		95,5		93,6		91,3		91,9		90,0	
Rendement en huile ou goudron	35,2		33,2		31,5		26,1		24,7		25,8	
<i>Analyse élémentaire du goudron et du résidu</i>	Goudron	Résidu	Goudron	Résidu	Goudron	Résidu	Goudron	Résidu	Goudron	Résidu	Goudron	Résidu
C %	69,0	69,8	71,4	71,6	72,5	72,7	75,3	75,6	77,5	77,1	77,9	81,2
H %	6,3	4,7	6,4	4,7	6,7	4,6	6,9	4,4	7,3	4,5	7,4	4,9
O %	24,6	25,5	22,2	23,7	20,8	22,7	17,8	20,0	15,2	20,4	14,7	13,7
<i>Pouvoir calorifique supérieur du goudron et du résidu</i>	Goudron	Résidu	Goudron	Résidu	Goudron	Résidu	Goudron	Résidu	Goudron	Résidu	Goudron	Résidu
En Kcal/kg	7.155	6.670	7.340	7.090	7.420	7.080	7.700	7.480	8.130	7.535	8.080	7.545
En kj/kg	29.900	27.900	30.700	29.700	31.000	29.600	32.200	31.300	34.000	31.500	33.800	31.600
Rendement énergétique % (goudron/bois)	53,0		51,3		49,3		42,3		42,2		43,8	



GRAPHIQUES B. — INFLUENCE DE LA DURÉE DE RÉACTION
(NaOH = 5 %, T = 300 °C, pression initiale : 50 bars).

Ces essais montrent que les rendements énergétiques et le taux de conversion en goudrons sont les meilleurs pour les traitements les plus rapides. Une durée de 1/2 h à 1 h paraît donc bien convenir.

On remarque cependant que les goudrons ont des taux de carbone et d'hydrogène et par là un pouvoir calorifique légèrement plus favorable pour les phases longues, mais cela ne compense pas malgré tout les baisses en rendement.

Enfin, l'analyse élémentaire du résidu, effectuée en parallèle de celle des goudrons indique que le résidu insoluble n'est pas constitué par du bois, mais par un produit en cours de transformation, intermédiaire entre le bois et les goudrons ou huiles solubles. Ce produit contient des taux en carbone comparables à ceux des goudrons, mais moins d'hydrogène et plus d'oxygène.

Influence du cosubstrat (ou agent alcalinisant)

Les essais précédents ont été réalisés en présence de soude mais, comme d'autres chercheurs préconisaient plutôt l'emploi de carbonate de sodium comme agent alcalinisant, quelques tests comparatifs ont été effectués avec ce catalyseur (ou plutôt ce cosubstrat). Plusieurs tests ont été réalisés en parallèle. On donne ci-après à titre indicatif les valeurs moyennes obtenues (pour 15 g de bois, 50 kg de pression initiale d'hydrogène et une température de 300° maintenue pendant 30 min).

Il semble que le carbonate conduise à des résultats assez voisins de ceux de la soude du point de vue qualité des goudrons mais les rendements énergétiques sont

un peu meilleurs. C'est donc Na₂CO₃ qui sera préféré comme tampon d'alcalinité.

Les quantités optimales à introduire au cours de la réaction ont été déterminées comme dans le cas de la soude en faisant varier les % de Na₂CO₃ par rapport au bois entre 3 et 23 avec comme autres conditions : température : 300°, durée : 1/2 h et pression initiale : 30 bars.

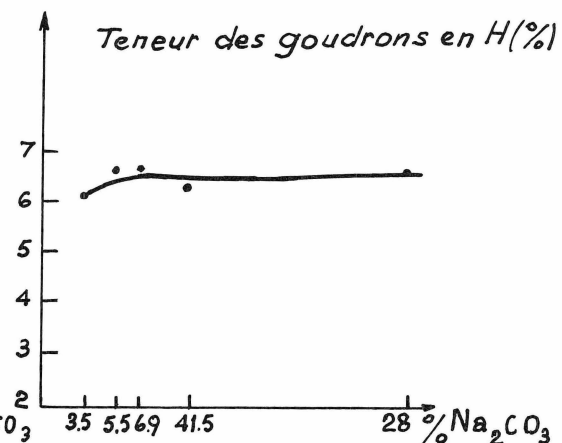
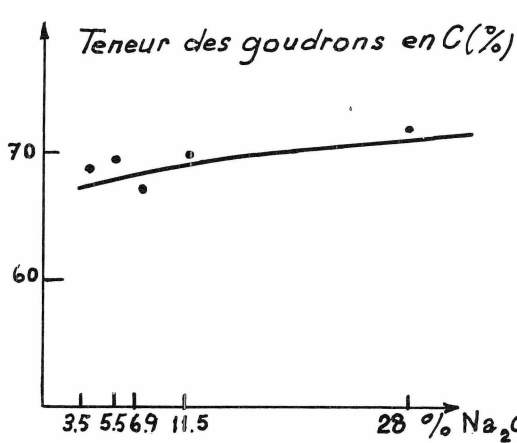
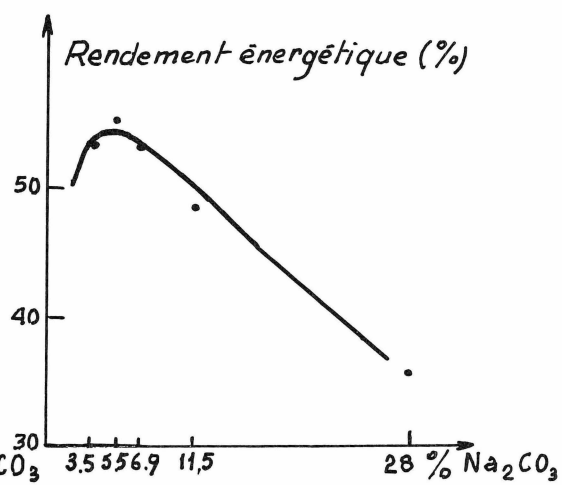
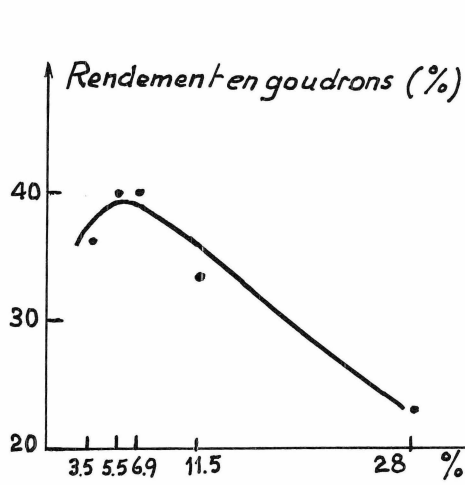
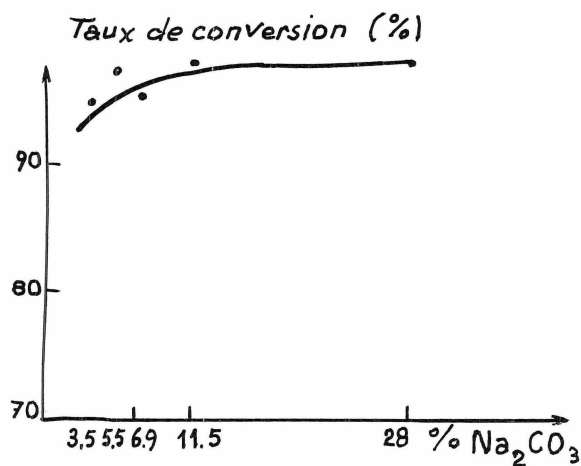
Les résultats trouvés sont donnés au tableau C et aux graphiques C. Ils montrent que 5 à 6 % de Na₂CO₃ (par rapport au bois) conviennent bien.

Cosubstrat	pH final	Taux de conversion	Rendement % huile et goudron	Composition du goudron			Rendement énergétique %
				C %	H %	p.c.s. Kcal/kg	
NaOH Na ₂ CO ₃	4,4	96,1	35,2	69,0	6,35	7.155	53,0
	4,0	94,0	36,7	70,4	6,3	7.170	55,7

TABLEAU C

INFLUENCE DU pH (COSUBSTRAT Na₂CO₃)

% Na ₂ CO ₃ par rapport au bois	3,5	5,5	6,9	11,5	28
pH initial	10,3	10,5	10,5	11,0	12,0
pH final	3,9	4,1	4,3	4,6	6,8
Taux de conversion %	94,4	96,7	95,6	97,8	97,8
Rendement en goudron %	36,1	39,9	40	32,9	23,2
Analyse élémentaire du goudron C %	68,7	69,5	67,6	69,9	72,1
H %	6,1	6,55	6,6	6,45	6,6
O %	25,2	23,9	25,8	23,6	21,3
p.c.s. du goudron : en Kcal/kg	7.060	6.700	6.900	7.000	7.260
en kj/kg	29.500	28.000	28.800	29.200	30.400
Rendement énergétique goudron/bois %	53,6	54,8	53,3	48,4	35,6



GRAPHIQUES C. — INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE PRODUIT ALCALIN (Na_2CO_3)
($T = 300^\circ\text{C}$, $t = 1/2\text{ h}$, pression initiale 30 bars).

Influence de la pression

On a réalisé une série de tests en faisant varier la pression initiale d'hydrogène entre 19 et 67 kg/cm², les autres conditions opératoires étant les mêmes :

15 g de bois,
200 ml d'eau,
température : 300°,
Na₂CO₃ : 5 %,
durée de palier : 30 min.

Les résultats sont donnés comme précédemment sous

forme de tableau et de graphiques (tableau D et graph. D) auxquels on se reportera.

Les chiffres enregistrés montrent qu'il ne semble pas nécessaire d'augmenter fortement la pression pour obtenir des résultats valables. A 30 bars les valeurs de rendement en goudrons passent par un maximum, tandis que les caractéristiques des produits formés varient peu. C'est cette pression qui sera retenue par la suite.

TABLEAU D
INFLUENCE DE LA PRESSION INITIALE D'HYDROGÈNE

Pression initiale (bars)	19	25	30	50	67
Pression à 300° (bars)	84	85	91	150	160
pH final	4,05	4,05	4,02	4,0	4,04
Taux de résidu %	5,7	5,6	4,95	6,0	4,3
Taux de conversion %	94,3	94,4	95,05	94,0	95,7
Rendement en goudron	35,0	35,0	38,2	36,7	36,1
Analyse élémentaire du goudron					
C %	70,5	66,2	69,5	70,4	69,8
H %	6,2	6,0	6,1	6,3	6,1
O %	23,3	27,8	24,4	23,3	24,1
P.c.s. du goudron					
en Kcal/kg	7.185	7.155	7.100	7.070	7.170
en kj/kg	30.000	29.900	29.700	29.500	30.000
Rendement énergétique goudron/bois %	52,9	52,7	57,1	54,6	54,5

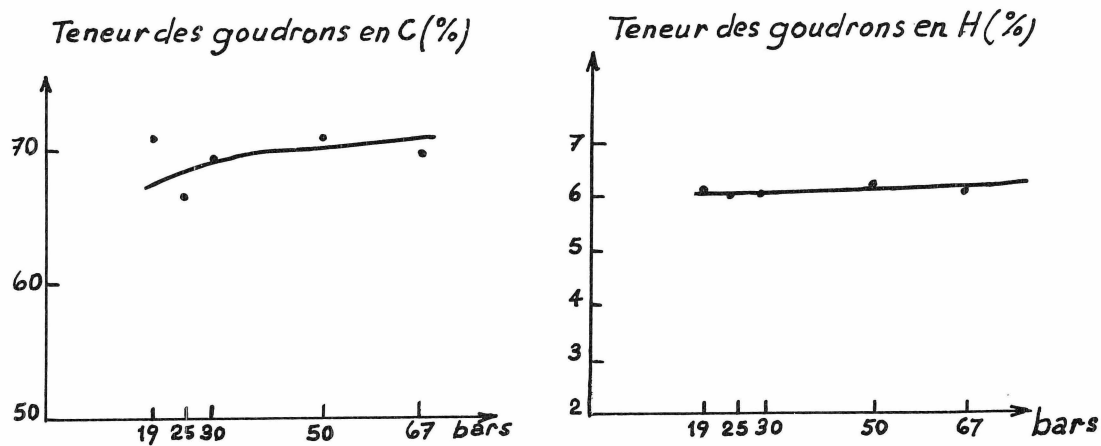
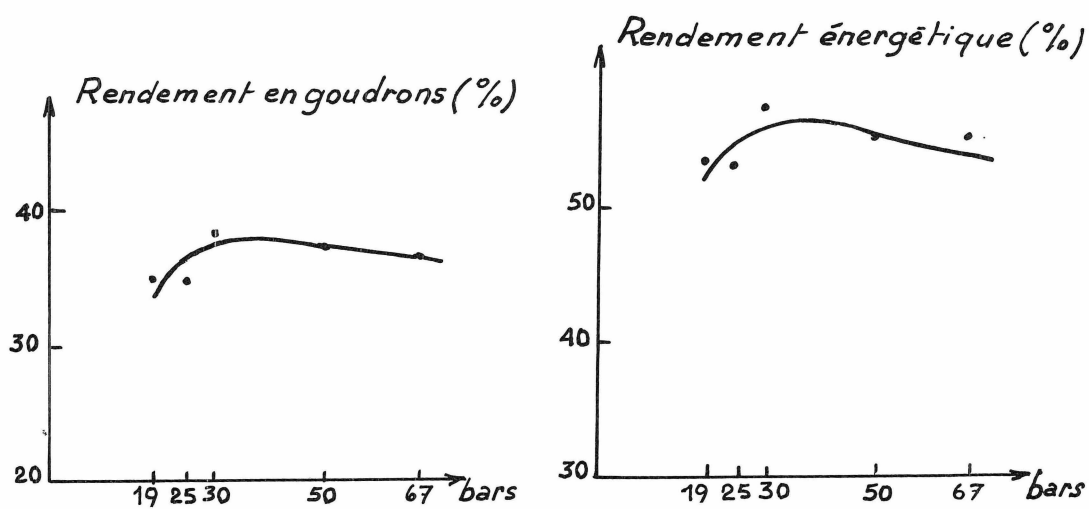
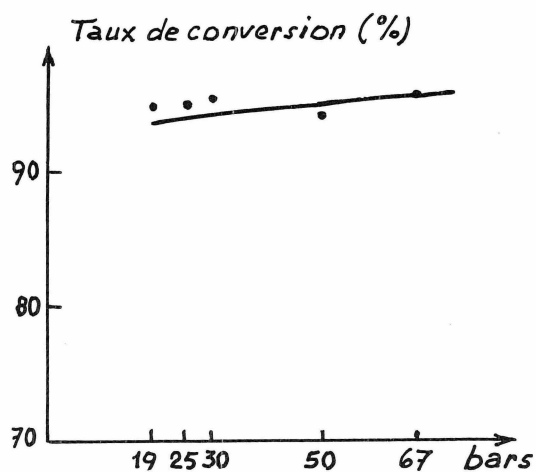
Influence de la quantité de solvant (eau)

Les essais précédents avaient tous été conduits avec 200 ml d'eau pour 15 g de sciure. On a fait varier, pour

mieux préciser l'action de ce paramètre, les volumes de liquide de 25 ml à 300 ml pour la même quantité initiale

TABLEAU E
INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE SOLVANT

Quantité d'eau (ml) (pour 15 g de bois) (pour 100 g de bois) Concentration en bois (g/l)	25 166 600	50 333 300	100 667 150	200 1.333 75	300 2.000 50
pH final	3,8	3,8	3,8	4,0	3,5
Taux de résidu %	15,7	12,7	9,3	5,0	7,6
Taux de conversion %	84,3	87,3	90,7	95,0	92,4
Rendement en goudron %	32,4	36,0	38,1	37,9	37,9
Analyse élémentaire des goudrons					
C %	68,8	70,9	70,4	69,5	69,0
H %	4,5	6,1	6,2	6,1	6,0
O %	26,7	23,0	23,4	24,4	25,0
P.c.s. des goudrons					
en Kcal/kg	6.900	7.160	7.090	7.020	6.940
en kj/kg	28.800	29.600	29.600	29.300	29.000
Rendement énergétique goudron/bois %	47,1	54,2	56,9	56,0	55,3



GRAPHIQUES D. — INFLUENCE DE LA PRESSION INITIALE
($\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5,3 \%$, $T = 300^\circ\text{C}$, $t = 1/2 \text{ h}$).

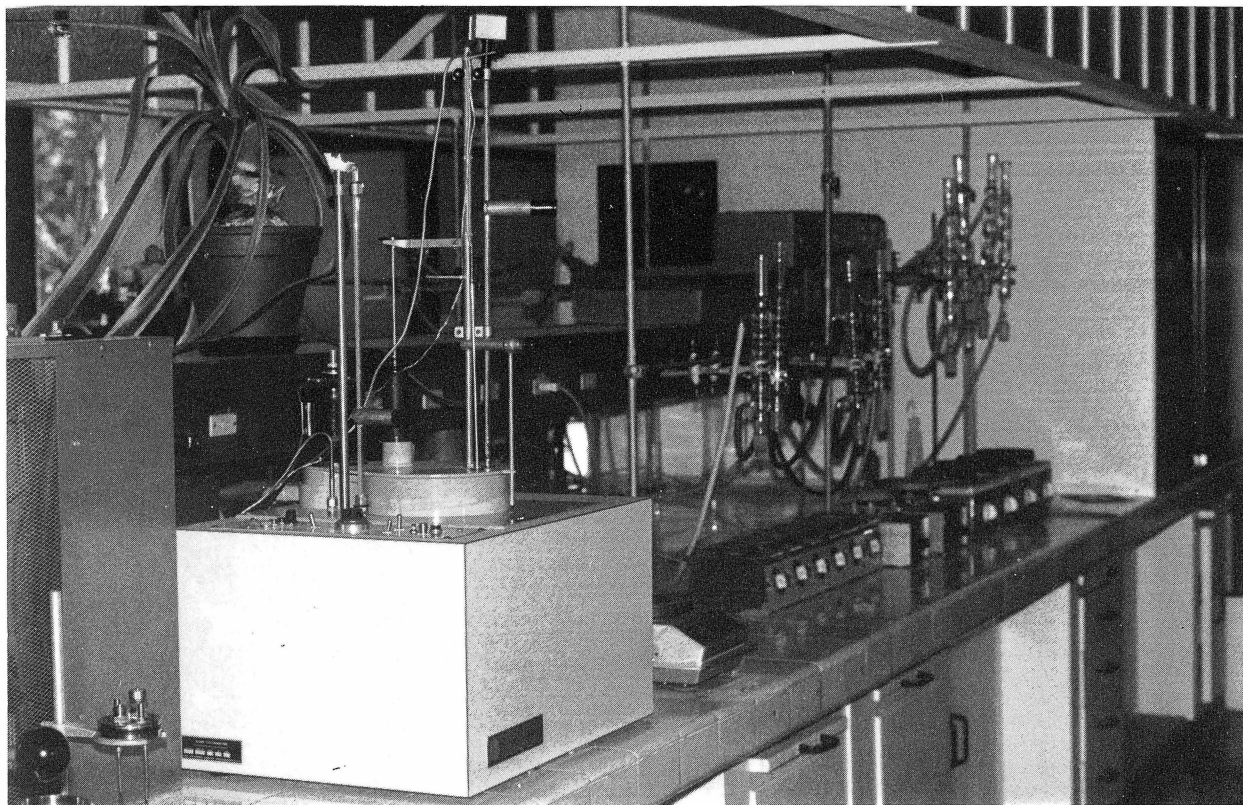


Photo Villeneuve.

Calorimètre adiabatique pour la mesure du pouvoir calorifique des huiles et des brais.

de bois (15 g) et les mêmes conditions de traitement :

- pression initiale : 30 bars,
- température finale : 300°,
- durée de palier : 1/2 h ,
- carbonate introduit : 5 %.

Les chiffres trouvés au cours de ces essais sont trans-

crits au tableau E et aux graphiques E. Ils montrent que les trop faibles quantités d'eau conduisent à des résultats moins intéressants du point de vue rendement pondéral en goudrons et rendement énergétique. Les meilleures conditions s'obtiennent avec des concentrations en bois tournant autour de 100 g/litre (soit 150 ml d'eau pour 15 g de bois).

Influence de la température

Trois températures ont été essayées : 250-300 et 360° avec les conditions suivantes :

- quantité de bois : 15 g,
- quantité de solvant : 200 ml,
- pression initiale : 30 bars,
- cosubstrat : Na_2CO_3 ,
- durée de palier : 1/2 heure.

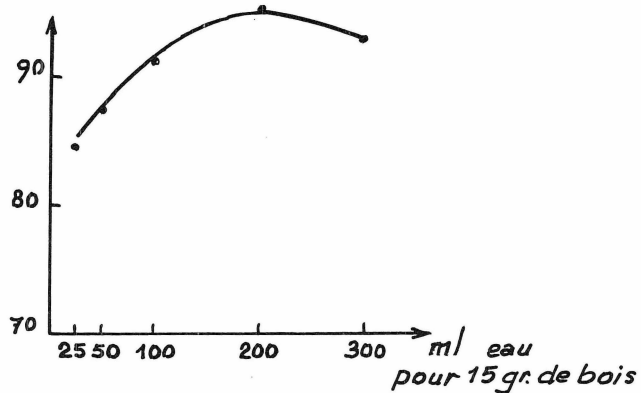
Les résultats obtenus sont donnés au tableau F et aux graphiques F.

On remarque qu'un maximum assez net se situe, toutes choses égales d'ailleurs, pour des températures de 300° : meilleur taux de conversion, meilleur rendement en huile, meilleur rendement énergétique. C'est donc à ce niveau qu'il faut fixer les conditions de travail.

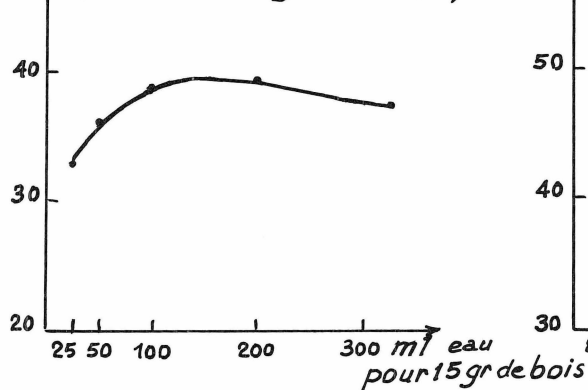
TABLEAU F
INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Température	250°	300°	360°
Pression finale (bars)	60	90	170
pH final	3,6	3,9	3,8
Taux de résidu %	24,1	5,0	10,4
Taux de conversion %	75,9	95	89,6
Rendement en goudron %	35,5	38,2	29,5
Analyse élémentaire des goudrons			
C %	64,2	69,5	69,9
H %	5,9	6,1	6,15
O %	29,9	24,4	23,95
P.c.s. des goudrons			
En Kcal/kg	6.440	7.020	7.450
En KJ/kg	26.900	29.340	31.140
Rendement énergétique goudrons/bois %	48,1	56,4	46,2

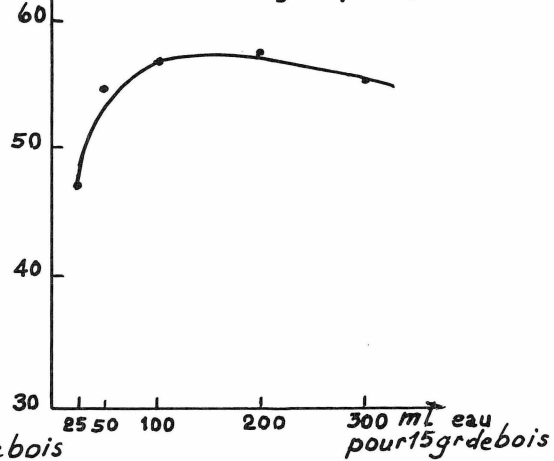
Taux de conversion %



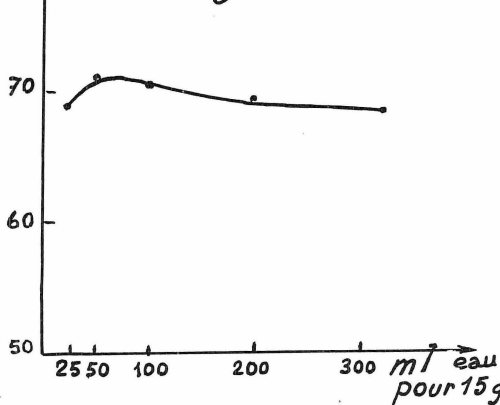
Rendement en goudrons (%)



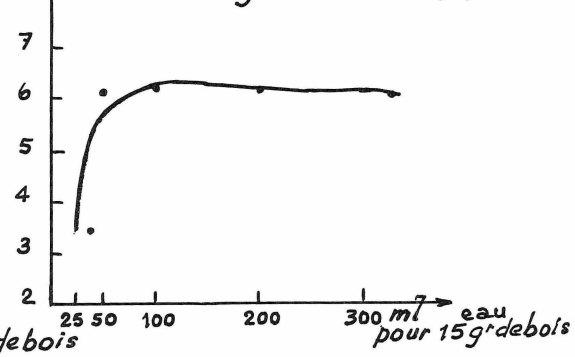
Rendement énergétique (%)



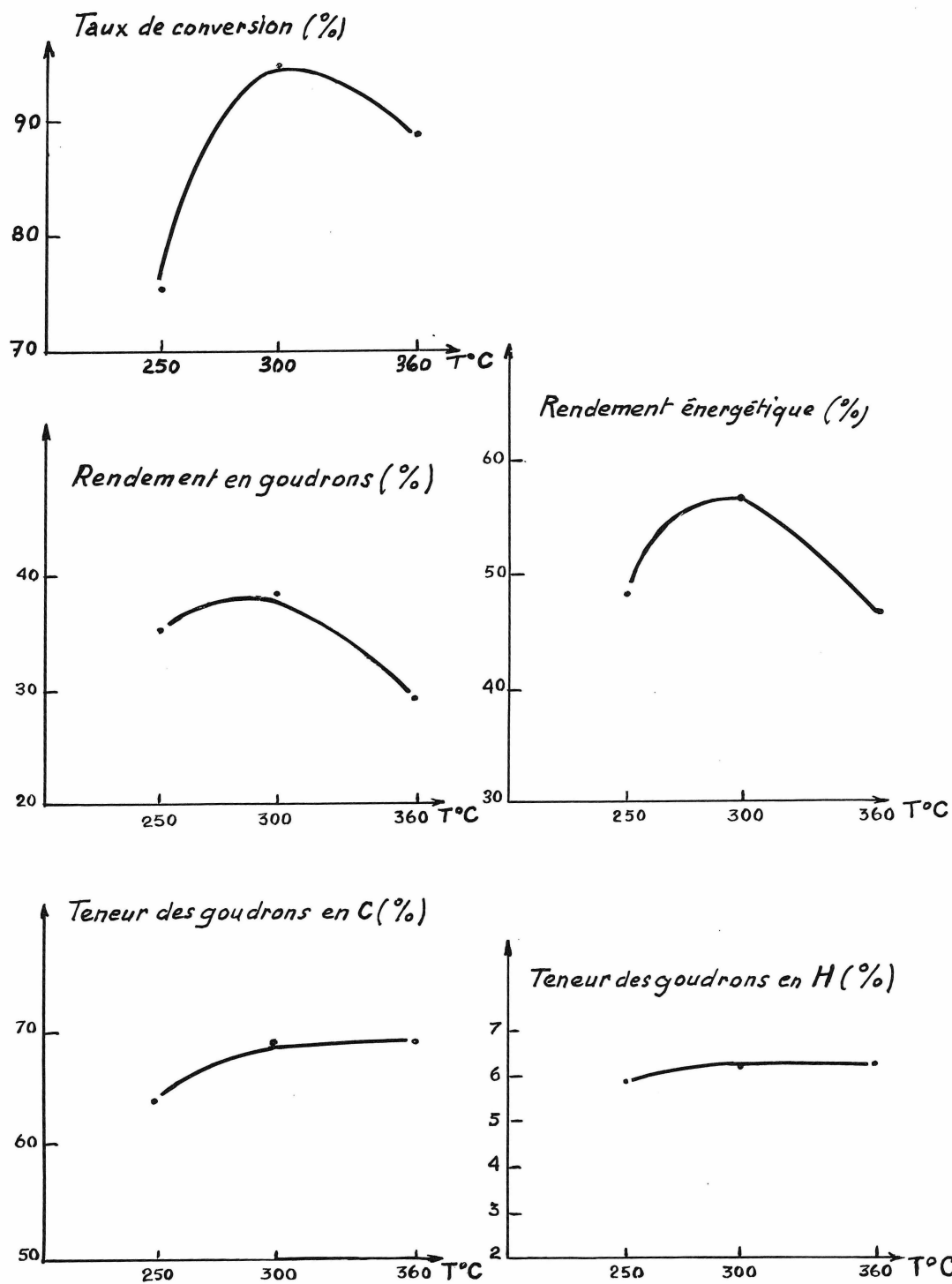
Teneur des goudrons en C (%)



Teneur des goudrons en H (%)



GRAPHIQUES E. — INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE SOLVANT (EAU)
($\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5,2 \%$, $T = 300^\circ\text{C}$, pression initiale 30 bars).



GRAPHIQUES F. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE
 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5,2 \%$, $t = 1/2 \text{ h}$, pression initiale : 30 bars).

Influence de la nature du gaz

On a enfin cherché à préciser l'influence du gaz réducteur, l'hydrogène en l'occurrence, en répétant un certain nombre de manipulations, en remplaçant ce gaz par de l'azote. Le tableau G suivant indique les résultats comparatifs obtenus pour des traitements effectués à 30 bars de pression initiale avec des paliers de 5 h 30, cosubstrat soude à différents pH.

La présence d'hydrogène semble bénéfique lorsque le pH initial de la réaction se situe dans une zone très alcaline ($\text{pH} \geq 12$). Dans ce cas les taux de rendement en goudrons, les taux de conversion et les rendements énergétiques sont un peu plus favorables lorsque la

réaction se fait à l'hydrogène plutôt qu'à l'azote.

Toutefois les gains enregistrés ne sont pas aussi importants que ceux auxquels on aurait pu s'attendre. Par ailleurs, si l'on répète les essais mais en diminuant les temps de contact, le bénéfice dû à la présence d'hydrogène devient presque inexistant.

Ceci peut donner à penser que la réaction étudiée s'apparente davantage à une pyrolyse (perte d'oxygène) plutôt qu'à une hydrogénation (fixation d'hydrogène) ou plutôt que, si les deux phénomènes se juxtaposent, c'est le premier qui est prépondérant dans les conditions opératoires retenues.

TABLEAU G
COMPARAISON ENTRE HYDROGÈNE ET AZOTE

pH initial	7		12,5		13		13,5	
Gaz	H ₂	N ₂	H ₂	N ₂	H ₂	N ₂	H ₂	N ₂
Taux de résidu %	25,6	25,8	11,6	13,5	8,6	10,9	6,1	8,0
Taux de conversion %	74,4	74,2	88,4	86,5	91,4	89,1	93,9	92,0
Rendement en goudron %	22,0	22,5	27,3	25,4	27,5	23,8	23,7	22,6
p.c.s. des goudrons								
Kcal/kg	6.100	6.320	7.500	6.910	7.600	7.500	7.800	7.850
KJ/kg	25.500	26.500	31.400	28.900	32.000	31.400	32.600	32.900
Rendement énergétique %	29	30	43	36	44,5	38	39,4	38

Conclusion et définition d'un mode opératoire

Les essais précédents ont montré que les conditions optimales de traitement sont les suivantes :

- dilution (bois/solvant) : de 80 à 100 g/l,
- pression initiale en hydrogène : 30 bars,
- température de réaction : 300°,
- durée de palier courte : (30 min),
- pH de la réaction : alcalin au début,
4 à 5 en fin de traitement,
- cosubstrat à ajouter : 4 à 5 % de NaOH ou mieux
6 à 7 % de Na₂CO₃

Avec ce procédé, on peut produire à partir d'Eucalyptus 12 ABL $\times$ *E. saligna*, et avec un rendement pondéral de 38-39 %, un goudron consistant de pouvoir calorifique supérieur de l'ordre de 7.000 Kcal/kg contenant 70 à 75 % de carbone, 6 à 7 % d'hydrogène et 18 à 24 % d'oxygène, soit des rapports molaires O/C de l'ordre de 0,2 et H/C de l'ordre de 1. Le composé formé se classe donc parmi les bitumes et l'analyse chimique confirme son aspect.

Hydroliquéfaction de matières premières tropicales diverses

Les essais précédents ont porté sur une seule matière première, un Eucalyptus. Il a paru intéressant de tester, dans les mêmes conditions, des produits divers : non seulement des bois tropicaux ayant une composition chimique la plus variée possible, ou encore des déchets divers d'agriculture tropicale mais également des cellu-

loses, des lignines ou des matières premières ayant subi des traitements divers entraînant l'élimination de certains de leurs composants, ceci pour essayer d'expliquer la part des différents constituants de la matière végétale dans le phénomène d'hydroliquéfaction.

Matières premières retenues pour l'étude

La liste des matières premières testées, ainsi que leur composition chimique et leur pouvoir calorifique, est donnée ci-après au tableau H.

TABLEAU H
CARACTÉRISTIQUES DES MATIÈRES PREMIÈRES RETENUES POUR L'ÉTUDE

Nom de la matière première		Provenance	Extrait AB %	Extrait eau %	Li- gnine %	Pento- sanes %	Cellu- lose %	Cen- dres %	p.c.s. Kcal/kg (KJ/kg)	
Courant	Scientifique									
Bois	Peuplier	<i>Populus alba</i>	France	2,9	2,15	22,2	18,7	47,6	0,85	4.680 (19.600)
	Meci	<i>Euroschinus obtusifolius</i>	Nouvelle Calédonie	3,6	8,3	15,2	19,7	47,7	2,55	4.530 (19.000)
	Angélique	<i>Dicorynia guianensis</i>	Guyane	2,8	1,75	36,7	14,0	43,0	0,35	4.940 (20.700)
	Kotibé	<i>Nesogordonia papaverifera</i>	Côte d'Ivoire	4,0	2,8	34,1	14,0	38,2	1,9	4.880 (20.400)
	Dabéma	<i>Piptadenia africana</i>	R.C.A.	9,8	1,7	27,8	17,2	38,3	0,5	4.940 (20.700)
	Wapa	<i>Eperua sp.</i>	Guyane	17,4	3,2	25,7	14,5	36,3	0,6	4.940 (20.700)
	Eucalyptus	<i>Eucalyptus tereticornis</i> × <i>E. saligna</i>	Congo	1,75	1,9	30,3	14,6	45,3	0,3	4.830 (20.200)
	Pin des caraïbes	<i>Pinus caribea</i>	Nouvelle Calédonie	0,9	2,9	28,3	8,4	41,8*	0,2	4.760 (19.900)
Déchets agricoles et industriels	Bourre de noix de coco	—	Polynésie	3,35	9,85	32,7	19,75	28,7	3,85	4.670 (19.600)
	Noix de coco	—	Polynésie	1,15	4,6	35,1	30,2	26,9	0,4	4.966 (20.700)
	Bagasse	—	Réunion	2,4	3,05	19,2	30,3	40,7	3,25	4.540 (19.000)
	Marc de café industriel	—	Côte d'Ivoire	19,0	22,6	19,3	2,3	19,7	6,8	5.050 (21.100)
	Cellulose de coton	—	—	—	—	—	—	99,0	0,06	4.160 (17.400)
	Lignine sulfurique	—	—	—	—	95,0	—	—	4,8	6.090 (25.509)
	Indulin**	—	—	—	—	97,0	1,0	—	1,2	6.190 (25.900)

* Mannanes = 10 % ;

** Lignine récupération liqueur papetière kraft.

Hydroliquéfaction de ces matières premières

Tous ces composés ont été traités dans l'appareil d'hydroliquéfaction avec les mêmes conditions opératoires, soit :

- 15 g de sciure dans 200 ml d'eau,
- pression initiale en hydrogène : 30 bars,
- température de réaction : 300°,
- durée de palier : 1/2 heure,

— cosubstrat : Na₂CO₃ : 2 g.

Les opérations de récupération, de séparation et d'analyse des produits formés ont été effectuées de façon analogue à celle utilisée lors des essais préliminaires.

Les résultats obtenus au cours de ces manipulations sont donnés au tableau I et aux graphiques G ci-après.

TABLEAU I
RÉSULTATS D'HYDROLIQUÉFACTION DES DIFFÉRENTES MATIÈRES PREMIÈRES

Matière première	pH final	Taux de résidu %	Taux de conversion %	Rendement en goudron %	p.c.s. du goudron (Kcal/kg)	Rendement énergétique %
Peuplier	4,0	1,0	99,0	33,3	7.170	51,0
Meci	4,0	1,4	98,6	28,6	7.195	45,4
Angélique	4,2	10,7	89,3	34,5	7.020	49,0
Kotibé	4,3	8,6	91,4	33,8	7.260	50,3
Dabéma	4,4	6,3	93,7	32,5	7.165	47,1
Wapa	4,2	14,5	85,5	34,0	7.220	48,2
Eucalyptus	4,1	3,3	96,7	37,5	7.060	54,8
Pin des caraïbes	4,0	5,9	94,1	37,6	7.230	57,2
Bourre de coco	4,4	12,1	87,9	33,7	6.970	50,2
Noix de coco	4,3	15,3	84,7	33,4	7.100	47,9
Bagasse	4,0	1,8	98,2	32,4	7.460	53,4
Marc de café industriel	7,2	10,5	89,5	26,6	8.280	43,6
Cellulose	3,85	1,1	98,9	22,4	7.520	40,5
Lignine sulfurique	7,5	33,1	66,9	39,7	6.900	45,0
Indulin	7,8	27,9	72,1	46,7	7.090	53,5

Analyse des résultats

On remarque que les résultats obtenus et les taux de conversion sont fonction de la composition chimique des matières premières traitées.

Ainsi, les résidus sont pratiquement inexistantes pour la cellulose, mais assez élevés pour les lignines (de l'ordre de 30 %). Les différents bois et autres biomasses se situent logiquement entre ces extrêmes comme indiqué aux graphiques G où sont donnés les taux de conversion en fonction de la source (lignine + Ext. alcool benzène). La lignine et les composés riches en lignine et extraits sont beaucoup plus difficiles à liquéfier que les produits cellulosiques.

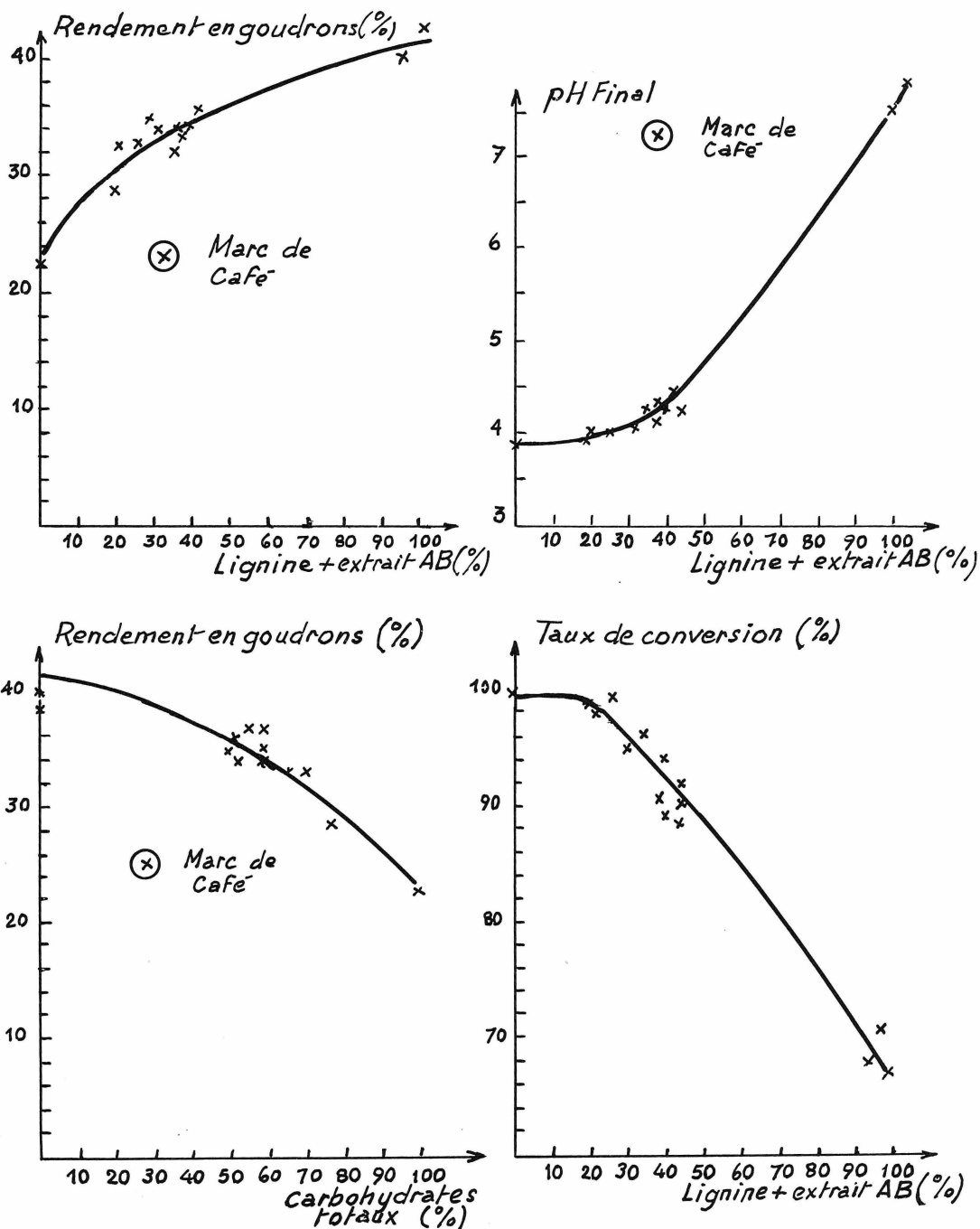
Les rendements en goudrons sont cependant plus importants lorsque le produit est riche en lignine. Ils varient de 40 à 46 % pour les deux lignines à 22 % pour la cellulose pure. Donc, plus il y aura de lignine dans une matière première, plus elle sera susceptible de donner des quantités élevées de goudron.

A l'inverse, le rendement en goudrons décroît lorsque les teneurs en carbohydrates augmentent, ce qui est logique. Un seul corps fait exception à la règle, c'est le marc de café, mais ce résidu agricole a déjà subi une

pyrolyse, il diffère donc des autres produits.

Un point est intéressant à noter, il s'agit de la variation du pH final de la réaction qui est loin d'être constant. Il est le plus bas avec la cellulose (3,8), se situe entre 4 et 4,5 pour les bois, mais dépasse 7 avec les lignines et le marc de café. Ceci confirme l'importance des carbohydrates dans l'évolution du pH. Ces composés (et en particulier les plus fragiles, pentosanes et mannanes) se dégradent rapidement en donnant naissance à des acides organiques qui réagissent sur le carbonate de sodium. Les lignines qui ne contiennent pas ces composés, restent en milieu alcalin (pH = 7,5 à 7,8). Enfin, le marc de café qui a un faible taux de pentosanes (2,3 %) et de cellulose (19,7 %) et qui a déjà réagi au cours de traitements antérieurs de torréfaction et d'extraction, ne libère presque pas de composés acides.

La valeur calorifique des goudrons obtenus est dans l'ensemble du même ordre (7.000 à 7.200 Kcal/kg), seuls les goudrons de cellulose, de bagasse et de marc de café sortent de ces limites avec des valeurs un peu supé-



GRAPHIQUES G. — INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES MATIÈRES PREMIÈRES
($\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5,2 \%$, $T = 300^\circ\text{C}$, pression initiale 30 bars).

rieures : 7.500 Kcal/kg environ pour les deux premières matières premières et plus de 8.000 Kcal/kg pour le marc de café, qui, une fois encore, se classe hors de la moyenne des résultats.

Les rendements énergétiques se situent donc de la même façon que les rendements pondéraux lorsqu'il

s'agit des bois. Pour les résidus agricoles et les produits de référence, les rendements énergétiques dépendent du pouvoir calorifique du produit de départ, la cellulose donnant toutefois, malgré son p.c.s. peu élevé, un mauvais rendement énergétique dû à son faible rendement pondéral.

AUTRES TESTS

Traitements préalables appliqués au bois

On a enfin cherché à situer quelle était l'influence des différents constituants chimiques du bois sur les résultats d'hydroliquéfaction. Pour cela on a traité en parallèle dans les conditions opératoires définies précédemment (conditions identiques pour tous les essais) :

- a) du Wapa brut,
- b) du Wapa « dérésiné » (extrait au benzène et à l'acétone),
- c) du Wapa « dépentosané » (hydrolysé 1 h à 170°),
- d) du Wapa « dépentosané et dérésiné ».

les caractéristiques physico-chimiques des produits sont données au tableau J :

On remarquera que le traitement hydrolytique destiné à solubiliser les pentosanes a également entraîné une diminution des extraits aux solvants et à l'eau ainsi que des teneurs en cendres. Les augmentations des quantités de lignine et de cellulose ne sont qu'apparentes car elles sont dues en grande partie aux rendements des traitements.

Les pouvoirs calorifiques sont peu différents (± 2 %), le plus élevé correspondant, ce qui est logique, au bois sans pentosanes, mais avec résines.

Ces quatre échantillons, soumis à l'hydroliquéfaction, ont donné les résultats suivants (voir tableau H).

On a noté une diminution des rendements pondéraux et énergétiques que l'on pourrait attribuer à l'augmentation apparente des taux de carbohydrates. On a, en effet, vu précédemment que la cellulose donnait moins de goudrons que le bois. Ces différences de rendement sont toutefois assez peu marquées (3 et 5 points respectivement) car l'influence de l'augmentation apparente du taux de lignine peut également se faire sentir dans un sens inverse et diminuer l'amplitude de la fourchette des chiffres. Ces points demandent donc à être précisés par des recherches plus fines portant, en particulier, sur la composition des huiles et goudrons. Il n'en reste pas moins possible qu'un prétraitement du bois (une préhydrolyse partielle par exemple ou au contraire une phase alcaline) ne conduise à des résultats intéressants.

TABLEAU J
CARACTÉRISTIQUES DU WAPA PRÉTRAITÉ

Echantillon	Ext. AB %	Ext. eau %	Lignine %	Pentosanes %	Cellulose %	Cendres %	p.c.s. Kcal/kg
Wapa brut (a)	17,4	3,2	25,7	14,5	36,3	0,6	5.030
Wapa dérésiné (b)	4,6	3,7	29,5	16,6	41,6	0,6	4.930
Wapa dépentosané (c)	10,8	0,4	36,3	2,9	49,6	0,4	5.100
Wapa dépentosané et dérésiné (d)	0 (traces)	0,45	40,7	3,3	55,6	0,4	4.950

TABLEAU K
RÉSULTATS D'HYDROLIQUÉFACTION DU WAPA PRÉTRAITÉ

Wapa	pH final	Taux de conversion %	Rendement en goudron %	p.c.s. du goudron (Kcal/kg)	Rendement énergétique %
Brut (a)	4,2	92,2	35,8	7.160	51,0
Dérésiné (b)	4,0	94,3	34,1	7.100	49,1
Dépentosané (c)	4,2	85,5	34,0	7.220	48,2
Dérésiné et dépentosané (d)	4,3	84,7	32,7	6.970	45,9

Essais de solvants autres que l'eau

Quelques tests ont enfin été réalisés de façon à déterminer si le choix de l'eau, comme solvant réactionnel, était judicieux ou s'il n'était pas préférable de lui substituer un solvant plus onéreux, mais plus efficace.

On a donc, dans le cas de l'hydrogénolyse de l'Eucalyptus congolais, remplacé l'eau par un mélange eau-éthanol, puis par de l'éthanol 100 %, par du tétrahydrofurane (THF) et du phénol. Les autres conditions de réaction étaient maintenues constantes, à savoir :

- Rapport bois/liquide : 15 g/200 ml ;
- Pression initiale d'hydrogène : 30 bars ;
- Température : 300° ;
- Durée du palier : 1/2 h ;
- Cosubstrat : Na₂ CO₃.

Les résultats enregistrés ont été les suivants (voir tableau L) :

Les chiffres montrent que l'eau est loin d'être le meilleur solvant de liquéfaction du bois. Le phénol ou un

mélange eau-alcool semblait beaucoup plus efficace puisque, d'une part, des solubilisations totales ou presque ont été obtenues et, d'autre part, les produits résultants se sont, dans de nombreux cas, avérés nettement plus fluides que les brais obtenus en présence d'eau. Les valeurs de rendements pondéraux en goudrons (et par là des rendements énergétiques) sont cependant plus difficiles à évaluer, car une fraction non négligeable des solvants se retrouve dans l'huile, ce qui donne des chiffres par excès (en particulier dans le cas du phénol où le calcul donnerait plus de 100 % de rendement énergétique).

Une étude de la constitution chimique des huiles permettrait d'y voir plus clair et de mieux cerner le phénomène. Ceci est important dans la mesure où un solvant coûteux doit être absolument recyclé ou récupéré.

Malgré ces réserves, l'emploi d'un liquide organique comme diluant ou solvant de la réaction semble intéressant.

TABLEAU L
INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT

Solvant	Pression finale	Taux de conversion %	Rendement en goudrons %	p.c.s. goudrons	Rendement énergétique %
Eau	94 bars	95,2	36,2	7.100	54,1
Eau 50 %-Ethanol 50 %	143 bars	98,4	63,6	6.597	88,3
Ethanol 100 %	179 bars	79,5	52,65	6.560	72,7
THF 100 %	133 bars	80,1	48,7	6.475	66,4
Phénol	69 bars	100	80,9	7.495	—

CONCLUSIONS

On a procédé au C.T.F.T. à l'étude de l'hydroliquéfaction de matières premières tropicales. Dans un premier stade, les conditions optimales de la réaction en milieu aqueux et en présence d'hydrogène ont été déterminées sur un Eucalyptus congolais.

Le mode opératoire défini a été ensuite appliqué à différents produits : bois tropicaux ayant des caractéristiques chimiques particulières, résidus et déchets de produits agricoles, cellulose et lignines à titre de référence. Ces tests ont montré que la cellulose et les bois riches en cellulose se liquéfiaient plus facilement que la lignine et les bois très lignifiés. A l'inverse, les rendements en goudrons sont plus élevés pour les composés riches en lignine. Les produits obtenus ont une valeur calorifique élevée (plus de 7.000 Kcal/kg) pour la plupart d'entre eux. Ils s'apparentent toutefois plus à des brais qu'à des huiles. Un traitement ultérieur de craquage ou de séparation en différents constituants serait nécessaire si un emploi combustible était envisagé.

Des prétraitements du bois avant liquéfaction peu-

vent amener de petites différences dans les résultats tandis que l'emploi de solvants organiques autres que l'eau conduisent à des produits plus fluides donc plus intéressants. C'est dans ces directions qu'il conviendra de poursuivre ces travaux, soit :

- mise au point de techniques analytiques pour la détermination de la constitution chimique des produits,
- essais de craquage pour arriver à des composés plus simples,
- prétraitements éventuels du bois avant liquéfaction,
- utilisation de nouveaux solvants d'un coût abordable, et pouvant être récupérés ou recyclés sans dégradation.

La tâche est donc importante, elle demandera du temps et des moyens mais elle est nécessaire si l'on souhaite, tels les alchimistes qui essayaient de fabriquer de l'or à partir du plomb, produire du « pétrole » à partir du bois.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BOOCCOCK (D. G. B.) and MACKAY (D.). — The production of liquid hydrocarbons by wood hydrogenation. *Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto*, Ontario, 1980.
- (2) BOOCCOCK (D. G. B.), MACKAY (D.), FRAMS (H.). — The production of synthetic organic liquids from wood using a modified nickel catalyst. *For presentation to canadian Society for Chemical Engineering Annual for Conference*. Sarnie, Ontario, Sept.-Oct. 1979.
- (3) CHORNET (E.), ARSENAULT (R.), ROY (C.) and EUGENE (D.). — Biomass conversion into liquid fuels. *University of Sherbrooke program, presented at Toronto t. Workshop on Biomass liquefaction*, Aug. 12-13, 1980.
- (4) CHORNET (E.), EUGENE (D.), ARSENAULT (R.). — An update on the conversion of ligno-cellulosic materials via hydrogenolysis and solvolysis at low severity conditions. *Biomass liquefaction review meeting*, Sashatoon, February 16-17, 1982.
- (5) DAVIS (Hubert G.). — Stoichiometry of wood liquefaction. *Lawrence Berkeley Laboratory. University of California*, Oct. 1980.
- (6) ELLIOTT (Douglas C.). — Bench scale research in biomass liquefaction by the co-steam process. *Canadian chemical engineering meeting*, Oct. 1979.
- (7) ELLIOTT (Douglas C.). — Process development for biomass liquefaction. *ACS National meeting*, Aug. 1980.
- (8) ESNOUF (C.). — Liquéfaction thermochimique de la biomasse. *Thèse de docteur ingénieur 1984, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris*.
- (9) FREDON (C.). — La liquéfaction directe du bois de peuplier : étude des principaux paramètres de la réaction ; caractérisation chimique des huiles produites. *Thèse 3^e cycle*, Rennes, 1983.
- (10) HEITZ (M.). — Hydrogénolyse de matériel ligneux. *Thèse 3^e cycle, INPL*, Nancy 1982.
- (11) HOUSSNI (E. S.). — Liquefaction of lignohemicellulosic waste by processing with carbon monoxide and water. *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 1977, **27**, 443-462.
- (12) KAFROUNI (H.). — Liquéfaction directe du bois. *Thèse D.D.I., INPL*, Nancy 1982.
- (13) KAM (Anthony Y.). — Hydrocarbon liquids and heavy oil from biomass : technology and economics. *Symposium Energy from biomass and wastes*, Janv. 1980.
- (14) LAMY (Pierre-Yves). — Liquéfaction directe du bois. *Thèse de docteur ingénieur, Université de Technologie de Compiègne*, Déc. 1983.
- (15) LEMAIRE (M. C.). — Hydro-liquéfaction d'un Eucalyptus congolais. *D.E.A. Paris*, 1982.
- (16) MILLER (Ian J.) and KEVIN FELLOWS (S.). — Liquefaction of biomass as a source of fuels or chemicals. *Nature Vol. 289*, 29 Janv. 1981.
- (17) OSTERMANN (R. D.). — Kinetic of the thermochemical conversion of cellulose to oil in aqueous alkaline solution. *Symposium Energy from biomass and wastes*, Janv. 1980.
- (18) Comptes rendus de l'Atelier de travail sur la liquéfaction de la biomasse. *Sherbrooke, Québec (Canada)*, Sept. 1983.

