



***Association
québécoise
du propane***

ANNEXE A

**ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DU POTENTIEL DE PRODUCTION DE BIOPROPANE AU
QUÉBEC SUIVANT UNE ÉVALUATION DES TECHNOLOGIES ÉMERGENTES À
L'ÉCHELLE PLANÉTAIRE**

**Preuve de l'Association québécoise du propane (AQP)
préparée dans le cadre du dossier
R-4169-2021 Phase 1
de la Régie de l'énergie du Québec**

Montréal, le 17 janvier 2022



RESPAWN

PROJET 20201201

CLIENT : Association Québécoise du Propane (AQP)

Objectif : Étude préliminaire du potentiel de production de biopropane au Québec suivant une évaluation des technologies émergentes à l'échelle planétaire

Mandat confié par Raymond Gouron (Directeur Général – AQP)

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 – REVUE DE LA LITTÉRATURE SCIENTIFIQUE	1
1.1. Utilisation des sucres	1
1.2. Utilisation du glycérol.....	2
1.3. Conversion thermochimique et conversions subséquentes.....	4
1.4. Hydrogénation catalytique des lipides	6
1.5. Conversion du CO ₂ (<i>e-fuels</i>).....	7
1.6. Résumé de la littérature scientifique.....	9
CHAPITRE 2 – REVUE DE LA LITTÉRATURE INDUSTRIELLE	11
2.1. Utilisation de sucres.....	11
2.2. Utilisation du glycérol.....	12
2.3. Conversion thermochimique et conversions subséquentes.....	13
2.4. Traitements des lipides	17
2.5. Conclusion partielle	19
CHAPITRE 3 – POTENTIEL D’APPLICATION À LA SITUATION QUÉBÉCOISE	20
3.1. Utilisation de glucides.....	20
3.2. Utilisation du glycérol.....	21
3.3. Conversion thermochimique et conversions subséquentes.....	22
3.4. Traitements des lipides	25
3.5. Conversion du CO ₂ (<i>e-fuels</i>).....	27
CHAPITRE 4 – CONCLUSIONS	28
RÉFÉRENCES.....	31

CHAPITRE 1 – REVUE DE LA LITTÉRATURE SCIENTIFIQUE

La demande en propane renouvelable s'accroît en fonction du développement de la voie de déshydrogénation du propane en propylène qui s'intensifie [1]. Le biopropane peut également remplacer le LPG (*liquified petroleum gas*), contribuant ainsi à réduire considérablement les émissions de gaz à effet de serre (GES) liées à l'utilisation de ce combustible. En effet, il a été estimé que le biopropane a une intensité de carbone de 2 kgCO₂/GJ alors que le LPG a une intensité de carbone de 9 kgCO₂/GJ [2]. De plus, le biopropane peut être mélangé avec du biométhane dans les réseaux de distribution du gaz naturel. Ceci est déjà le cas de la Suède [3]. En effet, le biogaz purifié peut posséder un indice de Wobbe (indicateur de l'interchangeabilité des gaz combustibles) et un pouvoir calorifique inférieurs à ceux du gaz naturel. Ainsi, un mélange de biogaz purifié et de propane à la hauteur de 8-10 %vol [3] de propane peut être désirable avant l'injection dans le réseau de distribution du gaz naturel.

Les prochaines sections présenteront les principales voies pour la synthèse du biopropane/bio-LPG qui sont en cours de développement ainsi que leurs principaux défis.

1.1. Utilisation des sucres

Des voies métaboliques naturelles pour la synthèse de biopropane n'existent pas [4]. Cependant, des voies synthétiques ont été développées et reportées dans la littérature pour la production de biopropane à l'aide de microorganismes génétiquement modifiés. Ces voies ont été développées en se basant principalement sur la découverte de l'enzyme aldéhyde-déformylante-oxygénase (ADO) qui fournit une étape catalytique pour la production d'hydrocarbures, tels que le propane [5].

De façon générale, le glucose est converti en un aldéhyde, tel le butyraldéhyde, en plusieurs étapes intermédiaires. Ensuite, l'enzyme aldéhyde-déformylante-oxygénase (ADO) ou l'enzyme CER1, catalyse la conversion de l'aldéhyde en alcanes et en formates de longueurs de chaîne entre C15 – C17 en présence d'oxygène [6]. Plusieurs variantes de cette voie ont déjà été modifiées dans *Escherichia coli* à l'aide d'ADO ou de l'enzyme CER1.

Kallio *et al.* ont publié pour la première fois le développement d'une telle voie métabolique synthétique pour la production du biopropane à partir du glucose [6]. Initialement, butyryl-ACP est produit à partir du glucose par la voie de biosynthèse des acides gras. Une thioesterase est ensuite utilisée pour convertir le butyryl-ACP en butyrate qui est ensuite converti en butyraldéhyde par une carboxylate réductase. Le butyraldéhyde est finalement converti en propane à l'aide de l'ADO et de la ferrédoxine, qui est responsable de fournir les électrons nécessaires à la transformation. La Fig. 1 illustre les étapes du procédé. Cette nouvelle voie a été validée dans une échelle de 160 mL. La concentration finale en propane obtenue après 19 h d'incubation a été d'environ 700 µmol⁻¹. Pendant cette même période, la concentration en glucose a diminué de 120 à environ 40 mmol⁻¹.

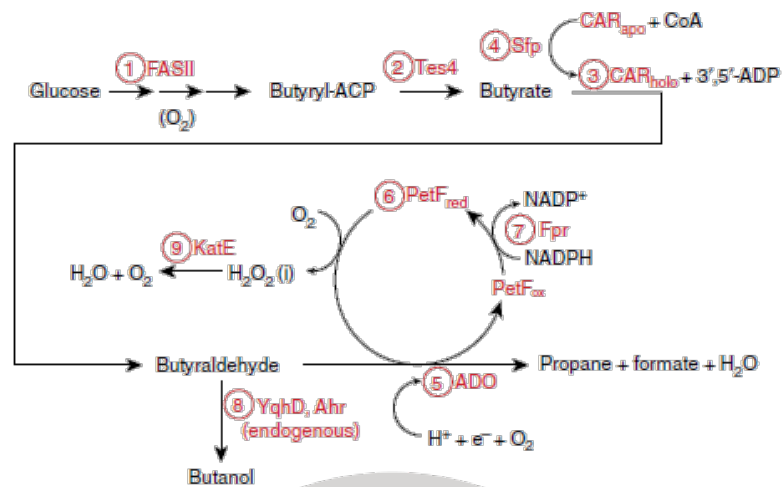


Fig. 1. Représentation de la production de biopropane à l'aide de l'*E. coli* BL21 [6]

D'autres études se sont focalisées sur le développement d'une variante de la production de propane à l'aide de l'ADO, mais qui serait indépendante de la voie de biosynthèse d'acides gras en raison de la forte dépendance de la production du propane en lien avec la présence d'acides gras dans le milieu [4]. Dans l'étude menée par Menon *et al.*, les auteurs ont modifié les étapes menant à la production du butyraldéhyde en se basant sur des voies de production du butanol dépendant de la CoA retrouvée dans la *Clostridium spp.* Ensuite, le propane a été synthétisé en interrompant la route vers l'alcool par l'ajout d'ADO. L'étude a démontré la faisabilité de la nouvelle voie pour la production du biopropane, cependant ce dernier est un produit minoritaire. En effet, d'autres produits, tels que le butanol, sont présents dans le mélange final [4]. La faible sélectivité vers le propane et les coûts élevés restent des problématiques majeures de cette voie.

1.2. Utilisation du glycérol

La faisabilité de la conversion directe du glycérol en propane a été démontrée en 2007 à travers le reformage en phase aqueuse du glycérol à l'aide du catalyseur Pt/H-ZSM5 [7]. Les tests ont été réalisés dans un réacteur fermé avec une solution aqueuse de glycérol à 3,17 %mol à 270°C pendant 12 h. Dans ces conditions, le glycérol a été converti à 90,9 % et le rendement en propane a été de 30,3 %. Les auteurs ont émis l'hypothèse que le glycérol se déshydrate sur les sites acides du catalyseur pour former du glycol insaturé ou des aldéhydes qui sont ensuite hydrogénés pour former du glycol saturé. Des cycles de déshydratation/hydrogénation subséquents mèneraient à la formation du propane.

Des travaux réalisés à l'Université de Lund ont confirmé que la production du propane à partir du glycérol est faisable avec un rendement élevé en glycérol, même avant l'optimisation du procédé [3]. Ce dernier a été réalisé en quatre étapes intégrées : 1) déshydratation du glycérol en acroléine (280°C, catalyseur : Z-1152 10-20 mesh), 2) hydrogénation de l'acroléine en propanol (270°C, catalyseur : BF-1015), 3) déshydratation du propanol en propène (280°C, catalyseur : Z-1104 10-20 mesh) et 4) hydrogénation du propène en propane (catalyseur Biofuel #1014). Le système a été

alimenté avec une solution aqueuse de glycérol à 20 % massique à un débit de 18 g/h et il a été maintenu à 5 bars. Un rendement de propane de 55 % a été obtenu. Il a été reporté qu'une optimisation des paramètres opératoires ainsi que de la composition des catalyseurs pourrait augmenter considérablement le rendement final en propane.

Récemment, ce même groupe a publié les résultats de la mise à l'échelle de ce procédé [8]. Le pilote utilisé est présenté à la Fig. 2. Le système est composé d'un vaporisateur utilisé pour vaporiser le mélange initial contenant le glycérol. Deux réacteurs de déshydratation ayant un volume de 1,2 L et deux réacteurs d'hydrogénation tubulaires ayant de volumes de 1,2-1,3 L sont également présents pour la conversion du glycérol en propane en quatre étapes. Un refroidisseur et un séparateur gaz-liquide sont présents à la sortie du dernier réacteur afin de séparer les produits condensables des non-condensables. Les tests réalisés à l'échelle pilote ont utilisé un mélange de glycérol obtenu à partir d'une plante commerciale de production de biodiesel en Suède. Ce mélange a été composé de 80 % de glycérol, de 10 % de sels inorganiques (Na_2SO_4) et de 10 % d'eau et a été dilué avec de l'eau jusqu'à l'obtention de 20 % massique de glycérol dans le mélange. Le débit d'alimentation a été de 1426 g de solution/h. Le catalyseur commercial 10 % WO_3/ZrO_2 (Daichi KKK) sous forme de billes de 1-2mm de diamètre a été utilisé aux deux étapes de déshydratation. Le catalyseur commercial $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Clariant NISAT) sous forme d'extrudés de 1,6 mm a été utilisé pour les deux étapes d'hydrogénation. L'optimisation du procédé et l'utilisation de catalyseurs plus performants ont permis d'augmenter le rendement en propane à 90 %. Le procédé a été validé avec des tests qui ont été réalisés pendant 3000 h. Cette étude est l'une des plus récentes publiées sur ce procédé à cette échelle.

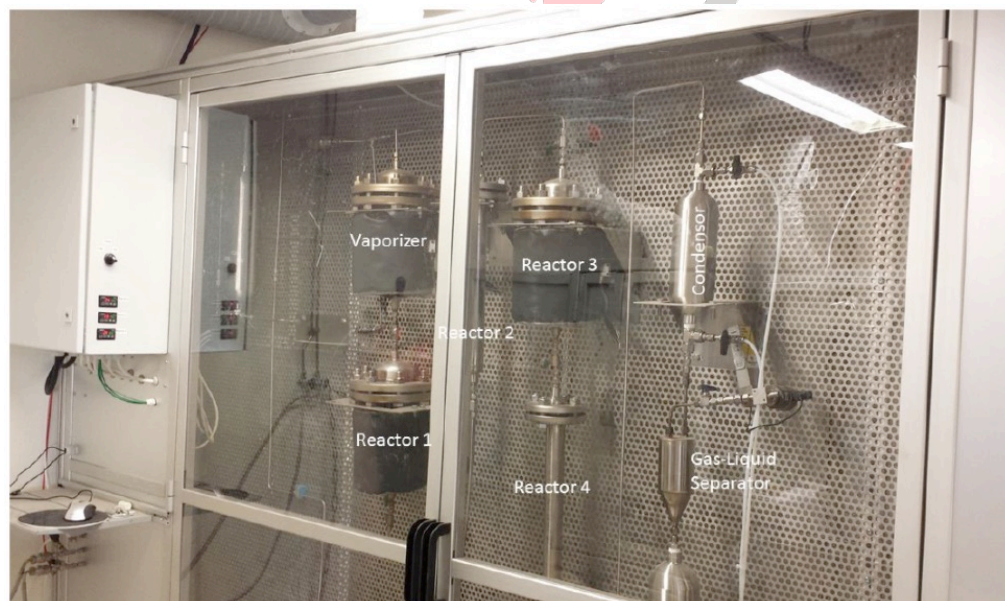


Fig. 2. Pilote pour la conversion de glycérol en propane [8]

La « United States Environmental Protection Agency » (EPA) a publié en 2007 le résultat de travaux réalisés en partenariat avec la compagnie KSE Inc. sur le développement d'une

voie de conversion directe du glycérol en phase aqueuse en propane sans le besoin d'ajouter d'hydrogène au procédé [9]. Ils ont développé un nouveau réacteur qui a été capable de simultanément reformer le glycérol pour produire de l'hydrogène et hydrogéner le glycérol pour produire du propane à des conditions de réactions similaires. Dans ce procédé, le glycérol est mélangé à de l'eau recyclée et ensuite alimenté à un réacteur à 200°C, où se retrouve le catalyseur solide. Aucune spécification n'a été donnée sur le catalyseur. Les produits de la réaction (le propane, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone) quittent le réacteur et sont ensuite refroidis. Ainsi, le propane et l'eau condensent. Un séparateur triphasique sépare les produits, en produisant du propane liquide sans besoin d'une étape supplémentaire de compression. Le catalyseur utilisé (KSE) dans ce procédé a permis une production de propane avec une sélectivité supérieure à 90 %. Une estimation des coûts de production basée sur les différents coûts à l'époque où la technologie a été développée a démontré que ce procédé pouvait produire du propane à un coût variant entre 0,30 et 0,90 \$ /gallon. Les auteurs ont également estimé que le coût de fabrication de la production de propane paierait l'investissement dans l'usine en moins d'un an.

1.3. Conversion thermochimique et conversions subséquentes

Tous les procédés actuellement existants pour la conversion thermochimique de la biomasse ou de déchets consistent en deux étapes : 1) conversion en phase gazeuse ou liquide de molécules grandes et complexes en des molécules plus petites et plus simples et 2) synthèse de carburants à partir des molécules plus simples [10].

La gazéification et la pyrolyse sont les deux procédés actuellement utilisés pour la conversion en phase gazeuse de la biomasse dans des intermédiaires plus simples, tels que le gaz de synthèse (syngas) et l'huile pyrolytique, respectivement.

La gazéification est un procédé utilisé pour convertir la biomasse ou les déchets syngas, qui est un mélange composé principalement d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Cependant, d'autres composés, tels que le dioxyde de carbone et le méthane, sont généralement présents. Ce procédé est réalisé en présence d'un agent gazéifiant, tel que l'oxygène ou la vapeur d'eau, et nécessite des températures supérieures à 700°C ainsi que des pressions entre 5 et 10 bars [10].

La pyrolyse est un procédé thermochimique réalisé à des températures modérées variant généralement entre 300 et 600°C et à température ambiante dans une atmosphère pauvre en oxygène. Ce procédé produit une combinaison d'huiles, de solide (char) et de gaz. La répartition des produits dépend fortement des conditions de la réaction et de la composition de la matière de départ [10].

Il y a beaucoup d'études reportées dans la littérature sur ces deux procédés et qui sont déjà utilisés à l'échelle de démonstration par des compagnies telles que Choren, Enerkem, Shell, Haldor-Topsoe, ExxonMobil, etc. La présente section sera ainsi dédiée plus précisément à la deuxième étape (synthèse de carburants à partir des molécules plus simples), soit l'étape qui permet la production du biopropane.

Gazéification et synthèse subséquente

Il y a deux procédés principaux permettant la conversion du syngas produit à partir de la gazéification de la biomasse ou des déchets en biopropane : Fischer-Tropsch (FT) et « Methanol-to-Hydrocarbons » (MTH), où le méthanol est produit à partir du syngas [10]. Ces deux procédés sont déjà bien connus et la recherche plus fondamentale se focalise sur l'amélioration de la conversion du syngas ainsi que la sélectivité vers le produit désiré, puisque ces procédés produisent une large gamme d'hydrocarbures. L'objectif principal des études sur ces procédés est ainsi le développement de catalyseurs plus performants et moins coûteux.

Le procédé FT est un procédé complexe qui permet la conversion du syngas en une large gamme d'oléfines, de paraffines et de composés oxygénés. Ces produits doivent ainsi passer par des étapes d'hydrocraquage et d'isomérisation afin de produire des carburants de haute qualité [11]. La plupart des études sur le procédé FT focalisent sur la production de carburants liquides, tels que l'essence, le diesel et le *jet fuel*. Le propane (ou LPG) est ainsi un sous-produit minoritaire et est souvent réutilisé comme combustible pour ce procédé [2, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

Différemment du procédé FT, il existe également une voie de conversion directe du syngas en LPG. Cette voie se base sur l'utilisation de catalyseurs hydrides permettant la synthèse de méthanol ou de DME à partir du syngas et sa conversion en LPG dans une seule étape [16]. Le défi de cette voie est le développement d'un catalyseur contenant les sites actifs nécessaires à toutes les étapes de conversion. Les catalyseurs les plus étudiés sont ceux à base de zéolites, telle la ZSM-5, en raison de leur taille de pores et de leur acidité modulables, ce qui permet d'augmenter la sélectivité vers le produit désiré [11]. Des métaux de transition, tels que le fer, le cuivre et le cobalt, sont aussi utilisés en raison de leur faible coût [14]. Récemment, Lu *et al.* [1] ont fait le design de nouveaux catalyseurs à base de zéolites (H-Y, H- β , H-MOR et H-ZSM-5) enduites sur du Cu/ZnO et destinés spécifiquement à la conversion de syngas en LPG. La réaction a été réalisée à 350°C, 3MPa avec un débit de syngas de 40 mLmin⁻¹. Dans ces conditions opératoires, le catalyseur le plus performant a été le Cu/ZnO/H- β , qui a montré une conversion du CO d'environ 62 % et une sélectivité vers le LPG d'environ 45 %. La performance du catalyseur a été expliquée par sa structure et par la distribution de la taille des pores qui a favorisé la production du LPG.

Le procédé MTH est moins complexe et coûteux que le procédé FT et produit du méthanol ou du diméthyléther (DME) comme intermédiaire pour la production de combustibles/carburants (Lu, Sun *et al.* 2018; Asami *et al.* 2005; Johnson 2019)[17,16,10]. Les synthèses indirecte et semi-indirecte sont les voies les plus souvent investiguées dans la littérature. La conversion indirecte consiste à convertir le syngas en méthanol ou en DME pour ensuite le convertir en un mélange d'oléfines et de paraffines. Ce mélange est ensuite hydrogéné pour former le LPG. La voie semi-indirecte fusionne ces deux dernières étapes, et le méthanol ou le DME est hydrogéné directement en LPG [16]. Dans ce cas, des systèmes catalytiques hydrides contenant des zéolites et des catalyseurs classiques d'hydrogénation, tel que le Pd/SiO₂ ou Cu/ZnO sont les plus investigués [1].

Pyrolyse et synthèse subséquente

Une autre façon de synthétiser du propane/LPG à partir de la biomasse ou des déchets est l'hydrodésoxygénation des huiles pyrolytiques issues de la pyrolyse rapide de ces matériaux [10]. Cependant, tel que pour la plupart des procédés présentés précédemment, la production du biopropane/LPG n'est pas l'objectif principal de ce procédé. De plus, les coûts en capital et en hydrogène pour une bioraffinerie autonome basée sur ce procédé sont trop élevés, d'où l'intérêt de l'intégration d'huile pyrolytique dans les raffineries actuelles [18].

En effet, il existe dans la littérature des travaux pour la transformation d'huiles pyrolytiques en carburants. Hita *et al.* [19;20], par exemple, ont proposé un procédé d'hydrotraitement en deux étapes. La première a été réalisée à des conditions opératoires à l'aide d'un catalyseur à base de Ni et de Mo. La deuxième étape a été effectuée à des conditions plus sévères à l'aide d'un catalyseur à base de Pt et de Pd. Malgré les excellents résultats obtenus, la quantité d'hydrogène nécessaire aux deux étapes a été très élevée, ce qui rendait irréaliste la mise à l'échelle d'un tel procédé. Ainsi, les études plus récentes sont focalisées sur l'utilisation du craquage catalytique fluide (FCC), un procédé largement utilisé dans les raffineries pour la transformation d'huiles pyrolytiques en carburants [21,22]. En termes de production de propane/LPG, les meilleurs résultats ont montré des rendements en LPG inférieurs à 10 % massique [21,22] et ont été obtenus à l'aide de catalyseurs commerciaux utilisés pour le FCC à des températures entre 520 et 560°C.

1.4. Hydrogénation catalytique des lipides

Le biopropane/bio-LPG est également produit à partir de l'hydrogénation catalytique d'huiles végétales ou encore d'huiles de cuisson (végétales) usagées. Ce procédé vise généralement la production de biodiésel, mais le bio-LPG est un sous-produit du procédé [23]. La recherche scientifique sur ce procédé se concentre sur le développement de réacteurs et de catalyseurs performants (conversion et stabilité élevées et bonne sélectivité envers le produit désiré). Quand cette réaction est réalisée à haute température et haute pression et en absence de catalyseur, les huiles végétales sont converties en un mélange de paraffines, de cycloparaffines et d'hydrocarbures aromatiques. Cependant, lorsque des catalyseurs acides sont utilisés, les huiles végétales sont converties préférentiellement en des mélanges d'essence, de kérosène, de diésel, de LPG, etc. [24]. Les catalyseurs les plus performants qui ont été reportés sont les catalyseurs acides à base de métaux nobles, tels que Pd et Pt ou des catalyseurs bimétalliques sulfurés à base de métaux de transition, tels que Ni-Mo, Co-Mo et Ni-W [23,25].

Liu *et al.* [23] ont rapporté que le catalyseur NiMo/SiO₂-Al₂O₃ était capable d'hydrodésoxygéner différentes huiles végétales (jatropha, palme et canola) en biodiésel et en bio-LPG à 350°C avec un ratio H₂/huile de 800 et une pression d'H₂ de 4MPa. Le rendement en bio-LPG le plus élevé a été de 5,7 % massique et il a été obtenu avec l'huile de canola. Le produit majoritaire de la réaction a été le diésel biohydrogéné avec un rendement de 81,4 % massique. La performance du catalyseur a été liée à ses capacités d'hydrogénation, de désoxygénation et d'isomérisation/craquage.

Des résultats similaires ont été obtenues par Liu *et al.* [26] à partir de l'huile de cuisson usagée. Les tests ont été réalisés à 350°C, 2 MP de H₂ avec un ratio H₂/huile de 400 à l'aide de catalyseurs à base de Ru dopés sur des supports acides tels que la SiO₂, la montmorillonite Al₁₃-Mont et la zéolite H-Y. Le meilleur rendement en bio-LPG obtenu a été de 5,6 % massique à l'aide du catalyseur Ru/H-Y, en raison de la présence de sites acides forts sur le support. Le rendement de fractions C5+ a été de 82,1 % massique.

Tao *et al.* [27] ont récemment réalisé une étude technico-économique de la production de carburants à partir de l'hydrodésoxygénation d'huiles végétales provenant de jatropha, de camelina, de pennycress, de castor et de graisse jaune, considérant une capacité de traitement de l'usine de 788 tonnes d'huile sèche par jour (Tableau 1). Le rendement le plus élevé en propane a été de 69,3 L/tonne d'huile sèche et il a été obtenu à partir de l'huile de jatropha. Le produit majoritaire a été le jet fuel avec un rendement de 643,5 L/tonne d'huile sèche.

Tableau 1. Prix du pétrole, rendement du produit pour une bioraffinerie de capacité de traitement de 788 tonnes d'huile sèche par jour [27]

	Jatropha	Camelina	Pennycress	Castor	Yellow grease
Oil price (\$/kg)	\$0.40	\$1.75	\$0.81	\$1.70	\$0.61
Jet fuel production (MMgal/year)	44.0	57.7	40.3	50.8	50.4
Propane fuel yield (gal/dry ton oil)	18.3	1.0	2.1	1.8	1.6
Gasoline fuel yield (gal/dry ton oil)	94.2	100.0	74.3	94.9	93.7
Jet fuel yield (gal/dry ton oil)	170.0	184.3	155.5	196.2	194.7
Diesel yield (gal/dry ton oil)	3.1	4.7	36.9	0.5	0.8

Cette étude corrobore les résultats reportés par d'autres études sur le fait que le biopropane/bio-LPG est un sous-produit de la production d'autres carburants (diésel, essence, *jet fuel*) par cette voie et sur le fait que les rendements en biopropane/bio-LPG varient généralement entre 2 et 10 % massique selon la composition de l'huile de départ utilisée [15, 23, 25, 26, 28].

Finalement, un autre facteur important à considérer dans ce procédé est le ratio H₂/huile élevé nécessaire pour la production de ces carburants variant généralement entre 500 et 2000, ce qui peut avoir un impact important sur la durabilité (selon la source d'H₂ utilisée) et sur les coûts de ce procédé [25, 26, 29].

1.5. Conversion du CO₂ (*e-fuels*)

Le biopropane/bio-LPG peut également être synthétisé en utilisant le CO₂ comme source de carbone. Cette transformation se fait par des technologies Power-to-X (PtX) qui combinent le CO₂, l'eau et l'électricité renouvelable en différents vecteurs énergétiques (appelés aussi électro-carburants ou *e-fuels*), tels que le propane. De façon générale, l'H₂ est synthétisé à partir de l'électrolyse de l'eau à l'aide de l'électricité renouvelable, ce qui garantit la durabilité de l'H₂ produit. Ensuite, l'H₂ est utilisé dans un procédé d'hydrogénation du CO₂ (biogaz, gaz de combustion, etc.) en propane ou en d'autres vecteurs énergétique, tels que le méthane et le méthanol. Le PtX est une technologie assez récente, mais qui gagne beaucoup d'attention, principalement en raison de la possibilité

d'utiliser le CO₂ comme source de carbone et de permettre le stockage chimique de l'électricité renouvelable [30]. Comme pour la plupart des voies de production de biopropane/bio-LPG présentées précédemment, le développement de cette voie repose sur le développement de catalyseurs performants permettant une conversion élevée du CO₂ et une sélectivité élevée vers le propane [31].

Ce procédé combine la production de méthanol à partir du CO₂ et la conversion du méthanol en propane via MTH en une seule étape [31]. Ainsi, les catalyseurs investigués sont souvent bifonctionnels afin de catalyser également la conversion des intermédiaires de réaction en bio-LPG, assurant la conversion en une seule étape. Le système catalytique employé est ainsi une combinaison d'un catalyseur utilisé pour la synthèse du méthanol et d'une zéolite utilisée dans les procédés MTH.

Li *et al.* [32] ont synthétisé un catalyseur hybride composé de Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ (pour la synthèse de méthanol) et de Pd/β (pour le MTH). Les tests ont été réalisés à 260°C, ce qui est une température assez basse pour ces réactions. Le catalyseur hybride a tout de même montré une conversion du CO₂ de 25 % et une sélectivité vers le propane de 75 %, tout en maintenant une faible sélectivité (1 %) vers le méthane. Cette étude a démontré qu'il est possible de cibler la synthèse d'un hydrocarbure spécifique à partir de l'hydrogénation du CO₂ quand un catalyseur adapté est utilisé.

De façon similaire, Tong *et al.* [33] ont synthétisé un catalyseur hybride composé d'un mélange physique du catalyseur CuOZnOZrO₂ avec le catalyseur ZrSAPO-34. La performance du catalyseur a été testé à 350°C et 2 MPa avec un ratio H₂/CO₂ de 3. Le catalyseur hybride a montré une conversion de CO₂ de 25,7 % et une sélectivité vers le LPG de 86,1 %, tout en minimisant la sélectivité vers le méthane (9,7 %) et vers le DME (0 %).

Liu *et al.* [34] ont poussé l'évaluation de la performance des catalyseurs un peu plus loin avec des tests d'une durée de 100 h. Les auteurs ont synthétisé un catalyseur hybride à base de InZrO_x et de SSZ-13 et l'ont testé à 350°C et 4 MPa avec un ratio H₂/CO₂ de 3. Le catalyseur a montré une conversion de CO₂ de 25 % et une sélectivité vers le propane de 74,5 % pendant 100 h sans désactivation. La performance du catalyseur a été justifiée par la présence de micropores et de sites acides forts qui ont favorisé la formation du propane.

Tel que démontré par ces études, le développement de la voie de production du biopropane/bio-LPG via PtX est très prometteuse puisqu'elle permet de cibler spécifiquement ces produits. Tel que mentionné précédent, le défi scientifique actuel est lié au développement de catalyseurs capables de transformer le CO₂ et tous les intermédiaires de réaction en propane en une seule étape. Les études ont montré que ceci est déjà possible à l'échelle du laboratoire avec des sélectivités en biopropane/bio-LPG supérieures à 70 %. Cependant, des améliorations sont encore nécessaires pour augmenter la conversion du CO₂, qui est généralement d'environ 20-25 %. Des analyses technico-économiques qui tiennent compte de toutes les étapes du procédé global, incluant la production d'H₂ sont également nécessaires afin d'évaluer la faisabilité économique de ce procédé. Ces évaluations doivent également prendre en considération la localisation de l'usine et le prix de l'électricité renouvelable, qui peuvent avoir un impact significatif sur

les coûts d'opération. Le Québec est, cependant, bien positionné pour le développement de ces technologies en raison de l'abondance et du bas prix de l'électricité renouvelable [35,30].

1.6. Résumé de la littérature scientifique

Tel que présenté dans les sections précédentes, il existe dans la littérature plusieurs procédés permettant la production de biopropane/bio-LPG.

En ce qui concerne l'utilisation des sucres comme matière première, la littérature est beaucoup moins abondante que pour les autres procédés et repose sur l'utilisation de microorganismes génétiquement modifiés. De plus, ce procédé souffre de faible sélectivité vers le propane et de coûts élevés.

L'utilisation du glycérol semble être l'une des voies les plus avancées et les plus prometteuses pour la production de biopropane/bio-LPG puisqu'elle permet l'obtention de rendements élevés (> 30 %) en propane, contrairement à la plupart des voies de production de biopropane investiguées actuellement. Sa faisabilité a été démontrée à l'échelle du laboratoire en 2007 et des données de mise à l'échelle publiées en 2020 sont très prometteuses avec des rendements en propane de 90 %. De plus, des études technico-économiques ont aussi estimé que le retour sur l'investissement (ROI) de l'utilisation de ce procédé dans l'usine se ferait en moins d'un an.

La conversion thermochimique de la biomasse ou des déchets par gazéification ou pyrolyse en des intermédiaires, tels que le syngas, le méthanol ou le DME, et leur conversion subséquente en carburants est une voie très étudiée depuis longtemps. Cependant, cette voie est souvent focalisée sur la production d'autres hydrocarbures, tels que le diésel, l'essence et le *jet fuel*. Le bio-LPG est ainsi un sous-produit et est souvent réutilisé comme combustible pour ce procédé. L'une des problématiques de cette voie est le nombre élevé d'étapes nécessaires, ce qui a un fort impact sur les coûts en capital et d'opération. Certaines études se concentrent sur le développement de catalyseurs multifonctionnels permettant de réduire le nombre d'étapes, cependant ceci demeure encore un défi.

L'hydrogénation d'huiles végétales est une voie très étudiée actuellement pour la production de biodiésel. Le bio-LPG reste un sous-produit du procédé et les rendements obtenus en LPG sont faibles. L'utilisation de catalyseurs acides, tels que les zéolites, favorisent la production de fractions plus légères, comme le bio-LPG, mais les rendements ne dépassent pas les 10 % massique. Une autre problématique de cette approche est la quantité élevée d' H_2 nécessaire au procédé, avec des ratios H_2 /huile entre 500 et 2000, ce qui a un impact sur le coût et éventuellement sur la durabilité du procédé (selon la source d' H_2 utilisée).

La conversion du CO_2 en biopropane/bio-LPG semble une voie très prometteuse puisque, contrairement à la plupart des procédés présentés, elle permet de cibler la production du biopropane et des rendements supérieurs à 70 % ont été rapportés dans la littérature. De plus, comme l' H_2 utilisé dans ce procédé provient de l'électrolyse de l'eau à l'aide d'électricité renouvelable, la durabilité du procédé (quant à la production d' H_2) n'est pas remise en question. Cette voie dépend de la disponibilité et du prix de l'électricité renouvelable de

RESPAWN

ENERGY CONSULTING

l'endroit où elle sera installée. Le Québec a un scénario très favorable avec ses surplus d'hydroélectricité et ses bas prix d'électricité si l'on le compare à d'autres pays du monde. Cette voie nécessite encore du développement au niveau des catalyseurs afin d'augmenter la conversion en CO₂, qui est actuellement d'environ 25 %, ainsi que des études sur l'intégration de différentes étapes du procédé afin de mieux évaluer sa faisabilité économique.



RESPAWN

CHAPITRE 2 – REVUE DE LA LITTÉRATURE INDUSTRIELLE

2.1. Utilisation de sucres

Les sucres sont présents dans différents types de biomasses, incluant la biomasse lignocellulosique (forestière ou agricole), et se retrouvent également au sein de plantes sous la forme de cellulose et d'hémicelluloses. Les sucres sont aussi présents dans certaines graines et céréales sous la forme d'amidon, une autre macromolécule essentiellement composée de glucides. L'utilisation de ressources forestières et agricoles permettrait à priori de produire du biopropane à plus faible intensité de carbone (IC). Toutefois, la contrainte à laquelle il faudrait faire face dans une telle situation serait semblable à celle influençant le monde de l'éthanol, où l'utilisation de substrats lignocellulosiques, quoique plus favorable au niveau environnemental, entraîne également des coûts significativement plus élevés au niveau de l'extraction de ces sucres à partir de la matière première.

Le propane se transige actuellement au coût de 0,5879 \$US par gallon (tendance à la hausse au 14 décembre 2020), tandis que l'éthanol se transige à 1,32 \$(US) par gallon avec une tendance à la baisse (décembre 2020). Ainsi, une compagnie qui aurait une technologie compétitive pour produire des sucres à partir de biomasse gagnerait plus à aller vers la production de bioéthanol que vers la production de biopropane. De plus, dans ce dernier cas, les technologies sont moins bien développées que la fermentation classique, laissant présager des enjeux technologiques additionnels.

Il existe au mieux de nos connaissances une seule compagnie qui avait développé une telle technologie, soit VES-Biorefining [36]. Le génie génétique actuel pourrait vraisemblablement contribuer à mettre en place un système de microorganismes qui permettrait une telle conversion, mais en raison des coûts peu élevés du propane, il est fort possible que ce type de recherche soit moins populaire par rapport à la conversion de glucides (métabolites primaires) vers des produits à plus haute valeur ajoutée. Le biopropane pourrait toutefois être obtenu comme sous-produit d'un autre type de production principale. Ainsi, différents projets reposant sur des approches biologiques font également état de production de biopropane parmi leurs sous-produits. Dans un premier temps, la compagnie C3 BioTechnologies, une compagnie fondée par le Pr Scrutton de l'Université de Manchester (Angleterre), vise à produire du propane par voie biologique en utilisant le glucose comme matière première [37]. La compagnie Global Bioenergies, localisée à Leuna, en Allemagne, commercialise quant à elle l'isobutène via un procédé de conversion biologique dans lequel le biopropylène est un sous-produit [38]. Ces derniers comptent faire la production de leur produit principal en utilisant le sucrose de la canne à sucre ou de la betterave à sucre comme matière première.

Quelques études témoignent de cette réalité, notamment celle de Kallio *et al.* [39], discutée dans la section précédente, et où le chemin biosynthétique de biopropane a été implanté dans une souche d'*Escherichia coli*. Menon *et al.* ont également effectué des démarches similaires pour la production de biopropane, également suivant différentes modifications génétiques [4].

2.2. Utilisation du glycérol

Le glycérol est une portion de la structure des lipides qui sont en fait généralement composés de 3 acides gras à longue chaîne liés à la molécule de glycérol via une liaison ester. La production de biodiésel (par exemple) implique une transestérification de ces acides gras pour en produire des méthyle esters d'acide gras (FAME en anglais) en produisant par le fait même du glycérol. Ce dernier est un triol à 3 carbones possédant donc la structure carbonée idéale (3 carbones) pour la production de biopropane.

Les alcools, en milieu acide, sont sensibles à la réaction de déshydratation menant à la production d'alcènes. Ainsi, via un mécanisme successif, il serait envisageable de déshydrater progressivement les fonctions alcool, puis, au besoin, de réduire les fonctions alcènes. Une autre approche possible avec le glycérol consisterait à en faire une hydrogénation catalytique pour réduire la triple fonction alcoolique de la molécule, la convertissant ainsi en biopropane.

Au niveau de la conversion via une déshydratation du glycérol, la compagnie BioFuel Solution [40], localisée en Suède, a protégé une technologie en plusieurs étapes permettant la production de biopropane à partir du glycérol [41]. Plus de détails par rapport à la technologie de la compagnie sont présentés dans une thèse de doctorat publiée par l'Université de Lund, en Suède [42]. On y mentionne notamment les différentes étapes du procédé qui combine effectivement une succession de déshydratations et de réductions (hydrogénation catalytique). Les travaux présentent aussi une étude technico-économique primaire semblant démontrer que la production de biopropane pourrait être compétitive dans un scénario suédois. Lors des travaux de la thèse de doctorat, le ratio de production de biopropane était de 18 g/h. Les informations disponibles sur la compagnie ne laissent pas présager d'infrastructures de production de plus grande capacité et les informations sur le site web semblent dater du début des années 2010 sans mise à jour récente en ligne.

La compagnie Renewable Energy Group [43], aux Etats-Unis, produit quant à elle du biopropane à partir du glycérol, vraisemblablement via une approche d'hydrogénation catalytique. La compagnie œuvre déjà à la production de différents biocarburants et l'hydrogénation catalytique est fort possiblement l'approche de production privilégiée.

Une schématisation de la technologie est présentée à la Figure 3 ci-après.

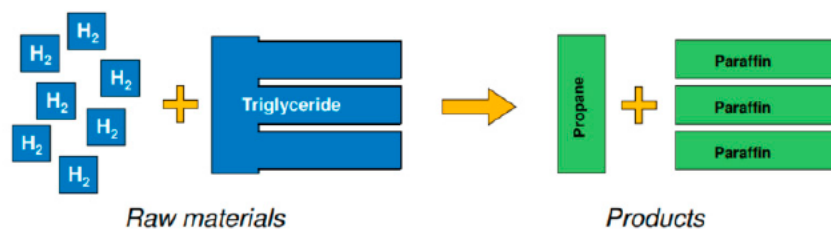


Fig. 3. Approche simplifiée de réduction (hydrogénation catalytique) des lipides pour en produire des alcanes (paraffines) ainsi que du biopropane comme sous-produit d'hydrogénation du glycérol (tiré de [10])

L'hydrogénation catalytique des lipides telle que présentée ci-haut est une approche de plus en plus employée au sein de l'industrie, et le procédé est utilisé maintenant par différentes compagnies à travers le monde. Cet aspect sera traité plus en détails au point 2.4. un peu plus loin.

2.3. Conversion thermochimique et conversions subséquentes

La conversion thermochimique est possiblement l'une des approches offrant le plus d'opportunités, mais également, par le fait même, le plus de défis. L'approche en soi est très variée et implique différents procédés qui, eux-mêmes, opèrent à des températures plus ou moins élevées avec des quantités plus ou moins importantes d'agents oxydants. La conversion thermochimique est également fortement liée avec la ressource utilisée et la pertinence de la technique de conversion utilisée est fortement reliée à l'objectif visé de concert avec l'intrant. Pour limiter la portée de ce chapitre, concentrons-nous sur les types de carbones renouvelables qui permettraient ultimement de produire du biopropane, soit la biomasse et le biogaz. Le CO₂ pourrait aussi éventuellement servir de matière première pour la production de biopropane (voir section 1.5.), mais il n'en demeure pas moins que ce type de technologies, quoiqu'en émergence à travers le monde, est encore à ce jour utilisé à des échelles relativement modestes et représente généralement des investissements et incertitudes plus importants.

En guise de résumé de la section 1.3., l'une des approches possibles en utilisant la biomasse lignocellulosique comme matière première serait d'en faire une pyrolyse ou une gazéification. La pyrolyse (abordée plus loin) produira un liquide, tandis que la gazéification produira un gaz de synthèse (du nom de *syngas*). Ce dernier est composé de monoxyde de carbone et d'hydrogène ainsi que d'alcane à courte chaîne et de CO₂ dont la teneur peut varier en fonction du substrat employé pour l'oxydation.

Une fois le gaz de synthèse obtenu et purifié, les éléments d'intérêt pour des synthèses subséquentes sont le monoxyde de carbone et l'hydrogène, considérés comme bloc de base pour les synthèses chimiques. Ainsi, à partir du gaz de synthèse, les options sont très vastes, mais les chemins ne sont pas nécessairement tous bien connus.

Usuellement, le gaz de synthèse est transformé en méthanol, un alcool simple à une seule chaîne de carbone. Ce type de synthèse est bien connu au sein de l'industrie et de telles approches sont employées par des compagnies comme Enerkem ou encore Methanex (quoique dans ce dernier cas le substrat est le gaz naturel). Le méthanol est une avenue très intéressante pour substituer le biopropane via la production de diméthyle éther comme le fait la compagnie Oberon, aux États-Unis. Le diméthyle éther (ou DME) est une molécule issue de la condensation de deux molécules de méthanol qui se retrouve sous forme gazeuse à température de la pièce et qui peut, tout comme le propane, être liquéfiée sous des pressions raisonnables. Contrairement au propane, le DME contient seulement deux atomes de carbone et la molécule est complétée par un atome d'oxygène. Cette différence aura un impact certain sur le pouvoir calorifique sur base molaire de la molécule. Cette différence se présente sous la forme d'un LHV de 31,7 MJ/kg pour le DME, comparativement au propane qui possède 50,5 MJ/kg.

Une seconde avenue très bien exploitée à l'échelle industrielle consisterait à faire une synthèse d'alcane en fonction d'un procédé du nom de Fischer-Tropsch. Cette approche fut développée en Allemagne il y a de cela près de 100 ans et ce type de synthèse est couramment employé dans le monde industriel, notamment par la compagnie Sasol, qui produit des carburants liquides à partir de charbon [44], et ce, depuis 70 ans. La technologie étant éprouvée pour le charbon, elle pourrait être logiquement fonctionnelle pour la biomasse, mais les choses se compliquent rapidement au niveau technique, car le charbon ne contient que de l'hydrogène et du carbone (ou en majeure partie), tandis que la biomasse contient beaucoup d'oxygène. Ce dernier aspect semble mineur, mais la teneur en oxygène de la biomasse a un impact sur sa capacité à absorber l'humidité d'un côté, mais également sur son pouvoir calorifique lors de la conversion thermochimique. Par ailleurs, un gaz de synthèse produit avec de la biomasse sera bien souvent déficient en hydrogène pour atteindre les ratios nécessaires pour la synthèse de Fischer-Tropsch (FT). Ainsi, des compagnies œuvrant dans le secteur auront besoin d'un apport complémentaire en hydrogène, ce qui n'est pas nécessairement toujours facile ou abordable à obtenir, car les options à ce niveau sont relativement moindres, toujours dans une perspective de conserver un faible impact de carbone (IC). Pour conclure sur la technologie de FT, il serait important de souligner que celle-ci permet la synthèse des alcanes, mais ce faisant, génère souvent des alcanes sur une vaste fourchette de combinaisons, permettant ainsi de produire la coupe diesel, *jetfuel*, gazoline, mais également des alcanes à plus courte chaîne tels que le propane.

Ainsi, et comme dans le cas des lipides (voir section 2.4. ci-après), le biopropane serait en fait un co-produit potentiel de la production de carburants divers, se rapprochant de la réalité pétrolière d'origine du propane. Une autre approche combinatoire pourrait impliquer une production dans un premier temps de méthanol, et par la suite la synthèse d'alcane (incluant le propane) via un procédé du nom de « Methanol To Gazoline – MTG ». Une telle approche permet de tirer avantage de deux mondes, où le premier produit (le méthanol) est un composé chimique commercialisable en soi, et le second produit est une mixture d'alcane ayant également un marché très vaste. Finalement, une dernière variante sur la thématique serait l'utilisation du gaz de synthèse pour la production de méthane, approche de plus en plus considérée à travers le monde avec l'expansion du biométhane. La synthèse de ce dernier pourrait également entraîner (en produits secondaires) la formation de biopropane. Dans l'ensemble, et tel que mentionné précédemment, l'utilisation du gaz de synthèse offre plusieurs opportunités et les options décrites dans le présent document ne se veulent pas être une liste exhaustive des options disponibles, mais plutôt un aperçu des options se rapprochant le plus rapidement du marché. La Figure 4 ci-après présente un aperçu général de toutes les options pouvant découler du gaz de synthèse ainsi que des catalyseurs qui, à l'époque (2003), permettaient d'y parvenir.

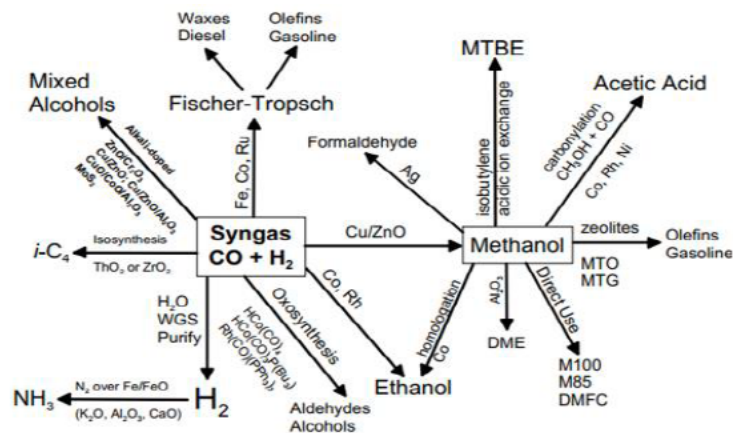


Fig. 4. Options de valorisation du gaz de synthèse [45]

En ce qui concerne la pyrolyse, le procédé en soi implique une cuisson de la biomasse lignocellulosique faite en absence d'agent oxydant. Cette dernière mène à la production d'un cocktail de composés (essentiellement liquides), mais aussi de faibles portions gazeuses et solides. La portion liquide, par un procédé secondaire du nom de reformage, pourrait être transformée en gaz de synthèse, permettant ainsi d'emprunter les chemins mentionnés ci-haut. Dans certaines conditions pyrolytiques, il est envisageable que la portion gazeuse soit plus abondante et contienne plus de propane. Ainsi, le biopropane pourrait représenter un sous-produit à ce niveau et ne nécessiterait pas une conversion secondaire telle qu'un reformage pour en arriver à cet objectif spécifique. Une autre approche possible et impliquant l'huile pyrolytique serait d'en faire un hydrotraitement suivant sa production. En effet, les technologies visant la production de carburants liquides via cette approche visent souvent une transformation secondaire via un hydrotraitement (traitement avec de l'hydrogène). Ce dernier peut être effectué conjointement ou indépendamment de produits pétroliers. Plusieurs travaux présentés au sein de la littérature scientifique témoignent que cette approche pourrait permettre la production de carburants rivalisant avec les carburants fossiles. Par ailleurs, la pyrolyse entraîne une dégradation des glucides (cellulose et hémicelluloses) qui produit un certain nombre d'acides organiques. Il en résulte que la mixture d'huile pyrolytique contient des structures à quelques carbones qui pourraient éventuellement servir de blocs de base pour la production de différents alcanes comme le méthane, l'éthane ou le propane, suivant une hydrogénation catalytique.

Finalement, le biogaz pourrait également représenter une source de carbone renouvelable pour la production de biopropane. Par ailleurs, ce type de combustible est de plus en plus populaire au Québec en plus d'être en plein expansion en Europe. Le biogaz en soit ne permettrait pas une conversion directe en propane et, tout comme l'huile pyrolytique, nécessiterait une conversion préalable vers un gaz de synthèse via un procédé de reformage. Il existe plusieurs types de reformage et, à cet effet, le lecteur est encouragé à prendre conscience d'ouvrages de révision dans le domaine tel que l'article publié par Lavoie en 2014 [46].

Tel que rapporté précédemment, l'un des avantages à utiliser le gaz de synthèse est qu'il s'agit d'un bloc de base et ce dernier peut être converti en différentes molécules à valeur ajoutée. Il n'existe toutefois à ce point et au mieux de nos connaissances aucune compagnie visant la production directe du biopropane à partir du gaz de synthèse et, incidemment, ce produit se manifesterait fort possiblement comme sous-produit industriel généré lors d'une réaction de FT, assumant l'utilisation de biomasse ou de biogaz comme matière première.

L'approche thermochimique en est une qui implique actuellement beaucoup de développements dans le monde industriel. Par exemple, en ce qui a trait à la combinaison entre la gazéification et la synthèse de FT, plusieurs compagnies d'envergure mettent de l'avant des projets de grande ampleur. Notons par exemple la compagnie Choren qui avait pour objectif de faire un projet baptisé « *biomass to liquids* » impliquant la synthèse de FT pour la conversion du gaz de synthèse. Ce projet, débuté avant 2010, est maintenant à l'arrêt et il s'est avéré impossible d'obtenir des informations complémentaires sur les avancements de cette compagnie.

Un autre projet de ce type était piloté par la compagnie Japan Gas Synthesis et visait la production de bioLPG « *Liquid Petroleum Gas* » en se basant sur une technologie de l'Université de Kitakyushu. À nouveau, les communications à ce sujet se sont estompées depuis 2015. La compagnie visait la production de produits pétroliers gazeux à partir de matière renouvelable. Il est même mentionné que le procédé permettait d'obtenir jusqu'à 50 % de biopropane sur une base massique [10]. L'approche a été validée à l'échelle laboratoire, produisant environ 24 tonnes de gaz (dont 12,3 tonnes de LPG), pour un total de 100 tonnes de biomasse utilisée. La compagnie planifiait en 2012 de construire une unité de 100-200 tonnes par jour, mais tel que mentionné précédemment, les avancements complémentaires en lien avec ce projet ne sont pas disponibles au sein de la littérature consultée.

La compagnie Maverick Synfuels [47] présente également une approche de type « *hub and spoke* », impliquant de petites usines pour la production de différents produits à partir de gaz de synthèse. La compagnie semble offrir à la fois la conversion vers le méthanol (et le DME), en plus de la conversion en alcanes via la synthèse de FT. Ces derniers visent également la production de différents sous-produits allant des alcools comme le méthanol jusqu'au DME et aux différents carburants destinés aux différents acteurs du monde des transports.

La compagnie Shell est également très impliquée dans l'industrialisation des projets en lien avec la conversion thermochimique de carbone renouvelable. Bien entendu, il s'agit d'un géant du monde pétrolier, mais comme la plupart des compagnies pétrolières, ces dernières tentent de réduire leur intensité de carbone de différentes façons. Plus près de nous, lors de l'annonce du projet Recyclage Carbone Varennes, la compagnie Shell a été présentée comme un des partenaires du projet. Shell est une compagnie œuvrant dans le domaine de la conversion thermochimique depuis plusieurs années en raison de son lien direct avec le monde pétrolier. Ces derniers ont mis au point une technologie du nom de « *Shell Higher Olefin Process* » et visant la synthèse d'alcanes. Ce type de technologie est toutefois fort possiblement soumis aux mêmes réalités en ce qui a trait au ratio d'hydrogène présent dans

le gaz de synthèse et nécessaire pour la synthèse. Ainsi, l'utilisation de biomasse demeure toujours un enjeu de taille pour une utilisation dans des procédés thermo-chimiques.

La liste d'initiatives visant la production d'alcane via le procédé de FT est relativement importante. Toutefois pour les fins de ce rapport, il serait tout de même important de mettre l'accent sur deux autres projets industriels ayant été rapportés au sein de la littérature. Le premier est le projet de Haldor-Topsoe reposant sur la technologie TIGAS impliquant la synthèse de méthanol et la conversion du méthanol en gazoline (MTG) ainsi qu'en LPG [48]. La littérature mentionne que ce procédé permet de générer également du biopropane à raison de 8,4 %, se rapprochant de la valeur usuelle rapportée au sein de la littérature pour les procédés de FT, soit de 7,5 % [10]. Un autre projet, développé cette fois par Lurgi, vise la production de propylène à partir de méthanol. Malgré que le propylène ne soit pas exactement la même chose que le propane et que la double liaison lui confère une valeur additionnelle dans le domaine des polymères (polypropylène), il n'en demeure pas moins que la synthèse d'alcène à 3 carbones risque vraisemblablement d'entraîner également la formation de propane comme sous-produit [49].

2.4. Traitements des lipides

Les lipides sont composés d'acides gras à longue chaîne liés avec une molécule de glycérol. Différentes options sont possibles à partir de ce substrat, dans l'optique d'en faire des combustibles dont les propriétés se rapprocheraient de celles des produits pétroliers classiques. Dans un premier temps, une approche classique de conversion des alcanes à plus longue chaîne consiste à en faire un craquage, procédé pétrolier par lequel, sous l'effet de la chaleur, les molécules d'alcane sont scindées en plus petites molécules. En l'absence d'hydrogène excédentaire, les produits principaux de ce procédé sont des alcènes.

Les traitements peuvent également s'attaquer à la portion oxygénée des molécules comme le font les procédés de décarboxylation ou de décarbonylation. Respectivement, la décarboxylation permet d'enlever la portion acide d'un acide gras à longue chaîne, générant par la même occasion du dioxyde de carbone comme coproduit. La décarbonylation quant à elle passe par un concept semblable, mais s'attaque généralement à des aldéhydes plutôt qu'à des acides et l'alcane produit est généré accompagné de monoxyde de carbone.

L'hydrocraquage est comparable au procédé de craquage mentionné précédemment, à l'exception que le procédé est effectué sous atmosphère d'hydrogène, permettant non seulement le clivage des chaînes carbonées plus longues, mais également l'hydrogénation des sous-produits, évitant la formation d'alcènes et de potentiels produits combinatoires.

L'hydrogénation catalytique des lipides, tel que rapporté précédemment dans ce chapitre, permet la production d'alcane à longue chaîne accompagnés de propane provenant de la réduction complète de la molécule de glycérol (voir Figure 3). Au sein de l'industrie, cette approche porte le nom de HVO ou encore « *hydrotreated vegetable oil* » et implique une hydrogénation advenant la présence d'insaturations (fonction alcéniques), mais également une hydrodésoxygénation où l'hydrogène permet la réduction de groupements oxygénés (comme dans le cas du glycérol).

Historiquement, la contrepartie de l'éthanol dans le monde du diesel était le biodiesel, qui est en fait composé d'esters méthyliques d'acides gras issus des lipides. Tel que mentionné précédemment, ces esters sont générés par la transestérification des huiles végétales. En fonction des nouvelles règles européennes (RED II) et de l'émergent CFS au Canada, l'utilisation d'huiles végétales provenant directement de cultures sera de plus en plus problématique en raison de l'utilisation de terres arables. Incidemment, la tendance industrielle va maintenant vers l'utilisation d'huiles résiduelles ou d'huiles non-comestibles. La production de biodiesel classique est toujours présente, mais la tendance est davantage vers les technologies de production de diesel vert impliquant une hydrogénation catalytique ou une décarboxylation. De plus, et toujours dans l'optique de réduire l'intensité de carbone des carburants, l'intérêt se tourne vers les huiles pyrolytiques issues de biomasse lignocellulosique comme substrat d'hydrogénation, parfois en co-traitement avec des produits pétroliers.

Au niveau du traitement des lipides, la compagnie AltAir Fuels, localisée en Californie, vise à faire la conversion du suif en diesel vert en utilisant la technologie élaborée par UOP [50] basée sur l'hydrocraquage. L'unité localisée en Californie a une capacité de 130 kt/an avec une capacité de production de biopropane de 7 kt/an. Il semble toutefois que le biopropane ne soit pas extrait de la mixture à ce point. Depuis sa création, la compagnie a été achetée par le groupe WorldEnergy [51]. Il est mentionné dans la littérature que la compagnie CEPSA utilisait les huiles de cuisson pour la production de diesel vert dans leurs installations de Tenerife, sur les Iles Canaries, en Espagne. Comme les installations de la compagnie sont dédiées au raffinage du pétrole, il est assumé que la conversion des huiles de cuisson était faite par co-traitement avec des produits pétroliers. Les informations à ce sujet sont toutefois relativement difficiles à trouver et les dernières informations trouvées datent de 2017 [52].

La compagnie Irving Oil a quant à elle des installations à Whitegate, en Irlande, où elle procéderait à l'hydrogénation catalytique et au co-traitement de l'huile de soya [53]. La capacité rapportée de l'usine était de 46 kt par an, avec la possibilité de produire 3,22 tonnes/an de propane qui ne semble toutefois pas être extrait des opérations.

La compagnie PREEM [54] a quant à elle des installations à Gothenburg où l'huile de tall et les triglycérides sont convertis par hydrogénation et co-traitement pour produire du diesel vert [55]. La conversion se base sur une technologie développée par Haldor-Topsoe pour l'usine d'une capacité de 300 kt par an. Il est mentionné que le biopropane produit par le procédé est extrait et vendu à la compagnie Kosan Gas. Le dit biopropane proviendra toutefois possiblement du traitement des lipides, considérant que l'huile de tall ne possède pas une structure chimique appropriée pour générer ce type de produit, à moins qu'elle ne soit craquée ou hydrocraquée.

La compagnie Repsol [56], opérant en Espagne, avait prévu faire de l'hydrogénation et du co-traitement de l'huile de palme avec des produits pétroliers. Les informations semblent rapporter une production de diesel vert de l'ordre de 60 kt/année, et il est également rapporté que la compagnie devait commencer à extraire le biopropane à compter de 2018. L'utilisation de l'huile de palme étant controversée en Europe, les indications que la compagnie utilisera bien ce substrat ne proviennent pas de son site web mais plutôt de la

littérature [10]. Il est mentionné également au sein de la littérature scientifique que l'approche qui sera envisagée pour la conversion des huiles sera par co-traitement (avec des produits pétroliers) et impliquera une hydrogénation catalytique du substrat.

La compagnie Valero [57], de concert avec Diamond Green Diesel [58], ont mis en place une unité de conversion des graisses animales à Norco, en Louisiane (É.-U.). En utilisant le procédé HVO développé par UOP/ENI, l'objectif était de mettre en place une usine d'une capacité de production de 500 kt par an avec un potentiel de production de 10 kt/an de biopropane. Il n'est toutefois pas clair si la compagnie compte faire l'extraction du biopropane.

2.5. Conclusion partielle

Les informations présentées dans cette section ne se veulent pas une énumération exhaustive de toutes les initiatives industrielles dans le domaine, mais simplement un survol des technologies les plus populaires au sein de l'industrie.

Il semble clair en vue des informations présentées précédemment que la conversion thermo-chimique semble représenter beaucoup d'espoir pour une éventuelle production à grande échelle de biopropane, tandis que la technologie qui s'avère à ce point possiblement la mieux implantée dans l'industrie implique une hydrogénation catalytique des huiles végétales. Toutefois, malgré le fait que l'hydrogénation catalytique des huiles semble être l'approche la plus en « avance » au niveau de l'industrialisation, il n'en demeure pas moins que les informations recueillies ne semblent pas indiquer que le biopropane soit un objectif primaire pour la plupart de ces compagnies. Toutefois, il semble également clair que ces dernières s'intéressent de plus en plus au produit et semblent vouloir le valoriser dans un avenir prochain.

CHAPITRE 3 – POTENTIEL D'APPLICATION À LA SITUATION QUÉBÉCOISE

Dans le cadre de cette section, il sera tenté dans un premier temps de suivre les options de production de biopropane en fonction des nouvelles tendances présentées au sein de la littérature scientifique (Chapitre 1), combiné avec les initiatives industrielles en cours (Chapitre 2), le tout en tentant au maximum de conserver l'ordre chronologique présenté jusqu'à ce point.

3.1. Utilisation de glucides

Tel que présenté précédemment, l'utilisation de glucides pour la production (généralement par conversion biologique) du propane pourrait représenter un certain lot d'avantages. Les sucres en soi sont des métabolites primaires pour plusieurs microorganismes (MO) et la mise en place d'une technologie qui se baserait sur l'utilisation d'un MO conçu par génie génétique pourrait avoir un certain potentiel. Toutefois, et tel que mentionné précédemment, l'économie de telles technologies pourrait rapidement être remise en question en raison du prix de vente du biopropane si ce dernier est comparé, par exemple, à de l'éthanol ou à un autre produit de biosynthèse destiné au marché. Un promoteur pourrait rapidement se poser la question à savoir pourquoi mettre en place une technologie aussi risquée (car la production de biopropane par voie biologique n'est à ce point et au mieux de nos connaissances pas complètement mise à l'échelle) quand le même substrat pourrait permettre plus facilement la production d'éthanol avec de l'appareillage bien connu et disponible. Quoi qu'il en soit, advenant un développement rapide d'une technologie telle que celles mentionnées dans les sections 1.1. et 2.1., l'accès à différents types de sucres pourrait s'avérer très important et une collaboration avec certains acteurs de ce milieu pourrait également s'avérer très stratégique. Une simplification de la façon dont le tout pourrait être implanté est présentée à la Figure 5 ci-après.

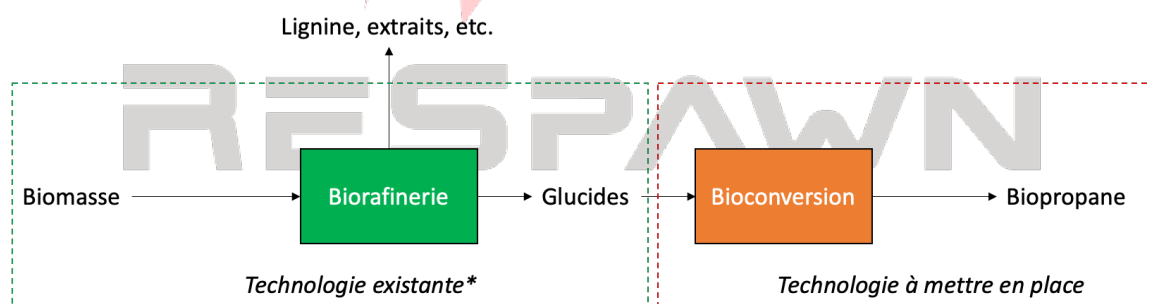


Fig. 5. Approche à envisager pour la mise en place d'une nouvelle technologie de production de biopropane se basant sur la conversion biologique de sucres

Tel que mentionné, les procédés biologiques de conversion des sucres en biopropane ne sont pas à ce jour bien établis. Toutefois, au niveau de la production de sucres biosourcés, différentes options sont possibles.

Dans un premier temps, au Québec, le plus gros producteur d'éthanol est la compagnie GreenField Global [59]. L'usine de Varennes utilise le maïs comme matière première et

donc la source de sucres serait l'amidon de maïs qui devrait être dépolymérisé en glucose en employant un système enzymatique (comme la beta amylase) ou un acide inorganique (comme l'acide sulfurique) en vue de produire les sucres monomériques vraisemblablement essentiels à la conversion subséquente en biopropane.

La provenance des sucres ainsi que la façon dont ils sont produits à grande échelle aura un impact sur leur intensité de carbone (IC), ce qui, en bout de ligne, influera sur la valeur de réduction des GES d'un éventuel combustible produit à partir de ces derniers. Le tout suivra sous peu la réglementation canadienne dictée par le standard des combustibles propres [60]. Ainsi, les sucres provenant de culture sont déjà à ce point reconnus comme ayant une plus grande intensité de carbone que les sucres issus de biomasse lignocellulosique et particulièrement de résidus forestiers et agricoles.

À cet effet, différentes compagnies visent maintenant à produire des sucres à partir de résidus forestiers et agricoles. Ces compagnies sont actuellement en émergence au Québec comme dans le reste du monde, mais pourraient éventuellement représenter des fournisseurs pour des sucres à plus faible IC. La compagnie CRB Innovations, localisée à Sherbrooke, met actuellement à l'échelle une technologie permettant la production de différents intermédiaires à partir de biomasse résiduelle forestière. Ces intermédiaires sont destinés à la production de plastiques, mais également à la production de biocarburants [61]. Ceci laisse présager la production de sucres qui pourraient éventuellement être employés comme blocs de base pour une éventuelle conversion biologique vers le biopropane.

Un autre exemple de compagnie visant la production de biocarburants à partir de biomasse lignocellulosique est la compagnie RéSolve Énergie, également en voie de mettre à l'échelle sa technologie [62]. Sur le site de la compagnie, on voit clairement les différents produits qui seront générés par leur bioraffinerie et il semble que l'équipe veuille capitaliser sur la production de sucres de source lignocellulosique pour la production d'éthanol.

Finalement, une autre option qui pourrait être envisagée si un tel chemin était sélectionné serait de faire affaire avec l'industrie des pâtes et papiers. En effet, des procédés comme le procédé kraft ou la pâte soda peuvent entraîner la formation d'effluents (liqueur noire) composés en partie par des hémicelluloses. Cette portion de la biomasse lignocellulosique contient des glucides qui pourraient vraisemblablement être valorisés par une approche biologique. Par ailleurs, les compagnie papetières sont de plus en plus orientées vers la valorisation de tous leurs sous-produits et le concept de bioraffinerie est de plus en plus considéré dans cette industrie.

3.2. Utilisation du glycérol

Pour la suite de cette analyse, la portion glycérol sera considérée en parallèle avec le potentiel que pourrait représenter les huiles végétales pour le Québec (*vide infra* – section 3.4.).

3.3. Conversion thermochimique et conversions subséquentes

Au niveau de la conversion thermochimique, les options seront possiblement un peu plus nombreuses pour la mise en place d'une filière biopropane au Québec. En effet, plusieurs projets en cours, annoncés ou financés se basent sur des technologies de nature thermochimique utilisant la biomasse lignocellulosique comme intrant et qui, en conséquent, pourraient permettre la production de biopropane avec faible intensité de carbone. L'approche à considérer dans chacune de ces situations serait toutefois possiblement différente comme les technologies employées et les objectifs de produits visés sont différents.

Dans les annonces gouvernementales les plus récentes, notons le projet Recyclage Carbone Varennes, impliquant différentes compagnies dont Shell, Suncor, Enerkem et Hydro Québec [63]. La technologie qui sera mise en place dans le cadre spécifique de ce projet impliquera une gazéification de biomasses diverses allant de résidus solides urbains jusqu'aux résidus forestiers en employant la technologie de gazéification et de synthèse subséquente d'Enerkem [64]. L'objectif de la compagnie consistera dans un premier temps à produire du méthanol, puis par la suite à produire de l'éthanol. La portion qui pourrait être intéressante pour la mise en place d'une filière de biopropane pourrait également se baser sur le méthanol comme bloc de base dans le but de produire un substitut abordable et biosourcé au combustible d'origine pétrolier actuellement employé. L'utilisation du DME (diméthyle éther) pourrait dans ce cas représenter un avantage compétitif puisque la molécule pourrait vraisemblablement être utilisée dans les systèmes de distribution, de manutention et d'utilisation du propane actuellement sur le marché [65]. Il est notamment mentionné que pour des utilisations pour le chauffage et la cuisson, le DME peut être utilisé en mixture avec le propane jusqu'à concurrence de 20 % sans modification aux systèmes actuellement employés. Ainsi, le fait que des groupes comme le RCV produisent du méthanol pourrait représenter une bonne opportunité pour bouger rapidement et faire des mixtures plus « vertes » de carbones pouvant être mises à la disposition des clients. Selon des études retrouvées au sein de la littérature (voir sections précédentes), il semble possible de faire la conversion du DME en propane par la suite. Ainsi, un plan d'approche à envisager serait dans un premier temps de faire du DME et de le mélanger à du propane pétrolier pour en réduire l'intensité de carbone. Cette portion en elle-même demandera des investissements de taille considérant qu'une unité de production de DME devra être mise en place comme ce produit ne fait pas partie des objectifs du groupe RCV (au mieux de nos connaissances). Par la suite, une seconde unité de conversion du DME vers le propane directement pourra être envisagée. Le passage du DME vers le propane, tel que mentionné précédemment, aura des avantages au niveau du LHV, mais permettra également de remplacer sans retenue le propane d'origine fossile sans modification majeure aux infrastructures de port, de manutention et d'utilisation. Une schématisation de l'approche proposée est présentée à la Figure 6 ci-après.

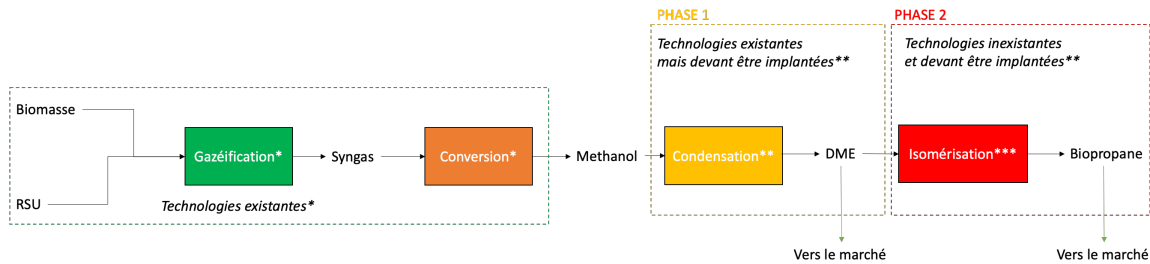


Fig. 6. Approche envisageable pour la production de biopropane suivant une approche de conversion thermochimique (gazéification) de carbone renouvelable

Cette approche représente certes une opportunité, mais comporte un certain nombre d'inconvénients. Dans un premier temps, les annonces officielles mentionnent que le début des travaux en lien avec RCV devrait se faire en 2023. Par ailleurs, il est également important de jeter un œil aux aspects économiques en lien avec une telle approche. Actuellement, le méthanol se transige à 619,69 \$CAN par tonne métrique, soit 1,86 \$CAN par gallon [66]. Le propane quant à lui se transige actuellement à 0,71 \$CAN par gallon. Donc, le prix du propane est actuellement plus de 2 fois moins cher que celui du méthanol. Ainsi, déjà à ce point, l'utilisation du méthanol en substitut au propane et sans aucune conversion additionnelle serait économiquement très désavantageuse. Si au prix du méthanol était ajoutée une conversion en diméthyle éther (DME), ce qui impliquerait à la fois un investissement plus des opérations (CAPEX+OPEX), les prix de production ne pourraient qu'augmenter encore une fois significativement, ce qui rendrait le tout encore moins profitable. Il est envisageable qu'un éventuel méthanol biosourcé soit accompagné d'un coût additionnel pour combler pour la réduction de GES qu'un tel produit offre. Ainsi, il est envisageable que le coût du méthanol au gallon augmente si ce dernier est biosourcé. La norme canadienne sur les combustibles propres (SCP) mentionnait à l'époque une section indépendante pour les 3 types de combustibles, soit liquides, gazeux et solides. La nouvelle version fera abstraction des carburants gazeux et solides et la question sera à savoir si la prime liée aux combustibles renouvelables pourra être transposée à un éventuel DME ou biopropane.

Toujours en lien avec la gazéification, une autre option pourrait être de faire une valorisation directe du gaz de synthèse. Selon cette approche, une portion du gaz de synthèse pourrait être déviée pour en faire la synthèse de FT. Si la synthèse était adaptée en fonction, par exemple, de l'approche de Japan Gas Synthesis (voir le descriptif à la section 2.3.), il serait possible de prendre le gaz de synthèse (*syngas*) et de l'orienter vers la production d'alcane à plus courte chaîne. La synthèse de FT classique représenterait également une option, mais avec vraisemblablement moins de production de biopropane. Toutes ces options devraient toutefois être discutées avec les promoteurs du projet RCV, tout comme la possibilité d'acheter le méthanol qui serait produit de leur usine, considérant que les intervenants doivent déjà avoir une bonne idée des clients potentiels pour leur produit.

Une autre option en ce qui concerne l'approche thermochimique serait de se baser sur l'huile pyrolytique comme substrat intermédiaire pour la production de biopropane. À cet

effet, différents projets sont actuellement considérés à travers le Québec et certains sont d'ailleurs déjà en fonction. Au Québec, le groupe BioÉnergie AE, qui implique Ensyn, Arbec et le groupe REMABEC, a mis en place une usine de pyrolyse à Port-Daniel sur la Cote-Nord [67]. La compagnie produit ce qu'elle appelle un mazout renouvelable via son usine d'une capacité de 40 ML par année. Il n'est à ce point pas clair si la compagnie compte faire une valorisation seconde de l'huile pyrolytique. Si un tel substrat était envisagé pour la production de biopropane, l'approche à considérer pourrait, tel que mentionné précédemment, passer par une hydrogénation de l'huile pyrolytique dans un sens ou son reformage en gaz de synthèse pour passer par la technologie classique de FT. Une schématisation de cette approche est présentée à la Figure 7 ci-après.

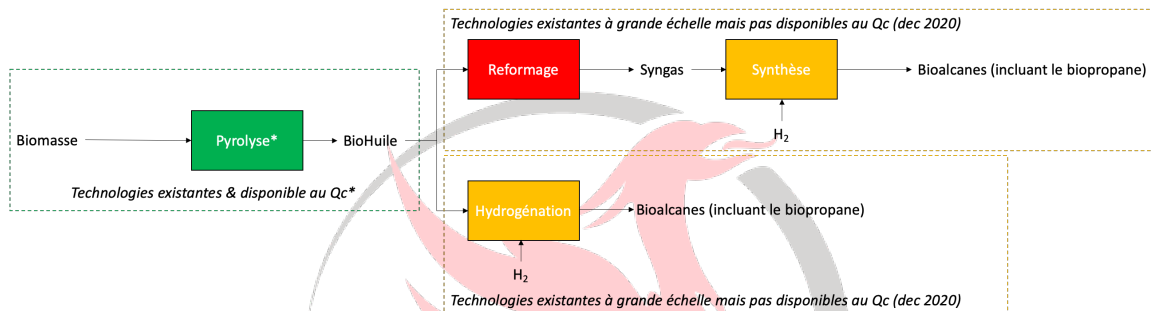


Fig. 7. Approche possible pour la valorisation des huiles pyrolytiques (biohuiles) pour la production de biopropane

Chacune des approches comporte un certain lot de contraintes, ce qui fait qu'en bout de ligne, les deux options pourraient vraisemblablement avoir le même potentiel pour une implantation au Québec. Par exemple, l'approche via le reformage impliquera certainement à priori un investissement plus grand considérant qu'il sera nécessaire de reformer l'huile pyrolytique en gaz avant de faire la conversion catalytique vers les alcanes. L'approche de Fischer-Tropsch demeure la moins risquée à ce niveau, quoique la variante Japan Gas Synthesis pourrait représenter des avantages au niveau de la productivité en biopropane. L'option de passer par le reformage offre une certaine versatilité, car la technologie pourrait éventuellement permettre d'utiliser d'autres sources de carbone renouvelable comme le méthane, voire même le CO₂. Cette démarche demandera aussi vraisemblablement un apport complémentaire en hydrogène afin d'obtenir des ratios de synthèse optimaux pour la conversion visée.

La seconde approche à considérer serait de faire directement une hydrogénation de l'huile pyrolytique. Cette approche pourrait certainement permettre de réduire les investissements de base, mais comporterait un certain lot de problématiques complémentaires. Notamment, le fait que bon nombre de projets de valorisation de l'huile pyrolytique soient faits dans des raffineries de pétrole laisse présager les enjeux économiques de mettre en place une telle unité sans considérer un co-traitement avec des produits pétroliers dans une infrastructure déjà adaptée à la chose. De plus, une telle approche demandera un accès à de grandes quantités d'hydrogène pour réduire la bio-huile qui contient une forte proportion

d'oxygène l'éloignant du ratio carbone/oxygène optimal retrouvé dans les carburants fossiles.

De plus et dans les deux cas, la production de biopropane sera un sous-produit de la production d'alcanes. Il sera ainsi difficile de mettre un tel système en place sans la présence d'une complète raffinerie de pétrole et également la présence de produits pétroliers donnant une opportunité de faire une insertion progressive de l'huile pyrolytique hydrogénée dans le système pour permettre de réduire (par étape) l'intensité de carbone des produits pétroliers.

Toujours en ce qui a trait à la production d'huile pyrolytique, différentes autres initiatives sont en cours au Québec visant l'utilisation de cette technique de conversion de nature thermo-chimique, et ce, à différentes fins. La compagnie Elkem, par exemple, compte augmenter son taux de carbone renouvelable dans l'acier qu'elle produit [68]. La production de biocharbon est effectuée grâce à une technologie de pyrolyse commercialisée par la compagnie Pyrovac [69], technologie permettant de réduire les températures d'opération par rapport aux technologies classiques de production de biocharbon qui opèrent généralement à plus haute température. La construction des infrastructures en lien avec ce projet est prévue pour la deuxième portion de 2020, mais il est fort possible que ce projet ait subi des retards en raison de la pandémie actuelle. Par ailleurs, cette compagnie s'intéresse spécifiquement à la production à grande échelle du biopropane et il serait peut-être envisageable de tenter une valorisation des huiles pyrolytiques vers le biopropane. Il est toutefois possible que les faibles températures combinées à l'effort pour produire plus de solide ne laissent que très peu de marge de manœuvre pour l'huile qui doit vraisemblablement être envisagée à des fins de valorisation énergétique. Par ailleurs, la conversion de l'huile pyrolytique en alcanes serait soumise aux mêmes contraintes que pour le cas précédent.

Un autre projet d'ampleur annoncé au Québec et toujours en lien avec les procédés thermo-chimiques est le projet La Tuque [70]. Il n'est pas tout à fait clair quelle sera la technologie qui sera mise de l'avant dans le cadre de ce projet. Les promoteurs prétendent que les fonds récemment obtenus des instances gouvernementales permettront de valider la Phase II du projet, orientée vers des essais technologiques qui suivent actuellement une étude menée par le groupe pour valider l'approvisionnement en biomasse du projet. Malgré le peu d'information disponible sur le sujet, on y mentionne la présence de la compagnie Neste [71], une compagnie détenue à plus de 50 % par le gouvernement finlandais et se spécialisant en bioraffinerie. La compagnie Neste possède notamment des infrastructures à Rotterdam, Porvoo et Singapour qui reposent sur le traitement de la biohuile par un procédé HVO sous licence par Neste-Jacobs. Le projet La Tuque sera donc, selon les informations recueillies dans les médias, en phase d'essais à l'échelle de démonstration pour les deux prochaines années.

3.4. Traitements des lipides

La conversion des lipides par hydrogénation est possiblement la technologie qui pourrait être la plus facilement et rapidement implantée en sol québécois. Cette option offre donc un avantage à ce niveau, mais une multitude de problématiques additionnelles. Selon

Statistique Canada, le plus clair de la production de grains oléagineux est fait dans les prairies. Donc les plus grands volumes de canola sont produits au Manitoba, en Alberta et en Saskatchewan. Le Québec et l'Ontario produisent quant à eux la plus grande quantité de soya [72]. Par ailleurs, l'utilisation de cultures pour la production de carburant est de plus en plus contrôlée par la réglementation gouvernementale et fait maintenant partie de l'analyse de cycle de vie sur l'intensité de carbone des carburants. Finalement, il a été rapporté que la production de canola et de soya diminue progressivement depuis les dernières années. Incidemment, la disponibilité de cette commodité risque d'être contraignante au cours des prochaines années. Une seconde option de valorisation sera les graisses jaunes et les graisses blanches qui sont respectivement les huiles usagées du monde alimentaire ainsi que les huiles et graisses provenant des abattoirs. Il a été rapporté que la production de graisses jaunes s'élevait au Canada à 127 k tonnes [73] sur l'ensemble du territoire (chiffres de 2006). Des chiffres datant de cette même période rapportent que la quantité de graisses jaunes et de graisses blanches disponible au Canada devrait avoisiner les 400 k tonnes (https://www.egnret.ewg.apec.org/sites/default/files/geektic/web/me_canada.html). Toutefois, malgré ces volumes, il est important de garder à l'esprit que ces matières grasses sont recensées à de tels volumes pour l'ensemble du pays. Et donc, en raison de la superficie du pays, il est difficile d'envisager que ces lipides pourraient être disponibles à de tels volumes au même endroit. Le tout laisse donc présager des problèmes d'approvisionnement. Toutefois, cette réalité pourrait être amoindrie par la mise en place d'usines près des grands centres urbains, assurant au moins un approvisionnement constant en graisses jaunes.

En ce qui concerne les compagnies œuvrant à la conversion des lipides au Québec, trois d'entre elles œuvrent depuis plusieurs années à la conversion des lipides en biodiésel. La première est la compagnie Rothsay [74], qui utilise à la fois des graisses blanches et des graisses jaunes pour la production de biodiésel. Le site de la compagnie mentionne que la production de l'usine du Québec se situe autour de 45 ML de biodiésel par année. À noter que la compagnie produit du biodiésel et non du diésel. Le biodiésel est une mixture de méthyles esters d'acides gras, tandis que le diésel vert est en presque tous points comparable au diésel pétrolier (mixture d'alcane). La production classique de biodiésel entraîne également la production de glycérol, qui pourrait représenter un sous-produit d'intérêt pour la production de biopropane et qui impliquerait les technologies présentées dans les sections précédentes.

La seconde compagnie œuvrant dans le domaine au Québec est Bio-Liq [75], localisée à Saint-Marc-des-Carières. Cette compagnie, tout comme la précédente, œuvre à la production de biodiésel et non de diésel vert, laissant également présager la production en parallèle de glycérol. Le site de la compagnie ne mentionne pas directement la capacité de production de l'usine.

Finalement, la compagnie Innoltek, localisée à St-Jean-sur-Richelieu, produit environ 6 ML de biodiésel par année avec une usine ayant une capacité de 11 ML par année [76]. Également dans le cas de cette compagnie, il s'agit de biodiésel et non de diésel vert, laissant encore une fois présager la présence de glycérol comme sous-produit.

Finale­ment, la compagnie GreenField Global, localisée à Varennes, est actuelle­ment le seul producteur de bioéthanol au Québec. Cette compagnie utilise à ce point du maïs pour la production de ce biocarburant en capitalisant sur la portion de sucre (amidon) contenue dans cette matière. Toutefois, le maïs contient également de l'huile et cette dernière pourrait éventuellement représenter une opportunité pour la mise en place de nouvelles technologies comme par exemple une hydrogénation catalytique qui permettrait de produire à la fois du diésel vert, mais également du biopropane.

3.5. Conversion du CO₂ (*e-fuels*)

Le Québec dispose d'un avantage compétitif au niveau international en raison du cout de l'électricité verte qui y est produit. À l'échelle planétaire, la valorisation de ce type d'électricité représente un enjeu grandissant, particulièrement à la lumière des nombreux nouveaux projets mis en place pour la production d'électricité renouvelable. La zone européenne est particulièrement active à ce niveau et il est à envisager que la tendance se maintienne avec la mise en place de la nouvelle « *Renewable Energy Directive II – RED II* ». Ainsi, de plus en plus de compagnies considèrent sérieusement la mise en fonction de technologies de type *Power-To-X* (également connus sous le nom d'électro-carburants).

Le concept, énoncé précédemment, implique une valorisation directe du CO₂ et, grâce à l'apport de l'électricité pour la formation d'hydrogène ou dans un procédé électrocatalytique direct, pour la production de carburants. L'un des chefs de file dans le domaine est la compagnie Carbon Recycling International [77], en Islande. L'idée commence à se frayer un chemin au Québec où les surplus en électricité représentent une problématique grandissante pour la société d'état. Malgré le fait que les technologies PtX ne sont pas encore complètement implantées au Québec, l'idée commence à se frayer un chemin et des compagnies comme GreenField Global et Enerkem ont mentionné vouloir à plus ou moins long terme introduire de telles technologies dans leur feuille de route industrielle. Considérer une telle approche pourrait avoir un bon impact marketing pour la filière du biopropane au Québec, mais en raison de la valeur marchande du produit, il serait encore une fois suggéré de considérer le biopropane comme un sous-produit d'un système visant la production d'une commodité de plus haute valeur, comme par exemple la gazoline ou le diésel.

CHAPITRE 4 – CONCLUSIONS

À la lumière des informations présentées dans le cadre de ce document, il y a plusieurs options à considérer pour la mise en place d'une filière de biopropane au Québec. Le tout dépendra bien entendu du promoteur du projet et de l'empressement à mettre la filière en place. Tel que présenté ci-dessous, chaque option possible s'accompagne d'un lot de désagréments qu'il faudra évaluer avant de choisir une voie par rapport à une autre.

Dans un premier temps, il est impératif de lier avec les gouvernements provinciaux et fédéraux pour bien faire reconnaître le biopropane ainsi que sa valeur ajoutée. Ultiment, une meilleure compréhension de ce combustible et de son importance au sein de l'économie québécoise et canadienne permettra de sensibiliser les instances gouvernementales à offrir une prime sur un propane renouvelable, ce qui permettra de combler pour la problématique de prix, actuellement l'aspect le plus restrictif de la mise en place de cette filière au Québec. La politique canadienne en lien avec le Standard des Combustibles Propres permettra certainement d'obtenir une certaine valeur ajoutée pour le biopropane, mais au mieux de nos connaissances, le combustible n'est pas reconnu au Québec comme pourraient l'être l'éthanol, le biodiésel ou encore l'huile pyrolytique. Les étapes suivantes dépendront du niveau de risque et d'investissement pouvant être assumé par le promoteur.

L'option la plus simple dans l'état actuel des choses serait de s'attaquer au glycérol issu de la production de biodiésel. Encore à ce niveau, l'économie de l'ensemble ne sera pas nécessairement des plus évidentes. Un rapport de 2010 rapporte que le prix de la glycérine (glycérol non purifié tel que retrouvé après la production de biodiésel) s'approchait d'une valeur de 1,07 \$(US) par gallon [78], ce qui est d'ores et déjà plus cher que la valeur du biopropane, qui se situe actuellement autour de 0,71 \$(US) par gallon. La pandémie n'a pas aidé les cours du pétrole, qui, eux, dictent la valeur du propane. Éventuellement par contre, il est attendu que le prix des produits pétroliers augmente, ce qui entrainera inévitablement une augmentation des prix du propane. Par ailleurs, l'évaluation ci-haut date d'un peu plus de 10 ans et la tendance semble à la hausse pour le prix de la glycérine, qui débute à 0,12 \$(US) la livre en 2020 avec une pureté en glycérol de l'ordre de 80 % [79]. Ultiment, même si la voie du glycérol semble techniquement réaliste, la portion économique ne l'est vraisemblablement pas (du moins pas pour le moment). Une option qui pourrait s'avérer avantageuse toutefois serait la mise en place d'une usine d'hydrogénation des lipides au Québec. Par exemple, si les intervenants du monde du biodiésel québécois décidaient de basculer leur production vers le diésel vert, ceci permettrait la génération du biopropane en sous-produit, et ce dernier pourrait être isolé et valorisé comme tel. Au mieux de nos connaissances toutefois, aucune des compagnies œuvrant à la production de biodiésel en sol québécois ne s'oriente vers une modification de leur approche de production. Le tout peut être compréhensible si l'on considère la simplicité technique de produire du biodiésel, en contraste au diésel vert.

La seconde approche envisageable impliquerait les nombreux procédés thermochimiques présentés jusqu'à ce point. Considérons avant tout les procédés de gazéification tels que celui développé par Recyclage Carbone Varennes (RCV). Ces procédés mèneront à la

formation d'un gaz de synthèse (*syngas*), qui peut par la suite être converti en différents produits. Toutefois, les approches classiques sont la conversion dans un premier temps vers le méthanol, ou encore vers une mixture d'alcane via le procédé de Fischer-Tropsch. Dans le cas du groupe RCV, le premier intermédiaire est le méthanol afin de réduire la complexité technique de la démarche. Le méthanol est également le premier produit qui sera commercialisé par le groupe Carbon Recycling International, en Islande. Par ailleurs, le monde de l'énergie discute de plus en plus de l'émergence du méthanol et de sa propre économie au cours des prochaines années en raison du lien facile entre cette molécule et des intensités de carbone plus faibles. Ainsi, le méthanol pourrait représenter une belle opportunité pour « verdir » la filière du biopropane en le substituant progressivement par le diméthyl éther (DME). Cette démarche n'impliquerait pas nécessairement de très gros risques au niveau de l'investissement, car le promoteur devrait mettre en place une unité de conversion du méthanol vers le DME. Ce type de condensation est toutefois relativement aisé. Un autre avantage du DME serait qu'il pourrait (tel que mentionné dans le cadre de ce rapport) être mélangé avec le propane jusqu'à concurrence de 20 % sans nécessiter de modifications au niveau des systèmes qui l'emploieraient. Toutefois, le méthanol possède actuellement une valeur de marché au gallon supérieure à celle du propane, ce qui rendrait l'économique d'une telle approche difficile, à moins que le prix du propane pétrolier n'augmente et/ou que le biopropane bénéficie de programmes de subventions gouvernementaux. Le passage par le méthanol offrirait toutefois la possibilité de faire un lien avec les nouvelles technologies liées à la biomasse actuellement en cours d'implantation industrielle avec les éventuels électro-carburants.

Le gaz de synthèse pourrait aussi servir à la synthèse de FT. Toutefois, aucun projet de cette nature et de grande envergure n'est à notre connaissance annoncé au Québec. Une telle approche demanderait donc la mise en place de toute la filière, ce qui représenterait vraisemblablement des coûts très importants. Toutefois, celle-ci aurait pour avantage que le biopropane serait tel quel (non pas une molécule comme le DME) et serait un sous-produit d'une mixture plus complexe dont la valorisation dans son ensemble pourrait permettre une éventuelle rentabilisation de l'entreprise.

Les huiles pyrolytiques suscitent également beaucoup d'intérêt au Québec avec trois projets de taille en cours. Dans un premier temps, le groupe localisé à Port-Cartier produit déjà des huiles pyrolytiques destinées à la combustion. Il n'est pas clairement mentionné à ce point-ci jusqu'à quel niveau ce regroupement désire raffiner les huiles pyrolytiques pour les rendre propices à une utilisation moteur. Si tel était le cas, il est à envisager que l'hydrogénation des huiles entraînera la formation d'une proportion d'alcane à courte chaîne comme le biopropane. De nombreuses initiatives sont en cours en se basant sur cette approche, qui pourrait représenter un bon potentiel d'implantation au Québec dans des temps raisonnables.

Le groupe Elkem mettra également en place une unité destinée à la production de biocharbon. Comme l'intérêt de la compagnie est la production de biocharbon, il est possible que la fraction liquide résiduelle soit considérée par la compagnie comme un sous-produit, que ces derniers voudraient vraisemblablement utiliser à des fins énergétiques sur

le site. Le potentiel exact de cette huile devra toutefois être analysé pour vérifier que cette dernière représente une bonne candidate pour la production de biopropane.

Finalement, le projet La Tuque pourrait également représenter un certain potentiel pour la production de biopropane. Selon les informations publiques, le projet La Tuque sera effectué en lien avec la compagnie Neste, dont l'expertise implique la production de l'huile pyrolytique et sa transformation seconde par hydrogénation. Cette démarche pourrait donc amener à la production de biopropane comme sous-produit. Le projet La Tuque a été récemment annoncé comme passant en Phase II, ce qui implique des essais à l'échelle de démonstration.

Dans l'ensemble, et assumant que le biopropane ne soit pas lié à des ristournes gouvernementales ou que le prix du pétrole n'augmente pas significativement, il semble préférable à ce point de viser la récupération du biopropane comme sous-produit de transformation de carbone renouvelable, où l'objectif primaire serait la production d'une commodité à plus haute valeur ajoutée. Il semblerait qu'à ce point, au Québec, les initiatives en lien avec la pyrolyse soient celles qui pourraient représenter l'avenue la plus prometteuse pour la mise en place de la filière.



Complété à Sherbrooke le 27 décembre 2020

Jean-Michel Lavoie (Ph.D), Chimiste

ReSpawn Énergie Consultants

RÉFÉRENCES

1. Lu, Peng, Dongming Shen, Shilin Cheng, Emmerson Hondo, Linet Gapu Chizema, Chengwei Wang, Xikun Gai, Chengxue Lu, and Ruiqin Yang. 2018. "The Design of a CZ@H-B-P Catalyst with Core Shell Structure and Its Application in LPG Synthesis from Syngas." *Fuel* 223 (January): 157–63
2. Bates, Judith, David Birchby, Dan Newman, and John Norris. 2014. "Waste and Gaseous Fuels in Transport – Final Report." Ricardo-AEA/R/ED59433
3. Brandin, Jan, Christian Hulteberg, and Andreas Nilsson. 2008. "Bio-Propane from Glycerol for Biogas Addition." Svenskt Gastekniskt Center AB.
4. Menon, Navya, András Pásztor, Binuraj R.K. Menon, Pauli Kallio, Karl Fisher, M. Kalim Akhtar, David Leys, Patrik R. Jones, and Nigel S. Scrutton. 2015. "A Microbial Platform for Renewable Propane Synthesis Based on a Fermentative Butanol Pathway." *Biotechnology for Biofuels* 8 (61): 1–12
5. Hoopes, Hedi. 2014. "E. Coli Produisant Du Propane Offre Une Alternative Biosynthétique Aux Combustibles Fossiles." 2014.
6. Kallio, Pauli, András Pásztor, Kati Thiel, M. Kalim Akhtar, and Patrik R. Jones. 2014. "An Engineered Pathway for the Biosynthesis of Renewable Propane." *Nature Communications* 5: 4–11.
7. Murata, Kazuhisa, Isao Takahara, and Megumu Inaba. 2008. "PROPANE FORMATION BY AQUEOUS-PHASE REFORMING OF GLYCEROL OVER Pt/H-ZSM5 CATALYSTS." *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 93 (1): 59–66.
8. Hulteberg, Christian, and Andreas Leveau. 2020. "Scaling up a Gas-Phase Process for Converting Glycerol to Propane." *Catalysts* 10 (9): 1–14.
9. United States Environmental Protection Agency. 2007. "Technology for Enhanced Biodiesel Economics." 2007.
10. Johnson, Eric. 2019. "Process Technologies and Projects for BiOLPG." *Energies* 12 (2).
11. Cheng, Kang, Lei Zhang, Jincan Kang, Xiaobo Peng, Qinghong Zhang, and Ye Wang. 2015. "Selective Transformation of Syngas into Gasoline-Range Hydrocarbons over Mesoporous H-ZSM-5-Supported Cobalt Nanoparticles." *Chemistry - A European Journal* 21 (5): 1928–37.
12. Zhong, Liangshu, Fei Yu, Yunlei An, Yonghui Zhao, Yuhuan Sun, Zhengjia Li, Tiejun Lin, et al. 2016. "Cobalt Carbide Nanoprisms for Direct Production of Lower Olefins from Syngas." *Nature* 538 (7623): 84–87
13. Sun, Jian, Lisheng Guo, Qingxiang Ma, Xinhua Gao, Noriyuki Yamane, Hengyong Xu, and Noritatsu Tsubaki. 2017. "Functionalized Natural Carbon-Supported Nanoparticles as Excellent Catalysts for Hydrocarbon Production." *Chemistry - An Asian Journal* 12 (3): 366–71

14. Ngamcharussrivichai, Chawalit, Xiaohao Liu, Xiaohong Li, Tharapong Vitidsant, and Kaoru Fujimoto. 2007. "An Active and Selective Production of Gasoline-Range Hydrocarbons over Bifunctional Co-Based Catalysts." *Fuel* 86 (1–2): 50–59
15. European Commission. 2020. "State of the Art on Alternative Fuels Transport Systems in the European Union - Update 2020"
16. Asami, Kenji, Qianwen Zhang, Xiaohong Li, Sachio Asaoka, and Kaoru Fujimoto. 2005. "Semi-Indirect Synthesis of LPG from Syngas: Conversion of DME into LPG." *Catalysis Today* 106 (1–4): 247–51.
17. Lu, Peng, Jian Sun, Dongming Shen, Ruiqin Yang, Chuang Xing, Chengxue Lu, Noritatsu Tsubaki, and Shengdao Shan. 2018. "Direct Syngas Conversion to Liquefied Petroleum Gas: Importance of a Multifunctional Metal-Zeolite Interface." *Applied Energy* 209 (July 2017): 1–7
18. Talmadge, Michael S., Robert M. Baldwin, Mary J. Bidy, Robert L. McCormick, Gregg T. Beckham, Glen A. Ferguson, Stefan Czernik, et al. 2014. "A Perspective on Oxygenated Species in the Refinery Integration of Pyrolysis Oil." *Green Chemistry* 16 (2): 407–53.
19. Hita, Idoia, Elena Rodríguez, Martin Olazar, Javier Bilbao, José María Arandes, and Pedro Castaño. 2015. "Prospects for Obtaining High Quality Fuels from the Hydrocracking of a Hydrotreated Scrap Tires Pyrolysis Oil." *Energy and Fuels* 29 (8): 5458–66
20. Hita, Idoia, Miriam Arabiourrutia, Martin Olazar, Javier Bilbao, José María Arandes, and Pedro Castaño Sánchez. 2016. "Opportunities and Barriers for Producing High Quality Fuels from the Pyrolysis of Scrap Tires." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56: 745–59.
21. Rodríguez, Elena, Roberto Palos, Alazne Gutiérrez, José M. Arandes, and Javier Bilbao. 2019. "Production of Non-Conventional Fuels by Catalytic Cracking of Scrap Tires Pyrolysis Oil." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 58 (13): 5158–67
22. Miguel Mercader, Ferran De, Michiel J. Groeneveld, Sascha R.A. Kersten, Christophe Geantet, Guy Toussaint, Nico W.J. Way, Colin J. Schaverien, and Kees J.A. Hogendoorn. 2011. "Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil Fractions: Process Understanding and Quality Assessment through Co-Processing in Refinery Units." *Energy and Environmental Science* 4 (3): 985–97.
23. Liu, Yanyong, Rogelio Sotelo-Boyás, Kazuhisa Murata, Tomoaki Minowa, and Kinya Sakanishi. 2011. "Hydrotreatment of Vegetable Oils to Produce Bio-Hydrogenated Diesel and Liquefied Petroleum Gas Fuel over Catalysts Containing Sulfided Ni-Mo and Solid Acids." *Energy and Fuels* 25 (10): 4675–85.
24. Charusiri, Witchakorn, and Tharapong Vitidsant. 2005. "Kinetic Study of Used Vegetable Oil to Liquid Fuels over Sulfated Zirconia." *Energy and Fuels* 19 (5): 1783–89.

25. Yeletsy, P. M., R. G. Kukushkin, V. A. Yakovlev, and B. H. Chen. 2020. "Recent Advances in One-Stage Conversion of Lipid-Based Biomass-Derived Oils into Fuel Components – Aromatics and Isomerized Alkanes." *Fuel* 278 (November 2019): 118255.
26. Liu, Yanyong, Rogelio Sotelo-Boyás, Kazuhisa Murata, Tomoaki Minowa, and Kinya Sakanishi. 2012. "Production of Bio-Hydrogenated Diesel by Hydrotreatment of High-Acid-Value Waste Cooking Oil over Ruthenium Catalyst Supported on Al-Polyoxocation-Pillared Montmorillonite." *Catalysts* 2 (1): 171–90
27. Tao, Ling, Anelia Milbrandt, Yanan Zhang, and Wei Cheng Wang. 2017. "Techno-Economic and Resource Analysis of Hydroprocessed Renewable Jet Fuel." *Biotechnology for Biofuels* 10 (1): 1–16.
28. Srifa, Atthapon, Kajornsak Faungnawakij, Vorrnutch Itthibenchapong, Nawin Viriya-empikul, Tawatchai Charinpanitkul, and Suttichai Assabumrungrat. 2014. "Production of Bio-Hydrogenated Diesel by Catalytic Hydrotreating of Palm Oil over NiMoS₂/γ-Al₂O₃ Catalyst." *Bioresource Technology* 158: 81–90.
29. Popov, Sergiy, and Sandeep Kumar. 2013. "Renewable Fuels via Catalytic Hydrodeoxygenation of Lipid-Based Feedstocks." *Biofuels* 4 (2): 219–39
30. Rego de Vasconcelos, Bruna, and Jean-Michel Lavoie. 2019. "Recent Advances in Power-to-X Technology for the Production of Fuels and Chemicals." *Frontiers in Chemistry* 7 (June): 1–24.
31. Yang, Haiyan, Chen Zhang, Peng Gao, Hui Wang, Xiaopeng Li, Liangshu Zhong, Wei Wei, and Yuhan Sun. 2017. "A Review of the Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide into Value-Added Hydrocarbons." *Catalysis Science and Technology* 7 (20): 4580–98.
32. Li, Congming, Xingdong Yuan, and Kaoru Fujimoto. 2014. "Direct Synthesis of LPG from Carbon Dioxide over Hybrid Catalysts Comprising Modified Methanol Synthesis Catalyst and β-Type Zeolite." *Applied Catalysis A: General* 475: 155–60.
33. Tong, Mingliang, Emmerson Hondo, Linet Gapu Chizema, Ce Du, Qingxiang Ma, Shuting Mo, Chengxue Lu, Peng Lu, and Noritatsu Tsubaki. 2020. "Hydrogenation of CO₂ to LPG over CuZnZr/MeSAPO-34 Catalysts." *New Journal of Chemistry* 44 (22): 9328–36.
34. Liu, Zhaopeng, Youming Ni, Tantan Sun, Wenliang Zhu, and Zhongmin Liu. 2021. "Conversion of CO₂ and H₂ into Propane over InZrO_x and SSZ-13 Composite Catalyst." *Journal of Energy Chemistry* 54: 111–17
35. Rego de Vasconcelos, Bruna, and Jean-Michel Lavoie. 2018. "Is Dry Reforming the Solution to Reduce Natural Gas Carbon Footprint?" *International Journal of Energy Production and Management* 3 (1): 44–56
36. Johnson, E. (2015). New biofuel debut: biopropane. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 9(6), 627-629

37. <https://www.manchester.ac.uk/research/beacons/breakthroughs/synthetic-bio-propane/>
38. <https://www.global-bioenergies.com/global-bioenergies-adapts-its-bio-isobutene-process-to-sucrose/?lang=en>
39. Kallio, P., Pásztor, A., Thiel, K., Akhtar, M. K., & Jones, P. R. (2014). An engineered pathway for the biosynthesis of renewable propane. *Nature communications*, 5(1), 1-8.
40. <https://www.biofuel-solution.com>
41. HULTEBERG, Christian et BRANDIN, Jan. Process for preparing lower hydrocarbons from glycerol. U.S. Patent Application No 13/127,599, 15 sept. 2011.
42. BRANDIN, Jan, HULTEBERG, Christian, et LILJEGREN NILSSON, Andreas. Bio-propane from glycerol for biogas addition. 2008.
43. <https://www.regi.com>
44. <https://www.sasol.com>
45. Tampier, M., Smith, D., Bibeau, E., & Beauchemin, P. A. (2004). Identifying environmentally preferable uses for biomass resources. Vancouver, Canada: Environmental Services Inc, 132.
46. Lavoie, J. M. (2014). Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation. *Frontiers in chemistry*, 2, 81.
47. <http://www.mavericksynfuels.com/technology/>
48. <https://www.topsoe.com/processes/gasoline-synthesis>
49. Jasper, S., & El-Halwagi, M. M. (2015). A techno-economic comparison between two methanol-to-propylene processes. *Processes*, 3(3), 684-698.
50. <https://uop.honeywell.com/en/industry-solutions/renewable-fuels>
51. <https://www.worldenergy.net/altair-fuels-landing-page/>
52. <https://www.agrochart.com/en/news/6444/spains-biodiesel-and-renewable-diesel-outlook.html>
53. <https://www.ogj.com/refining-processing/article/17281177/ireland-refinery-producing-renewable-diesel>
54. <https://www.preem.com/in-english/about/>
55. <https://www.preem.se/en/in-english/investors/corral/annual-overview-2016/sustainable-development/preem-evolution-fuels/preem-evolution-diesel/>
56. <https://www.repsol.com/en/energy-and-innovation/technology-lab/emissions-reduction/biofuels/index.cshtml>
57. <https://www.valero.com/renewables/renewable-diesel>
58. <https://www.diamondgreendiesel.com>

59. <https://greenfield.com/fr/nos-sites/varenes-quebec/>
60. <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/managing-pollution/energy-production/fuel-regulations/clean-fuel-standard.html>
61. <http://biomassmagazine.com/articles/17360/natural-resources-canada-invests-in-crb-innovations>
62. <http://www.resolveenergie.com>
63. <https://www.lareleve.qc.ca/2020/12/11/recyclage-carbone-varenes-une-excellente-nouvelle-economique-et-environnementale-pour-la-mrc-et-lensemble-du-quebec/>
64. <http://www.enerkem.ca>
65. https://www.aboutdme.org/aboutdme/files/ccLibraryFiles/Filename/000000002505/DME_Fact_Sheet_LPG_Blends.pdf
66. <https://www.methanex.com/our-business/pricing>
67. <https://www.remabec.com/fr-ca/energie-verte/bio-energie-ae/>
68. <https://www.newswire.ca/news-releases/elkem-to-build-biocarbon-pilot-plant-in-canada-806270489.html>
69. <https://www.genie-inc.com/compagnie/pyrovac-inc/>
70. <https://www.lenouvelliste.ca/affaires/quebec-accorde-59-m-a-bioenergie-la-tuque-2f59918f0fb6f1bd740cf73444d98c98>
71. <https://www.neste.com/about-neste>
72. <https://www150.statcan.gc.ca/t1/tb11/en/tv.action?pid=3210035901>
73. <https://www.wasterecyclingmag.ca/feature/yellow-grease-liquid-gold/>
74. <https://www.rothsay.ca/sustainability/biodiesel-production>
75. <http://bioliq.ca>
76. <http://innoltek.com/index.php/fr/>
77. <https://www.carbonrecycling.is>
78. https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress10/ii_a_3_ahmed.pdf
79. <http://www.hbint.com/datas/media/590204fd077a6e381ef1a252/sample-quarterly-glycerine.pdf>

* Tous les sites web ont été consultés en décembre 2020.