



Étude des technologies permettant de convertir le biodiesel en carburants hydrocarbonés

Rapport final

Mars 2013

**Ressources naturelles Canada
Office de l'efficacité énergétique
Division des programmes sur les carburants de remplacement**

Préparé par :

**Cheminfo Services Inc.
30, promenade Centurian, pièce 205
Markham (Ontario) L3R 8B8
Téléphone : 905-944-1160
Télécopieur : 905-944-1175**

Avertissement

L'objectif premier du présent rapport est de fournir des renseignements généraux à Ressources naturelles Canada concernant les avantages et les inconvénients des technologies permettant de convertir le biodiesel à l'ester méthylique d'acide gras (EMAG) en hydrocarbures. Ce rapport ne doit pas être utilisé à des fins commerciales ou autres.

Le rapport contient des sommaires des renseignements tirés d'examens de la littérature pour les technologies pertinentes. Il contient également des sommaires des opinions de représentants de l'industrie du biodiesel et autres industries.

Cheminfo Services Inc. et Ressources naturelles Canada n'offrent aucune garantie, ni explicite ni tacite, et n'assument aucune responsabilité légale ou autre relativement à l'exactitude, à l'intégralité ou à l'utilité de tout renseignement figurant dans la présente publication, ou au fait que leur utilisation pourrait porter atteinte aux droits de propriété privée. Les points de vue, opinions et faits figurant dans le présent document ne reflètent pas nécessairement ceux de Cheminfo Services Inc. ou de Ressources naturelles Canada. Les directeurs, agents ou employés du consultant sont exemptés, exclus et exonérés de toute responsabilité pour des dommages ou blessures, causés de quelque façon que ce soit, à des personnes en lien avec ou découlant de l'utilisation à quelque fin que ce soit de la présente publication ou de son contenu.

Acronymes et abréviations

Acronymes scientifiques	
atm	atmosphère (unité de pression)
B100	biodiesel pur à 100 %
B5, B20	carburant contenant 5 ou 20 % de biodiesel
bar	bar (unité de pression)
C	degrés Celsius (unité de température)
PT	point de trouble
EMAG	ester méthylique d'acide gras (biodiesel)
g	gramme(s)
GES	gaz à effet de serre
h	heures
HC	hydrocarbure
DRPH	diesel renouvelable produit par hydrogénation
HVO	huile végétale hydrotraîtée
K	Kelvin (unité de température)
kg	kilogramme(s)
kPa	kilopascal (unité de pression)
MPa	mégapascal (unité de pression)
EMSPH	ester méthylique de soja partiellement hydrogéné
PE	point d'écoulement
s	seconde
Éléments et composés chimiques	
Al ₂ O ₃	oxyde d'aluminium (alumine)
Ar	gaz argon
BaSO ₄	sulfate de baryum
C	carbone
C-17	chaîne formée de 17 atomes de carbone. La même nomenclature s'applique à tous les symboles de la forme C-##
CeO ₂	dioxyde de cérium (cérine)
CH ₃	groupe fonctionnel du méthyle
CH ₄	méthane
Co	cobalt
CO	monoxyde de carbone
CO ₂	dioxyde de carbone
équivalent CO ₂	équivalent en dioxyde de carbone
Cu	cuivre
H ₂ (g)	gaz hydrogène
He	hélium
ImS3-12	3-(1-dodecyl-3-imidazole) propane-sulfonate
Mo	molybdène
N ₂	gaz azote
Ni	nickel
O ₂	gaz oxygène
Pd	palladium
Pt	platine
SO _x	oxydes de soufre (so, so ₂)

TiO ₂	dioxyde de titane (blanc de titane)
USY	zéolite du type Y ultra soluble
Yb	ytterbium
ZrO ₂	oxyde de zirconium (zircone)
ZSM-5	zeolite socony mobil – 5 (aluminosilicate de zéolite)
Organismes	
ADM	Archer Daniels Midland
ASTM	American Society for Testing and Materials
ONGC	Office des normes générales du Canada
ACCR	Association canadienne des carburants renouvelables

Table des matières

1. SOMMAIRE.....	1
1.1 INTRODUCTION.....	1
1.2 TECHNOLOGIES DE CONVERSION DES EMAG EN HYDROCARBURES.....	1
1.3 POINT DE VUE DE L'INDUSTRIE.....	4
1.4 CONCLUSIONS.....	4
2. INTRODUCTION.....	6
2.1 CONTEXTE.....	6
2.2 OBJECTIF DU PRÉSENT RAPPORT.....	8
2.3 MÉTHODOLOGIE DE RECHERCHE.....	8
2.4 STRUCTURE DU RAPPORT.....	10
3. TECHNOLOGIE DE CONVERSION DES EMAG EN HYDROCARBURES	11
3.1 INTRODUCTION.....	11
3.2 SOMMAIRE DES PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES TECHNOLOGIES.....	12
3.3 HYDROGÉNATION PARTIELLE.....	16
3.4 DÉSOXYGÉNATION.....	20
3.5 HYDRODÉSOXYGÉNATION.....	25
3.6 DÉCARBOXYLATION.....	28
3.7 RÉACTION CHIMIQUE.....	31
4. POINT DE VUE DE L'INDUSTRIE SUR LES TECHNOLOGIES DE CONVERSION DU BIODIESEL EMAG EN HYDROCARBURES.....	33
4.1 INTRODUCTION.....	33
4.2 CONNAISSANCE DES TECHNOLOGIES DE CONVERSION DU BIODIESEL EMAG.....	33
4.3 POINT DE VUE TECHNIQUE ET FINANCIER SUR LES TECHNOLOGIES DE CONVERSION DES EMAG.....	33
4.4 POINT DE VUE SUR LE DRPH OU HVO.....	34
5. CONCLUSIONS.....	36
5.1 INTRODUCTION.....	36
5.2 PERTE DE RENDEMENT.....	36
5.3 COÛT ADDITIONNEL D'ÉQUIPEMENT, D'IMMOBILISATIONS ET D'EXPLOITATION..	36
5.4 PROPRIÉTÉS NON PROUVÉES DU CARBURANT.....	37
5.5 PROPRIÉTÉS DE FLUAGE À FROID INCERTAINES.....	37
5.6 PRÉOCCUPATIONS EN MATIÈRE DE DURABILITÉ.....	38
6. RÉFÉRENCES.....	39
7. ANNEXE.....	41



7.1	QUESTIONNAIRE / GUIDE DE DISCUSSION	41
-----	-------------------------------------------	----

Liste des tableaux

TABLEAU 1 : SOMMAIRE DES TECHNOLOGIES DE CONVERSION DES EMAG EN HYDROCARBURES.....	2
TABLEAU 2 : ORGANISATIONS CONSULTÉES.....	9
TABLEAU 3 : SOMMAIRE DES PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DE CHAQUE TECHNOLOGIE ÉTUDIÉE	12
TABLEAU 4 : ÉVALUATION DES TECHNOLOGIES D'HYDROGÉNATION PARTIELLE	19
TABLEAU 5 : ÉVALUATION DES TECHNOLOGIES DE DÉSOXYGÉNATION	25
TABLEAU 6 : ÉVALUATION DES TECHNOLOGIES D'HYDRODÉSOXYGÉNATION.....	27
TABLEAU 7 : ÉVALUATION DES TECHNOLOGIES DE DÉCARBOXYLATION	31
TABLEAU 8 : ÉVALUATION DE LA TECHNOLOGIE D'ÉPOXYDATION	32

1. Sommaire

1.1 Introduction

Le diesel renouvelable produit par hydrogénation (DRPH) est un carburant renouvelable de substitution ayant des propriétés de mélange et de fluage à froid favorables par rapport au biodiesel. C'est pourquoi, selon un sondage auprès de raffineurs mené par EcoRessources pour le compte de Ressources naturelles Canada, les raffineurs de pétrole l'utilisent de plus en plus, malgré son coût plus élevé que le biodiesel à l'ester méthylique d'acide gras (EMAG)¹. Toutefois, le biodiesel représente la solution de rechange de choix au diesel produit et utilisé à travers le monde.

L'objectif du présent rapport est de répertorier et d'évaluer les technologies de conversion du biodiesel EMAG en hydrocarbures, technologies conçues pour modifier les EMAG et produire un carburant hydrocarboné renouvelable similaire au DRPH. Afin de pouvoir évaluer les technologies répertoriées, nous avons consulté des producteurs de biodiesel du Canada, de l'Europe et des États-Unis pour obtenir leur point de vue. Des associations industrielles ont également été consultées. Ce rapport compte deux sections principales : la première contient une revue des technologies répertoriées dans la littérature; la seconde constitue un sommaire des points de vue obtenus durant les entrevues réalisées.

1.2 Technologies de conversion des EMAG en hydrocarbures

Les technologies répertoriées appartiennent à l'une ou l'autre des catégories suivantes : hydrogénation partielle, désoxygénation, hydrodésoxygénation, décarboxylation et réaction chimique. Toutes les technologies de conversion des EMAG en hydrocarbures qui ont été étudiées en sont aux premiers stades de développement en laboratoire. Nous n'avons répertorié aucune usine ou installation d'exploitation utilisant les technologies étudiées. La plupart des études existantes portent sur les mécanismes de réaction et la cinétique, avec quelques mentions brèves sur les propriétés des carburants et leurs caractéristiques de fluage à froid. L'absence de toute comparaison ou d'analyse des propriétés de fluage à froid soulève des incertitudes quant au potentiel que présentent ces technologies de répondre à l'une des principales préoccupations des producteurs concernant le biodiesel. De la même façon, la plupart des études restent muettes quant aux propriétés des nouveaux carburants produits. L'absence de données de rendement dans les moteurs diesel ou de certification de la part d'organismes nationaux de normalisation constitue un autre obstacle à la comparaison de ces nouvelles technologies. De plus, une seule étude fait mention des coûts associés à ces nouveaux procédés. L'absence de données économiques pour ces nouvelles technologies rend difficile l'évaluation de leur potentiel commercial ou de leur faisabilité économique. Le tableau qui suit présente un sommaire des technologies, et intègre les résultats des conclusions de l'examen de la littérature et des points de vue des représentants de l'industrie.

¹ EcoRessources Consultants (2012). *Compte rendu sur l'infrastructure du diesel renouvelable au Canada*. Disponible à : http://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/oeefiles/pdf/transports/carburants-remplacement/ressources/pdf/Rapport_infrastructure_miseajour_fra.pdf.

Tableau 1 : Sommaire des technologies de conversion des EMAG en hydrocarbures

Description	Situation	Coûts	Avantages	Inconvénients
Hydrogénation partielle				
Grande variété de catalyseurs. Produit des esters méthyliques monoinsaturés.	Recherche universitaire / échelle laboratoire	Seule l'étude de Moser (2007) traite des coûts de mise en œuvre. On estime qu'elle entraînerait un changement des coûts de production de 53 €/L à 57 €/L, soit 4 €/L (année 2007).	Technologie similaire à la technologie d'hydrogénation des huiles alimentaires bien établie. Conditions moins sévères que pour les autres technologies.	Une source de H ₂ (g) est nécessaire. Il faut de l'équipement capable de supporter des températures et pressions élevées, et un catalyseur potentiellement coûteux. Permettra de régler le problème de résistance à l'oxydation mais n'améliorera pas directement le point de trouble.
Désoxygénation				
Les catalyseurs au Pd et au Pt forment des alcanes à chaîne droite, tandis que les catalyseurs à la zéolite forment un mélange d'oléfines.	Recherche universitaire / échelle laboratoire	Coûts inconnus. Aucune évaluation des coûts n'a été trouvée dans la littérature ou fournie par les parties interrogées.	Produit les hydrocarbures les plus linéaires. Les études menées à l'université de l'Oklahoma ont été réalisées avec des catalyseurs relativement peu coûteux.	Cette technologie donne de faibles rendements, ce qui constitue une préoccupation majeure pour la viabilité économique des producteurs d'EMAG.
Hydrodésoxygénation				
Les catalyseurs au Ni, au Ni-Cu, au Ni-Mo montrent de bons rendements pour les alcanes linéaires.	Recherche universitaire / échelle laboratoire	Coûts inconnus. Aucune évaluation des coûts n'a été trouvée dans la littérature ou fournie par les parties interrogées.	Très haut taux de conversion des EMAG de départ (~90 %).	Aucune des études examinées ne fait mention d'une amélioration des propriétés de fluage à froid. Les conditions sensibles et les températures élevées ont mené à un rapide hydrocraquage (formation de méthane et d'hydrocarbures courts).
Décarboxylation				
Catalyseur au Pd. Une étude sur un solvant hexane supercritique. Produit principalement des alcanes linéaires.	Recherche universitaire / échelle laboratoire	Coûts inconnus. Aucune évaluation des coûts n'a été trouvée dans la littérature ou fournie par les parties interrogées.	Taux de conversion très élevé (~90 %), principalement des produits alcanes linéaires.	Très fortes pressions. Hautes températures. Catalyseur au Pd coûteux.
Réaction chimique				
Addition d'acide formique et de peroxyde	Recherche universitaire / échelle laboratoire	Coûts inconnus. Aucune évaluation des coûts n'a été trouvée dans la littérature ou	Réaction chimique simple, sans catalyseur. Améliore la résistance à l'oxydation et	Coûts des matériaux bruts inconnus. Propriétés des carburants inconnues.



d'hydrogène pour créer des groupes fonctionnels époxydes sur les EMAG.		fournie par les parties interrogées.	conserve les propriétés de fluage à froid.	
------------------------------------------------------------------------	--	--------------------------------------	--------------------------------------------	--

Source : Cheminfo Services (2013)

1.3 Point de vue de l'industrie

On a demandé à différents participants de l'industrie du biodiesel de donner leur point de vue sur les technologies de conversion des EMAG en hydrocarbures. Ces participants incluent :

- des producteurs canadiens de biodiesel (BIOX, Methes Energy, Rothsay Biodiesel);
- des producteurs américains de biodiesel (ADM Biodiesel);
- des producteurs européens de biodiesel (Biopetrol Industries (Prolea), Verbio);
- des vendeurs d'équipement ou de technologie (SRS International, BDR Technologies, Lurgi);
- des représentants de l'Association canadienne des carburants renouvelables (ACCR).

Les points de vue de représentants de secteurs similaires de l'industrie et de chercheurs universitaires ont également été sollicités. Certains ont indiqué vouloir répondre, mais aucun commentaire additionnel n'a été reçu à temps pour la préparation du présent rapport.

Lorsque nous leur avons présenté les résultats de l'examen de la littérature concernant les technologies de conversion, aucun des producteurs de biodiesel n'a dit connaître les technologies citées. Certains ont examiné des technologies pour convertir des huiles/triglycérides en hydrocarbures, mais aucun n'a étudié les technologies de conversion des EMAG en hydrocarbures. Un seul vendeur de technologie connaissait l'existence des technologies de conversion des EMAG en hydrocarbures. L'évaluation faite par les représentants de l'industrie des technologies répertoriées de conversion des EMAG en hydrocarbures a été généralement négative. Les incertitudes concernant les coûts, la fiabilité et les propriétés des carburants constituent des préoccupations majeures.

1.4 Conclusions

Les technologies de conversion des EMAG en hydrocarbures comportent des étapes de traitement additionnelles des EMAG. Par conséquent, les questions et incertitudes suivantes ont été soulevées :

- des coûts additionnels d'immobilisation et d'exploitation entreraient en jeu;
- il y aurait probablement une certaine perte de rendement pour les composants de carburant désirables;

- la production d'autres produits présente des défis de séparation des produits et des défis de mise en marché pour la vente (ou l'utilisation) de produits autres que les carburants;
- les propriétés des carburants hydrocarbonés sont incertaines; p. ex., ils pourraient ne pas satisfaire aux normes de l'ASTM ou de l'ONGC;
- l'utilisation de nouveaux matériaux (p. ex., l'hydrogène) et catalyseurs présente des défis en matière d'infrastructure pour les installations/activités déjà existantes;
- les propriétés de fluage à froid des produits hydrocarbonés n'ont pas été prouvées;
- hausse de la consommation d'énergie et des émissions de gaz à effet de serre (GES), et des préoccupations de durabilité connexes;
- il existe des solutions de remplacement permettant d'améliorer les propriétés du biodiesel à l'EMAG et menant à des technologies susceptibles d'être beaucoup plus rentables que les technologies de conversion des EMAG en hydrocarbures;
- les avancées technologiques en sont au stade de la recherche en laboratoire et il faudrait approfondir les travaux de recherche et développement avant de pouvoir tirer des conclusions finales.

Pour les actuels producteurs de biodiesel à l'EMAG, l'un des principaux problèmes liés à la conversion des EMAG en hydrocarbures a trait à la hausse anticipée des coûts de production. Ces producteurs vivent déjà avec de faibles marges de profit, et l'ajout d'un procédé serait difficile, à moins que le produit puisse apporter une valeur ajoutée significative, ou que ce procédé soit peu coûteux. Pour les représentants de l'industrie consultés, rien n'indique que ces technologies de conversion des EMAG en hydrocarbures pourraient être intégrées aux installations existantes sans nécessiter une modernisation complète des usines existantes, à un coût probablement très élevé.

En outre, l'idée dominante chez les répondants voulant que le biodiesel (EMAG) puisse stratégiquement être incorporé au marché des carburants (p. ex., utilisation plus courante en été qu'en hiver) explique pourquoi les producteurs de biodiesel n'envisagent pas de modifier leurs procédés.

2. Introduction

2.1 Contexte

La présente étude a été réalisée dans le contexte d'une demande plus faible que prévu pour le biodiesel à l'EMAG canadien et d'une préférence croissante² pour le DRPH dans le marché des carburants. Le DRPH présente pour le marché certains avantages sur le biodiesel, notamment :

- il offre un point de trouble beaucoup plus bas, ce qui le rend plus polyvalent que le biodiesel à l'EMAG dans les climats plus froids;
- il est possible d'utiliser des mélanges allant de 5 % à 100 % sans modification à l'infrastructure de stockage ou de transport existante^{3,4}.

Le biodiesel conventionnel est un ester méthylique d'acide gras (EMAG), et ses propriétés diffèrent légèrement de celles du diesel produit à partir du pétrole et du DRPH. La production de carburants hydrocarbonés à partir de biodiesel à l'EMAG exige des étapes de traitement additionnelles pour retirer le groupe ester du biodiesel au moyen de la désoxygénation et de l'hydrogénation. Nous avons répertorié dans la littérature un certain nombre de technologies permettant d'y arriver, technologies qui sont examinées dans la présente étude.

2.1.1 Biodiesel à l'EMAG

Le biodiesel conventionnel (EMAG) est un carburant renouvelable fait à partir d'huile végétale ou de gras animal. Le mécanisme de réaction utilisé pour transformer ces huiles/gras en EMAG porte le nom de transestérification. Ce procédé permet essentiellement de séparer la molécule de triglycéride en acides gras à chaîne longue, puis d'ajouter un groupe méthyle (CH₃) à l'atome d'oxygène terminal de l'acide. Bien que le biodiesel soit chimiquement différent du diesel de pétrole, il possède les propriétés nécessaires pour être utilisé en diverses proportions dans un moteur diesel conventionnel sans modifications.

² EcoRessources Consultants (2012). *Compte rendu sur l'infrastructure du diesel renouvelable au Canada*. Disponible à : http://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/oeefiles/pdf/transports/carburants-replacement/ressources/pdf/Rapport_infrastructure_miseajour_fra.pdf.

³ U.S. Department of Energy. *Alternative Fuels Data Center*. Disponible à : http://www.afdc.energy.gov/fuels/emerging_green.html.

⁴ Neste Oil. *Neste Green 100 diesel – a premium-quality fuel for today's engines*. Disponible à : <http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1,41,11991,12243,12335>.

Le biodiesel est produit à l'aide d'un procédé relativement simple et bien établi et il a certaines propriétés avantageuses, comme de faibles émissions de SO_x, un meilleur pouvoir lubrifiant et un meilleur taux de combustion du carburant⁵. Cependant, le biodiesel présente certaines faiblesses, notamment un point de trouble élevé et une durée de conservation limitée. L'entreposage à long terme et l'entreposage sous des variations de température peuvent entraîner l'oxydation du biodiesel, et par conséquent une dégradation du carburant⁶. Ces faiblesses nécessitent des procédures d'entreposage et de mélange (additif de stabilité à l'oxydation) adaptées, afin de maintenir une température plus élevée pour la composante biodiesel du mélange durant les mois plus froids. C'est pour cette raison que certains mélangeurs de diesel et certains raffineurs de pétrole hésitent à adopter le biodiesel. Malgré ce problème, des études ont montré que l'EMAG répondant à la norme B100 de l'ONGC, CAN/CGSB-3.520 B1-B5 (avec une limite de résistance à l'oxydation de huit heures), convient à une utilisation au Canada pour ce qui est de ses propriétés de résistance à l'oxydation et de fluage à froid.⁷ Un certain nombre de techniques et d'additifs permettant d'améliorer les propriétés de fluage à froid et la résistance à l'oxydation du biodiesel sont disponibles pour répondre à cette norme⁸.

2.1.2 Diesel renouvelable produit par hydrogénation (DRPH)

Le diesel renouvelable produit par hydrogénation (DRPH) est également appelé huile végétale hydrotraitée (HVO) ou, plus simplement, diesel renouvelable. Son procédé de production nécessite l'extraction de la glycérine, des groupes oxygène et des sites d'insaturation de l'huile végétale pour produire un hydrocarbure saturé (alcane), au moyen de températures et pressions très élevées et de catalyseurs potentiellement coûteux. Ce procédé est quelque peu similaire à l'hydrotraitement (avec de l'hydrogène) des fractions pétrolières qui permet de produire des composants de l'essence.

Selon le type d'huile utilisé, les molécules d'alcane contiennent généralement de 15 à 19 atomes de carbone de long et ne peuvent être distingués des alcanes du diesel de pétrole. En raison de la similarité chimique du DRPH avec le diesel de pétrole, les deux carburants sont entièrement fongibles⁹. Le DRPH peut également être produit avec un point de trouble beaucoup plus bas que le biodiesel à l'EMAG. Neste Oil est le plus

⁵ Entrevue personnelle.

⁶ Ressources naturelles Canada (2010). *Rapport de faisabilité technique – Ajout d'une moyenne annuelle de 2 % de diesel renouvelable dans le stock de distillat du Canada d'ici 2011*. P. 13. Disponible à : <https://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/oeefiles/pdf/transport/carburants-replacement/ressources/pdf/nrddi-final-report-fra.pdf>

⁷ National Renewable Diesel Demonstration Initiative (2010). *Demonstration of the Use of Biodiesel in Electric Generators in Remote Canadian Locations and Long term Storage in Gensets*. Disponible à : http://www.hydro.mb.ca/environment/energy_sources/genset_lts_study_final_report.pdf

⁸ Climate Change Central (2009). *Alberta Renewable Diesel Demonstration* http://www.renewablediesel.ca/pdf/ARDD_Report_English.pdf.

⁹ U.S. Department of Energy. *Alternative Fuels Data Center*. Disponible à : http://www.afdc.energy.gov/fuels/emerging_green.html. Consulté le 26 février 2013.

important producteur de DRPH dans le monde, avec des usines en Finlande, à Singapour et aux Pays-Bas. Neste offre un DRPH avec des indices de propriétés à froid allant de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹⁰. Les principaux inconvénients du DRPH sont qu'il est plus cher que le biodiesel à l'EMAG et que son taux de réduction des émissions de GES n'est généralement pas aussi bon que celui du biodiesel EMAG.

2.1.3 Biodiesel amélioré

Bien qu'aucun produit commercial ne se classe dans la catégorie du biodiesel amélioré (EMAG), un certain nombre de groupes de recherche ont étudié des technologies visant à améliorer les molécules d'EMAG pour donner un meilleur carburant. Certains travaux de recherche portent sur le développement d'une réaction similaire à celle utilisée pour le DRPH, mais avec des conditions de traitement plus douces. D'autres recherches visent à modifier et à améliorer les propriétés du carburant en modifiant les molécules d'EMAG. Le motif derrière ces recherches est de trouver un procédé plus rentable que le DRPH pour produire un carburant diesel renouvelable. Une part importante des travaux de recherche dans ce domaine est également consacrée à l'amélioration directe des huiles et des gras, mais ces technologies n'entrent pas dans la portée de la présente étude.

2.2 Objectif du présent rapport

L'objectif du présent rapport est de fournir une évaluation documentaire des technologies pouvant être utilisées pour convertir le biodiesel à l'EMAG en hydrocarbures qui pourront être utilisés dans les marchés des carburants de transport. Comme les technologies répertoriées en sont au stade de la recherche en laboratoire, nous avons eu recours à un examen des ouvrages publiés et à la participation de représentants de l'industrie du biodiesel pour cumuler les données appuyant cette évaluation.

2.3 Méthodologie de recherche

La méthodologie employée pour le projet comportait deux éléments principaux, soit :

- (i) une recherche sur Internet concernant les technologies nouvelles ou existantes pour la conversion du biodiesel en carburants hydrocarbonés;
- (ii) un sondage mené auprès de principaux producteurs de biodiesel et autres spécialistes du Canada, des États-Unis et de l'Union européenne, dans le but de

¹⁰Guide d'information sur la production de diesel renouvelable NExBTL.
Disponible à : <http://www.nesteoil.com/binary.asp?GUID=542AF06E-FD19-4BC3-9159-28F3B390BA2E>.

connaître leur point de vue sur ces nouvelles technologies et la faisabilité/probabilité de leur adoption.

Une recherche documentaire des archives de journaux a été menée à partir des ressources suivantes : Science Direct, Wiley Interscience, Springerlink, ACS Publications, IngentaConnect et Google Scholar. Un total de cinquante (50) textes a été recueilli, desquels dix-huit (18) étaient pertinents. Les articles de journaux pertinents ont été examinés et résumés dans le présent rapport.

Des entrevues téléphoniques ont été menées avec des représentants de l'industrie du biodiesel et d'autres spécialistes. Neuf entrevues téléphoniques ont été achevées. Un questionnaire a été préparé accompagné d'un tableau sommaire des technologies de conversion des EMAG. Le questionnaire et le tableau sommaire ont été utilisés durant les entrevues et envoyés aux personnes interrogées et aux autres spécialistes afin d'obtenir leur point de vue. Le tableau 2 donne la liste des organisations consultées.

Tableau 2 : Organisations consultées

Organisations consultées
Producteurs canadiens de biodiesel
BIOX
Methes Energy
Rothsay Biodiesel
Association canadienne des carburants renouvelables (ACCR)
Consolidated Biofuels
Producteurs américains de biodiesel
ADM (États-Unis)
Renewable Energy Group (REG)
Imperium Renewables (Imperium Grays Harbor)
Green Earth Fuels LLC
Louis Dreyfuss Commodities
Renewable Biofuels Inc.
Producteurs européens de biodiesel
Biopetrol Industries (Prolea)
Verbio
Biopetrol Industries de Suisse
Vendeurs d'équipement ou de technologie
Lurgi (Allemagne)
SRS International (Canada, États-Unis)
BDR Technologies, Ottawa
Crown Ironworks (États-Unis)
Chercheurs/Universitaires
Université de l'Oklahoma,
Département de l'Agriculture des États-Unis

2.4 Structure du rapport

Le présent rapport est divisé en deux principales sections. La première section présente un résumé des articles traitant de technologies d'amélioration du biodiesel à l'EMAG. Elle contient de brefs résumés des articles examinés, suivis d'un tableau sommaire indiquant les avantages, les inconvénients, les coûts et l'état d'avancement de chaque groupe de technologies. La seconde section contient les résumés des entrevues téléphoniques réalisées au cours du projet. Une synthèse des renseignements recueillis durant ces deux phases du projet est présentée dans la conclusion et la section des recommandations. Cette section a pour but de fournir un point de vue représentatif de l'industrie sur les enjeux relevés dans le cadre du projet.

3. Technologies de conversion des EMAG en hydrocarbures

3.1 Introduction

La présente section porte sur les articles documentaires pertinents examinés concernant les technologies de conversion des EMAG en hydrocarbures. Le tableau qui suit contient un sommaire des principaux points de chaque étude, y compris le catalyseur utilisé, les conditions d'exploitation et les produits obtenus. Il est suivi de résumés plus détaillés de chacune des études examinées, avec des points de vue pertinents aux fins de la présente étude. Après chaque section, une évaluation de chaque technologie est présentée, en fonction des résultats de la recherche documentaire et des points de vue de l'industrie.

3.2 Sommaire des principales caractéristiques des technologies

Le tableau qui suit résume les renseignements relatifs aux technologies répertoriées.

Tableau 3 : Sommaire des principales caractéristiques de chaque technologie étudiée

Désoxygénation non sélective					
Catalyseur	Apport	Conditions d'utilisation	Produits	Caractéristiques	Chercheur/groupe affilié
ZSM-5 aluminosilicate de zéolite	octanoate de méthyle	T = 673-773 K P = pression atmosphérique	Grande variété de produits	Les températures élevées produisent principalement des gaz d'hydrocarbures légers. Les basses températures produisent un acide octanoïque et des produits de condensation.	Danuthai, T. 2009 Université de l'Oklahoma
zéolites CsNaX	10 % d'octanoate de méthyle dans du méthanol	T = 723 K P = pression atmosphérique atmosphère O ₂ /He	a-heptène (13,7 %) a-hexène (9,8 %) octènes (2,7 %) octanal (3,1 %) pentadécane (4,6 %)	Mélange d'hydrocarbures insaturés et de produits de condensation plus lourds. Le taux de conversion de l'ester n'est que de 40 %. L'hydrogène n'est pas nécessaire.	Danuthai, T., Sooknoi T. 2008, 2011 Université de l'Oklahoma
Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/TiO ₂	Stéarate de méthyle	1 % pds de Pt/Al ₂ O ₃ dans un flux de H ₂ ; P = 690 kPa, T = 598 K Durée = 5 heures	heptadécane (>90 %) 1-heptadécène octadécane produits lourds CO ₂ , CO et CH ₄	Conversion de 60 % avec le Pt. Après cinq heures, le taux de conversion chute à 40 % à cause des sous-produits de la réaction de condensation. La présence d'hydrogène accroît grandement la sélectivité et la production d'alcane linéaires. Peut nécessiter une séparation en aval.	Do, P.T. 2009 Lobban, L., Université de l'Oklahoma
Pd/C (alcalin)	Stéarate d'éthyle	T = 593 K P = 750 kPa N ₂ Durée = 6 heures	n-heptadécane (46 %) composés aromatiques C17 (36 %) composés insaturés C-17 (6 %)	Conversion de ~60 %, et de ~40 % après six heures. Les apports concentrés de stéarate d'éthyle avec le catalyseur alcalin au Pd/C donne une bonne sélectivité n-heptadécane. La formation d'un composé aromatique accroît la désactivation du catalyseur. L'hydrogène aide à supprimer la désactivation due à la formation de coke.	Maki-Arvela. 2007 Université Abo Akademi, Finlande
Pd/C	Oléate de méthyle	T = 300 °C P = 1500 kPa Durée = 6 heures	n-heptadécane (46 %) autre C17 (50 %)	Conversion de 84 %, possiblement faisable à l'échelle industrielle.	Snare, M. 2008 Université Abo Akademi, Finlande

Hydrodésoxygénation					
Catalyseur	Apport	Conditions d'utilisation	Produits	Caractéristiques	Chercheur/groupe affilié
Ni/ZrO ₂ -CeO ₂	Biodiesel EMAG, huile de canola	T = 553-603 K P = 500-2000 kPa	heptadécane alcane C15, C16, C6-C14	Conversion de ~100 % au-dessus de 250 °C, production d'alcane de ~80 %. À des températures supérieures à 350 °C, la production d'alcane chute alors que l'hydrocraquage devient dominant. Aucune mention des propriétés de fluage à froid.	Yakovlev, V.A. 2009
Ni-Cu/ZrO ₂ -CeO ₂	Oléate de méthyle	T = 290-320 °C P = 1000 kPa (H ₂ /Ar)	n-heptadécane (sélectivité de 70 à 75 %)	Conversion de ~90 % au-dessus de 300 °C. Produit des alcanes linéaires C12-C17, de l'eau et du méthane. La hausse des températures entraîne une hausse de la conversion, mais aussi une augmentation rapide de la sélectivité menant à la formation de méthane. Aucune mention des propriétés de fluage à froid.	Dundich, V.O. 2010
NiMo/Al ₂ O ₃ , CoMo/Al ₂ O ₃	Heptanoate de méthyle	T = 250 °C P = 7500 kPa H ₂ ou N ₂	C ₆ et C ₇ saturé et insaturé	Conversion de >90 %. Aucune mention des propriétés de fluage à froid. Désactivation rapide du catalyseur à cause de l'élimination du soufre. L'ajout d'un composé de soufre est nécessaire.	Ryymin, E.M., Senol, O.I.
Pyrolyse					
Catalyseur	Apport	Conditions d'utilisation	Produits	Caractéristiques	Chercheur/groupe affilié
s.o.	Huile de canola EMAG	T = 550-850 °C P = pression atmosphérique Durée = >1 seconde	hydrocarbures C ₁ -C ₁₀ légers avec faible production de produits de diesel, de CO, de CO ₂ et de H ₂ dans la phase gazeuse	Variété de composés à chaîne courte et aromatiques. Production de composés C3-C8 de seulement 5 % et production plus faible de composés plus lourds de la gamme diesel.	Billaud F. 1995

Décarboxylation					
Catalyseur	Apport	Conditions d'utilisation	Produits	Caractéristiques	Chercheur/groupe affilié
Pd/BaSO ₄ , solvant hexane supercritique	Stéarate de méthyle	T = 270 °C P = 1600 kPa (H ₂) Durée = 3,5 heures	heptadécane, sélectivité de 96,6 %	Conversion de ~ 99 %. Aucune mention des propriétés de fluage à froid. Aucun problème de recyclage du catalyseur n'est signalé, même si un rinçage périodique est nécessaire.	Han, J. 2010
Pd/C (5 %)	Stéarate de méthyle	T = 270–360 °C P = 1700–4000 kPa He-Ar, He-H ₂ (5 %)	n-heptadécane, autres hydrocarbures C17	Conversion de 90 % après trois heures. L'étude porte surtout sur la réaction cinétique et on parle peu ou pas du tout de la production ou des propriétés des produits.	Snare, M. 2007
Hydrogénation partielle					
Catalyseur	Apport	Conditions d'utilisation	Produits	Caractéristiques	Chercheur/groupe affilié
Pd-Pt/Yb-USY-Al ₂ O ₃	EMAG avec 4 % d'huile de poisson EMAG avec 96 % d'huile de canola	80-120 °C, 500 kPa (H ₂)	EMAG monoinsaturé, saturé	Le très faible mélange n'entraîne aucun changement du point d'écoulement. Meilleure résistance à l'oxydation.	Toba, M.
Catalyseur d'hydrogénation à base de nickel (Nyosel 645)	EMAG à l'huile de soja	T = 170 °C P = 100 kPa (H ₂) Durée = 1 heure	EMAG partiellement hydrogéné	Point de trouble à 3° C. Mieux que certains EMAG à l'huile usée. On estime que cette technologie entraînerait une hausse du coût de production de 0,04 \$/L comparativement au biodiesel conventionnel.	Moser, B.R.
Cu-Ni/Al ₂ O ₃	EMAG à l'huile de canola	T = 180 °C P = 600-2000 kPa (H ₂) (absorption inconnue) Durée = 1-3 heures	EMAG partiellement hydrogéné (1 ou 2 insaturations)	Conversion de 80 à 90 %, molécules de C18:1, point d'écoulement entre -13 °C et -15 °C	Ravasio, N.
nanoparticules de Pd/ImS3-12,	EMAG à l'huile de soja	T = 27-60 °C P = 3000-10 000 kPa	EMAG partiellement hydrogéné (1 insaturation)	Plage de changement de phase (-40 °C à -9 °C), bonnes propriétés de	Souza, B.S.

liquide ionique		(H ₂)		recyclage du catalyseur.	
Réaction chimique					
Catalyseur/ réactifs	Apport	Conditions d'utilisation	Produits	Caractéristiques	Chercheur/groupe affilié
Acide formique, peroxyde d'hydrogène	EMAG (gras de volaille)	T = 25 °C P = pression atmosphérique Durée = 5 heures	molécule d'EMAG avec un groupe époxyde ajouté sur les doubles liaisons de carbone	Amélioration de l'indice de cétane et de la résistance à l'oxydation, maintien des propriétés de fluage à froid.	Wadumesthrige, K. et al. (2009)

3.3 Hydrogénation partielle

De nombreux groupes de recherche ont proposé une méthode d'hydrogénation partielle pour améliorer le biodiesel à l'EMAG conventionnel. L'hydrogénation partielle utilise un procédé similaire à celui utilisé pour produire de l'huile végétale hydrotraitée (HVO) ou du DRPH à l'aide d'un catalyseur et d'un gaz hydrogène pour accroître le degré de saturation des molécules d'EMAG. La principale différence entre la méthode suggérée et le procédé de production de DRPH, c'est que les conditions d'utilisation plus douces laissent intactes les liaisons carbone-oxygène et que de l'hydrogène est simplement ajouté aux doubles liaisons carbone-carbone des molécules d'EMAG. Les avantages suggérés de cette méthode incluent des conditions de traitement moins rigoureuses (80 à 120 °C et 100 à 500 kPa), et une plus faible consommation de H₂ (g) comparativement au procédé de production de HVO. De plus, comme ce procédé est similaire à l'hydrogénation de l'huile végétale, on pense qu'il suffirait d'intégrer un équipement simple déjà existant aux usines de biodiesel actuelles pour obtenir un produit amélioré. Le degré de saturation influe autant sur les propriétés de fluage à froid que sur la résistance à l'oxydation. Une molécule plus saturée est plus résistante à l'oxydation, mais elle présente de moins bonnes propriétés de fluage à froid. L'exécution de cette hydrogénation partielle exige donc un contrôle serré du procédé afin d'optimiser la résistance à l'oxydation, tout en minimisant l'augmentation du point de trouble¹¹. Ceci est particulièrement vrai du biodiesel intégré dans les mélanges pour une utilisation sous les climats plus froids du Canada.

L'équipement utilisé pour réaliser de telles réactions serait similaire au matériel d'hydrogénation utilisé pour la production d'huiles alimentaires. Le Dr Makoto Toba du Research Center for New Fuels and Vehicle Technology (une division du National Institute of Advanced Industrial Science and Technology du Japon) a publié des textes sur le sujet. Actuellement, les principaux catalyseurs utilisés pour cette réaction sont le palladium, le platine ou les catalyseurs hétérogènes à base de ruthénium.

En plus d'améliorer les propriétés finales de l'EMAG, l'hydrogénation partielle peut servir à la production d'EMAG à partir de sources de déchets qui étaient auparavant peu utilisées en raison de leur faible rendement¹².

¹¹ Toba, M. *et al.* (2009). *Oxidative Degradation Behaviour of Fatty Acid Methyl Ester in fish Oil biodiesel and improvement of oxidative stability by partial hydrogenation*, Journal of the Japan Petroleum Institute, volume 52, numéro 6.

¹² Toba, M. *et al.* (2009). *Oxidative Degradation Behaviour of Fatty Acid Methyl Ester in fish Oil biodiesel and improvement of oxidative stability by partial hydrogenation*, Journal of the Japan Petroleum Institute, volume 52, numéro 6.

3.3.1 Examen de la littérature

3.3.1.1 Toba, M. et al. (2009). *Oxidative Degradation Behaviour of Fatty Acid Methyl Ester in Fish Oil Biodiesel and Improvement of Oxidative Stability by Partial Hydrogenation.*

L'étude de Toba *et al.* porte sur l'hydrogénation partielle d'EMAG produits à partir d'huile de poisson. Le principal objectif de cette étude était d'améliorer la résistance à l'oxydation du biodiesel fait à partir d'huiles usées, huiles habituellement rejetées en raison de leur faible rendement. On a utilisé un catalyseur Pd-Pt/Yb-USY-Al₂O₃ sous un flux d'hydrogène de 500 kPa. Cette étude semble prometteuse quant à l'usage potentiel d'huiles usées pour la production de carburants. Toutefois, le procédé d'hydrogénation partielle montre une baisse distincte du rendement à basse température pour un carburant dont le rendement est déjà faible. Les résultats de l'hydrogénation d'un mélange de 4 % d'EMAG à l'huile de poisson et de 96 % d'EMAG à l'huile de canola montrent que le point de trouble est passé de -4 °C à 11 °C. Lorsque mélangé avec un diesel de pétrole pour former un mélange B5, le point de trouble demeure inchangé, principalement parce que la fraction volumétrique totale d'EMAG à l'huile de poisson était trop faible.¹³

3.3.1.2 Bouriazos et al. (2010). *Catalytic Conversions in Green Aqueous Media: Part 4. Selective Hydrogenation of Polyunsaturated Methyl Esters of Vegetable Oils for Upgrading Biodiesel.*

Bouriazos *et al.* (2010) ont également étudié l'hydrogénation partielle de biodiesel avec l'objectif d'améliorer sa résistance à l'oxydation, tout en lui conservant ses propriétés de fluage à froid et en augmentant son taux de combustion. On a utilisé comme catalyseur de la triphénylphosphine trisulfonate de sodium (TPPTS). On a aussi utilisé un catalyseur aqueux Rh/TPPTS dans un système à deux phases pour hydrogéner de façon sélective des esters méthyliques d'huile de lin, d'huile de soja et d'huile de tournesol. L'étude fait brièvement mention de la nécessité d'un contrôle précis de l'hydrogénation afin de maintenir un point de trouble acceptable, mais ce paramètre n'était pas l'objectif de l'étude¹⁴.

¹³ Toba, M. et al. (2009). *Oxidative Degradation Behaviour of Fatty Acid Methyl Ester in fish Oil biodiesel and improvement of oxidative stability by partial hydrogenation*, Journal of the Japan Petroleum Institute, volume 52, numéro 6.

¹⁴ Bouriazos, A., Sotiriou, S., Vangelis, C., Papadogianakis, G. (2010). *Catalytic conversions in green aqueous media: Part 4. Selective hydrogenation of polyunsaturated methyl esters of vegetable oils for upgrading biodiesel*, Journal of Organometallic Chemistry, volume 695, numéro 3.

3.3.1.3 Moser, B.R. et al. (2007). Evaluation of Partially Hydrogenated Methyl Esters of Soybean Oil as Biodiesel.

L'étude de Moser *et al.* de 2007 porte sur l'hydrogénation partielle du biodiesel EMAG, et sur le rendement du carburant à basse température. La réaction s'est faite à 170 °C sous une pression de H₂ (g) de 100 kPa durant une heure, sur un catalyseur d'hydrogénation à base de nickel (Nyosel 645). L'ester méthylique de soja partiellement hydrogéné (EMSPH) pur alors obtenu avait un point de trouble à 3 °C, ce qui est plus élevé que celui de l'EMAG à l'huile de soja pur (0 °C), mais moins élevé que celui de la plupart des EMAG à l'huile usée (comme l'huile de cuisson, la graisse et le suif). L'étude a permis de conclure que la résistance à l'oxydation du carburant était meilleure, et qu'elle répondait à la norme américaine ASTM D6751 et à la norme européenne EN 14214. Comme le mentionne l'auteur, ces normes ne contiennent aucune indication quant au rendement à basse température, mais il souligne que ces EMSPH ont un meilleur point de trouble et un meilleur point d'écoulement que les esters méthyliques à l'huile de palme, au suif et à la graisse. On a estimé que les coûts ajoutés d'immobilisation et d'exploitation d'un tel procédé revenaient à une hausse de 0,04 \$ le litre du coût de production du carburant, mais on n'a pas fourni de détails sur la manière dont ces coûts ont été calculés¹⁵.

3.3.1.4 Ravasio, N. et al. (2002). Environmental Friendly Lubricants Through Selective Hydrogenation of Rapeseed Oil Over Supported Copper Catalysts.

Cette étude porte sur l'hydrogénation partielle comme moyen d'améliorer les propriétés de fluage à froid et la résistance à l'oxydation. Bien que l'étude vise la production de lubrifiants, les produits obtenus peuvent être utilisés comme additif au diesel et l'auteur suggère d'ailleurs leur utilisation à cette fin. Les catalyseurs utilisés ont consisté en des mélanges de cuivre et de nickel sur un support de silice sous des pressions élevées de H₂ (g). L'un des problèmes avec les huiles d'hydrogénation ou leurs esters, c'est que la diminution du degré d'insaturation entraîne une hausse du point de trouble. Le but de l'hydrogénation partielle dans le cas du biodiesel est d'améliorer la résistance à l'oxydation en réduisant le nombre de doubles liaisons carbone-carbone. Toutefois, une molécule complètement saturée aura un point de trouble bien au-dessus de 0 °C, ce qui peut être inacceptable pour un carburant diesel. Une autre difficulté avec ce procédé, c'est la tendance qu'ont les catalyseurs d'hydrogénation de favoriser l'isomérisation des molécules en isomères *trans*, réduisant par le fait même les propriétés de fluage à froid du carburant. L'objectif est donc de réduire autant que possible les fractions triéniques et diéniques (3 et 2 insaturations, respectivement), tout en empêchant la formation de

¹⁵ Moser, B.R. (2007). *Evaluation of partially hydrogenated methyl esters of soybean oil as biodiesel*, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 109 (2007) 17–24.

molécules complètement saturées et d'isomères *trans*. Cette étude a permis de conclure que certains catalyseurs contenant du cuivre se révélaient prometteurs pour ce qui est de produire un biodiesel final contenant environ 80 à 90 % de molécules C18:1 (une insaturation pour une chaîne de 18 atomes de carbone) et offrant un point d'écoulement de -13 °C à -15 °C. Les réactions ont été réalisées sous une pressions de H₂ (g) de 600 à 2000 kPa, à une température de 180 °C durant une à trois heures¹⁶.

3.3.1.5 Souza, B.S. et al. (2012). *Selective Partial Biodiesel Hydrogenation Using Highly Active Supported Palladium Nanoparticles in Imidazolium-based Ionic Liquid.*

La récente étude de Souza *et al.* porte sur l'utilisation de liquides ioniques et d'agents de surface, de même que de nanoparticules de palladium en guise de catalyseur hétérogène pour l'hydrogénation partielle de biodiesel EMAG. Comme pour l'étude de 2002 de Ravasio, le produit contient de forts niveaux de molécules C18:1 et de faibles niveaux de C18:2 et C18:3, montrant une faible isomérisation *trans*. La réaction s'est effectuée entre 27 °C et 60 °C, à une pression de 3039 à 10 132 kPa de H₂ (g). On ne sait pas avec certitude quel est le niveau de consommation de H₂ pour ce type de réaction. La discussion relative aux propriétés de fluage à froid porte sur la transition de phase du carburant, mais on ne fait aucunement mention de son point d'écoulement ou de son point de trouble. L'auteur indique que le biodiesel EMAG partiellement hydrogéné conserve les propriétés de fluage à froid du carburant EMAG de départ¹⁷.

3.3.2 Sommaire

Le tableau qui suit contient un sommaire de notre évaluation des technologies d'hydrogénation partielle faite d'après un examen de la littérature et les résultats de nos entrevues téléphoniques.

Tableau 4 : Évaluation des technologies d'hydrogénation partielle

Situation	Coûts	Avantages	Inconvénients
Recherche universitaire / échelle laboratoire	Seule l'étude de Moser (2007) traite des coûts de mise en œuvre. On estime qu'elle	Technologie similaire à la technologie d'hydrogénation des huiles alimentaires bien	Une source de H ₂ (g) est nécessaire. Il faut de l'équipement capable de supporter des

¹⁶ Ravasio, N., *et al.* (2002). *Environmental friendly lubricants through selective hydrogenation of rapeseed oil over supported copper catalysts*, Applied Catalysis A: General, volume 233, numéros 1–2.

¹⁷ Souza, B.S., *et al.* (2012). *Selective partial biodiesel hydrogenation using highly active supported palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquid*, Applied Catalysis A: General, volumes 433–434, pages 109-114.

	entraînerait un changement des coûts de production de 53 ¢/L à 57 ¢/L US. En général, aucune évaluation des coûts n'a été trouvée dans la littérature ou fournie par les parties interrogées.	établie. Conditions moins sévères que pour les autres technologies.	températures et pressions élevées, et un catalyseur potentiellement coûteux. Permettra de régler le problème de résistance à l'oxydation mais n'améliorera pas directement le point de trouble.
--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

3.4 Désoxygénation

La désoxygénation est un terme vaste décrivant toute réaction chimique qui permet d'éliminer l'oxygène d'une substance (habituellement un composé organique). La désoxygénation peut être sélective ou non sélective, selon les mécanismes de réaction en jeu. La désoxygénation sélective élimine l'oxygène sous la forme CO₂, CO et H₂O, tout en laissant la chaîne d'hydrocarbures aliphatiques intacte ou avec un atome de carbone en moins. De l'autre côté, la désoxygénation non sélective est similaire à l'hydrocraquage et produit des hydrocarbures, du CO₂ et des oxygénates à chaîne courte. Ces procédés tendent à former une variété de produits et entraînent une perte de carburant utilisable par rapport à la masse d'EMAG de départ. Pour décrire ces mécanismes, on utilise souvent les termes décarboxylation (COOH), décarbonylation (CO) et désacétylation (CH₃CO). Ils font référence au type de groupe fonctionnel éliminé du biodiesel EMAG¹⁸.

La recherche montre que des catalyseurs au Pd/C peuvent effectuer la décarbonylation ou décarboxylation du biodiesel pour produire des hydrocarbures. Le principal inconvénient de ce catalyseur est qu'il produit du CO durant la réaction qui contaminera les sites catalytiques au Pd. Pour contrer la désactivation du catalyseur, il faut utiliser une pression partielle d'hydrogène plus élevée dans la cuve de réaction¹⁹. D'autres catalyseurs pourraient être utilisés pour effectuer cette réaction, comme les catalyseurs à base solide tels les zéolites à faible teneur en silice contenant des cations hautement polarisables (le caesium, par exemple). Les zéolites sont des minéraux aluminosilicatés microporeux utilisés comme absorbants et comme couches d'échangeurs d'ions. Ils sont largement utilisés dans le procédé d'hydrocraquage pour l'industrie pétrolière. Ils constituent des catalyseurs hétérogènes utiles et polyvalents qui peuvent être modifiés pour afficher un

¹⁸ Kubičková, I., Kubička, D. (2010). *Utilization of Triglycerides and Related Feedstocks for Production of Clean Hydrocarbon Fuels and Petrochemicals: A Review*, Waste and Biomass Valorization, volume 1, numéro 3.

¹⁹ Danuthai, T., Jongpatiwut, S., Rirkomboon, T., Osuwan, S., Resasco, D.E. (2009). *Conversion of methylesters to hydrocarbons over an H-ZSM5 zeolite catalyst*. Applied Catalysis A: General, volume 361, numéros 1-2.

comportement chimique acide et basique, selon la méthode de préparation employée. Ces catalyseurs ne sont pas sensibles à la contamination au CO et peuvent fonctionner sous des pressions partielles d'hydrogène plus basses²⁰.

3.4.1 Examen de la littérature

3.4.1.1 Sooknoi, T., et al. (2008). *Deoxygenation of Methylsters Over CsNaX.*

T. Sooknoi *et al.* ont montré qu'un catalyseur comme la zéolite césium (Cs) sodium (Na), ou CsNaX, pouvait convenir à la conversion du biodiesel EMAG en hydrocarbures. Le X de la formule qui précède indique le type de structure cristalline de la zéolite²¹. Les auteurs ont utilisé de l'octanoate de méthyle avec du méthanol pour une réaction en phase gazeuse afin de simuler les réactions des molécules d'EMAG. L'octanoate de méthyle est un ester méthylique d'octane et constitue donc un succédané plus court de l'EMAG. La réaction a été réalisée sous une pression atmosphérique et à une température de 425 °C durant deux heures. L'atmosphère était un mélange de O₂/He (g) et de nombreuses réactions chimiques complexes ont eu lieu sous ces conditions qui ont mené à la formation de plusieurs produits. Les auteurs ont constaté que les principaux produits étaient des hexènes (23,7 %), des heptènes (39,4 %) et des octènes (16,4 %). En plus des trois produits prédominants, un certain nombre de sous-produits ont également été produits en raison des réactions secondaires. Bien que les principaux sous-produits soient surtout des hydrocarbures avec un atome de carbone en moins que la matière première de départ, ce sont tous des hydrocarbures insaturés (ou des alcènes). Le taux de conversion de l'octanoate de méthyle s'est maintenu autour de 40 % lorsqu'on a utilisé du méthanol comme solvant dans une atmosphère à l'He (g). Le méthanol est essentiel dans la réaction, parce qu'il fournit une source d'hydrogène à la réaction et empêche la formation de sous-produits indésirés. Autrement dit, les produits contiennent au moins une double liaison carbone-carbone. On ne sait pas avec certitude si ces alcènes ont les propriétés nécessaires pour être mélangés au diesel de pétrole. Pour obtenir des hydrocarbures saturés, il faut ajouter de l'H₂ (g) durant la réaction d'hydrogénation. On indique que ce procédé est plus favorable à l'environnement, puisqu'il utilise du méthanol au lieu de l'H₂ (g) durant la réaction. Il faut souligner que le méthanol est lui-même un sous-produit de carburants fossiles, puisque la production de méthanol se fait surtout via la réaction entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène, qui sont des sous-produits du vaporeformage du méthane. Concernant l'application industrielle d'un tel procédé, il manque encore certains éléments d'information pour pouvoir évaluer cette technologie, comme les méthodes de régénération du catalyseur et la séparation des produits²².

²⁰ Danuthai, T., et al. (2011). *Effect of extra-framework cesium on the deoxygenation of methylster over CsNaX zeolites*, Applied Catalysis A: General, volumes 409-410, pages 74-81.

²¹ Htun, M.M.H. et al. (2012). *Preparation of Zeolite (NaX, Faujasite) from Pure Silica and Alumina Sources*, International Conference on Chemical Processes and Environmental issues.

²² Sooknoi, T., Danuthai, T., Lobban, L.L., Mallinson, R.G., Resasco, D.E. (2008). *Deoxygenation of methylsters over CsNaX*, Journal of Catalysis, volume 258, numéro 1.

3.4.1.2 Danuthai, T., et al. (2011). Effect of Extra-Framework Cesium on the Deoxygenation of Methylster over CsNaX Zeolites.

Cette étude est une suite de l'étude précédente du même groupe faite en 2008 et elle porte sur l'effet d'une charge de césium (Cs) sur le catalyseur à la zéolite. Les conditions de réaction étaient similaires à celles de l'étude précédente et les auteurs ont fait varier la quantité de césium supplémentaire sur le catalyseur afin de modifier les propriétés acido-basiques. L'augmentation de la quantité de césium a entraîné une augmentation de l'alcalinité, et une préférence vers la décarbonylation, ainsi qu'une meilleure stabilité du catalyseur. La réaction a été réalisée sous une pression atmosphérique, à une température de 425 °C durant deux heures. On a ajouté comme vapeur de l'octanoate de méthyle au solvant au méthanol dans la cuve de réaction. Comme dans l'étude précédente, le méthanol est un additif essentiel pour préserver l'activité catalytique et fournir de l'hydrogène pour les réactions de désoxygénation. Le catalyseur CsNaX20 a affiché la meilleure stabilité, conservant un taux de conversion de 40 % après 300 minutes. Les résultats sont généralement positifs. Toutefois, on ne sait pas avec certitude si les résultats changeraient avec l'utilisation de molécules d'EMAG, qui sont beaucoup plus lourdes et moins volatiles que l'octanoate de méthyle²³.

3.4.1.3 Danuthai, T., et al. (2009) Conversion of Methylsters to Hydrocarbons Over Zn-Modified H-ZSM-5 Zeolite Catalyst.

Le groupe ayant utilisé des catalyseurs à zéolite CsNaX pour étudier la désoxygénation des EMAG ont également essayé de réaliser la même réaction avec un catalyseur à zéolite acide H-ZSM5. Ils ont aussi utilisé pour la réaction de l'octanoate de méthyle avec un solvant au méthanol dans la phase gazeuse. La réaction s'est faite à la pression atmosphérique, à la température de 500 °C durant deux heures. Bien que les discussions semblent favorables à l'utilisation d'un tel procédé, les résultats sont moins prometteurs. Les principaux produits sont des hydrocarbures à courte chaîne (C2 à C4) et des produits de condensation longs avec des traces d'aromatiques. La variété des produits est tellement grande sous toutes conditions que les pertes de conversion l'emportent probablement sur l'amélioration potentielle des propriétés. L'étude de 2008 faite à l'aide de catalyseurs à zéolite CsNaX ou à base de Pd était plus prometteuse²⁴.

²³ Danuthai, T., et al. (2011). *Effect of extra-framework cesium on the deoxygenation of methylster over CsNaX zeolites*, Applied Catalysis A: General, volumes 409-410, pages 74-81.

²⁴ Danuthai, T., et al. (2009). *Conversion of Methylsters to Hydrocarbons Over Zn-Modified H-ZSM-5 Zeolite Catalyst*, Catalysis Letters, volume 132, pages 197-204.

3.4.1.4 Do, P.T. et al. (2009). Catalytic Deoxygenation of Methyl-Octanoate and Methyl-Stearate on Pt/Al₂O₃

Pour cette étude, on a utilisé le stéarate de méthyle et l'octanoate de méthyle pour modéliser la désoxygénation des EMAG. Plusieurs types de catalyseurs et de charges catalytiques ont été étudiés et le catalyseur à 1 % pds de Pt/Al₂O₃ dans un solvant tétradécane s'est révélé le meilleur catalyseur. La réaction a été réalisée à 690 kPa et à une température de 325 °C durant cinq heures. Les résultats pour la conversion en phase liquide du stéarate de méthyle ont montré un taux de conversion de 64 %. On a obtenu comme principal produit de l'heptadécane (sélectivité de >90 %) avec un rendement de 42 % après cinq heures. On a suggéré que la décarbonylation constituait le chemin réactionnel dominant en raison de l'absence d'éléments de réduction des chaînes. Pour ce qui est de l'atmosphère de réaction, le remplacement de l'hydrogène par l'hélium a entraîné une chute du taux de conversion du stéarate de méthyle, qui est passé de 64 % à 42 %. Cette diminution est probablement due à la désactivation plus rapide du catalyseur en l'absence d'hydrogène²⁵.

3.4.1.5 Mäki-Arvela, et al. (2007). Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives.

Cette étude finlandaise est l'une des nombreuses études publiées par les chercheurs Paivi Mäki-Arvela, Iva Kubickova, Mathias Snare, Kari Erainen et Dmitry Yu. Murzin. Comme pour plusieurs études examinées pour les besoins du présent rapport, le taux de conversion de l'apport dans ces réactions était bas (13 %), puisque le principal objectif de l'étude était de caractériser la cinétique réactionnelle et les chemins réactionnels. Il faudra effectuer d'autres recherches sur la faisabilité commerciale de cette technique de réaction avant de pouvoir porter un jugement sur cette dernière. Pour modéliser les EMAG, on a utilisé comme apport du stéarate d'éthyle avec un catalyseur alcalin Pd/C. La réaction a été réalisée à une température de 320 °C et à une pression de 750 kPa durant six heures. On a obtenu comme produit dominant du n-heptadécane (46 %), mais une quantité substantielle de composés aromatiques C₁₇ (36 %) et de composés C₁₇ insaturés (6 %) se sont également formés. Les chercheurs ont constaté que le fait d'augmenter l'alcalinité du catalyseur entraînait une augmentation du taux de réaction de l'ester et une augmentation de la sélectivité en faveur de la formation de n-heptadécane. Dans les expériences utilisant des catalyseurs acides, le produit dominant obtenu était l'acide stéarique. Les auteurs avancent que la première étape de la réaction en vue de produire un carburant désoxygéné est la formation d'acide stéarique. Ce n'est que sous des conditions

²⁵ Do, P.T. et al. (2009). *Catalytic Deoxygenation of Methyl-Octanoate and Methyl-Stearate on Pt/Al₂O₃*, Catalyst Letters, volume 130, numéros 1-2.

basiques que l'acide stéarique réagira davantage pour former du n-heptadécane, un hydrocarbure saturé²⁶.

3.4.1.6 Snare, M. et al. (2008), Catalytic Deoxygenation of Unsaturated Renewable Feedstocks for Production of Diesel Fuel Hydrocarbons.

Cette étude est apparentée à l'étude précédente de Maki-Arvela (2007) et a été menée par le même groupe de recherche. Les réactions ont été réalisées à 300 °C, sous une pression de 1500 kPa, dans une atmosphère de 5 % d'H₂ (g) dans un gaz argon (Ar). De l'oléate de méthyle a été employé comme molécule de modélisation des EMAG. Le taux de conversion de l'apport a été inférieur à 20 %. Les produits obtenus étaient similaires à ceux de l'étude précédente : du n-heptadécane et autres hydrocarbures C17. Après six heures, le taux de conversion de l'oléate de méthyle était de 84 %. Cette étude portait surtout sur la désoxygénation de composés d'acides gras. Les chercheurs ont tenté de modéliser des conditions de procédé industriel en utilisant un réacteur à flux chargé du même catalyseur en l'absence d'un solvant. De l'acide stéarique a été utilisé comme apport, mais aucune conclusion précise n'a pu être tirée pour un apport d'ester méthylique²⁷.

²⁶ Mäki-Arvela, *et al.* (2007). *Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives*, Energy Fuels, volume 21, numéro 1. 21.

²⁷ Snare, M. *et al.* (2008), *Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons*, Fuel, volume 87.

3.4.2 Sommaire

Le tableau qui suit contient un sommaire de notre évaluation des technologies de désoxygénation faite d'après un examen de la littérature et les résultats de nos entrevues téléphoniques.

Tableau 5 : Évaluation des technologies de désoxygénation

Situation	Coûts	Avantages	Inconvénients
Recherche universitaire / échelle laboratoire	Inconnus. Aucune évaluation des coûts n'a été trouvée dans la littérature ou fournie par les parties interrogées.	Produit les hydrocarbures les plus linéaires. Les études menées à l'université de l'Oklahoma ont été faites avec des catalyseurs relativement peu coûteux.	Cette technologie donne de faibles rendements, ce qui constitue une préoccupation majeure pour la viabilité économique des producteurs d'EMAG.

3.5 Hydrodésoxygénation

L'hydrodésoxygénation se distingue des exemples de désoxygénation qui précèdent par le mécanisme de réaction. Ce type de réaction nécessite des pressions élevées de gaz hélium comme principale méthode pour éliminer l'oxygène. L'oxygène est en général retiré sous la forme H₂O ou CO.

3.5.1 Examen de la littérature

3.5.1.1 Dundich, V.O. et al. (2010). *Nickel Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Biodiesel*

Dundich *et al.* ont étudié l'amélioration du biodiesel EMAG à l'aide d'un catalyseur Ni-Cu sur un support CeO₂-ZrO₂. La réaction a été effectuée dans un réacteur à lit fixe à une température de 290 à 320 °C, sous une atmosphère de 1 000 kPa de H₂ et Ar. Les résultats de cette étude sont prometteurs et les principaux produits obtenus sont des alcanes linéaires (C₁₂-C₁₇), du méthane et de l'eau. D'autres études avec des catalyseurs à base solide ont produit une plus grande variété de produits, avec beaucoup moins d'alcanes. À partir d'un apport d'oléate de méthyle (un composant typique du biodiesel), on a obtenu comme principal produit de l'heptadécane avec une sélectivité de 70 à 75 %²⁸.

²⁸ Dundich *et al.* (2010). *Nickel Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Biodiesel*, Kinetics and Catalyst, volume 51, numéro 5.

3.5.1.2 Yakovlev, V.A. (2009). Development of New Catalytic Systems for Upgraded Bio-Fuels Production from Bio-Crude-Oil and Biodiesel

On a utilisé pour cette étude une variété de catalyseurs pour l'hydrodésoxygénation du biodiesel EMAG. Ce procédé est similaire à celui utilisé dans les raffineries de pétrole dans l'unité d'hydrotraitement. Les raffineries emploient des catalyseurs d'hydrodésulfuration sulfurés (Co–Mo/Ni–Mo sulfuré sur un support AlO_2). Ces catalyseurs ne peuvent être utilisés sur les EMAG parce qu'ils ont tendance à éliminer le soufre de la surface du catalyseur et à le désactiver. Les auteurs ont utilisé des EMAG produits à partir d'huile de canola comme mélange modèle de biodiesel. Les réactions ont été réalisées à des températures variant entre 250 et 400 °C sous des pressions allant de 500 à 2000 kPa sous un flux de 50 % de H_2 dans de l'argon. Les résultats sont prometteurs, montrant un taux de conversion du biodiesel de près de 100 % avec une sélectivité de 75 % en faveur de produits alcanes C17. Les autres produits obtenus comprenaient 5 % d'hydrocarbures C6-C14, 5 % d'hydrocarbures C15 et 5 % d'hydrocarbures C16. Le catalyseur de préférence était un mélange Cu-Ni sur un support $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$. Bien que d'autres catalyseurs sans cuivre ont montré une sélectivité plus élevée en faveur de C17, leur taux de conversion du biodiesel était faible à 280 °C. L'augmentation de la température des catalyseurs sans cuivre entraîne une rapide méthanisation des EMAG et leur conversion complète en méthane (CH_4). L'inconvénient avec cette technologie est qu'elle nécessite des pressions partielles élevées de H_2 et un important approvisionnement de gaz hydrogène²⁹.

3.5.1.3 Senol, O.I. et al. (2007). Reactions of Methyl Heptanoate Hydrodeoxygenation on Sulphided Catalysts

Pour cette étude, Senol *et al.* ont employé un type de catalyseur d'hydrotraitement existant : Ni-Mo/ Al_2O_3 et Co-Mo/ Al_2O_3 . La réaction a été effectuée dans un réacteur à cuve agitée en continu (CSTR). L'étude s'intéresse à la désoxygénation de composés de bio-huile, mais on a utilisé de l'heptanoate de méthyle, un ester méthylique, comme composé modèle. Le catalyseur NiMo produit surtout des hydrocarbures et montre un taux de conversion des esters supérieur au catalyseur CoMo. Les principaux produits obtenus ont été des heptanes (44 %) et des hexanes (33 %), avec un peu d'heptènes, des hexènes et de l'acide heptanoïque. Cela indique une préférence pour les hydrocarbures saturés plutôt que pour les hydrocarbures insaturés, ce qui constitue une caractéristique souhaitable pour les fins de cette étude. Après une chute initiale du taux de conversion des esters, les réactions avec les catalyseurs Ni-Mo sont demeurées stables avec une

²⁹ Yakovlev, V.A. *et al.* (2009). *Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel*. *Catalysis Today*, volume 144, numéros 3-4.

conversion d'environ 80 % et ont montré une bonne stabilité à long terme. Après de longs temps de réaction, des produits sulfurés ont commencé à apparaître et on a observé une lente diminution de l'activité du catalyseur³⁰.

3.5.1.4 Ryymin, E.M., et al. (2009). *Insight to Sulfur Species in the Hydrodeoxygenation of Aliphatic Esters Over Sulfided NiMo/g-Al₂O₃ Catalyst.*

Cette étude porte principalement sur la désoxygénation de bio-huiles. Cependant, on a utilisé comme composé modèle de l'heptanoate de méthyle. Comme ce composé a aussi été utilisé dans des études visant à modéliser le biodiesel EMAG, les résultats de ces études ont été pris en compte. La réaction la plus prometteuse utilisait un catalyseur Ni-Mo sulfuré sur un support Al₂O₃ à 7 500 kPa et à 250 °C dans une atmosphère de H₂ (g). Sous ces conditions, la presque totalité du matériel de départ a été consommée (conversion de >90 %) et on a obtenu comme principaux produits des hexènes, des heptènes, du n-hexane et du n-heptane. De l'acide 1-heptanoïque et du heptan-1-ol se sont formés comme composés intermédiaires avant une réaction subséquente pour former des hydrocarbures. Ces composés se sont également formés quant on a utilisé pour l'étude des catalyseurs moins actifs ou une atmosphère inerte ou une pression partielle de H₂ moins élevée. L'importance de l'H₂ (g) dans la formation d'hydrocarbures est soulignée dans l'étude³¹.

3.5.2 Sommaire

Le tableau qui suit contient un sommaire de notre évaluation des technologies d'hydrodésoxygénation faite d'après un examen de la littérature et les résultats de nos entrevues téléphoniques.

Tableau 6 : Évaluation des technologies d'hydrodésoxygénation

Situation	Coûts	Avantages	Inconvénients
Recherche universitaire / échelle laboratoire	Inconnus. Aucune évaluation des coûts n'a été trouvée dans la littérature ou fournie par les parties interrogées.	Très haut taux de conversion des EMAG de départ (~90 %)	Aucune des études examinées ne fait mention d'une amélioration des propriétés de fluage à froid. Les conditions sensibles et les températures élevées ont

³⁰ Senol, O.I., et al. (2007). *Reactions of Methyl Heptanoate Hydrodeoxygenation on Sulphided Catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, volume 268.

³¹ Ryymin, E.M., et al. (2009). *Insight to sulfur species in the hydrodeoxygenation of aliphatic esters over sulfided NiMo/g-Al₂O₃ catalyst*, Applied Catalysis A: General, volume 358.

			mené à un rapide hydrocraquage (formation de méthane et d'hydrocarbures courts).
--	--	--	----------------------------------------------------------------------------------

3.6 Décarboxylation

La décarboxylation est une réaction chimique au cours de laquelle un groupe carboxyle est éliminé d'une molécule (souvent de l'acide carboxylique), dégageant du CO₂. Lorsqu'elle est effectuée sur un ester méthylique, la décarboxylation produit une longue chaîne d'hydrocarbures, du CO₂, et un composé méthylique provenant de l'ester méthylique d'origine. Ces réactions se distinguent des précédentes parce que les conditions sont telles que la décarboxylation est le seul mécanisme de réaction en cause.

3.6.1 Examen de la littérature

3.6.1.1 Han, J. et al. (2010). *Palladium-Catalyzed Decarboxylation of Higher Aliphatic Esters: Towards a New Protocol to the Second Generation Biodiesel Production.*

Les auteurs ont réalisé une conversion à 99,5 % du stéarate de méthyle sur un catalyseur 5 % Pd/BaSO₄. La pression partielle de H₂ était de 1600 kPa avec un temps de réaction de 3,5 heures à une température de 270 °C. On a utilisé comme solvant de l'hexane, qui a pris un état supercritique aux conditions de réaction. Le taux de conversion du stéarate de méthyle a été de 99,5 % et la production d'heptadécane a été de 96,6 %, ce qui montre que cette méthode de production d'hydrocarbures est très efficace. On a eu recours pour cette réaction à un autoclave, à des pompes haute pression, à une source d'hydrogène, à du matériel de séparation (ballon de flashing, colonne de distillation) et à un catalyseur³². Une fois la réaction terminée, le catalyseur 5 % Pd/BaSO₄ a été déposé au fond de l'autoclave. Le catalyseur a été séparé par filtration, lavé avec de l'hexane, puis séché dans un four à 70 °C durant une demi-heure. Le catalyseur a été récupéré et réutilisé pour l'expérience suivante sans autre traitement d'activation³³.

³² Han, J., et al. (2010). *Palladium-catalyzed decarboxylation of higher aliphatic esters: Towards a new protocol to the second generation biodiesel production*, Green Chemistry, numéro 3.

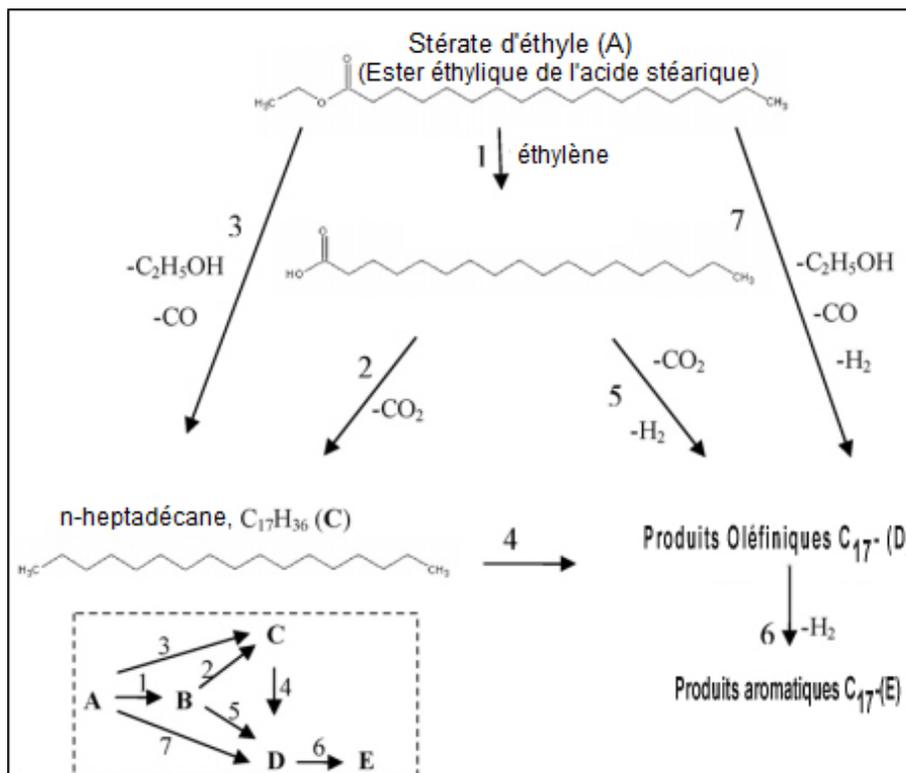
³³ Han, J., et al. (2010). *Palladium-catalyzed decarboxylation of higher aliphatic esters: Towards a new protocol to the second generation biodiesel production*, Green Chemistry, numéro 3.

3.6.1.2 Snare, M. et al. 2007, Production of Diesel Fuel From Renewable Feeds: Kinetics of Ethyl Stearate Decarboxylation.

Pour cette étude de 2007, les auteurs ont utilisé le stéarate d'éthyle comme composé modèle du biodiesel à l'EMAG avec un catalyseur Pd/C. La réaction s'est déroulée dans un autoclave à une température comprise entre 270 et 360 °C, à une pression de 1 700 à 4 000 kPa, dans un solvant (n-dodécane). L'atmosphère se composait principalement de gaz hélium ou argon inerte avec 5 % de H₂ (g). Dans cette étude, on a obtenu comme principal produit du n-heptadécane, avec d'autres molécules C17. Toutefois, le taux de conversion du stéarate de méthyle a été peu élevé, et après un temps de réaction de 60 minutes, la fraction molaire du stéarate de méthyle dans le récipient était d'environ 84 %. L'objet de cette étude portait sur la modélisation de la cinétique de la réaction et non sur la faisabilité du procédé et ces résultats peuvent par conséquent différer dans des applications industrielles. D'autres études du même auteur ont également été examinées pour les besoins du présent rapport. Selon les auteurs, la production d'hydrocarbures insaturés devrait être évitée, en raison de leur faible indice de cétane, de leur piètre stabilité chimique et de leur tendance à former des hydrocarbures aromatiques. La seconde partie de cette étude a été consacrée à la modélisation de la cinétique de la réaction. Cette étude est utile pour son illustration du complexe réseau de réaction de ce type de réaction catalytique. La figure ci-dessous a été tirée de cette étude afin de montrer les chemins de réaction suggérés relativement à la formation de divers produits³⁴.

³⁴ Snare, M. et al. (2007). *Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation*, Chemical Engineering Journal, volume 134, pages 29–34.

Figure 1 : mécanisme de réaction suggéré, Snare, M. 2007³⁵



Source : Snare, M. *et al.* (2007). *Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation*, Chemical Engineering Journal, volume 134, pages 29–34.

³⁵ Snare, M. *et al.* (2007). *Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation*, Chemical Engineering Journal, volume 134 pages 29–34.

Sommaire

Le tableau qui suit contient un sommaire de notre évaluation des technologies de décarboxylation faite d'après un examen de la littérature et les résultats de nos entrevues téléphoniques.

Tableau 7 : Évaluation des technologies de décarboxylation

Situation	Coûts	Avantages	Inconvénients
Recherche universitaire / échelle laboratoire	Coûts inconnus. Aucune évaluation des coûts n'a été trouvée dans la littérature ou fournie par les parties interrogées.	Taux de conversion très élevé (~90 %), principalement des produits alcanes linéaires.	Très fortes pressions. Hautes températures. Catalyseur au Pd coûteux.

3.7 Réaction chimique

Une étude s'est révélée pertinente et elle portait sur un examen d'une simple réaction chimique pour améliorer les propriétés du biodiesel.

3.7.1 Examen de la littérature

3.7.1.1 Wadumesthridge, K. et al. (2009). *Effects of Partial Hydrogenation, Epoxidation, and Hydroxylation on the fuel Properties of Fatty Acid Methyl Esters.*

Dans cette étude, on a comparé les effets de l'hydrogénation, de l'époxydation et de l'hydroxylation sur les différentes propriétés du biodiesel produit à partir de gras de volaille. La comparaison finale portait sur les propriétés suivantes du carburant : indice d'acidité, contenu en eau, viscosité, point de trouble, point d'écoulement, résistance à l'oxydation, pouvoir calorifique supérieur, indice de cétane et pouvoir lubrifiant. Comme ces réactions n'entraînent pas de clivage catalytique des groupes fonctionnels, le rendement de toutes les réactions demeure élevé (>90 %). La réaction d'hydrogénation a été réalisée sur un catalyseur standard Pd/C durant deux heures à 120 °C et à 405 kPa. La réaction d'époxydation a été réalisée à la température ambiante et sous pression atmosphérique durant 5 heures en présence d'acide formique et de peroxyde d'hydrogène. La phase de séparation a nécessité l'utilisation d'hexane comme solvant et un lavage au bicarbonate de sodium. Enfin, la réaction d'hydroxylation a nécessité l'emploi d'un catalyseur au tétraoxyde d'osmium « Ad mix- α » en présence d'eau, d'alcool tert-butyle, de sulfite de sodium et de dichlorure de méthylène. La phase d'extraction a nécessité l'emploi de solvant hexane pour enlever les EMAG de la phase aqueuse. Une phase de séparation finale a été nécessaire pour isoler le produit de l'hexane. La réaction a

été réalisée à la température ambiante à la pression atmosphérique durant 18 à 24 heures. Comme on s’y attendait, l’hydrogénation a permis d’améliorer la résistance à l’oxydation et l’indice de cétane, mais a entraîné une réduction des propriétés de fluage à froid. L’hydroxylation a entraîné une diminution importante du pouvoir lubrifiant, mais le temps requis pour la réaction et sa complexité rendent cette voie moins favorable à des applications industrielles. L’époxydation s’est révélée être une méthode prometteuse pour améliorer l’indice de cétane et la résistance à l’oxydation du carburant, sans modifier le point de trouble ou le pouvoir lubrifiant du carburant³⁶.

3.7.2 Sommaire

Le tableau qui suit contient un sommaire de notre évaluation de la technologie d’époxydation faite d’après un examen de la littérature et les résultats de nos entrevues téléphoniques.

Tableau 8 : Évaluation de la technologie d’époxydation

Situation	Coûts	Avantages	Inconvénients
Recherche universitaire / échelle laboratoire	Coûts inconnus. Aucune évaluation des coûts n’a été trouvée dans la littérature ou fournie par les parties interrogées.	Réaction chimique simple, sans catalyseur. Améliore la résistance à l’oxydation et conserve les propriétés de fluage à froid.	Nécessite des produits chimiques de spécialité. Le temps de réaction de cinq heures pourrait paraître trop long.

³⁶ Wadumesthridge, K., Salley, S.O., Ng, K.Y.S., (2009). *Effects of partial hydrogenation, epoxidation, and hydroxylation on the fuel properties of fatty acid methyl esters*, Fuel Processing Technology, volume 90, numéro 10.

4. Point de vue de l'industrie sur les technologies de conversion du biodiesel EMAG en hydrocarbures

4.1 Introduction

Des représentants de l'industrie et autres spécialistes ont été interrogés à l'occasion d'entrevues téléphoniques. En plus de participer aux entrevues téléphoniques, les personnes interrogées ont reçu par courriel un questionnaire et un dossier d'information renfermant un tableau sommaire des technologies étudiées. On a sollicité leur évaluation des technologies présentées ainsi que leurs autres commentaires relatifs aux technologies. Les répondants ont fourni un point de vue général sur les technologies de conversion, et plusieurs répondants ont donné leur point de vue pour chaque technologie.

4.2 Connaissance des technologies de conversion du biodiesel EMAG

Les points de vue sur les technologies permettant de convertir des EMAG en hydrocarbures semblent être relativement homogènes au sein de l'industrie du biodiesel. Comme les technologies examinées dans la présente étude sont relativement inconnues et non prouvées, aucun producteur de biodiesel interrogé n'était au courant de l'existence de ces nouvelles technologies. Tous les producteurs d'EMAG connaissaient le DRPH ou HVO, et certains avaient déjà effectué des recherches sur des technologies similaires. Pour tous les producteurs dont c'était le cas, on a indiqué que les procédés avaient été jugés irréalisables ou non économiques. Seul un vendeur d'équipement connaissait les procédés servant à produire des carburants hydrocarbonés directement à partir de biodiesel (EMAG), mais ces procédés n'en étaient qu'à l'étape de recherches peu avancées.

4.3 Point de vue technique et financier sur les technologies de conversion des EMAG

Concernant les technologies de conversion des EMAG, tous les répondants ont indiqué qu'il serait économiquement non rentable d'ajouter des étapes de réaction additionnelles à une usine de production de biodiesel. Plusieurs répondants ont indiqué qu'il serait préférable d'exploiter ce procédé en utilisant un apport de triglycéride ou d'huile au lieu d'un ester méthylique. L'avantage d'utiliser un EMAG comme apport n'était pas évident

pour les répondants, étant donné que sa production est déjà assez coûteuse et que des recherches se poursuivent afin de fabriquer des hydrocarbures directement à partir d'huiles et de triglycérides³⁷.

Les producteurs de biodiesel s'interrogent à savoir si les dépenses d'immobilisations additionnelles et la perte de rendement sont justifiées, dans le seul but d'améliorer les propriétés de fluage à froid du biodiesel. Cette opinion est basée sur l'expérience de producteurs de biodiesel, de même que sur des études, comme l'Initiative de démonstration nationale sur le diesel renouvelable et le projet Alberta Renewable Diesel Demonstration, qui montrent que le biodiesel peut être utilisé sous le climat froid du Canada. Le diesel renouvelable produit par hydrogénation (DRPH), également appelé huile végétale hydrotraitée (HVO) a peut-être de meilleures propriétés de fluage à froid, mais sa production n'est actuellement pas économique pour les petits producteurs. Certains répondants de l'industrie du biodiesel ont exprimé un intérêt pour le carburant renouvelable « de remplacement » ou « hydrocarboné », et un répondant a indiqué qu'il serait possible de trouver une façon économique de le fabriquer si les politiques et le soutien financier appropriés étaient mis en place.³⁸

Plusieurs études ont eu recours à l'octanoate de méthyle, un ester méthylique à courte chaîne, comme composé modèle. Un répondant a indiqué que les résultats d'études utilisant ce composé modèle pourraient changer avec l'utilisation d'acides gras à chaîne plus longue. De plus, les hydrocarbures saturés à chaîne droite présenteraient un moins bon point de trouble et un moins bon point d'écoulement que l'ester méthylique de départ. Pour remédier à ce problème, il faudrait ajouter une étape d'isomérisation subséquente en plus de l'étape précédente de désoxygénation³⁹.

4.4 Point de vue sur le DRPH ou HVO

Toutes les parties interrogées étaient au courant de la compétition de plus en plus grande pour du biodiesel produit à partir de DRPH ou HVO, mais les opinions variaient quant à la gravité de la menace et par conséquent à la nécessité de convertir le biodiesel en hydrocarbures. Un répondant a souligné qu'il y a une différence entre investir dans l'infrastructure de mélange/stockage du biodiesel et acheter du DRPH à un coût privilégié.

La majeure partie du DRPH est actuellement produite en Finlande, à Singapour et aux Pays-Bas. Même si le DRPH est utilisé au Canada et aux États-Unis, la décision d'acheter

³⁷ Entrevue personnelle.

³⁸ Entrevues personnelles.

³⁹ Entrevue personnelle.

du biodiesel ou d'importer du DRPH repose largement sur l'option qui est la plus économique pour un raffineur de pétrole, dans un endroit donné, à une période donnée.

L'industrie canadienne du biodiesel pense qu'à mesure que l'infrastructure du biodiesel se répandra au Canada, les préoccupations relatives au mélange deviendront moins importantes et que les raffineurs de pétrole choisiront d'utiliser davantage du biodiesel domestique.

Selon un répondant, le développement au Canada de technologies similaires au diesel renouvelable a été ralenti à cause des droits de propriété intellectuelle des producteurs actuels de DRPH ou HVO. Dans une entrevue avec un autre répondant, on a indiqué qu'une usine de type DRPH était en construction en Louisiane et qu'on y utiliserait un nouveau catalyseur à base de résine^{40, 41}.

⁴⁰ Entrevue personnelle.

⁴¹ Dynamic Fuels LLC, disponible à : <http://www.dynamicfuelsllc.com/>

5. Conclusions

5.1 Introduction

Pour les besoins de la présente étude, un certain nombre de nouvelles technologies pour convertir du biodiesel (EMAG) en hydrocarbures ont été examinées et résumées. Les technologies ont été présentées à des producteurs de biodiesel et à des spécialistes de l'industrie afin d'évaluer leur potentiel et de déterminer les points de vue de l'industrie relativement à ces technologies. Ceux qui ont participé ont fourni une évaluation négative des technologies. Les principales conclusions de cette étude sont soulignées dans les lignes qui suivent.

5.2 Perte de rendement

Toutes les technologies présentées se traduisent par une perte de rendement en raison de réactions secondaires. La perte de produit final pourrait réduire les gains économiques des petits producteurs de biodiesel. On a indiqué que la réaction nécessaire pour produire des EMAG à partir d'huiles entraînait déjà une petite perte de rendement et que des pertes additionnelles n'étaient pas souhaitées. Cette perte ne pourrait être justifiée que si le nouveau produit obtenu pouvait être vendu à un prix beaucoup plus élevé. Les taux de conversion les plus élevés observés dans les études s'élevaient à 90 %, et même ce taux a été considéré comme non réalisable. La plupart des études ont indiqué que le rendement du catalyseur posait problème. Le faible rendement du catalyseur pourrait entraîner une diminution du rendement du produit avec le temps.

5.3 Coût additionnel d'équipement, d'immobilisations et d'exploitation

L'équipement additionnel pourrait inclure des réacteurs haute pression/température, des pompes et des récipients de séparation. Si du gaz hydrogène était nécessaire, il pourrait être fourni par un petit reformeur de gaz naturel, et livré en cylindres ou acheminé par un pipeline. L'approvisionnement par pipeline ne pourrait être possible que si l'usine était située près d'un important reformeur de gaz naturel, comme on en trouve dans les raffineries de pétrole. Dans les cas où la conversion ne serait pas complète, il faudrait de l'équipement pour séparer l'apport non utilisé, le recycler et le réinjecter dans le procédé. Si des éléments non désirés sont présents, ils devront aussi être séparés et éliminés. Cet équipement de séparation ajoutera des coûts additionnels d'immobilisations et d'exploitation. Ces coûts additionnels d'équipement n'ont pas été déterminés durant les

entrevues avec les représentants de l'industrie et on en fait rarement mention dans la littérature. Une seule étude a traité des coûts associés à ces nouveaux procédés. L'absence de toute évaluation économique de ces nouvelles technologies fait qu'il est très difficile d'évaluer leur potentiel. L'opinion qui domine parmi les répondants, c'est que les types de réactions décrites dans la littérature nécessiteraient une transformation complète des usines de biodiesel existantes. Ainsi, à moins que l'on puisse prouver que ces technologies apportent une valeur ajoutée significative, il est peu probable que ces procédés soient adoptés par une usine de biodiesel existante.

5.4 Propriétés non prouvées du carburant

Les articles examinés ne traitaient pas du rendement des moteurs et des caractéristiques de stockage du carburant. Avant d'envisager une nouvelle technologie, il importe de s'assurer que le carburant produit sera approuvé par l'Office des normes générales du Canada (ONGC), l'American Society for Testing and Materials (ASTM), le Comité européen de normalisation (CEN) ou l'Institut allemand de normalisation (DIN). Dans les ouvrages examinés, il est souvent mentionné que les produits obtenus conviendraient aux moteurs diesel, mais un seul rapport indique que le carburant produit répond aux normes ASTM D6751 et EN 14214. Avant d'envisager la production d'un nouveau mélange de carburant, il faut prouver qu'il répond à ces normes. Il faut également prouver que ce carburant présente des propriétés supérieures de mélange et de fluage à froid afin d'offrir un incitatif aux producteurs de biodiesel et les amener à envisager un changement de procédé. Les attributs positifs des carburants alcanes linéaires présentés dans quelques études tiennent dans leurs propriétés de mélange. En raison de leur similarité chimique avec le diesel de pétrole, ces composés pourraient être intégrés à l'infrastructure existante. *Dans les cas où plusieurs produits étaient « fabriqués » dans une même installation, les données concernant leur intégration n'ont pas pu être confirmées par les sources consultées.*

5.5 Propriétés de fluage à froid incertaines

Bien que la plupart des articles consultés avancent que les technologies de conversion des EMAG en hydrocarbures traitent des questions de fluage à froid, certains répondants ont indiqué que les alcanes linéaires (comme ceux produits dans la plupart des réactions de désoxygénation) entraîneraient une diminution des propriétés de fluage à froid du carburant. Pour pouvoir utiliser ces alcanes linéaires, il faudrait ajouter une étape subséquente d'isomérisation, afin d'arriver à un produit offrant des propriétés de fluage à froid plus favorables. Cette étape additionnelle nécessiterait de l'équipement additionnel

et du gaz hydrogène⁴². Parmi les études examinées, peu ont directement mesuré les propriétés de fluage à froid du carburant produit.

5.6 Préoccupations en matière de durabilité

Toutes les technologies de conversion répertoriées nécessitent des sources d'énergie et des intrants chimiques additionnels, et entraînent la production directe ou indirecte de gaz à effet de serre (cycle de vie) et d'autres émissions. Pour certaines technologies, il faut du gaz hydrogène, qui serait vraisemblablement produit à partir du vaporeformage du méthane, un carburant fossile. La situation est la même pour les technologies utilisant du méthanol, puisqu'il est principalement produit à partir d'un gaz de synthèse, un produit issu du vaporeformage du méthane⁴³.

De plus, les répondants jugent le retrait du groupe ester comme redondant. Une quantité considérable d'énergie et de produits chimiques entre dans le procédé de transestérification de l'huile en EMAG. La plupart des parties interrogées pensent qu'il serait préférable d'envisager une transformation des procédés afin de produire un hydrocarbure directement à partir de l'huile végétale. La consommation additionnelle d'énergie et de produits chimiques non renouvelables des technologies répertoriées pourrait se traduire par une dégradation du profil de durabilité environnementale du carburant.

⁴² Entrevues personnelles.

⁴³ Methanol Institute (<http://www.methanol.org/>).

6. Références

1. Bouriazos, A., Sotiriou, S., Vangelis, C., Papadogianakis, G. (2010). *Catalytic conversions in green aqueous media: Part 4. Selective hydrogenation of polyunsaturated methyl esters of vegetable oils for upgrading biodiesel*, Journal of Organometallic Chemistry, volume 695, numéro 3.
2. Danuthai, T., *et al.* (2009). *Conversion of Methyl esters to Hydrocarbons Over Zn-Modified H-ZSM-5 Zeolite Catalyst*, Catalysis Letters, volume 132, pages 197-204.
3. Danuthai, T., *et al.* (2011). *Effect of extra-framework cesium on the deoxygenation of methyl ester over CsNaX zeolites*, Applied Catalysis A: General, volumes 409-410, pages 74-81.
4. Danuthai, T., Jongpatiwut, S., Rirksomboon, T., Osuwan, S., Resasco, D.E. (2009). *Conversion of methyl esters to hydrocarbons over an H-ZSM5 zeolite catalyst*. Applied Catalysis A: General, volume 361, numéros 1-2.
5. Do, P.T. *et al.* (2009). *Catalytic Deoxygenation of Methyl-Octanoate and Methyl-Stearate on Pt/Al₂O₃*, Catalyst Letters, volume 130, numéros 1-2.
6. Dundich *et al.* (2010). *Nickel Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Biodiesel*, Kinetics and Catalyst, volume 51, numéro 5.
7. Han, J., *et al.* (2010). *Palladium-catalyzed decarboxylation of higher aliphatic esters: Towards a new protocol to the second generation biodiesel production*, Green Chemistry, numéro 3.
8. Kubičková, I., Kubička, D., (2010). *Utilization of Triglycerides and Related Feedstocks for Production of Clean Hydrocarbon Fuels and Petrochemicals: A Review*, Waste and Biomass Valorization, volume 1, numéro 3.
9. Mäki-Arvela, *et al.* (2007). *Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives*, Energy Fuels, volume 21, numéro 1. 21.
10. Moser, B.R. (2007). *Evaluation of partially hydrogenated methyl esters of soybean oil as biodiesel*, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 109 (2007) 17–24.
11. Ravasio, N., *et al.* (2002). *Environmental friendly lubricants through selective hydrogenation of rapeseed oil over supported copper catalysts*, Applied Catalysis A: General, volume 233, numéro 1–2.
12. Rovetto, L.J. *et al.* (2005). *Supercritical hydrogenolysis of fatty acid methyl esters: Phase equilibrium measurements on selected binary and ternary systems*, The Journal of Supercritical Fluids, volume 35, numéro 3, octobre 2005, pages 182–196.
13. Ryymin, E.M., *et al.* (2009). *Insight to sulfur species in the hydrodeoxygenation of aliphatic esters over sulfided NiMo/g-Al₂O₃ catalyst*, Applied Catalysis A: General, volume 358.
14. Senol, O.I., *et al.* (2007). *Reactions of Methyl Heptanoate Hydrodeoxygenation on Sulphided Catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, volume 268.
15. Snare, M. *et al.* (2007). *Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation*, Chemical Engineering Journal, volume 134, pages 29–34.
16. Snare, M. *et al.* (2008). *Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons*, Fuel, volume 87.
17. Sooknoi, T., Danuthai, T., Lobban, L.L., Mallinson, R.G., Resasco, D.E. (2008). *Deoxygenation of methyl esters over CsNaX*, Journal of Catalysis, volume 258, numéro 1.

18. Souza, B.S., *et al.* (2012). *Selective partial biodiesel hydrogenation using highly active supported palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquid*, Applied Catalysis A: General, volumes 433–434, pages 109-114.
19. Toba, M. *et al.* (2009). *Oxidative Degradation Behaviour of Fatty Acid Methyl Ester in fish Oil biodiesel and improvement of oxidative stability by partial hydrogenation*, Journal of the Japan Petroleum Institute, volume 52, numéro 6.
20. U.S. Department of Energy, Renewable Fuels Data Center. *Hydrogenation-Derived Renewable Diesel*.
21. Wadumesthrige, K., Salley, S.O., Ng, K.Y.S., (2009). *Effects of partial hydrogenation, epoxidation, and hydroxylation on the fuel properties of fatty acid methyl esters*, Fuel Processing Technology, volume 90, numéro 10.
22. Yakovlev, V.A. *et al.* (2009). *Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel*. Catalysis Today, volume 144, numéros 3-4.

7. Annexe

7.1 Questionnaire / Guide de discussion

Les questions qui suivent ont servi de guide de discussion pour les entrevues menées par Cheminfo Services.

- Avez-vous déjà envisagé de faire des modifications afin de produire un carburant hydrocarboné plutôt que du biodiesel EMAG?
 - Quel est l'état des modifications? Étape conceptuelle, étape de l'étude, idée abandonnée?
 - Quel type d'équipement, d'infrastructure et de coûts sont associés aux modifications?
- Dans le cadre de notre étude, nous avons examiné des textes scientifiques portant sur des technologies d'amélioration du biodiesel (EMAG). Nous avons produit un tableau résumant les technologies que nous avons répertoriées.
 - Concernant les produits obtenus, avez-vous des commentaires à propos de leur stockage, de leur manipulation et de leur utilisation?
 - Concernant les conditions d'exploitation, avez-vous des commentaires à propos du type d'équipement nécessaire et pensez-vous que ce soit réalisable pour une usine de biodiesel? Par exemple, réacteur haute pression, colonne de distillation.
 - Concernant les catalyseurs/réactifs/solvants, avez-vous des commentaires à propos du coût ou de la faisabilité de l'utilisation de ces matériaux en plus de vos intrants de procédé actuels?
 - Êtes-vous au courant de l'existence d'un procédé qui permettrait de produire un carburant hydrocarboné ou du biodiesel ayant des propriétés améliorées de fluage à froid et de mélange?
- Compte tenu de votre statut de production actuel, pourriez-vous justifier une hausse de vos coûts d'immobilisations et d'exploitation afin d'améliorer vos installations? À quel point vos activités sont-elles sensibles aux changements dans le coût des matières premières et le prix de vente?

Qui a conçu vos installations? Qui vous fournit votre équipement principal?