

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

**ANALYSE TECHNICO-ÉCONOMIQUE DE L'OPTIMISATION DES PROCÉDÉS DE
CONVERSION DE BIOMASSE RÉSIDUELLE EN CARBURANTS PAR L'UTILISA-
TION D'HYDROGÈNE**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA
MAÎTRISE EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES**

**PAR
MATHIEU POMINVILLE-RACETTE**

OCTOBRE 2023

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUE (MAÎTRISE)

Direction de recherche :

Patrice Mangin

Prénom et nom

directeur de recherche

Eric Loranger

Prénom et nom

codirecteur de recherche

Jury d'évaluation

Inès Esma Achouri

Prénom et nom

Fonction du membre de jury

Annie Levasseur

Prénom et nom

Fonction du membre de jury

Avant-propos

Ce mémoire présente des analyses technico-économiques et environnementales sur l'optimisation de la production de biocarburants à partir de biomasse résiduelle dans le cadre du projet BELT. Combinant valorisation de la biomasse résiduelle, développement durable, intégration plénière des Premières Nations et transition énergétique; le projet BELT a pour but de produire des bio-carburants de qualité « drop-in » à partir de biomasse forestière résiduelle, carburants pouvant remplacer les carburants standards sans modification des moteurs. Durant les premières phases du projet, un regroupement d'experts provenant d'horizons divers (BELT, Canmet Énergie, Neste et FPInnovations) a étudié 600 différentes technologies existantes et 30 de façon approfondie, jusqu'à en sélectionner 3 considérées comme les plus prometteuses et/ou matures; et capables de convertir à grande échelle des résidus forestiers en approximativement 200 ML de biocarburants par année.

La gazéification à écoulement entraîné, telle que développée entre autres par TotalÉnergies, apparaît comme la plus mature des trois sélectionnées, permettant de traiter environ 2000 tonnes sèches de biomasse résiduelle par jour (ts/j). Notre objectif de maîtrise initial était d'étudier en profondeur un second procédé sélectionné par les experts associés au projet BELT, la technologie IH². Celle-ci offre potentiellement de meilleurs rendements et des investissements totaux plus bas. Les problèmes incessants de l'usine de démonstration à Bangalore (Inde) de 20 t/h d'intrants nous ont amené à abandonner l'étude du procédé. En effet, l'usine de démonstration a connu certains problèmes opérationnels majeurs et des investissements plus élevés qu'estimés. De plus, la technologie était confrontée au même écueil que la gazéification à écoulement entraîné, à savoir des rendements insuffisants pour permettre une viabilité économique et minimiser les risques associés au déploiement d'une technologie nouvelle.

L'analyse de la littérature a mis en évidence l'impact positif de l'utilisation d'hydrogène pour optimiser les procédés de conversion de biomasse. Les procédés comme la gazéification, dont les rendements sont inférieurs à 40 %, voire près de 30 %, peuvent

connaître une augmentation des rendements jusqu'à 55 %. Ceci a été investigué dans plusieurs projets industriels ou encore théorisé à parfois plus de 90 % dans des articles scientifiques, et ce, en fonction du taux d'hydrogène employé. Les procédés seraient alors économiquement plus viables et attractifs. Cependant, cela dépend aussi des méthodes de production de l'hydrogène. Les méthodes conventionnelles, par vaporeformage du méthane, fossile ou biogénique, ont des émissions GES considérables, mais peuvent être déployées à grande échelle à un coût permettant d'augmenter la viabilité du projet. Selon les méthodes courantes en industrie, une utilisation trop importante risque cependant de limiter, voire d'annuler complètement les bénéfices environnementaux du procédé. Issu de l'électrolyse de l'eau, au bilan environnemental positif, l'effet bénéfique sur la viabilité économique est très restreint, voire nul. Une demande en énergie massive pour alimenter la réaction chimique explique ceci. Les récentes déclarations d'Hydro-Québec tendent en fait à être pessimistes quant au devenir de bon nombre de projets à haute demande énergétique comme l'électrolyse de l'eau. Comme l'hydrogène reste envisageable pour améliorer la compétitivité des projets de conversion de biomasse résiduelle, il devient nécessaire de trouver un compromis entre rentabilité économique et bilan écologique. Ceci nécessite de trouver des moyens de limiter à coût économique les émissions fossiles du vaporeformage du méthane. C'est l'objectif de ce mémoire de maîtrise.

Notre approche suit une double thématique :

1) développer l'utilisation d'hydrogène dans des procédés de conversion de la biomasse en biocarburants par le biais de simulations et de modèles d'analyse technico-économiques/environnementales et

2) Sur la base d'une revue de littérature exhaustive, être en mesure de mieux évaluer la compétitivité de l'utilisation de l'hydrogène par rapport aux autres alternatives vertes et fossiles.

Le but est d'établir si l'utilisation d'hydrogène peut effectivement permettre des gains significatifs de viabilité et comment il doit être produit et utilisé pour maximiser la viabilité économique, la réduction de GES et minimiser les risques économiques et d'opérationnalité. D'autre part, il est visé de proposer un nouvel outil, dérivé des méthodologies

standards existantes, capable de prendre en compte tant les aspects économiques qu'environnementaux. Une telle approche permettra d'évaluer plus finement les projets, et devrait limiter à terme les échecs commerciaux dus à une mauvaise évaluation/lisibilité des politiques environnementales en place et des crédits affiliés.

Remerciements

La valorisation de biomasse résiduelle pour remplacer les ressources fossiles est indéniablement un sujet important à notre époque, mais extrêmement complexe à appréhender et développer afin d’avoir un réel impact sur notre société et notre industrie. Il ne s’agit pas seulement d’essayer en laboratoire quelque chose et espérer que des résultats positifs en ressortiront. Il faut comprendre, penser beaucoup, faire des calculs, des estimations et poser de bonnes hypothèses ; et recommencer jusqu’à obtenir des résultats satisfaisants. Tout ceci prend du temps et nécessite de structurer ses réflexions de façon constructive. Je suis très reconnaissant d’avoir eu la liberté et le temps de le faire et ce, avec un acteur important du domaine au Québec pour orienter mes efforts. Je tiens donc à remercier le Professeur Patrice J. Mangin, directeur de mon mémoire et fondateur du projet Bioénergie La Tuque (BELT), pour l’opportunité offerte en lien avec ce mémoire.

Grâce au soutien de l’Institut d’Innovations en éco-matériaux, écoproduits et éco-énergies à base de biomasse, j’ai aussi pu découvrir pendant 6 mois à l’Université Polytechnique de Grenoble (école Pagora) des approches différentes du Québec pour analyser et comprendre les enjeux reliés à mon mémoire. J’espère sincèrement avoir pu quelque peu démontrer dans ce travail l’école de pensée originale de cet institut, où l’analyse pointue des phénomènes chimiques est faite conjointement à celle du contexte industriel global. Je remercie d’ailleurs l’ensemble des professeurs de cette école pour leur compétence et leur gentillesse.

J’ai pu bénéficier de plus du fruit de certains des travaux qui avaient été déjà effectués par le projet BELT. Je me compte chanceux d’avoir pu accéder à ces derniers où des dizaines d’experts du Canada ont collaboré.

Mars 2023

Résumé

Bien que les conversions des divers types de biomasse en carburants aient des problématiques propres, par exemple associées à la logistique de récolte et une composition chimique distincte, les faibles rendements et certains problèmes opérationnels majeurs s'expliquent par des causes communes : un haut taux d'oxygène, un faible taux d'hydrogène et les défis majeurs liés à la déstructuration de la biomasse en monomères de carbone. L'utilisation d'hydrogène apparaît une solution pertinente à l'ensemble de ces problématiques. Pour les procédés thermochimiques, elle peut s'effectuer à différentes températures, de 300 à plus de 1000 °C, en présence ou non de catalyseurs.

Le premier chapitre introduit comment sont produits traditionnellement les combustibles fossiles et la production de biocarburants par synthèse Fischer-Tropsch (FT). Il décrit les enjeux généraux de rendements et opérationnels associés à la conversion de biomasse résiduelle en carburants. L'utilisation d'hydrogène pour résoudre ces problèmes opérationnels ou améliorer les rendements est ensuite approfondie. La recherche au niveau de l'utilisation d'hydrogène ne prend pas toujours en compte l'ensemble des avantages qu'offre ce dernier pour la conversion de biomasse. Plusieurs voies de conversion du charbon avec de l'hydrogène n'ont été que peu ou pas discutées pour la biomasse. Les voies proposées dans la littérature pour atteindre des conversions de 60 à 90 % de la biomasse prônent généralement la reconversion du CO₂ généré lors du procédé en produits par une seconde réaction endothermique, une réaction de gaz à l'eau inverse (RWGS), à environ 900 °C. L'utilisation d'hydrogène peut aussi se faire directement lors de la conversion de la biomasse et autant favoriser les rendements, la désoxygénation des produits qui limite les problèmes opérationnels et générer des réactions exothermiques. L'utilisation d'hydrogène permet de plus la réduction de la génération de biochar et génère des produits qui peuvent par la suite produire une partie de l'hydrogène nécessaire. De nombreux exemples industriels de ce type d'utilisation sont donnés. Le premier chapitre présente un portrait relativement exhaustif des utilisations possibles de l'hydrogène. La conversion de la biomasse en méthane à l'aide d'hydrogène (hydro-méthanation) suivie d'un reformage pour une synthèse de carburants FT est évaluée supérieure. Deux voies sont sélectionnées pour

être étudiées davantage : la conversion catalytique en méthane à basse température (400 – 600 °C) et la conversion à environ 1000 °C sans catalyseur.

Le chapitre suivant, en deux parties, traite du cadre d'analyse pour évaluer des projets de conversion de biomasse. Une première section décrit les méthodes employées pour évaluer et financer les projets : notamment celles du Bioenergy Technologies Office (BETO, aux États-Unis), celles de l'Agence Internationale pour la Bioénergie (IEAB) et celles du Consortium de recherche et innovations en bioprocédés industriels au Québec (CRIBIQ). Une seconde section traite des méthodes standards d'évaluation, par exemple celles de Peters et Timmerhaus ou des analyses de cycle de vie suivant les méthodologies ISO 14064-2 et ISO 14040-44, par rapport à celles employées dans le mémoire. Pour prendre les bonnes décisions et cerner les risques majeurs comme les problématiques à aborder en priorité, les méthodes standards souffrent de plusieurs facteurs limitants. Elles demandent une expertise pointue, différente selon les aspects économiques et environnementaux, beaucoup de temps, et, bien que déjà effectuées par des équipes d'experts reconnus, elles sont souvent trop larges et trop peu interreliées pour répondre aux problématiques étudiées. Elles ne permettent pas de cerner efficacement les procédés qui permettraient simultanément de maximiser la viabilité économique, les impacts environnementaux positifs et réduire les risques. Une conclusion primordiale du deuxième chapitre est que les travaux du BETO et de l'IEA Bioénergie devraient être employés plus systématiquement comme première référence d'analyse économique et environnementale pour les projets de conversion de biomasse. Vu l'évolution rapide des connaissances du domaine, mieux prendre en compte les résultats des recherches sur toutes les facettes d'un projet (logistique, prétraitement, catalyseurs, procédés de conversion, etc.) devrait être une priorité avant de se lancer dans des analyses technico-économiques et environnementales standards.

Le chapitre 3 s'attarde concrètement aux impacts économiques, environnementaux et les risques opérationnels des unités d'opération principales de l'hydro-méthanation à basse et haute température. Il est aussi décrit plusieurs unités d'opération communes aux divers procédés de conversion de biomasse telles que la récolte, le prétraitement de la

biomasse, l'alimentation dans un réacteur pressurisé, les enjeux associés aux catalyseurs, le nettoyage des gaz, etc.

Le Chapitre 4 présente un modèle d'analyse technico-économique et environnementale que nous avons développé pour faciliter l'analyse préliminaire des projets avec différentes voies d'optimisations possibles. Le modèle permet une première estimation rapide du coût du carburant produit en fonction de différentes variables telles que les rendements, les investissements totaux, les coûts d'opération, les retours sur les investissements, les taxes, les intrants, etc. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'un procédé à produire des carburants à partir d'une quantité de biomasse donnée semble en fait avoir un impact beaucoup plus important sur la viabilité économique que les investissements totaux du projet. C'est surtout le cas de projets de grande envergure, e.g. 2000 tonnes par jour (tpj). En outre, la perte de 60 à 70% du contenu carbone de la biomasse durant le procédé, discutée en introduction, entraîne un énorme stress financier qui vient influencer à la hausse tous les coûts inhérents : e.g. transport, biomasse, entretien (en \$/L)....

Bien qu'attendu, les résultats de perte en biomasse et de faibles rendements expliquent la faible viabilité économique et le besoin quasi-impératif d'incitatifs gouvernementaux. La tendance actuelle s'oriente vers la sélection des procédés les moins gourmands en ressources fossiles et en investissements. Un changement de paradigme est nécessaire : la recherche d'une (C.C) maximale devenant un indicateur prépondérant du potentiel économique d'un procédé. Nous avons montré qu'atteindre un coût minimal de production du carburant sous la barre de 1.20 \$/L, voire 1 \$/L, apparaît extrêmement difficile lorsque le rendement est faible, à moins de 60 %. Les risques que le coût de production attendu soit dépassé lors de la réalisation du projet sont beaucoup plus importants.

Notre étude montre qu'à haute conversion carbone, les émissions GES associées au transport et à la transformation de la biomasse affectent moins l'intensité carbone du carburant. Un procédé à haut rendement avec une intensité carbone (I.C.) d'environ 32 gCO₂/MJ, soit 65 % de réduction de l'I.C. par rapport au diesel fossile, est souvent meilleur environnementalement qu'un procédé de plus faible I.C, avec une C.C. plus faible à moins de 44 %. Ceci s'explique par la quantité totale d'émissions fossiles évitées, pour des projets de

même taille, qui est plus grande lorsque la C.C. est plus élevée. En effet, plus de carburants fossiles peuvent être remplacés. Les objectifs industriels ou gouvernementaux ciblés uniquement sur la réduction de l'I.C. des carburants de 75 à 90 % par l'utilisation de bio-carburants deviennent questionnables. C'est notamment le cas au Québec où des normes de 75 % de réduction de l'intensité carbone pour le diesel sont attendues pour 2028. Des projets économiquement plus viables avec un impact environnemental positif supérieur sont possibles avec des I.C. plus élevés (~28-40 gCO₂/MJ) si la C.C. est importante.

Les prochains chapitres de ce mémoire traitent du mode de production de l'hydrogène et de son utilisation pour augmenter les rendements des procédés de conversion de biomasse. Une description des réactions chimiques impliquées dans la production d'hydrogène, des enjeux énergétiques associés et des applications industrielles liées est d'abord donnée. Une attention particulière a été portée sur les différentes méthodes de réduction des émissions GES associées au vaporeformage du méthane. Les émissions de dioxyde de carbone (CO₂) du vaporeformage du méthane proviennent de 3 sources : la réaction de gaz à l'eau du monoxyde de carbone avec la vapeur d'eau pour générer plus d'hydrogène, du méthane fossile utilisé pour la réaction et du méthane servant à maintenir la température de réaction. La littérature scientifique abonde de différentes approches pour limiter les émissions de CO₂, notamment l'élimination de la réaction de gaz à l'eau, l'utilisation de membranes d'extraction d'hydrogène excédentaire non-nécessaire pour la réaction FT, le remplacement du méthane fossile par du méthane biogénique, l'utilisation d'un système à double reformeur avec échangeur de chaleur, l'électrification de l'alimentation thermique, l'utilisation de chaleur résiduelle, etc. La sélection des méthodes optimales pour limiter les émissions GES du vaporeformage reste complexe. Elle nécessite de prendre en compte les effets du mode de production d'hydrogène et d'utilisation sur le procédé dans son ensemble.

Considérant l'élimination de la réaction de gaz à l'eau, le méthane fossile vaporeformé génère un gaz de synthèse avec un ratio H₂:CO de plus de 3. Il peut servir à produire du carburant par synthèse FT, mais l'hydrogène présent est en excès car le ratio H₂:CO doit être proche de 2. L'hydrogène excédentaire peut être extrait de différentes manières, par membranes par exemple, et être ensuite utilisé pour convertir la biomasse en méthane ou

en de courtes chaînes d'hydrocarbures. Ces dernières, après avoir été vaporeformées, permettent autant de générer du carburant que d'extraire de l'hydrogène excédentaire qui peut ensuite être retourné au procédé pour convertir davantage de biomasse. L'impact environnemental du procédé de vaporeformage est ainsi limité de deux façons, soit en éliminant la réaction de gaz à l'eau et en remplaçant une partie de l'alimentation fossile par une alimentation biogénique. Le chapitre 6, centré sur la quantification de ces effets sur l'I.C. du carburant généré et du coût minimal de production, traite d'une étude de cas effectuée à partir des données d'un procédé de méthanation catalytique issues d'un brevet de Shell opérant à conditions modérées, soit environ 450 °C et 20-30 bar. Dans ce procédé, la biomasse est convertie à haut rendement (82 % en méthane, 5 % en fraction C2-C4 reformable) en présence d'une quantité importante d'hydrogène. Le brevet ne spécifie pas comment générer l'hydrogène nécessaire au procédé. Nous avons envisagé le vaporeformage des produits afin de générer un gaz de synthèse (syngas) qui permette à la fois la production de biocarburants et génère de l'hydrogène excédentaire. Cette approche originale s'apparente fortement à des procédés existants tels que les procédés Hynol ou Viresco décrits au chapitre 1. Des simulations ont permis d'évaluer combien de méthane fossile devait être ajouté au procédé afin d'alimenter le réacteur d'hydro-méthanation dans les conditions décrites par le brevet de Shell.

Une analyse préliminaire du procédé proposé montre qu'environ 68 % du carbone de la biomasse peut être converti en carburants mais que le rendement global, incluant la production de carburants à partir de méthane fossile, atteint environ 88 %. Le coût minimal du carburant généré, estimé entre 0.88 et 1.10 \$/L, est prometteur bien que l'I.C. soit plus questionnable. En effet, l'hydrogène nécessaire à l'hydro-méthanation catalytique, provenant à 75-80 % de sources biogéniques, est environnementalement positive mais requiert d'importants besoins d'énergie thermique pour alimenter les réactions de vaporeformage. Si l'énergie thermique ne provient que de sources fossiles, l'I.C. n'est que de 49 à 55 gCO₂/MJ; ce qui ne répond pas aux normes de réduction d'I.C. de 65 % en Europe ou de 75 % prévues pour le diesel au Québec dès 2028. De fait, 39 à 49 % des émissions GES du procédé proviennent de ce besoin en énergie thermique. Un apport en énergie thermique à faible empreinte environnementale pourrait donc permettre aux carburants géné-

rés de répondre aux normes d'I.C. De la chaleur provenant de réacteurs nucléaires, l'électrification verte du vaporeformage ou un apport externe en méthane renouvelable pourraient par exemple être envisagés. Ces innovations posent malgré tout de nouveaux défis, notamment au niveau de l'acceptabilité sociale à cause du recours au nucléaire, mais aussi à cause de la maturité des procédés (électrification du vaporeformage) et de la disponibilité des ressources nécessaires (électricité et méthane renouvelable). La maturité de l'hydro-méthanation catalytique, non testée à grande échelle, et la méthode pour convertir à haut rendement le méthane lors du vaporeformage tout en extrayant l'hydrogène excédentaire, posent aussi certains problèmes qui pourraient fortement limiter l'intérêt des industriels pour un tel procédé.

Le Chapitre 7 décrit le second procédé envisagé, l'hydro-méthanation à environ 1000 °C. Afin de maximiser la conversion du méthane lors du vaporeformage et limiter l'utilisation de ressources fossiles pour les besoins thermiques de la réaction de vaporeformage, un système à deux reformeurs, dont l'un est un échangeur de chaleur et le second un reformeur autothermique, est privilégié. Ce type d'arrangement est industriellement mature. Il offre de meilleurs rendements et est moins onéreux que les systèmes à un seul reformeur. Le syngas généré par le reformeur autothermique à très haute température (~1000 °C) peut ensuite être employé directement pour convertir la biomasse sans nécessiter de membranes d'extraction d'hydrogène. Cette approche évite les questions de maturité associées aux membranes opérants à haute température ou le besoin de baisser drastiquement la température avant d'extraire l'hydrogène. La haute température du gaz réactif facilite une haute conversion de la biomasse et une cinétique de réaction rapide. Le peu d'expériences menées avec de la biomasse à de telles températures en limite pour l'instant l'évaluation. Les études disponibles indiquent des conversions de plus de 85 % de la biomasse à 1000 °C. Le char généré, si la conception du réacteur le permet, peut avoir un temps de résidence plus long et être en grande partie converti. Les gaz peuvent ensuite être légèrement nettoyés à haute température (800 °C) par des filtres en céramique avant d'être retournés au reformeur autothermique pour générer un syngas riche en hydrogène et dépourvu de goudrons (tars). Une partie du syngas est ensuite utilisée pour convertir la biomasse et l'autre partie, à environ 1000 °C, est employée pour compenser les réactions endothermiques de vaporeformage du reformeur échangeur de chaleur. Les émissions GES fossiles

associées à l'alimentation thermique du reformeur sont en grande partie éliminées. Les coûts associés au méthane nécessaire à l'alimentation thermique sont aussi réduits.

Au niveau opérationnel et de maturité technologique, les enjeux potentiels concernent le nettoyage des gaz et l'unité d'hydro-méthanation à haute température. L'utilisation d'un reformeur autothermique suite à une gazéification de biomasse est connue, la contamination par le soufre des catalyseurs de ce réacteur limitée aux températures envisagées (>1000 °C) et certaines unités supplémentaires de nettoyage pourraient être ajoutées. Par rapport au reformeur échangeur de chaleur, même si les gaz entrants ne contiennent pas de goudrons parce que reformés dans le réacteur autothermique, il est nécessaire de vérifier que certains contaminants provenant de la biomasse n'engendrent pas de problèmes opérationnels. En ce qui concerne l'unité d'hydro-pyrolyse à haute température, la conception exacte du réacteur de conversion de biomasse n'est pas encore parfaitement définie. Par contre, l'utilisation d'intrants à 1000 °C dans un réacteur est bien établie et les conditions d'opération ne sont pas drastiquement différentes de celles d'un gazéificateur avec cendres fondues. Les enjeux associés aux cendres fondues et à la génération de suie devraient potentiellement même être fortement réduits, voire éliminés, puisque la température d'opération est plus basse que dans un gazéificateur à écoulement entraîné. Une température plus basse augmente la viscosité des cendres fondues et les empêche de pénétrer dans les porosités des murs réfractaires. De plus, la génération de suies est inhibée par la présence d'hydrogène. En conclusion, bien que notre proposition soit originale, elle repose sur des procédés matures. Aucun problème opérationnel majeur n'est envisageable à ce stade de développement du concept.

Le présent mémoire apporte une nouvelle façon d'aborder les problématiques associées à la production de bio-carburants dans le but d'optimiser la viabilité des projets. La démonstration est faite qu'une utilisation raisonnée de ressources fossiles peut être envisagée pour rendre certains projets plus attractifs économiquement tout en réduisant l'impact environnemental. Les travaux futurs devraient développer davantage l'exploration de notre procédé original, soit l'hydro-pyrolyse de biomasse à haute température, réalisée à l'aide du syngas chaud provenant d'un reformeur exothermique et servant à alimenter un reformeur

endothermique échangeur de chaleur. Enfin, les aspects méthodologiques abordés aux chapitres 2 et 4 offrent plusieurs perspectives qui pourraient permettre d'améliorer l'efficacité et le succès des analyses technico-économiques et environnementales afin de mener à l'implantation de projets concrets. Il serait rétrospectivement d'intérêt d'appliquer l'approche proposée, combinant environnemental et économique, à des échecs commerciaux qui avaient néanmoins passés le test des méthodologies standards afin d'optimiser l'évaluation de tels projets et d'en réduire les risques.

Mots clefs : biomasse, biocarburants, conversion thermochimique, gazéification, vaporeformage, analyses technico-économiques, intensité carbone, conversion carbone, hydrogène, hydropyrolyse, hydroconversion, IH²

Table Des Matières

Avant-propos.....	iii
Remerciements.....	vi
Résumé.....	vii
Liste des Figures.....	xx
Liste des Tableaux.....	xxii
Liste des Équations.....	xxiii
Liste des Abréviations.....	xxv
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Les produits fossiles conventionnels.....	4
1.2 Carburants synthétiques à partir de ressources fossiles et de biomasse.....	7
1.2.1 Application du procédé Fischer-Tropsch.....	9
1.3 La conversion de biomasse et ses défis au niveau de sa composition chimique.....	10
1.3.1 Génération de produits hautement corrosifs.....	11
1.3.2 Faible densité énergétique de la biomasse.....	12
1.3.3 Faible ratio d'hydrogène par rapport au carbone de la biomasse.....	12
1.3.4 Formation de biochar.....	13
1.4 Défis de la conversion de biomasse en carburants au niveau de sa déstructuration en ses constituants.....	14
1.5 Optimisation des procédés de conversion par ajout d'hydrogène.....	19
1.5.1 Sources de l'hydrogène du procédé.....	20
1.5.2 Applications et demande en hydrogène des procédés.....	25
1.6 Considérations sur l'optimisation des procédés de conversion de biomasse par l'utilisation d'hydrogène.....	41
Chapitre 2 - Cadre d'analyse.....	43

2.1	Les organisations de référence.....	44
2.1.1	IEA Bioénergie	44
2.1.2	CORDIS.....	45
2.1.3	BETO.....	45
2.1.4	CRIBIQ.....	51
2.2	Critères standards et d'évaluation sélectionnées	52
2.2.1	Critères d'analyse économique employés	53
2.2.2	Analyse environnementale.....	59
2.3	Conclusion	64
Chapitre 3 - Technologies et opérations unitaires associées à l'hydro-méthanation		66
3.1	Alimentation de la biomasse dans un réacteur sous pression	70
3.2	Réacteurs principaux.....	71
3.2.1.1	Réacteur d'hydro-méthanation catalytique d'après le réacteur d'IH2.....	71
3.2.1.2	Réacteurs d'hydro-méthanation à haute température avec cendres fondues	74
3.2.2	Gazéificateurs à haute température.....	75
3.2.3	Enjeux économiques des réacteurs d'hydro-méthanation	80
3.2.4	Génération d'oxygène.....	81
3.2.5	Nettoyage des gaz.....	84
3.2.6	Séparation mécanique.....	86
3.2.7	Hydrotraitement des gaz non-condensables avant le reformage.....	86
3.2.8	Désulfurisation sur lit ZnO	87
3.2.9	Réacteurs WGS.....	87
3.2.10	Captation du CO ₂ par amines	88
3.2.11	Séparation de l'H ₂ par PSA	90
3.2.12	Autres unités d'opération.....	93
3.3	Conclusion	94
Chapitre 4 - Méthodologie d'estimation de la viabilité économique et des impacts environnementaux des procédés de conversion de biomasse		95
4.1	Méthodologie et critères d'évaluation	98

4.1.1	Conversion carbone et production en litres	98
4.1.2	Intensité carbone	99
4.1.3	Évaluation de l’empreinte carbone	100
4.1.4	Coût minimal de production du carburant	101
4.2	Résultats préliminaires et discussions.....	102
4.2.1	Analyse de sensibilité	105
4.2.2	Analyse des émissions GES produites et évitées.....	107
4.3	Conclusion	109
Chapitre 5 - Production d’hydrogène		111
5.1	Réactions chimiques impliquées dans la production d’hydrogène	113
5.2	Principaux procédés de production industrielle de l’hydrogène.....	114
5.3	Méthodes de production standard d’hydrogène.....	115
5.3.1	Électrolyse de l’eau.....	115
5.3.2	Vaporeformage du méthane.....	117
5.3.3	Pré-reformeur.....	119
5.3.4	Reformeur autothermique, d’oxydation partielle et autres	120
5.4	Réduction de l’impact environnemental des procédés conventionnels de production d’hydrogène	124
5.4.1	Éliminer la réaction de WGS.....	125
5.4.2	Remplacer l’intrant fossile du SMR par une source biogénique.....	131
5.4.3	Remplacer les énergies fossiles pour alimenter les réactions produisant l’hydrogène	133
5.5	Conclusion sur la production d’hydrogène	146
Chapitre 6 - Étude de cas d’un procédé de haute conversion		148
6.1	Méthodologie et hypothèses de calcul	151
6.1.1	Hypothèses.....	151
6.1.2	Besoins en énergie du reformeur et hydrogène généré.....	154
6.1.3	Estimation du coût minimal de production du carburant.....	155
6.1.4	Calcul des émissions GES associées au procédé et de l’intensité carbone.....	156
6.2	Résultats et discussion	157

6.2.1	Besoins en hydrogène externe de ressources fossiles et alimentation du reformeur	157
6.2.2	Estimations des émissions GES et de l'intensité carbone	158
6.2.3	Estimation du coût minimal du carburant.....	161
6.2.4	Méthodes de réduction de l'I.C. du procédé.....	162
6.3	Conclusion	164
Chapitre 7 - Hydro-méthanation à haute température et futures perspectives		166
7.1	Évaluation du concept.....	167
7.1.1	Réacteur d'hydro-méthanation à haute température.....	168
7.1.2	Membranes d'extraction de l'hydrogène	173
7.1.3	Réacteur ATR	174
7.1.4	Purification des gaz.....	176
7.1.5	Reformeur échangeur de chaleur	176
7.1.6	Recyclage des produits FT pour le vaporeformeur.....	177
7.1.7	Raffinage.....	178
7.1.8	Rendements globaux, économie du projet et impacts environnementaux.....	179
7.2	Enjeux à relever et perspectives.....	180
Chapitre 8 - Conclusion		183
1)	L'impact du rendement sur la viabilité économique des projets est plus important que les investissements totaux.....	185
2)	Les démarches actuelles de conversion de biomasse ont un faible potentiel de développement	185
3)	L'hydrogène peut être employé pour améliorer significativement la viabilité économique des procédés tout en maintenant une empreinte carbone acceptable	186
4)	L'utilisation d'un système SMR-ATR pour produire l'hydrogène paraît une voie relativement mature pour réduire les émissions GES associées à l'alimentation thermique du reformeur et générer de la chaleur pour l'hydro-méthanation	187
8.1	De meilleures pratiques méthodologiques sont possibles.....	187
Bibliographie.....		190
Annexes.....		229

Annexe 1: Conversion carbone (C.C.) de la gazéification pour les réacteurs Choren®, Pearson® et du pilote de Wiinikka, H. et al.....	229
1.1 Besoins en hydrogène afin d'éviter la réaction WGS.....	230
Annexe 2: Intensité carbone (I.C.) du procédé Hynol et conversion carbone (C.C.)	231
Annexe 3: Projets du BETO reliés à la conversion par hydrolyse jusqu'à 2017.....	233
Annexe 4: Estimations de la conversion carbone du procédé Enerkem	234

Liste des Figures

Figure 1.1: Schéma représentant une raffinerie traditionnelle	5
Figure 1.2: Réactions d'hydrotraitement et d'hydro-conversion	7
Figure 1.3: Réacteurs Fischer-Tropsch standard et intensifié (Ineratec)	10
Figure 1.4: Origine des pertes de carbone des procédés de conversion.....	15
Figure 1.5: Pertes de carbone des procédés de conversion de biomasse..	18
Figure 1.6: Production d'hydrogène à partir des produits de la conversion.....	21
Figure 1.7: Schéma du procédé Hynol.....	23
Figure 1.8: Procédé IH2 d'après les informations disponibles	27
Figure 1.9: Optimisation du procédé IH2 pour augmenter les rendements	28
Figure 1.10: Hydro-pyrolyse à 1000 °C.....	35
Figure 1.11: Cinétique de réaction de l'hydrogène avec la biomasse	36
Figure 1.12: Montage expérimental et C.C. pour l'hydro-pyrolyse de biomasse	37
Figure 1.13: Procédé d'hydro-méthanation d'Exxon (Hirsch, R. et al., 1982)	39
Figure 1.14: Réactivité du charbon lors de l'hydro-méthanation à 80 bar	40
Figure 2.1: Projets de conversion de biomasse par gazéification	45
Figure 2.2: Synthèse analyse technico-économique de Dutta, A. et al., 2015	49
Figure 3.1: Procédés d'hydro-pyrolyse catalytique Ex-Situ et In-Situ	66
Figure 3.2: Procédé de gazéification avec cendres fondues	67
Figure 3.3 : Pertes de matières de la biomasse en fonction de la température.....	69
Figure 3.4: Système à trémies pour l'entrée de biomasse (Dai, J. et al., 2012).....	71
Figure 3.5: Conception du réacteur d'hydro-pyrolyse d'IH2.....	72
Figure 3.6: Gazéificateur PrenFlo®	76
Figure 3.7: Gazéificateur de Mitsubishi.....	77
Figure 3.8: Schéma du procédé de gazéification de biomasse de Mitsubishi.....	78
Figure 3.9: Gazéificateur MEET avec air préchauffé	79
Figure 3.10: Coût de capitalisation de la production d'oxygène	84
Figure 3.11: Amélioration de la purification des gaz envisagée par GTI	85
Figure 3.12: Capture du CO2 par amine d'après Kohl, A. et Nielsen, R. (1997).....	89
Figure 3.13: Exigences de pureté des gaz requis pour la synthèse FT.....	92
Figure 4.1: Coût de l'essence entre 2018 et 2022.....	97
Figure 4.2: \$/L pour différents I.T. et différentes C.C.....	102

Figure 4.3: Dépassements de coûts en fonction de la conversion carbone	105
Figure 4.4: Étude de sensibilité pour un projet de 1 milliard.....	106
Figure 4.5: Émissions GES par projet en fonction de l'I.C. et du de la C.C.	107
Figure 4.6: Émissions GES évitées en fonction de la C.C. et de l'I.C.	108
Figure 5.1: Conversion du méthane (SMR) en fonction de divers paramètres.....	118
Figure 5.2: Modèle de reformeur ATR (Noelker, K. et al., 2010).....	121
Figure 5.3: Reformeur ATR pour biomasse de VTT	123
Figure 5.4: Émissions GES et leurs sources pour le vaporeformage	124
Figure 5.5: Système reformeur suivi de membranes.....	127
Figure 5.6: Principe d'un reformeur à membranes d'après Kurokawa	129
Figure 5.7: Énergie requise membranes protoniques de CoorsTek (2021).....	130
Figure 5.8: Production GNR à partir de H ₂ excédentaire de méthane fossile.	132
Figure 5.9: Énergie générée par l'hydro-désoxygénation d'après Dabros et al.	135
Figure 5.10: Système à double reformeur de Johnson Matthey (2022)	138
Figure 5.11: Schéma simplifié d'un reformeur échangeur de chaleur.....	139
Figure 5.12: Réacteur de Kellogg et scellements venturi Johnson Matthey	141
Figure 5.13: Modèle de Kellogg permettant l'expansion des tubes catalytiques	142
Figure 5.14: Reformeur standard et électrifié d'après Wismann (2019).....	144
Figure 5.15: Reformage chauffé par des métaux liquides du TUM.....	146
Figure 6.1: Schéma simplifié d'un procédé d'hydro-méthanation catalytique	150
Figure 7.1: Concept permettant d'alimenter un réacteur endothermique tout en augmentant les rendements	167
Figure 7.2: Exemple de simplification potentielle à étudier pour le raffinage.....	179
Figure A.1: Schéma simplifié du procédé Hynol	232
Figure A.2: Projets du BETO de conversion thermochimique (2017)	233

Liste des Tableaux

Tableau 1.1: C.C. de différents procédés de conversion de biomasse résiduelle	17
Tableau 2.1: Critères d'évaluation employés pour l'étude du chapitre 4.....	52
Tableau 3.1: Émissions GES associées transport/prétraitements de la biomasse.	68
Tableau 3.2: Estimation des coûts des équipements principaux du procédé IH2	81
Tableau 3.3: Investissements associés au réacteur de gazéification	81
Tableau 3.4: Coûts économiques de la production d'oxygène	82
Tableau 3.5: Investissements associés à la captation du CO2 par amine	90
Tableau 3.6: Investissements pour la purification de H2 après le vaporeformage	91
Tableau 3.7: Investissements nécessaires pour autres unités non discutées	94
Tableau 4.1: Hypothèses employées pour le modèle d'estimation économique	101
Tableau 5.1: Réactions impliquées pour produire de l'hydrogène	113
Tableau 6.1: Hypothèses de la simulation.....	152
Tableau 6.2: Hypothèses concernant les C.C. des différentes unités d'opération.....	153
Tableau 7.1: Avantages du procédé envisagé	168
Tableau A.1: Densité volumique des gaz à 1000 C et 5 bar	229
Tableau A.2: C.C. et ratio H2:CO avant l'ajustement du syngas	230
Tableau A.3: Conversion carbone après l'ajustement du syngas par WGS	230
Tableau A.4: Besoins en hydrogène.....	231
Tableau A.5: Énergie contenue dans le méthanol.....	231
Tableau A.6: Estimation de l'intensité carbone du procédé Hynol	232
Tableau A.7: Estimation de la conversion carbone du procédé Hynol.....	232

Liste des Équations

Réaction FT	$\text{CO} + 2.1 \text{H}_2 \rightarrow \text{-(CH}_2\text{)} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta\text{H} = -165 \text{ kJ/mol}$	Éq. 1.1..... 8
Gaz à l'eau	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta\text{H} = -41 \text{ kJ/mol}$	Éq. 1.2..... 9
Oxydation partielle	$\text{C} + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	$\Delta\text{H} = -111 \text{ kJ/mol}$	Éq. 1.3..... 15
Oxydation complète	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\Delta\text{H} = -393 \text{ kJ/mol}$	Éq. 1.4..... 15
Gaz-eau	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$\Delta\text{H} = +131 \text{ kJ/mol}$	Éq. 1.5..... 15
Boudouard inverse	$\text{C} + \text{CO}_2 \Rightarrow 2\text{CO}$	$\Delta\text{H} = +172 \text{ kJ/mol}$	Éq. 1.6..... 15
Hydro-désoxygénation	$\text{R--OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R--H} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta\text{H} = \sim -70 \text{ kJ/molH}_2$	Éq. 1.7..... 18
Gaz-à-l'eau inverse (RWGS)	$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \Leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta\text{H} = +41 \text{ kJ/mol}$	Éq. 1.8..... 18
Hydro-méthanation	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \Leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta\text{H} = -206 \text{ kJ/molH}_2$	Éq. 1.9..... 18
Vaporeformage du méthane	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\Delta\text{H} = +206 \text{ kJ/mol}$	Éq. 1.10..... 19
Électrolyse de l'eau	$\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$	$\Delta\text{H} = +285 \text{ kJ/mol}$	Éq. 1.11..... 21
Réaction théorique de conversion de la biomasse en méthane	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4 + 11.5 \text{H}_2 \rightarrow 6 \text{CH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$		Éq. 1.12..... 32
Conversion carbone		$C.C. = \frac{C_{\text{produits}}}{C_{\text{entrant}}}$	Éq. 2.1..... 47
Mise-à-l'échelle		$\text{Coût à l'échelle} = \text{Coût original} * \left(\frac{\text{Capacité mise à l'échelle}}{\text{Capacité originale}} \right)^n$	Éq. 2.2..... 53
Mise-à-jour		$\text{Coût aujourd'hui} = \text{Coût original} * \frac{\text{Index aujourd'hui}}{\text{Index original}}$	Éq. 2.3..... 53
Dépréciation sur capital		$DC = \frac{\text{Investissements en capitaux fixes} - \text{Terrain} - \text{valeur de revente}}{\text{Vie utile}}$	Éq. 2.4..... 54
Taux de rendement interne		$TRI = \frac{\text{Revenus imposables} - \text{taxes}}{\text{Investissements en capitaux}}$	Éq. 2.5..... 55

Ratio biogénique	$Ratio\ biogén. = 1 - \frac{C_{fossile\ entrant}}{C_{total\ produit}}$	Éq. 2.6..... 60
Combustion du méthane	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	Éq. 2.7..... 62
Désulfurisation	$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$	Éq. 3.1..... 86
Production	Quantité biomasse sèche * contenu en carbone * C.C. * Produit/C * L/t	Éq. 4.1..... 98
Émissions GES gé- nérées	Prod. (L) * MJ/L * I.C. _{bio}	Éq. 4.2..... 99
Réduction émis- sions GES	Prod. (L) * MJ/L * (I.C. _{fos} - I.C. _{bio})	Éq. 4.3..... 99
Réduction carbone	Émissions GES évitées / C _{bio}	Éq. 4.4..... 108

Liste des Abréviations

ACV	Analyse du cycle de vie
ANL	Argonne National Laboratory
ATR	Auto-Thermal Reforming (reformeur autothermique)
BELT	BioÉnergie La Tuque
BETO	BioEnergy Technologies Office
BTX	Benzène, toluène, xylène
CAGR	Compound annual growth rate (voir TCAC : taux de croissance annuel composé)
CAPEX	Coûts en capital
C.C.	Conversion Carbone
CIRAIG	Centre international de référence sur l'analyse du cycle de vie et la transition durable
CO ₂ éq	Équivalents en masse de dioxyde de carbone
CRIBIQ	Consortium de recherche et innovations en bioprocédés industriels au Québec
DC	Dépréciation du capital
DEA	di-éthanol-amine
DOE	Department of Energy (USA) - Département de l'Énergie des États-Unis
GNR	Gaz naturel renouvelable
I.C.	Intensité Carbone
IEA Bioenergy	International Energy Agency (IEA) Bioenergy
INL	Idaho National Laboratory
INRA	Institut national de la recherche agronomique (France)
I.T.	Investissements Totaux
FT	Fischer-Tropsch
GES	Gaz à effet de serre
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
GTI	Gas Technology Institute
GTL	Procédé de conversion des gaz en liquide (<i>Gas To Liquids</i>)
LTS	<i>Low temperature shift</i>
MDEA	Méthyl-di-éthanol-amine
MEA	Mono-éthanolamine
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OPEX	Coût d'opération
ORNL	Oak Ridge National Laboratory
PAN	Polyacrylonitrite
POX	Réacteur d'oxydation partielle (Partial OXidation)
PSA	Adsorption par inversion de pression (Pressure Swing Adsorption)
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
SMR	Vaporeformage du méthane (Steam Methane Reforming)
RED	Directive européenne sur les énergies renouvelables
ROI	Retour sur l'investissement
RWGS	Réaction de gaz à l'eau inverse (Reverse Water-Gas-Shift)
SNL	Laboratoire national de Sandia
TCAC	Taux de croissance annuel composé
TPJ	Tonnes Par Jour

TRI	Taux de rendement interne
Ts	Tonnes Sèches
UE	Union Européenne
UQTR	Université du Québec à Trois-Rivières
VAN	Valeur actuelle nette
VNC	La valeur nette comptable
WGS	Réaction de gaz à l'eau (Water-Gas-Shift)

*Note : les données financières sont en dollars canadiens (\$CAD) lorsqu'aucune indication n'est spécifiée

Chapitre 1 - Introduction

Face à l'urgence climatique causée par une augmentation drastique des émissions de CO₂ à l'échelle planétaire lors du siècle dernier, le consensus actuel est que l'utilisation massive de ressources fossiles, à près de 12 milliards de tonnes équivalentes de pétrole par année, doit être en partie remplacée par des ressources ayant un impact plus limité sur l'environnement et le climat (Ritchie, H. et al., 2020). Les produits dérivés du pétrole sont cependant omniprésents dans la société, représentant environ 85 % de l'énergie utilisée dans le monde et étant la source de plus de 95 % des produits chimiques employés (Smil, V., 2018; Hayes et al., 2005). Ceci a des impacts majeurs sur le climat et la biodiversité. Des mesures drastiques devraient être mises en place. Les investissements nécessaires pour ces dernières sont évalués par le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) des Nations-Unies à environ 2.4 trilliards de dollars américains qui devront être investis chaque année pendant les 10 prochaines années (Yeo, S., 2019). De plus, la croissance de la population mondiale et du niveau de vie de pays comme la Chine, l'Inde, le Nigéria et l'Indonésie, sont susceptibles de faire croître significativement la consommation de produits d'origine fossile malgré la volonté affichée d'une majorité de gouvernements à réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES) à l'échelle planétaire (Hawksworth, J. et al., 2017). Le récent conflit en Ukraine a pour sa part illustré les risques associés aux importations énergétiques de pays sous régime dictatorial ou répressif.

Dans ce contexte, la valorisation de différentes ressources résiduelles agricoles et forestières afin de réduire la dépendance aux dérivés pétroliers a souvent été soulignée comme une voie prometteuse à développer puisque ces dernières sont abondantes et peu dispendieuses. Le rapport U.S. Billion soulignait par exemple que près d'un milliard de tonnes de biomasse pouvait être valorisé de façon durable aux États-Unis d'ici 2030 et que ceci pouvait potentiellement permettre de réduire l'utilisation de produits pétroliers de près de 30 % (U.S. Department of Energy, 2011). Le Québec et le Canada, dotés de grands territoires riches en biomasse et de secteurs agricoles et forestiers dynamiques, possèdent eux aussi d'abondantes ressources résiduelles qui pourraient être valorisées afin de réduire la dépendance aux ressources fossiles. Il a même été mentionné que le Canada était le pays

possédant le plus de ressources de biomasse par habitant et que les ressources résiduelles pourraient potentiellement subvenir à 20 % des besoins énergétiques du pays (Stephen, J. et Wood-Bohm, S., 2016). À La Tuque, le projet BELT auquel est affilié ce projet de mémoire, vise la production annuelle de plus de 200 ML de litres de carburants de type drop-in, carburants utilisables sans modification des moteurs, à partir de près de 1.2 millions de tonnes de résidus forestiers résultants de l'activité forestière de la région. La quantité de résidus agricoles de l'industrie du maïs en grain au Québec serait quant à elle d'environ 3.8 millions de tonnes, dont environ 740 ktonnes seraient valorisables (Institut de la statistique du Québec, 2023).

Selon les données des Task33 et Task34 de l'Agence Internationale de l'Énergie pour la BioÉnergies, IEA BioEnergy (2023), aucun projet de taille commerciale de conversion de biomasse résiduelle en carburants, environ 2000 tonnes de biomasse sèche par jour comme le projet BELT, n'a encore vu le jour. Les projets les plus avancés éprouvent généralement des problèmes financiers majeurs. La première usine de conversion de résidus forestiers en carburants, Red Rock Fuel en Oregon avec 385 ts/j, devait débiter ses opérations en 2020. Elle n'est toujours pas opérationnelle en 2023, et ce, suite à d'importants problèmes financiers (Sapp, M., 2023). Au niveau de la production d'éthanol à partir de résidus agricoles, malgré un large recours aux subventions publiques, plusieurs entreprises ont systématiquement échoué, notamment Blue Sugar Corporation, DuPont, Abengoa, Ineos Bio (Rapier, R., 2018). Au Québec, le projet AE Côte-Nord pour produire de l'huile pyrolytique à partir des résidus forestiers de la scierie Arbec éprouve de graves problèmes avec ses créanciers (> 100 M\$), n'a été en mesure que de produire 4 ML depuis 2018 alors qu'il devait en produire 40 ML/a. Il a arrêté d'opérer en 2020 et n'aurait que récemment redémarré ces opérations (Gagnon, J.-M., 2022). Hydro-Québec, qui devait être un partenaire du projet de gazéification d'Energkem à Varennes et devait financer une usine de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau de 200 M\$, a abandonné le projet (Baril, H., 2022). En ce qui concerne le projet BELT, trois plateformes technologiques ont été identifiées par 50 experts provenant de CanmetÉnergie, de FPInnovations, de Neste, de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR) et de l'École Polytechnique et de BELT comme étant les plus aptes à répondre à ces objectifs. Le projet est actuellement en pause depuis décembre 2022.

Une question critique ayant influencé les recherches de ce mémoire a été de comprendre pourquoi, malgré l'abondance de ressources disponibles, peu de projets de conversion de biomasse en carburants sont déployés avec succès et, d'autre part, d'entrevoir les voies qui peuvent être explorées pour améliorer le déploiement de tels projets. Des pistes de réponses à ces questions sont cependant connues puisqu'il avait été observé dans des travaux précédents sur les procédés de gazéification à écoulement entraîné et sur l'hydro-pyrolyse de biomasse que le rendement était une variable clé de la viabilité des projets. Le rendement carbone est défini essentiellement comme la quantité de carbone se retrouvant dans les produits finis (les biocarburants) par rapport au carbone initialement contenu dans la biomasse. Plus spécifiquement, les rendements carbone de ces projets sont en général faibles, de 30 à 44 % (Swanson, et al., 2011; Marker, T. et al., 2012; Dutta, A. et al., 2015; Klerk, A., 2011), ce qui réduit grandement la viabilité économique. L'utilisation d'hydrogène peut améliorer significativement la conversion carbone de différentes manières avec un impact sur l'économie et le bilan environnemental du projet dépendamment des quantités employées et des modes de production de l'hydrogène. Le mémoire traite de comment méthodologiquement évaluer la viabilité économique et environnementale des projets de conversion de biomasse en carburants en fonction des rendements optimisés par un apport d'hydrogène. Un modèle d'analyse préliminaire simplifié de la viabilité économique de différentes technologies est ici développé en se basant sur les méthodes d'analyses technico-économiques employées pour le financement des projets de conversion de biomasse par le Département de l'Énergie des États-Unis (Department of Energy (DoE, USA)). À partir de l'analyse bibliographique des projets industriels en cours et de simulations sur les moyens d'optimiser la viabilité des projets, il est visé une réduction de 65 % de l'intensité carbone par rapport aux carburants fossiles, soit une intensité carbone d'environ 32.5 gCO₂/MJ.

Ce chapitre vise à procurer les clefs nécessaires à la compréhension des enjeux associés à la production de biocarburants et à l'utilisation d'hydrogène pour améliorer la conversion de biomasse. Une première section présente donc les produits pétroliers alors qu'une seconde décrit comment du pétrole synthétique est généré industriellement à partir de gaz naturel, de charbon et de biomasse. Le mémoire porte principalement sur la biomasse et

la compréhension plus fondamentale des défis associés à sa composition chimique; à savoir les difficultés de déstructuration de la biomasse en monomères de carbone. Cette base permet de comprendre pourquoi les rendements des procédés de conversion de biomasse sont actuellement faibles. Une raison importante qui explique ces faibles rendements est que le contenu massique de la biomasse en hydrogène est faible, de 5 à 6%. L'utilisation d'hydrogène additionnel, par les réactions et avec la biomasse ou le gaz de synthèse, peut permettre d'améliorer la conversion de biomasse en biocarburants (section 1.5). Différents exemples de procédés employant de l'hydrogène pour convertir de la biomasse et du charbon sont discutés sur la base du rendement, des enjeux opérationnels et de la maturité technologique. Deux types d'approches d'utilisation d'hydrogène sont finalement évaluées comme plus pertinentes : l'hydro-méthanation catalytique sous 600 °C et l'hydro-méthanation à ~1000 °C sans catalyseur.

1.1 Les produits fossiles conventionnels

Comprendre la fabrication des différents produits tirés du pétrole, les normes associées à leur vente et leur marché est essentiel pour développer les bio-carburants qui doivent les remplacer.

Le pétrole brut est un mélange de chaînes de carbone de différentes longueurs. Elles doivent être séparées en différentes fractions et purifiées de certaines impuretés telles que : soufre, oxydes d'azote et contaminants (arsenic, nickel, mercure ,etc.) (Robinson, P.R., 2011). Le pétrole brut comprend plusieurs milliers de molécules différentes selon la source d'extraction. Au cours du raffinage, les hydrocarbures sont souvent modifiés selon les propriétés désirées pour chaque fraction. Le raffinage inclut des étapes de séparation, comme la distillation et l'extraction par solvant, et des étapes d'hydro-conversion qui permettent d'éliminer les impuretés et de modifier les hydrocarbures. La figure 1.1 illustre un procédé standard de raffinage (ibid.). Un nombre important de produits est généré : essence, hydrogène, aromatiques, carburants d'aviation, etc.

cires (longues chaînes de carbone) et des produits qui doivent subir différents traitements avant de pouvoir être commercialisés (ibid.).

Les procédés d'hydrotraitement et d'hydro-conversion sont les procédés standards des raffineries pétrolières. C'est aussi une méthode mature de production de carburants renouvelables à partir d'huile végétale, de gras animal et d'huile de cuisson usée. L'hydro-conversion comprend notamment l'hydrotraitement, l'hydrocraquage catalytique et le reformage catalytique. Elle nécessite souvent des catalyseurs et de l'hydrogène. Elle permet d'éliminer des molécules (craquage) et atomes indésirables comme le sulfure (hydrodésulfuration), l'azote (hydro-dénitrication), divers contaminants et principalement l'oxygène dans le cas des procédés à base de biomasse (Robinson, P. R., 2011). Elle permet aussi de réduire la taille de certaines longues chaînes de carbone (craquage et hydrocraquage), des réactions permettant d'éliminer les liaisons doubles des composés (hydro-désoxydation), d'ouvrir des cycles de carbone (craquage et hydrocraquage), etc. La figure 1.2 présente quelques-unes des réactions principales, mais il existe d'autres opérations possibles comme la saturation aromatique ou le reformage catalytique. La saturation aromatique permet d'éliminer les liaisons doubles des cycles aromatiques. Le reformage catalytique permet de former des cycles aromatiques à partir de naphène (ibid.).

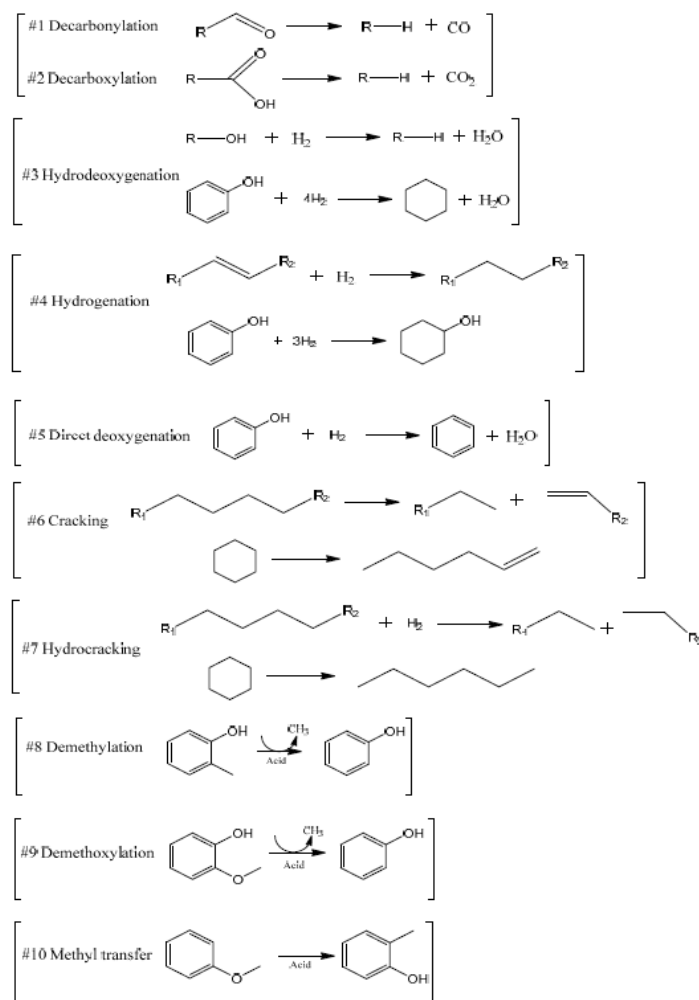


Figure 1.2: Réactions d'hydrotraitement et d'hydro-conversion d'après Robinson (2011)

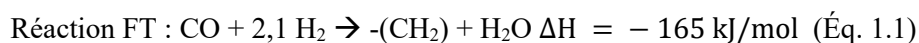
1.2 Carburants synthétiques à partir de ressources fossiles et de biomasse

Alors que la majorité des hydrocarbures proviennent du raffinage du pétrole brut, la production de carburants dérivés de charbon et de gaz naturel est aussi une méthode de production industriellement mature et flexible quant aux produits générés (Klerk, A., 2011). Ces carburants sont dits « synthétiques ». L'adoption de ces méthodes pour générer des carburants à partir de biomasse est plus récente, mais suit les mêmes principes. Les méthodes nécessitent la conversion du charbon, de la biomasse et du gaz naturel en gaz de

synthèse (ou syngaz) qui comprend notamment de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. La gazéification du charbon a été progressivement remplacée jusqu'à disparition par l'utilisation du gaz naturel qui offre de meilleurs rendements (Klerk, A., 2011). Ces deux gaz subissent ensuite une conversion catalytique d'élongation des chaînes de carbone dans un réacteur de synthèse Fischer-Tropsch (FT). Un raffinage des cires générées dans le procédé FT, similaire à celui du pétrole brut, est ensuite nécessaire.

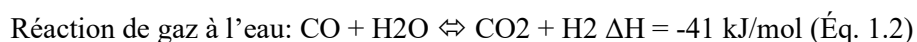
Les réacteurs FT et le raffinage subséquent des cires permettent la génération de carburants. La technologie est mature à l'échelle visée par le projet BELT (2000 t/j) avec un rendement supérieur à 90 %. Le degré de complexité du procédé FT (Klerk, A., 2011) est hors sujet du présent mémoire. La partie critique est reliée au besoin d'obtenir, avec la biomasse, un syngas ayant un ratio molaire $H_2:CO$ de 2-2.15 pour être convertible en carburants. Le ratio $H_2:CO$ est vraiment la variable critique du procédé car la majorité des procédés de conversion de biomasse génèrent un ratio insuffisant, souvent inférieur à 1. Par contre, le vaporeformage du méthane (gaz naturel) permet d'obtenir un ratio supérieur à 2, ce qui rend possible une utilisation de l'hydrogène excédentaire. C'est une information cruciale qui sera utilisée par la suite dans notre approche pour optimiser le procédé de gazéification.

Ces procédés transforment un mélange de monoxyde de carbone (C_1) et d'hydrogène en chaînes d'hydrocarbures de différentes tailles (C_2-C_{40} appelées *syn crude*, ou pétrole brut synthétique) qui sont ensuite raffinées dans d'autres unités d'opérations. Le monoxyde de carbone se lie à un catalyseur par adsorption où il subit un processus d'allongement de la chaîne carbonée et de déshydratation dans lequel l'oxygène est éliminé en une molécule d'eau. La réaction, décrite de manière simplifiée ci-dessous, est hautement exothermique et se déroule soit à haute température (300-350 °C), soit à basse température (200-240 °C), et ce, en fonction des catalyseurs utilisés, à des pressions généralement élevées (10-40 bar) (Karatzos, S. et al., 2014).



Les mécanismes exacts de l'allongement de la chaîne n'ont pas encore été entièrement résolus (Klerk, A., 2011). La distribution de taille des hydrocarbures est généralement estimée par le modèle de probabilité d'Anderson-Schulz-Flory, qui dépend principalement

des températures et du rapport H₂:CO de la réaction (Karatzos, S. et al., 2014). Le type de catalyseurs, généralement du fer ou du cobalt (question de coût), affecte également la distribution des chaînes produites. Notamment, le fer favorise la réaction de gaz à l'eau (WGS pour Water-Gas-Shift) contrairement au cobalt, qui conduit à la génération d'hydrogène supplémentaire dérivé du CO.



Les températures supérieures à 400°C favorisent la formation de méthane qui est une réaction indésirable car il peut endommager les catalyseurs de façon irréversible. À basse température, la conversion une passe par cycle est plus faible (~60%) et on utilise le recyclage ou des réacteurs en série. À haute température, la conversion peut dépasser 85 %. Les catalyseurs à base de fer sont plus susceptibles d'être employés. À basse température, les catalyseurs à base de fer et de cobalt peuvent être utilisés indifféremment (Klerk, A., 2011).

1.2.1 Application du procédé Fischer-Tropsch

Les principaux exemples industriels du procédé FT sont les usines Sasol en Afrique du Sud et Pearl GTL au Qatar. Elles produisent jusqu'à 19.2 ML par jour, permettant ainsi en 10 jours la production annuelle souhaitée pour le projet BELT (env. 200 ML/a).

Dans les réacteurs FT industriels, la conversion du syngas en *syncrude* est limitée car les réactions exothermiques peuvent générer des points chauds dans le réacteur. L'effet est alors une détérioration permanente des catalyseurs et implique l'utilisation de réacteurs de très grande taille, peu efficaces par rapport aux rendements volumiques. Le développement de réacteurs à microstructures a permis à Velocys et Ineratec de solutionner ce problème. Par rapport aux réacteurs conventionnels (Sasol et Oryx GTL), le rendement est passé d'environ 20.6 kg.m⁻³h⁻¹ à 1600 et 1785 kg.m⁻³h⁻¹, respectivement (Loewert, M. et al., 2019). Cette augmentation de rendement, de près de 100 fois, a permis de diminuer la taille des réacteurs (figure 1.3). Elle permet d'appliquer la synthèse FT à des projets de plus petite taille comme la conversion de biomasse résiduelle ou la valorisation du CO₂.



Figure 1.3: Réacteurs Fischer-Tropsch standard et intensifié (Ineratec)

Plusieurs entreprises développent actuellement la synthèse FT à petite et moyenne échelle : Velocys, Axens, Ineratec, GTI, T2C Energy, OxEon, Haldor Topsoe, Johnson Matthey et BP, Compact GTL et la Chaire de recherche canadienne sur les procédés à haute température et à haute pression de l'École Polytechnique de Montréal.

1.3 La conversion de biomasse et ses défis au niveau de sa composition chimique

Convertir de la biomasse résiduelle en carburants nécessite une bonne compréhension de la composition chimique de la biomasse considérée car les proportions massiques en carbone et en oxygène varient en fonction du chaque type de biomasse. De plus, au niveau de la logistique, le contenu en eau de la biomasse a une importance considérable. Les résidus forestiers contiennent entre 35-50 % d'eau, les tiges de maïs entre 10 et 20 % et le fumier entre 80 et 95 % (Lorimor, J. et al., 2004), ce qui influencera fortement le choix des méthodes de valorisation et la taille des installations de conversion envisageables. Le contenu en eau affecte les méthodes des prétraitements nécessaires pour limiter les frais de transport, l'emplacement des zones d'entreposage, la durée de celle-ci, la détérioration microbienne, les risques d'incendie et etc. (Malladi, K. T. et Sowlati, T, 2018; Kenney, K. L. et al., 2012). Le taux de cendres contenues dans la biomasse est aussi un paramètre opérationnel à considérer car les cendres peuvent causer des problèmes opérationnels majeurs dans les procédés de conversion thermochimique : dépôts sur les parois des murs des réacteurs, contamination des catalyseurs, agglomération des lits fluidisés, corrosion, formation de cendres fondues et émissions de particules fines (Hedayati, A., et al., 2022).

Globalement, la biomasse sèche, qu'importe son type, comporte toutefois des propriétés communes qui nuisent à sa valorisation. Elle contient un haut taux d'oxygène et un faible taux d'hydrogène. Son taux de carbone se situe entre 45 et 55 m%, son taux d'oxygène entre 40 et 50 m% et son taux d'hydrogène entre 5 et 7 m% (Vassilev, S. et al., 2010). Les produits pétroliers sont dépourvus d'oxygène avec une quantité d'hydrogène par rapport au carbone plus élevée, à plus de 2 atomes d'hydrogène par atome de carbone comparativement à moins de 1.5 pour la biomasse (Dossow, M. et al., 2021). La conversion théorique complète de biomasse en carburants identiques aux combustibles fossiles nécessite à la fois de retirer entièrement l'oxygène et un apport externe supplémentaire en hydrogène. Cependant, des enjeux opérationnels importants, notamment une perte notable de rendement, découlent directement de la présence d'oxygène et du manque d'hydrogène. Parmi les effets indésirables, il y a la génération de produits oxygénés hautement corrosifs, une perte de pouvoir calorifique pour la combustion, la nécessité d'ajuster le ratio $H_2 : CO$ pour la synthèse FT et la génération d'agglomérats de carbone et de biocharbon, dont la valorisation est limitée.

1.3.1 Génération de produits hautement corrosifs

La génération de produits hautement corrosifs intervient principalement lorsqu'on fait réagir thermiquement la biomasse en absence d'oxygène : c'est la réaction de pyrolyse opérée habituellement entre 300 et 600 °C. Les produits générés sont d'une grande variété, dont plusieurs sont oxygénés et très réactifs chimiquement (Mortensen, P. M., 2011). L'oxygène rend les produits acides (pH entre 2-3), ce qui nécessite l'utilisation de matériaux résistants à la corrosion pour le transport, le stockage et la manipulation. La réactivité des groupements acides carboxyliques, esters et alcools rend également ces produits instables dans le temps : c'est le phénomène de vieillissement.

Des enjeux similaires concernent la gazéification de biomasse sur lit fluidisé, opérée à des températures entre 700 et 900 °C en présence d'air, de vapeur ou d'oxygène comme agent oxygénant. Dans ce cas, la génération d'huiles et leur réduction sont considérées comme un des principaux défis au déploiement de ces technologies (Wang, K. et al., 2022). Ces

huiles, qui causent aussi colmatage, encrassement, corrosion des conduites et désactivation des catalyseurs, peuvent être détruites par des traitements post-gazéification qui augmentent les coûts de capitalisation et génèrent des pertes d'efficacité énergétique (ibid.).

1.3.2 Faible densité énergétique de la biomasse

La densité énergétique de la biomasse, qui se situe environ entre 3-7 GJ/m³, est faible. Ceci est causé par un contenu massique en oxygène important et un pourcentage d'humidité élevé, e.g. environ 30% pour les copeaux de bois et 20% pour les bûches. En comparaison, le charbon possède une densité énergétique entre 18 et 24 GJ/m³ (Wight Heat, 2023). La densité énergétique permet l'obtention de hautes températures qui favorisent le craquage des huiles et limite les problèmes opérationnels associés (Wiinikka, et al., 2016). Atteindre des températures supérieures à 1000°C sans un apport externe en énergie est difficile en raison de la faible densité énergétique de la biomasse. Des prétraitements de la biomasse comme la torréfaction, où la biomasse est soumise à des températures entre 200 et 300 °C dans des conditions inertes pour 10 à 60 minutes, sont conséquemment envisagés dans plusieurs procédés opérant à haute température (>700 °C) afin d'en augmenter la densité énergétique de 15 à 18 MJ/kg à environ 20 à 24 MJ/kg (Basu, 2011; Wang, K. et al., 2022; Viguié, J.C. et al., 2013). Ce prétraitement mène à des pertes massiques de 20-30 % de la biomasse. Il représente de plus des coûts de capitalisation considérables (Basu, 2011). Dans les analyses technico-économiques du National Renewable Energy Laboratory (NREL), le prétraitement de la biomasse par torréfaction représente plus de 80 % du coût d'un gazéificateur opérant à 870 °C et environ 33 % du coût d'un gazéificateur opérant à plus de 1300 °C (Swanson, R. et al., 2011).

1.3.3 Faible ratio d'hydrogène par rapport au carbone de la biomasse

À cause du faible ratio d'hydrogène par rapport au carbone de la biomasse, il est difficile d'atteindre un ratio H₂:CO adéquat de 2-2.15 pour la synthèse FT. Un calcul théorique du nombre de moles d'hydrogène qui manquerait si tout le carbone de la biomasse était converti en CO l'illustre. Si la biomasse contient 50 % en masse (50 m%) de carbone, 5.2 m% d'hydrogène et que l'ensemble du carbone est converti en monoxyde de carbone, le ratio H₂:CO est de 0.62. Concrètement, dans des projets de gazéification à écoulement entraîné

comme celui de BioTfuel® de TotalÉnergies où la conversion de la biomasse en gaz est presque complète, du CO₂ et de la vapeur sont formés. Par contre, le ratio H₂:CO à 0.5-0.7 est proche des valeurs théoriques (Viguié, J.C. et al., 2013).

Une réaction de gaz à l'eau (réaction 2) permet d'ajuster ce ratio, mais entraîne d'importantes pertes de carbone sous forme de CO₂. Le gazéificateur Choren®, similaire à celui de BioTfuel® (E4Tech, 2009), mène à une conversion carbone estimée passant d'environ 69 % à 41% après la réaction de gaz à l'eau. En ne considérant que l'unité de gazéification et d'ajustement du syngas, il y a une perte notable d'environ 40 % du carbone de la biomasse. Des valeurs similaires ont été estimées pour la gazéification à écoulement entraîné du procédé pilote de Wiinikka et al. où la conversion carbone passait de 73-75 % à 35-36 % après la réaction de gaz à l'eau (2017) (voir annexe 1 pour les détails des estimations).

1.3.4 Formation de biochar

Le déficit en hydrogène mène à la formation d'agglomérats de carbone qui constituent le biochar. La quantité de carbone (~50 m%) contenue dans la biomasse est supérieure au contenu en oxygène (40 m%) et en hydrogène (5-7 m%). Lorsque l'ensemble de l'oxygène et de l'hydrogène a réagi, de 15 à 35 % du carbone de la biomasse se retrouvent dans les structures composantes du biochar (Bridgewater, A. V., 2000; Andresen, J. et Lim, X., Y., 2011). Le potentiel de valorisation du biochar, malgré un certain engouement dans la littérature scientifique, ne paraît pas encore très convaincant. Les projets avancés employant la pyrolyse, la gazéification sur lit fluidisé et l'hydro-pyrolyse favorise généralement plutôt la combustion du biochar (Dutta, A. et al., 2015; Bartoli, M. et al., 2020; Marker, T., 2021; Kurkela, E. et al, 2019).

L'utilisation de biochar pour remplacer le charbon dans des applications thermiques nécessitent souvent l'activation du biochar. Cette activation, à la vapeur ou au CO₂, offre des rendements entre 27-47 %, impliquant une efficacité limitée de l'utilisation de la biomasse (Miliotti, E. et al., 2021; Anderson et al., 2021). L'utilisation comme amendements agricoles ou pour séquestrer du carbone dans le sol pose plusieurs défis. Les avantages pour les rendements surviennent lorsque le biochar a été généré sous < 400 °C (Ye, L. et al., 2019). Inversement un traitement thermique d'activation est nécessaire pour favoriser

une plus longue rétention du carbone dans le sol. Il est évalué que moins de 20 % du bio-charbon persiste dans le sol lorsque la température de pyrolyse est inférieure à 450 °C et que plus de 80 % subsiste lorsque la température dépasse 600-700 °C (Joseph S. et al, 2021).

1.4 Défis de la conversion de biomasse en carburants au niveau de sa déstructuration en ses constituants

Outre les défis associés à la composition chimique de la biomasse, la production de composés pouvant remplacer les produits dérivés de ressources fossiles nécessite aussi de déstructurer la biomasse en ses constituants primaires et génère des enjeux considérables au niveau des rendements. Contrairement aux applications visant la production de biomatériaux, la déstructuration de la biomasse pour la production de carburants est généralement beaucoup plus sévère. Les différents polymères de la biomasse sont en fait réduits à des molécules comprenant seulement un ou deux atomes de carbone (CO, CO₂, CH₄, C₂H₆O...) et devant subir des modifications subséquentes pour l'obtention de molécules plus complexes. À l'exception de certaines applications qui visent l'extraction de composés spécifiques tels que le benzène, le toluène et le xylène (BTX) à partir de la lignine, ce travail de déstructuration est effectué soit par des micro-organismes, soit par un apport d'énergie sous forme thermique. Dans les deux situations, les procédés actuels associés mènent à d'importantes pertes de carbone qui ne se retrouveront pas dans les produits (Agrawal, R. et al., 2007). La figure 1.4 schématise de façon simplifiée l'origine de ces pertes de carbone qui mènent globalement à des rendements inférieurs à 45 % pour l'ensemble des procédés de conversion de biomasse en carburants.

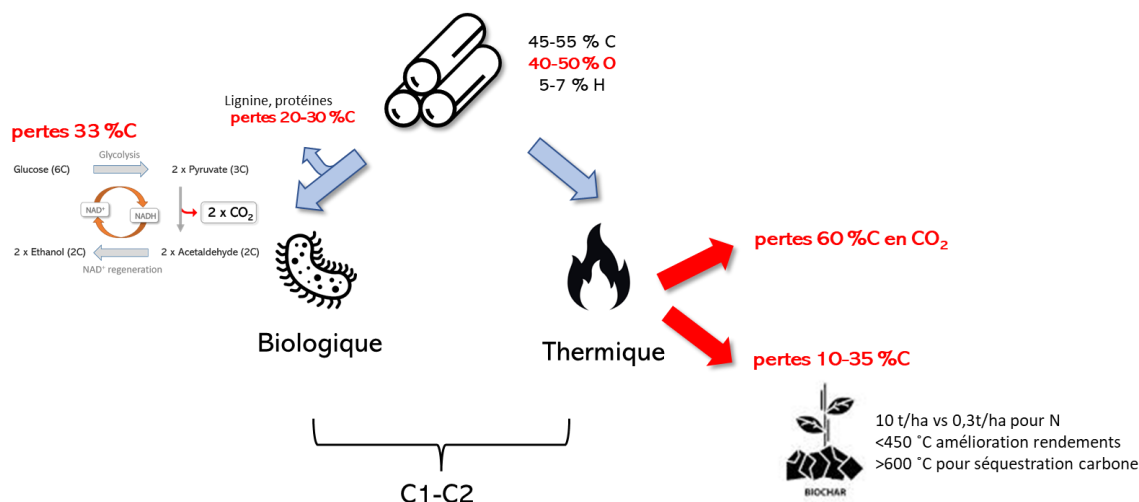
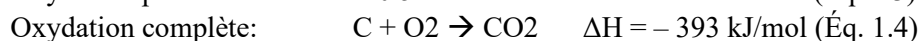
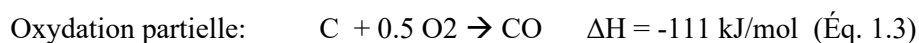


Figure 1.4: Schéma simplifié illustrant l'origine des pertes de carbone lors des procédés de conversion de biomasse

Dans le cas des procédés biologiques, des pertes de carbone souvent supérieures à 60 % du carbone initialement contenu dans la biomasse sont associées au métabolisme des organismes impliqués (fermentation, méthanogenèse et autres) et la difficulté de dégrader certains constituants de la biomasse comme la lignine et les protéines (Ekstrand, E.-M. et al., 2022; Westerholm, M. et al, 2016). Pour former de l'éthanol à partir de biomasse résiduelle, 33 % du carbone est par exemple perdu théoriquement lors de la fermentation des sucres. La lignine, représentant entre 20 et 30 % du carbone de la biomasse, est généralement brûlée (Becker, J. et al., 2019; Questell-Santiago, Y. et al., 2020). Des spécificités existent nécessairement en fonction du type de micro-organismes employés et certains prétraitements peuvent par exemple faciliter la conversion de lignine et de protéines par les micro-organismes (Ekstrand, E.-M. et al., 2022; Westerholm, M. et al, 2016). Il demeure que les approches courantes mènent globalement à de telles pertes majeures de rendements et que les optimisations possibles de celles-ci impliquent des coûts supplémentaires.

De façon similaire, les procédés thermochimiques actuels génèrent des pertes de carbone importantes en biochar (15-35 %) s'ils sont effectués en déficit d'oxygène et à trop basse température. L'ajout d'oxygène pour favoriser des réactions d'oxydation partielle ou com-

plète (réactions 3 et 4) avec la biomasse peut fournir l'énergie comme les réactifs nécessaires pour éviter la formation de char. Cet ajout favorise une déstructuration complète de la biomasse en gaz au détriment d'importantes pertes de carbone sous forme de CO₂. Les procédés opérés à plus basse température et en absence d'oxygène ne sont pas exempts de la formation de CO₂, menant à des pertes de carbone supplémentaires. Une proportion importante des gaz, pouvant aller jusqu'à plus de 50 m% dans les procédés de pyrolyse, consiste en fait en du CO₂ (Bridgewater, A. V., 2000)



Enfin, la déstructuration de la biomasse peut aussi se faire avec d'autres agents oxydants que l'air ou l'oxygène. De la vapeur d'eau ou du CO₂ peuvent être employés pour fournir de l'oxygène (réactions 5 et 6), de l'hydrogène et du carbone supplémentaire. Il faut cependant alimenter en énergie additionnelle ces réactions endothermiques (Pfeifer, C. et al., 2011, Wang, K. et al., 2022).



Somme toute, fournir l'énergie thermique nécessaire à la déstructuration complète de la biomasse (en CO, H₂ et CO₂ par exemple) nécessite soit la perte de carbone sous forme de CO₂ ou l'apport d'énergie externe provenant soit de ressources fossiles, soit d'hydroélectricité. Globalement, les pertes en carbone des procédés thermochimiques sont similaires (>~55-70 %) aux procédés biologiques. Le tableau 1.1 présente plus spécifiquement des résultats de conversion carbone des analyses technico-économiques du National Renewable Energy Laboratory (NREL) pour différentes technologies.

Tableau 1.1: Rendements (conversion carbone) de différents procédés de conversion de biomasse résiduelle d'après le NREL

Procédé	C.C.	Source
Éthanol cellulosique	27,1 %	Tao, L.; 2014; p NREL/TP-5100-61563, 1129271. https://doi.org/10.2172/1129271
Gazéification basse température (800-850 °C)	26 %	Swanson, R. et al., 2011
Gazéification haute température (>1400 °C)	34 %	Swanson, R. et al., 2011
Pyrolyse catalytique rapide	38 %	State of Technology, 2020
Gazéification indirecte à méthanol	26.1 %	State of Technology, 2020
2-3 BDO + Lignine	Vise 25 % +14.8 % (2.2 % maintenant)	State of Technology, 2020

La valorisation de la lignine pour la production de divers composés chimiques, habituellement brûlée dans les procédés de production d'éthanol cellulosique, est par exemple estimée pouvoir faire augmenter dans le futur la conversion carbone de la production d'éthanol cellulosique de 25 à près de 40 % (BETO State of Technology, 2021). L'augmentation actuelle de rendement avec les méthodes actuelles est cependant estimée à moins de 3 % et la faisabilité économique des opérations associées méritent des études plus poussées (voir BETO Peer Review, 2019). Des estimations détaillées pour les sources de pertes de carbone ont été aussi faites (figure 1.5). Nos résultats sont similaires à ceux du NREL.

Biométhanisation	%	Éthanol cellulosique	%	Hydro-pyrolyse catalytique	%
Digestat	30-50	Lignine non convertie	25-30	Prétraitement	3
Métabolisme organismes (CO ₂)	17-30	Pertes prétraitement	7,5-10,5	Biochar	~18
Autres	0-5	Fermentation alcoolique (CO ₂)	16	Conversion biomasse	~16
Total pertes	50-80 %	Pertes hémicellulose	10-20	Reformage C1-C4	16-20
		Total pertes	62~73	Autres	8-12
				Total pertes	56-62

Gazéification haute température (>1400 °C)	%	Gazéification basse température (800-830°C) O ₂ + H ₂ O	%	Gazéification basse température (800-830°C) H ₂ O	%
Prétraitement (torréfaction)	20-30	Prétraitement	3	Prétraitement	3
CO ₂ conversion	~19-23	Biochar	9,2	Biochar	18
Ajustement H ₂ :CO	20-29	CO ₂ conversion	46	CO ₂ conversion	35
Produits FT non-convertis	10	Reformage	2	Reformage	2
Total pertes	68-72	Produits FT non-convertis	8	Produits FT non-convertis	9
		Total pertes	~68	Total pertes	~67

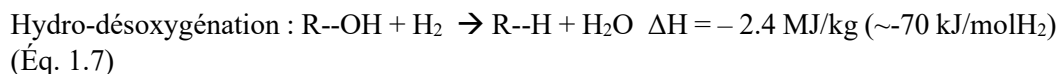
Figure 1.5: Estimations des pertes de carbone associées aux principaux procédés de conversion de biomasse résiduelle. Pour la biométhanisation, les données ont été estimées d'après celles de Ekstrand, E.-M. et al., 2022 et du Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs du Québec, 2023. Pour l'éthanol cellulosique, les pertes de lignine et de la fermentation alcoolique sont estimées d'après les connaissances communes sur le contenu en lignine de la biomasse et les rendements Pasteur. Les pertes associées au prétraitement ont été décrites par Liu, Z.-H. et al., 2019 et les pertes d'hémicellulose proviennent de la difficulté des organismes à fermenter les sucres à 5 carbones (Chandel, A. et al., 2011). Pour l'hydro-pyrolyse catalytique, les données proviennent des informations disponibles du procédé IH² (Marker, T. et al., 2013; Marker, T. et al., 2016) et des analyses du NREL de Dutta et al., 2015. Pour la gazéification à haute température, les données ont été estimées d'après les compositions volumiques des réacteurs Choren®(E4Tech, 2009) et de Wiinikka et al., 2017. Les pertes suite à la synthèse Fischer-Tropsch proviennent des estimations de Swanson, R. et al. du NREL, 2011. Les données sur la gazéification à basse température proviennent de l'entreprise VTT pour le projet COMSYN (Kurkela, E. et al., 2019). Elles sont similaires à ce qu'on retrouve pour le gazéificateur Pearson® (E4Tech, 2009) et Güssing (Bolhàr-Nordenkamp, M. et al., 2003).

1.5 Optimisation des procédés de conversion par ajout d'hydrogène

Face aux enjeux de pertes de rendement des procédés de conversion de biomasse et les problèmes associés aux composés oxygénés, l'utilisation d'un apport externe en hydrogène afin de faciliter l'implantation et le développement de projets de conversion de biomasse a suscité un intérêt marqué tant au niveau industriel que de la recherche.

L'utilité de l'addition d'hydrogène est multiple : d'une part elle permet d'ajuster le ratio hydrogène-carbone en augmentant la quantité d'hydrogène présente, d'autre part elle permet de désoxygéner la biomasse, de reconverter une partie du carbone perdu (sous forme de CO₂) en carbone valorisable pour des substituts pétroliers et de générer du méthane.

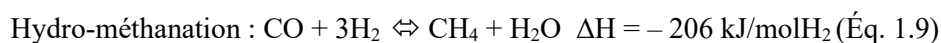
La désoxygénation de la biomasse se fait plus spécifiquement par la réaction exothermique d'hydro-désoxygénation qui peut également fournir une partie de l'énergie nécessaire à la déstructuration de la biomasse (réaction 1.7). En limitant l'apport d'énergie provenant des réactions de combustion, les pertes de carbone sous forme de CO₂ sont aussi réduites.



La conversion du CO₂ en carbone valorisable se fait par la réaction de gaz à l'eau inverse (ou RWGS pour Reverse Water Gas Shift) (réaction 8). Éviter la réaction de gaz à l'eau (réaction 2) utilisée pour ajuster le ratio H₂:CO en compensant le manque d'hydrogène de la biomasse par un apport externe est une autre façon d'améliorer les rendements.



Lorsque du méthane est formé par la réaction entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène, une réaction exothermique est aussi générée (hydro-méthanation) (réaction 1.9).



L'hydrogène a le potentiel autant de limiter les problèmes opérationnels liés aux produits oxygénés, d'augmenter les rendements, de réduire la quantité de biochar formée et de fournir l'énergie nécessaire à la décomposition de la biomasse en limitant l'utilisation d'oxygène (Norbeck, J. et al., 2014; Raju, A. et al., 2008; Koh, K. et al., 1978).

Historiquement, les applications de l'hydrogène n'ont pas été envisagées afin de favoriser simultanément l'ensemble de ces avantages. L'hydro-désoxygénation a été envisagée

principalement pour limiter les problèmes opérationnels associés aux produits corrosifs de la pyrolyse de biomasse (Marker, T. et al., 2012; Perkins et al., 2018; Mortensen, P. M., 2011). La réaction de gaz à l'eau inverse (RWGS) a été considérée théoriquement dans la perspective d'augmenter les rendements des procédés de conversion de biomasse à des taux entre 60 et plus de 90 % (Dossow, M. et al., 2021; Hillestad, M. et al., 2018; Eliasson, B. et Bossel, U, 2003; Bossel, 2006; Agrawal, 2007; Shinnar et Citro, 2006). Surtout dans le cas du charbon, l'hydro-méthanation a été considérée pour améliorer les rendements et réduire la quantité d'oxygène nécessaire à l'alimentation thermique du procédé (Norbeck, J. et al., 2014; Raju, A. et al., 2008; Koh, K. et al., 1978).

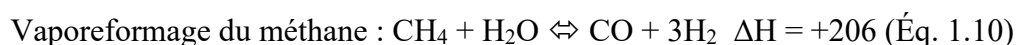
Après une description de la méthode de production de l'hydrogène pour ces différents procédés, les applications associées à chacune de ces réactions, la quantité d'hydrogène nécessaire, leur rendement et leur maturité sont décrits. L'objectif de cette partie est plus particulièrement d'être en mesure de cibler parmi les voies explorées les plus prometteuses pour améliorer les rendements des procédés de conversion de biomasse en carburants.

1.5.1 Sources de l'hydrogène du procédé

Dans tous les procédés étudiés, l'hydrogène est toujours généré sur le site même de l'usine. On distingue différentes approches de production : les procédés auto-suffisants en hydrogène, les procédés qui utilisent une source renouvelable de production et ceux qui utilisent une source fossile. Cette section aborde comment intégrer des unités de production d'hydrogène dans le procédé afin d'en retirer les meilleurs avantages. Le chapitre 5 s'attarde ensuite plus spécifiquement aux équipements associés à la production d'hydrogène.

1.5.1.1 Procédés auto-suffisants en hydrogène

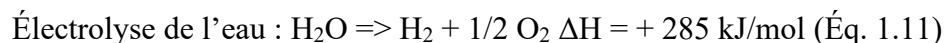
La première approche implique l'utilisation d'une partie des produits de la matière première pour générer l'hydrogène, généralement par une réaction catalytique de vaporeformage à haute température (750-900 °C) (réaction 10) suivie ou non par la réaction gaz-à-l'eau (réaction 2).



tion d'hydrogène supplémentaire à l'intérieur même du réacteur de conversion de biomasse/charbon par la réaction gaz-eau (réaction 5) alimentée thermiquement par la réaction d'hydro-méthanation (réaction 9) (Sirdeshpande, A. et al., 2020; Koh, K. et al., 1978; Norbeck, J. et al., 2014; Raju, A. et al., 2008). L'hydrogène employé au réacteur de conversion de biomasse est de plus relativement pur. Plusieurs autres procédés emploient un syngas chaud riche en hydrogène ou mélangent l'apport purifié d'hydrogène avec du syngas (Dong, Y. et Steinberg, M., 1997; Yabe, H. et al., 2005; Li. J. et al., 2022).

1.5.1.2 Procédés employant une source d'hydrogène externe au procédé

La seconde approche pour l'addition d'hydrogène consiste à ajouter une unité d'électrolyse de l'eau au procédé.



Ceci permet à la fois de générer de l'hydrogène sans émission additionnelle de GES, si la production d'électricité est de source renouvelable, et de l'oxygène qui peut être utile au procédé.

L'hydrogène par électrolyse peut être généré à basse température (~80 °C) dans des procédés matures avec une efficacité de 55-65 % (Godula-Jopek, A. 2014), ou à haute température (~800 °C) avec une meilleure efficacité, mais avec des équipements ayant une durée de vie limitée à 2-3 ans (Sun, X., et al., 2015; Zarabi, G., S. et al., 2022). Dans ce dernier cas, une augmentation de la durée de vie est envisageable mais elle nécessite d'être démontrée (Godula-Jopek, A. 2014; Zarabi, G., S. et al., 2022). Dans tous les cas, une unité d'opération supplémentaire au procédé est nécessaire. -De plus, si l'hydrogène est produit à 80 °C, la température doit potentiellement être fortement augmentée pour certaines applications. Cette approche n'est pas approfondie ici. En effet, tant le coût, à au moins 1000-2000 \$/tH₂ supplémentaires par rapport au vaporeformage, que la capacité de production et la demande en puissance électrique posent des contraintes technico-économiques qui sont détaillées au chapitre 5.

1.5.1.3 Procédés employant une source fossile pour générer l'hydrogène

Une autre approche, moins souvent explorée, consiste à générer une partie de l'hydrogène à partir des produits de la conversion de biomasse par vaporeformage et une autre partie à partir de méthane fossile. Dans ce cas de figure, aucune unité d'opération supplémentaire n'est nécessaire puisque le reformage des fractions biogéniques et fossiles peut se faire dans un même réacteur comme illustré à la figure 1.7.

Le procédé Hynol semble être le seul à la connaissance de l'auteur à avoir exploré cette voie (Dong, Y. et Steinberg, M., 1997). Un brevet de G4 Insights implique un concept similaire pour la production d'hydrogène à faible intensité carbone (Babicki, M. et al., 2023). Dans le premier cas, la figure 1.9 montre que pour 100 kg de biomasse hydro-gazéifiée à 800 °C sans l'utilisation de catalyseur, un apport supplémentaire de 50 kg de méthane fossile est utilisé pour alimenter le vaporeformeur. Il n'y a pas de réaction de gaz-à-l'eau avant le retour au réacteur d'hydro-gazéification. Le brevet de G4 Insights (Babicki, M. et al., 2023) donne un exemple où 417 kg/h de biomasse sont employés avec 330 kg/h de méthane fossile pour la production d'hydrogène. Les émissions associées à la réaction de gaz à l'eau suivant le vaporeformage sont séquestrées.

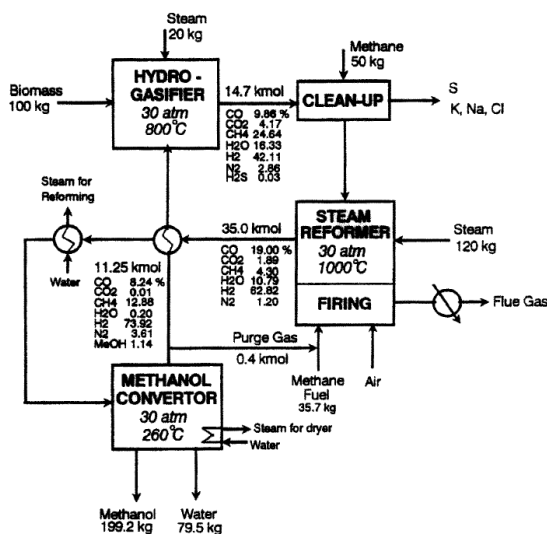


Figure 1.7: Schéma du procédé Hynol

L'intérêt de l'utilisation de ressources fossiles est de permettre un apport supplémentaire d'hydrogène tout en augmentant la production globale associée au procédé. Pour mieux

quantifier l'impact de ceci, il a donc été estimé d'après les données du procédé Hynol quelles étaient la conversion carbone (C.C.) et l'intensité carbone (gCO_2/MJ , I.C.) résultantes. La conversion carbone correspond à la quantité de carbone contenue dans les produits par rapport à la quantité contenue dans les intrants. L'apport d'hydrogène fourni par le méthane fossile, plus important que la seule génération d'hydrogène provenant de la réaction de vaporeformage, doit aussi être souligné. Plus précisément, l'hydrogène produit est retourné au réacteur d'hydro-gazéification et réagit avec la biomasse dans des réactions exothermiques d'hydro-désoxygénation et d'hydro-méthanation qui favorisent des réactions gaz-eau génératrices d'hydrogène supplémentaire. La figure 1.7 montre que le pourcentage molaire d'hydrogène résultant de l'hydro-méthanation, à 42 mol%, représente la plus grande proportion des gaz. De plus, selon les expérimentations et simulations du projet Hynol, la quantité de méthane généré par hydro-méthanation est considérable (24.6 mol%). Le biométhane produit à l'intérieur du réacteur, lorsque vaporeformé, permet donc ensuite la production d'hydrogène supplémentaire, mais de source biogénique.

Deuxièmement, en ce qui concerne l'augmentation de production découlant de cette approche, il peut être estimé d'après le bilan de masse de la figure 1.7 qu'il y a près de 50 % plus de carbone dans les produits que dans la biomasse (voir Annexe 2 pour les détails des estimations). Par rapport au procédé de gazéification à écoulement entraîné nécessitant un prétraitement de torréfaction avec des rendements globaux d'environ 30-33 % pour le gazéificateur Choren® ou BioTfuel®, une telle approche génère presque 5 fois plus de carburants pour une même quantité de biomasse. Cependant, l'intensité carbone (I.C.) peut être estimée à environ $75 \text{ gCO}_2/\text{MJ}$ ou encore 19 % de réduction d'I.C. (voir Annexe 2) : ce qui est insuffisant par rapport à la cible de réduction visée par ce mémoire de 65 %. L'augmentation de rendement est toutefois majeure. Entre les procédés de la figure 1.6 (IH², G4Insights et Viresco) sans source externe de méthane pour alimenter le reformeur et le procédé Hynol avec 50 m% de méthane fossile par rapport à la biomasse (outre l'alimentation thermique du reformeur), un équilibre existe. Des moyens supplémentaires peuvent aussi être déployés pour limiter les impacts environnementaux de l'alimentation thermique du vaporeformage. Par exemple à la figure 1.7, 35.7 kg de CH₄ sont utilisés pour l'alimentation thermique; ce qui représente 40 % des émissions GES du procédé (Annexe 2).

1.5.1.4 Conclusion sur les sources de l'hydrogène du procédé

Dans le cadre de ce mémoire, l'utilisation conjointe des produits de la conversion de biomasse et de sources de méthane externe fossile ou renouvelable est étudiée pour la production d'hydrogène afin d'augmenter les rendements. Les impacts environnementaux et économiques d'une telle approche varient en fonction de la quantité de méthane externe employée, de la performance du vaporeformeur, des rendements globaux, et éventuellement de mesures de séquestration du CO₂, etc. De plus, les conditions de conversion de la biomasse peuvent être drastiquement optimisées par l'utilisation de catalyseurs, de plus hautes températures et de la pureté de l'hydrogène retourné pour la conversion de la biomasse. Par exemple, la pureté de l'hydrogène peut être améliorée par des membranes d'extraction d'hydrogène. Ces options affectent conséquemment la génération de méthane biogénique pouvant être ensuite reformé et la production d'hydrogène en découlant.

1.5.2 Applications et demande en hydrogène des procédés

La sélection de méthodes adéquates pour générer et utiliser l'hydrogène nécessite la prise en compte des effets économiques et environnementaux associés. La quantité d'hydrogène nécessaire dépend de plus des objectifs de l'utilisation subséquente de l'hydrogène; par exemple, retirer l'oxygène de la biomasse, améliorer les rendements en évitant la réaction de gaz à l'eau lors de la gazéification, les maximiser par réaction de gaz à l'eau inverse ou encore maximiser les rendements par méthanation de la biomasse. La maturité et les rendements des différents procédés sont donc décrits ci-après.

1.5.2.1 Hydro-désoxygénation de la biomasse

Retirer l'oxygène de la biomasse par hydro-désoxygénation est l'application de l'hydrogène pour convertir la biomasse dont les recherches ont été les plus intensives, notamment en ce qui concerne l'hydro-pyrolyse catalytique de biomasse. L'oxygène contenu dans les produits de la pyrolyse reste problématique et explique l'intérêt de désoxygéner ces derniers. Cette approche est au cœur de nombreux projets financés par le BioEnergy Technologies Office (BETO) aux États-Unis. Entre 2014-2018, le gouvernement américain a financé cette approche à environ 102 millions \$US, soit plus de 65 % du financement pour

les projets en conversion thermochimique (annexe 3). Le procédé IH², développé par le Gas Technology Institute (GTI) puis acheté par Shell au début des années 2010, est potentiellement le procédé de ce type ayant connu le plus d'engouement et a suscité un fort intérêt du projet BELT.

L'intérêt de ces procédés s'explique par la réaction d'hydro-désoxygénation qui s'effectue à basse température et génère suffisamment d'énergie pour rendre le procédé auto-suffisant (Linck, M. et al., 2014; Mortensen, P. M. et al., 2011). La réaction se fait habituellement avec catalyseurs entre 300-550 °C. Étant donné que l'hydrogène provient du reformage des produits gazeux (C1-C3) suivi d'une réaction de gaz à l'eau, il existe une perte de carbone qui en limite l'optimisation maximale : selon GTI (IH²®) à 44 % et selon des études plus récentes à environ 40 % (Marker, T. et al., 2010; Dutta, A. et al., 2019).

En ce qui concerne les besoins en hydrogène pour désoxygéner complètement la biomasse, un calcul théorique simple à partir de la quantité de moles d'oxygène à retirer par hydro-désoxygénation permet d'estimer ces derniers à environ 5-5.5 m% de la biomasse. Ceci correspond aux besoins concrets en hydrogène évalués dans des procédés comme IH² et les procédés similaires (Marker, T. et al., 2012; Dutta, A. et al., 2015; Zheng, N. et al., 2017).

La figure 1.8, que nous avons produit sur la base des brevets et de conférences traitant du procédé, illustre le procédé IH². Le schéma est certes complexe, mais plus complet que les diagrammes présentés par Shell qui reste très évasif sur cette technologie. Pour générer de l'hydrogène à partir d'un réacteur de vaporeformage, des prétraitements des gaz sont nécessaires selon GTI qui tente de simplifier le procédé sur le traitement des gaz (Marker, T. et al., 2021). Ainsi, pour éviter la désactivation du catalyseur, une unité d'hydrotraitement est probablement ajoutée avant le reformage pour saturer les hydrocarbures oléfiniques. Un lit de ZnO est utilisé pour éliminer le H₂S. Une unité de WGS, ici appelée LTS pour *low temperature shift*, et une unité de capture du CO₂, par purification des amines, permettent enfin de convertir le CO en CO₂ et H₂ puis d'éliminer le CO₂ avant le reformage.

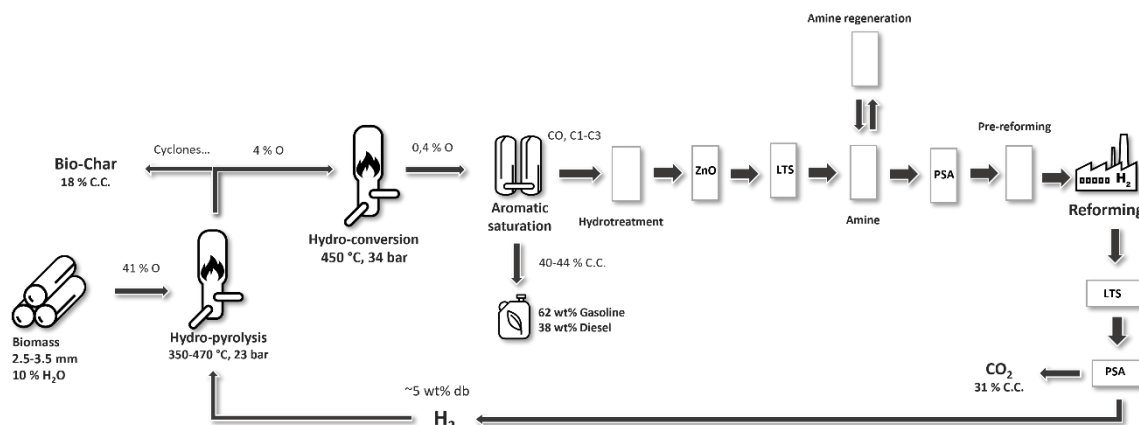


Figure 1.8: Représentation du procédé IH² d'après les informations disponibles dans les brevets et conférences

1.5.2.1.1 Optimisations du procédé IH² envisagées de GTI

Les concepteurs du procédé IH² ont présenté récemment un projet pour optimiser les rendements (> 60 %) avec une source d'hydrogène externe provenant de méthane fossile ou par électrolyse de l'eau. Ceci peut alors permettre la conversion des gaz reformés en carburants par synthèse FT ou autre (figure 1.9) (Marker, T. et al., 2021). Pour le procédé Cool GTL (à droite), les fractions en C1-C3 produites par l'hydropyrolyse et l'hydroconversion sont reformées avant d'alimenter le réacteur de synthèse FT. Ce dernier permet simultanément la synthèse de carburants et l'hydrocraquage des cires. En valorisant les fractions C1-C3 en carburants, il devient nécessaire de générer l'hydrogène du procédé d'hydropyrolyse d'une autre façon. La figure 1.9 montre une production d'hydrogène par électrolyse. Cependant, une autre présentation de GTI en 2021 employait un second reformeur alimenté par du méthane.

Les défis de ces approches sont nombreux : la conversion du carbone des gaz en syngas est incomplète, entre 60 et 70 % en incluant les réactions de WGS (voir Figure 5.1: Conversion du méthane en fonction de la température, du ratio O/C et de la pression; d'après Aasberg-Petersen et al., 2004). De nouvelles unités de procédé sont nécessaires pour les étapes supplémentaires représentées par la synthèse des carburants ou le raffinage. D'un point de vue économique, l'utilisation de l'unité de reformage à la vapeur avec du méthane

fossile pour produire l'hydrogène nécessaire à l'hydrolyse est potentiellement intéressante car elle ne demanderait pas d'unité supplémentaire pour la production d'hydrogène. Dans une présentation de GTI de 2021, il est cependant envisagé d'employer 2 reformeurs pour convertir le méthane en hydrogène. Les explications d'un tel choix n'ont pas été précisées (Marker, T., 2021).

En utilisant du méthane fossile pour générer l'hydrogène plutôt que l'électrolyse, une I.C. plus élevée en découle. Les ACV effectuées par GTI indiquent toutefois une réduction d'I.C. d'au moins 60 % (Marker, T. et al., 2021). La C.C. de ce type d'approche pourrait être légèrement supérieure à 60 % sur la base des données disponibles (amélioration de 46 % du rendement par rapport à une C.C. de 40-44 %). Nous sommes d'avis que les prévisions de GTI soient probablement légèrement optimistes.

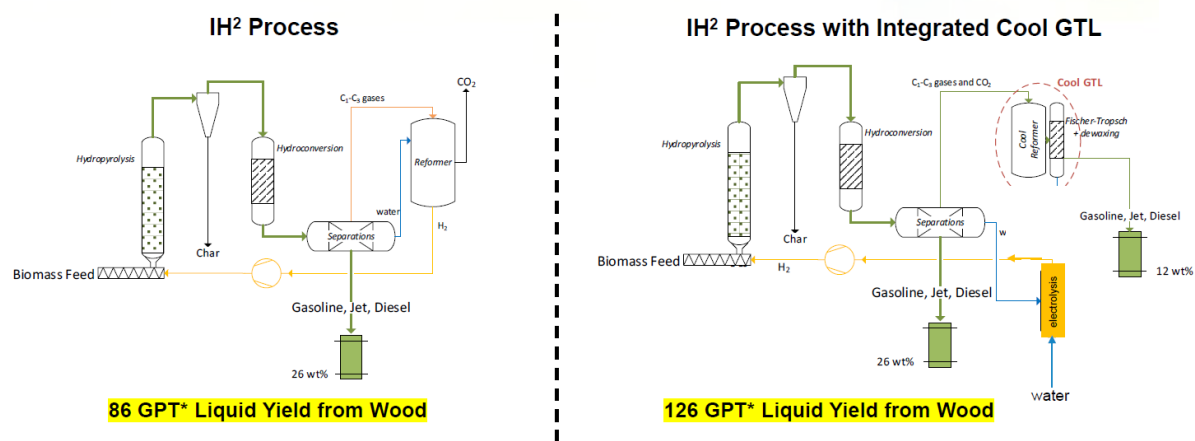


Figure 1.9: Optimisation du procédé IH2 pour augmenter les rendements d'après Marker, T. et al., 2021

1.5.2.2 Optimisation des rendements par suppression de la réaction de gaz à l'eau reconversion du CO₂ par réaction de gaz-à-l'eau inverse.

Augmenter drastiquement les rendements des procédés de conversion de biomasse par l'utilisation d'hydrogène a été étudié depuis les années 2000 théoriquement (Eliasson, B. et Bossel, U., 2003; Agrawal et al., 2007; Shinnar et Citro, 2006), par simulations (Hillestad, M. et al., 2018; Dossow, M. et al., 2021) ou envisagée dans des projets commerciaux (Enerkem, Varenne, BELT, La Tuque) ou plus récemment par le professeur E. Robert de

l'École Polytechnique de Montréal en collaboration avec l'Institut Royal de Technologie de Suède (KTH) (Mesfun, S. et al., 2022). Deux approches sont observées : la première, à notre avis difficile à concrétiser de façon économiquement compétitive, donnerait des rendements de plus de 80 % par RWGS alors que la seconde, plus pragmatique, vise simplement à éviter la réaction de gaz à l'eau et augmenter les rendements entre environ 54 et 65 %. Des estimations des besoins en hydrogène sont discutées pour illustrer ces enjeux en se basant sur des données des gazéificateurs Choren® et Pearson® ou des estimations issues du projet d'Energkem à Varennes.

L'approche historique pour atteindre des conversions carbone de 60 % à plus de 90 % mettait l'accent sur l'électrolyse de l'eau pour générer l'hydrogène et sur le RWGS (Eliasson, B. et Bossel, U., 2003; Hillestad, M. et al., 2018; Dossow, M. et al., 2021). Bossel considère qu'il est plus efficace thermodynamiquement et économiquement de favoriser une économie basée sur les hydrocarbures synthétiques où le carbone proviendrait de la biomasse et l'hydrogène de l'eau, plutôt qu'une économie basée uniquement sur l'hydrogène. En mobilité, les carburants synthétiques, contrairement à l'hydrogène, peuvent employer les mêmes moteurs, et ce, sans problème supplémentaire de transport et de stockage, etc. (Eliasson, B. et Bossel, U., 2003; Bossel, 2006). Le transport et le stockage de l'hydrogène sont complexes et requièrent soit de très hautes pressions (300-800 bar), soit de très basses températures (cryogéniques, à environ -250 C) ou l'utilisation de matériaux pour absorber et désabsorber l'hydrogène (Abdalla, A. et al., 2018; Godula-Jopek, A. 2014). La sécurité des installations à haute pression ou très basse température, l'isolation thermique nécessaire comme l'énergie de compression ou de refroidissement des gaz impliquent des coûts en équipements et en énergie supplémentaires (ibid.). Hors la technologie LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carrier), les technologies de transport par adsorption ou absorption sur des matériaux ne sont pas matures. Les matériaux absorbant l'hydrogène ont un pouvoir de rétention faible, de 10-15 m%. Des fuites d'hydrogène sont à considérer : ~5 % pour le transport par camion et ~4 % lorsque produit par électrolyse de l'eau contre 1 % lorsque produit par reformage (Fan, Z. et al., 2022). L'utilisation de l'hydrogène sur son lieu de production de l'hydrogène est à privilégier car plus économique.

Agrawal et al. (2007) suggèrent qu'augmenter drastiquement les rendements de la conversion de biomasse en carburants par l'utilisation d'hydrogène pourrait réduire de 60 % l'utilisation des terres pour une même quantité de biocarburant produite sans optimisation par hydrogène. Shinnar et Citro considèrent que la quantité de carburants pouvant être produite pourrait être 3 ou 4 fois plus importante que pour l'éthanol cellulosique (2006). Concrètement, ce type d'approche se heurte à des problèmes de viabilité économique en raison de l'apport important en hydrogène nécessaire. Deux projets du Québec – celui d'Energkem et celui du professeur Robert (Mesfun, S. et al., 2022) - paraissent envisager non pas d'utiliser l'hydrogène pour maximiser les rendements à des taux supérieurs à 70-80 % en convertissant le CO₂ par RWGS, mais d'éviter l'étape d'ajustement du ratio H₂:CO du syngas avant la synthèse de carburants. Les explications associées à ce choix et les gains de rendements qui peuvent être estimés méritent une discussion plus approfondie.

Dans le cas des procédés de gazéification de biomasse, il est possible de fournir de l'hydrogène pour éviter la réaction WGS qui permet d'ajuster le ratio H₂:CO de moins de 1 à 2-2.15. L'amélioration de rendement possible et la quantité d'hydrogène nécessaire dépendent des conditions d'opération du gazéificateur. Lorsque l'oxydant employé au gazéificateur est principalement de l'oxygène, la conversion de biomasse en monoxyde de carbone est plus élevée, mais le ratio H₂:CO est plus faible que lorsque de la vapeur d'eau est employée conjointement avec de l'oxygène. Ceci implique des besoins en hydrogène plus importants. D'après des estimations effectuées à partir des données des gazéificateurs Choren (oxygène comme oxydant) et Pearson (vapeur comme oxydant), éviter la réaction WGS permet d'augmenter les rendements au gazéificateur d'environ 41 % à 67 % et de 49 % à 54 %, respectivement (E4Tech, 2009) (Annexe 1). La demande en hydrogène pour le premier cas est de 5-7 m% de la biomasse sèche et de moins de 1 m% dans le second (Annexe 1.1). Des complications opérationnelles se posent dans le cas où de la vapeur est employée comme oxydant. En effet, vu que la réaction générée est endothermique et que la génération d'huiles peut augmenter, cela risque de causer des problèmes de colmatage et de corrosion.

L'étude du projet d'Enerkem (Enerkem, 2023) permet d'analyser concrètement ces enjeux (Annexe 4). Les données du projet sont : 90 MW de puissance pour la production d'hydrogène par électrolyse, la gazéification de 200 000 tonnes de matière sèche et la production de 125 ML de méthanol. Le rendement est estimé à environ 37 % et la demande en hydrogène entre 11-14 ktH₂, soit 5.5 à 7 m% de la biomasse. La conversion carbone est inférieure à 40 % à cause des pertes en carbone lors du prétraitement de la biomasse et, dans une moindre mesure, lors de la synthèse du méthanol (Marie-Rose, S. C., 2011). Outre le fait qu'une unité de WGS n'ait pas encore été démontrée à l'échelle industrielle, le gain touche seulement l'ajustement du syngas. Il est par ailleurs relativement coûteux : à 0.05 \$/kWh pour l'électrolyse de l'eau, c'est 361 \$ par tonne de méthanol uniquement pour l'énergie reliée à la production d'hydrogène. Le méthanol fossile se vend actuellement à environ 464 \$CAD/t (CHEMANalyst, 2023); ce qui rend difficile d'être compétitif avec les carburants fossiles même en considérant une prime pour le coût du méthanol vert. Les investissements nécessaires pour les électrolyseurs sont aussi dispendieux, à environ 200 M\$ (pour 90 MW), alors que le coût en capital (CAPEX) du projet complet est estimé à 1000 M\$ (Enerkem, 2023).

Maximiser davantage les rendements par l'approche électrolytique nécessite de convertir le CO₂ généré en CO par RWGS (réaction 8). La quantité d'hydrogène et la puissance électrique nécessaires sont plus importantes que pour l'ajustement du ratio H₂:CO. Il faut d'une part convertir le CO₂ en CO puis obtenir le ratio H₂:CO nécessaire à la synthèse FT. De 3 à 3.15 moles de H₂ sont théoriquement nécessaires pour convertir une mole de CO₂ pour la synthèse FT alors que 1.4 à 1.55 moles de H₂ sont nécessaires pour un ratio H₂:CO de 0.6 du syngas initial. De plus, il n'est pas possible d'employer les produits de la gazéification pour générer une partie de l'hydrogène. Ce type d'approche d'optimisation des rendements paraît donc poser des défis significatifs au niveau des coûts et de la puissance électrique nécessaire. L'approche implique aussi d'utiliser une méthode de déconstruction de la biomasse qui génère de grandes quantités de CO₂ biogénique que l'on souhaite ensuite reconverter en produits. Éviter en un premier temps la génération de CO₂ biogénique est plus efficace. L'approche par hydro-méthanation le démontre.

1.5.2.3 Hydro-méthanation de charbon et de biomasse

La dernière approche d'utilisation d'hydrogène vise la conversion de biomasse majoritairement en méthane. Le méthane généré peut soit devenir le produit principal du procédé, soit être vaporeformé pour produire un gaz de synthèse en vue de la production de carburants. La première voie est illustrée par le projet G4 Insights avec de la biomasse (figure 1.6). Elle est adoptée pour la majorité des projets impliquant du charbon (Fredersdorff, C. G. V., 1961; Lessard, R.R. et al., 1981; Nomura, K. et al., 2000; Yabe, H. et al., 2005; Sirdeshpande, A. et al., 2020). La seconde voie est celle des projets Hynol et Viresco de l'Université de Californie-Riverside, validées autant pour la biomasse que le charbon (figures 1.6 et 1.7).

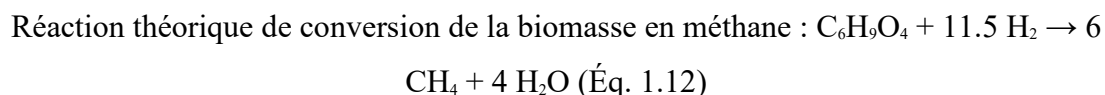
Globalement, bien que la voie d'hydro-méthanation ait été poursuivie davantage pour le charbon, l'application à la biomasse permet de mieux bénéficier des réactions exothermiques de l'hydrogène (hydro-désoxygénation et hydro-méthanation). Elle permet de hauts rendements et de générer l'hydrogène à partir des produits de gazéification. Noter que des ressources fossiles peuvent facilement être employées pour optimiser la viabilité des projets en respectant la réduction d'I.C. Les différents efforts de recherche et d'industrialisation ici décrits ciblent principalement le Québec et la biomasse en se focalisant sur le rendement, la maturité technologique et les défis associés. Les efforts touchant le charbon sont brièvement décrits lorsqu'ils offrent, à notre analyse, de nouvelles pistes à explorer pour la biomasse. En comparant les résultats de l'hydro-méthanation de charbon et de biomasse, cette dernière est potentiellement beaucoup plus réactive que le charbon à l'hydrogène : ce qui implique de meilleurs rendements et des temps de réaction plus courts.

1.5.2.3.1 Hydro-méthanation au Québec

Il y a peu de projets d'hydro-méthanation dans la littérature. Cependant, Énergir (Québec) a été un partenaire important du projet de G4 Insights. Dans un premier temps, la biomasse est traitée par hydro-pyrolyse entre 400 et 650 °C. Les produits sont ensuite convertis par catalyse en méthane (Keefner, B. et al., 2016). Les premiers brevets datent de 2010. Un

projet pilote de 100 kg/h de biomasse a été effectué au centre de recherche et développement d'Énergir à Boucherville en 2016. Suite à des résultats convaincants en 2016, une usine de démonstration était prévue pour 2025 au Saguenay-Lac St-Jean (Aviso Conseil, 2019). Aucune annonce à ce sujet n'a été faite depuis 2019. Un brevet soumis par G4 Insights en 2022 indique que le projet reste d'actualité (Babicki, M. et al., 2023).

Les rendements en hydrogène sont équivalents ou inférieurs à ceux de l'hydro-pyrolyse (40-44 %) et la demande en hydrogène est plus importante. Jusqu'à 50 % du méthane généré peut servir à produire l'hydrogène. Le monoxyde de carbone produit lors de la gazéification sert, par WGS, à générer de l'hydrogène. Le char peut atteindre 21 % du carbone de la biomasse et il est brûlé pour alimenter l'unité de vaporeformage (Keefer, B. et al., 2016). Aussi, sur le site internet de l'entreprise, une équation chimique (site G4Insight) pour la formation de méthane à partir de biomasse permet d'estimer les besoins d'hydrogène à environ 16 m% de la biomasse. La valeur correspond à la valeur théorique des besoins en hydrogène pour complètement désoxygéner la biomasse et la convertir en méthane. Concrètement, les besoins sont moins élevés puisque du char et de l'hydrogène sont générés à l'intérieur même du gazéificateur, et ce, à cause de la vapeur et de l'énergie générées par la méthanation (Keefer, B. et al., 2016).



En conclusion, le procédé actuel n'offre pas une amélioration de rendement significative par rapport aux autres procédés de conversion de biomasse. Il demeure intéressant de souligner qu'une certaine expertise pour l'hydro-méthanation a été développée au Québec.

1.5.2.3.2 Hydro-méthanation de biomasse hors Québec

Outre le procédé de G4 Insights, hors Québec, les projets d'hydro-méthanation de la biomasse sont rares. Les raisons sont que la demande en hydrogène est considérable (Zheng, N. et al., 2017; Dong, Y., et Borgwardt, R., 1998), que les méthodes standards de production d'hydrogène sont polluantes (IEA, 2019) et que, sans catalyseur, la cinétique de réaction de l'hydrogène avec la biomasse est lente (Norbeck, J. M. et al., 2011). Cependant,

ces problématiques peuvent être en partie résolues de diverses manières. Tel que présenté précédemment pour le procédé Hynol et Viresco (figures 1.6 et 1.7), la demande en hydrogène peut être en partie ou complètement comblée à partir du syngaz par les réactions de vaporeformage d'hydrocarbures (réaction 1.10) suivies ou non d'une réaction de WGS (réaction 1.2). Afin d'éviter des pertes de rendements, la réaction de WGS devrait être évitée (ex : procédé Hynol). Cependant, sans WGS, la quantité d'hydrogène disponible est de facto réduite. Une source de méthane externe peut toutefois être envisagée pour production d'hydrogène plus importante qui serait à la fois biogénique et fossile (Dong, Y et Steinberg, M., 1996). Les cinétiques de réaction peuvent être optimisées soit par l'emploi de vapeur d'eau, en augmentant les températures d'opération (Norbeck, J. M. et al., 2011) ou encore par l'usage de catalyseurs (Mehta, D. et al., 2017).

Par ces derniers ajustements, il a en fait été possible d'atteindre des conversions carbone de plus de 85 % avec des temps de résidence courts, de moins de 10 secondes (Steinberg, M. et al., 1986; Norbeck, J. M. et Johnson, K., 2002; Mehta, D. et al., 2017). M. Steinberg et al. ont été les premiers à montrer le potentiel d'une grande conversion carbone de la biomasse sous atmosphère d'hydrogène (Steinberg, M. et al., 1986). À 1000 °C, 34 bar et un temps de résidence d'une seconde, plus de 75 % du carbone était converti en méthane et 15 % en CO et BTX (benzène, toluène et xylène) pour une conversion carbone de plus de 90 %. À plus basse pression, la formation de CO prédomine sur le méthane. De plus faibles températures affectent significativement les rendements. La figure 1.10 présente le montage expérimental employé et les résultats obtenus. La biomasse tombe en chute libre, ce qui permet de maintenir les températures d'opération aux valeurs choisies, mais ne permet pas une compréhension des effets associés à la réaction de l'hydrogène avec la biomasse sur la température d'opération du réacteur.

Études Steinberg (1986)

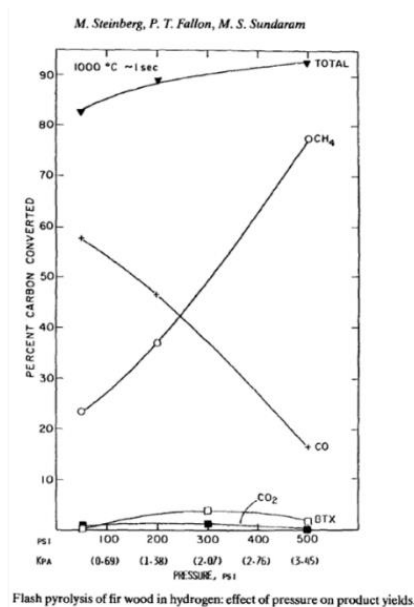
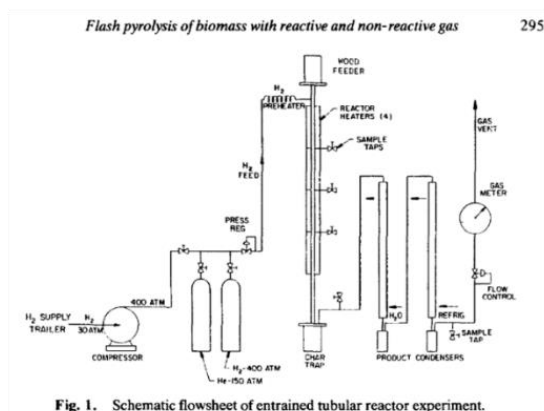


Figure 1.10: Schéma du montage expérimental de Steinberg pour l'hydro-pyrolyse à 1000 °C

Les études de Steinberg sont à l'origine du procédé Hynol vers 1990 (U. Californie) et du procédé Viresco vers 2000-2015 (Maffly, B., 2013). L'ajout de vapeur conjointement à l'hydrogène dans le réacteur d'hydro-gazéification constitue une innovation importante qui permet d'augmenter la cinétique de réaction par un facteur de 30. La conversion carbone à des températures entre 600 et 800 °C est de plus affectée positivement (Jeon, S. K. et al., 2007). La cinétique de réaction et les rendements dépendent aussi des températures d'opération (figure 1.11) dans le cas d'hydro-gazéification du pin (ibid). Les rendements augmentent plus spécifiquement d'environ 25 % à 625 °C à plus de 60 % à 760 °C avec de la vapeur.

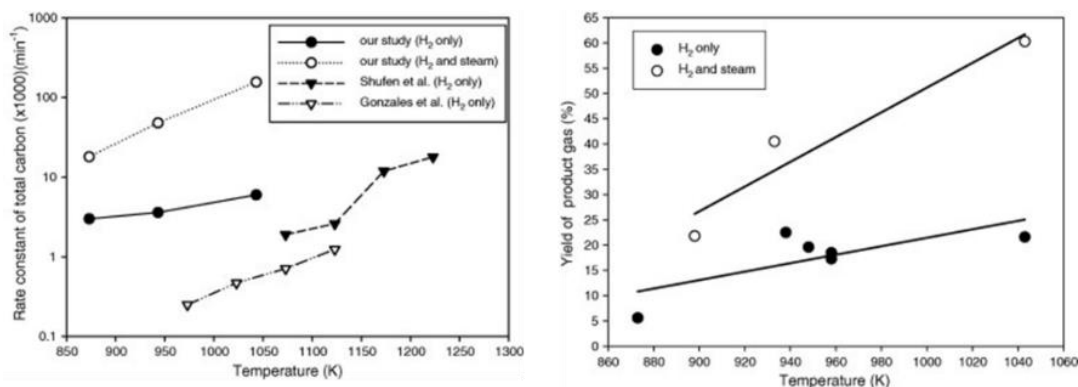


Figure 1.11: Cinétique de réaction de l'hydrogène avec la biomasse et rendements en gaz en fonction de la température et de l'utilisation de vapeur (Jeon, S. K. et al., 2007)

Les rendements du procédé de Viresco sont inférieurs à ceux obtenus par Steinberg à 1000 °C à cause de températures plus basses à 800-850 °C. La conception visait à limiter l'agglomération de composés alcalins dans des réacteurs sur lit fluidisé qui survenait à des températures supérieures à 850 °C (Norbeck, J. M. et Johnson, K., 2002). Cependant, les conversions carbone sont associées à des temps de réaction longs, soit une C.C. de 75 % en une heure à 800 °C ou encore une C.C. de plus de 85 % en plus de 7 heures (ibid.). Pour le procédé Hynol avec du bois de peuplier, à l'échelle de laboratoire, la C.C. au-dessus de 950 °C a même atteint 95 % en une heure (Dong, Y., et Borgwardt, R., 1998).

Pour l'hydro-méthanation catalytique (variation du procédé IH²), Shell a obtenu une conversion carbone d'environ 87 % dont 94.3 % de méthane, et ce à 450 °C, 22 bar et un temps de résidence des vapeurs de moins de 10 secondes (Mehta, D. et al., 2017). Le temps de résidence du char, plus long, n'est pas mentionné. La quantité d'hydrogène nécessaire est estimée à 12.85 m% de la biomasse.

L'Université du Pétrole de l'Est de la Chine a publié plusieurs études et quelques brevets sur la conversion de biomasse par hydro-méthanation (Qiao, Y. et al., 2020; Li, J. et al., 2022; Tian, Y. et al., 2021). Il est cependant difficile de connaître les conditions d'opération exactes. La gazéification est effectuée sur lit fluidisé circulant alimenté par un syngas entre 700 et 900 °C (Qiao, Y. et al., 2020). Les ratio H₂ dans le gaz porteur, la température d'opération ainsi que des catalyseurs de bio-charbon ont été étudiés. Il n'a pas été possible

de calculer le rendement d'après les résultats publiés. Le gaz de synthèse est à 50 % du CO, environ 25 % du méthane et la quantité de CO₂ généré est faible (Li, J. et al., 2022; Tian, Y. et al., 2021). Avec des catalyseurs de biochar situés sur un lit fixe sous la zone d'hydro-pyrolyse (figure 1.12), la conversion de la biomasse en gaz avec 20 % H₂ et 80 % N₂ est pratiquement complète en 20 minutes entre 900 et 1000 °C (Li, J. et al., 2022). L'installation expérimentale est similaire à celle de Steinberg et al. (1986) et Dong, Y., et Borgwardt, R. (1998).

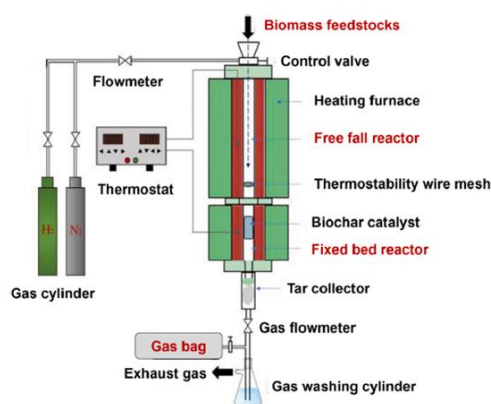


Fig. 1. Experimental setup for pyrolysis-catalytic cracking.

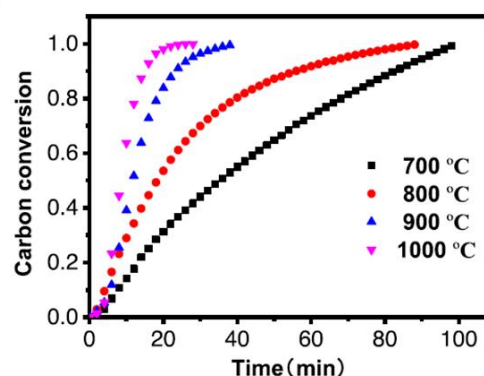


Fig. 3. Conversion-time relationships for PSC catalysts at different temperatures (PSC: pine sawdust char).

Figure 1.12: Montage expérimental et C.C. pour l'hydro-pyrolyse de biomasse avec catalyseurs de biochar (Li, J. et al., 2022)

1.5.2.3.3 Hydro-méthanation de charbon et de plastique

Les rares études effectuées avec de la biomasse (Dong, Y., et Borgwardt, R., 1998) montrent généralement de meilleurs résultats que l'hydro-méthanation de plastique ou de charbon, notamment en ce qui concerne les temps de résidence et même les rendements. L'interprétation des données est difficile car les variables étudiées sont souvent différentes, e.g. quantité H₂, pression, température, autres gaz présents, catalyseurs, etc. Les conditions expérimentales de laboratoire sont aussi difficiles à transposer dans des conditions d'applications industrielles (Dong, Y., et Borgwardt, R., 1998; Xu, W. C. et al., 2002). Il demeure que la biomasse présente une plus grande réactivité par rapport au charbon (Dong et Borgwardt, 1998) en fonction de caractéristiques différentes. Ceci est illustré par la

gazéification à la vapeur de la biomasse dans une expérience d'hydro-méthanation/hydro-gazéification dont le taux de gazéification est de 4 à 10 fois supérieur que pour le lignite (ibid.).

La meilleure réactivité s'explique par un contenu en matières volatiles, en hydrogène et en oxygène plus important ainsi qu'une porosité plus grande de la biomasse par rapport au charbon. On compte près de deux fois plus de matières volatiles dans la biomasse à 80-90 % de son contenu (ibid.). Cela facilite l'accès des réactifs au carbone et limite la formation de char à 10-20 % du carbone (45 % pour le charbon) lors d'hydro-gazéification à 800-950 °C et 30-50 bar d'hydrogène (Xu, W. C. et al., 2002). La plus grande réactivité s'explique aussi par la présence plus importante d'hydrogène et d'oxygène dans la biomasse. Le taux d'hydrogène par rapport au carbone est d'environ 1.3-1.5 contre 0.5-0.6 pour le charbon et le taux d'oxygène par carbone de 0.8-0.9 contre 0.1-0.3 (Dong, Y., et Borgwardt, R., 1998). L'oxygène favorise notamment les réactions exothermiques d'hydro-désoxygénation. Enfin, la porosité est de 40-50 % pour la biomasse contre 2-18 % pour le charbon et les pores de 20-30 µm contre 5 Å. Ceci, comme la présence de matières volatiles, facilite l'accès des réactifs au carbone à convertir.

Les projets de conversion de biomasse en condition d'hydrogène visaient notamment à limiter les températures d'opération à moins de 900 °C, voire moins de 850 °C. Inversement, malgré la plus faible réactivité du charbon, plusieurs projets opèrent autant à 600 et 700 °C qu'à des températures supérieures à 900 °C. La maturité et la diversité des projets réalisés avec le charbon sont la conséquence d'efforts soutenus depuis les années 60. Les différences de résultats obtenus avec du charbon et du plastique par rapport la biomasse apportent des connaissances nouvelles sur l'utilisation de l'hydrogène.

1.5.2.3.3.1 Efforts d'hydro-méthanation à températures modérées pour le charbon et le plastique

Exxon a en premier recherché à convertir le charbon par hydro-méthanation (figure 1.13), sur lit fluidisé en présence de catalyseurs alcalins (à base de potassium), à des températures de 600-700 °C (Hirsch, R. et al., 1982).-Les méthodes courantes de méthanation basées sur le charbon s'effectuent habituellement par gazéification à plus de 900 °C suivie

d'un WGS et d'une méthanation à environ 425 °C. L'hydro-méthanation catalytique apporte plusieurs avantages (ibid.) :

- Une intégration plus efficace de la chaleur et un apport d'énergie externe limité;
- Une réduction très importante de l'utilisation d'oxygène;
- Pas de problématiques associées aux cendres fondues et aux huiles pyrolytiques;
- Pas d'unités de WGS et de méthanation;
- Utilisation de températures modérées

Plusieurs brevets ont été déposés entre 1970-1980 par Exxon pour l'hydro-méthanation du charbon. Les travaux ont été poursuivis de 2000 à 2020 dans le cadre du projet Great-Point Energy (Sirdeshpande, A. et al., 2020; Koh, K. et al., 1978). Bien que l'intérêt en Asie semble perdurer, un projet d'investissements de 1.3 milliard en Chine, annoncé en 2013, ne s'est pas concrétisé. Li et al. (2021) remarquent que plusieurs usines commerciales seraient en opération en Chine, le contexte géopolitique ne nous a pas permis de le confirmer.

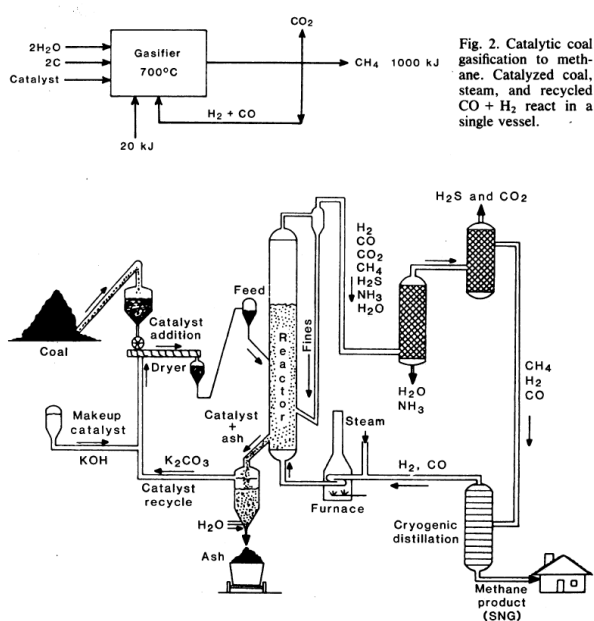


Figure 1.13: Procédé d'hydro-méthanation d'Exxon (Hirsch, R. et al., 1982)

Les technologies d'hydro-méthanation alcaline s'approchent rapidement d'une maturité technologique. Des transferts technologiques sont à notre avis possibles du domaine du charbon à la biomasse. Cependant, les temps de résidence de plusieurs heures pour 90 % de conversion du charbon en gaz (Hirsch, R. et al., 1982) vont avoir un impact sur la taille

des réacteurs, donc le CAPEX. Dans le cas de la biomasse, peu de données sont disponibles pour la méthanation alcaline, mais des enjeux au niveau des temps de résidence et des catalyseurs sont à prévoir.

À plus haute température, des résultats expérimentaux de l'hydro-méthanation du charbon (Gil et Smolinski, 2015) (Janina et Szczerców) sont présentés à la figure 1.14. Une conversion de 80 % (charbon Janina, 900 °C) est obtenue en plus de deux heures alors qu'avec l'hydrogazéification de la biomasse une telle conversion est obtenue en 1 heure seulement à 800 °C (procédé Viresco, Norbeck, J. M. et Johnson, K., 2002). Tel que discuté précédemment, il apparaît que la conversion de biomasse par hydro-méthanation est probablement plus simple que celle du charbon au niveau de la réactivité.

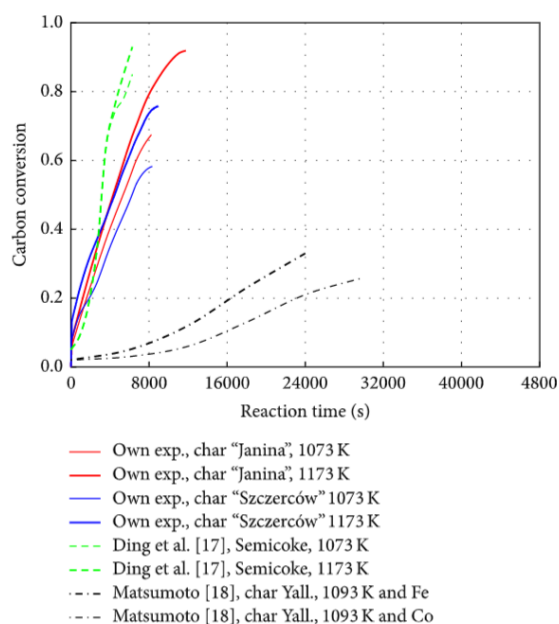


Figure 1.14: Réactivité du charbon lors de l'hydro-méthanation à 80 bar (Gil et Smolinski, 2015)

L'hydro-méthanation catalytique du plastique à 300 °C et 50 bar (Lee et al., 2021) donne des rendements de 97 % en méthane, mais le temps de résidence dans le réacteur est de 3 ou 4 heures.

1.6 Considérations sur l'optimisation des procédés de conversion de biomasse par l'utilisation d'hydrogène

Les utilisations d'hydrogène pour la conversion de biomasse semblent actuellement limitées à la désoxygénation de la biomasse, à éviter les réactions de WGS ou la reconversion du CO₂ en CO pour augmenter les rendements. Les approches favorisant l'hydro-méthanation de la biomasse en méthane ont été moins explorées. On compte par exemple les projets de l'Université de Californie – Riverside (Hynol et Viresco) par hydro-gazéification et certains brevets de Shell et GTI par hydro-méthanation catalytique principalement (Mehta, D. et al., 2017). Pour le charbon, la taille des usines pilotes est relativement importante (jusqu'à 240 tonnes par jour) (Scharf, H.-J. et al., 1984; HYGAS, 1975; NEDO, 2013), mais aucune usine commerciale n'est aujourd'hui en opération bien que plusieurs projets aient été annoncés.

La réactivité de la biomasse à l'hydrogène et à la vapeur, étant supérieure au charbon (Dong, Y., et Borgwardt, R., 1998), il devient possible d'envisager des rendements supérieurs à ceux obtenus avec le charbon. La conversion en méthane du charbon par hydro-méthanation varie entre 42 et 60 % (projets de GTI, Rheinbraun et ARCH) (Fredersdorff, C. G. V., 1961; Scharf, H.-J. et al., 1984; Nomura, K. et al., 2000). Les quelques études disponibles avec la biomasse démontrent un potentiel de conversion carbone supérieur au charbon en ce qui concerne les temps de résidence (Jeon, S. K. et al., 2007) et de rendements (>85 %) pour l'hydro-méthanation catalytique (Mehta, D. et al., 2017) et pour des températures élevées (Steinberg, M. et al., 1986; Dong, Y., et Borgwardt, R., 1998). Il faut rappeler que les bilans économiques mitigés des procédés d'hydro-méthanation du charbon en ont limité le déploiement. La situation peut être différente pour la biomasse en fonction d'une réactivité supérieure. Le marché est aussi différent. Pour un nouveau procédé comme l'hydro-méthanation du charbon, intégrer le marché nécessite des avantages significatifs sur les autres procédés fossiles. Un procédé de conversion de biomasse doit idéalement compétitionner avec les procédés fossiles, mais offrir des avantages économiques et environnementaux sur les autres procédés de conversion de biomasse peut être suffisant.

Les approches d'hydro-méthanation de la biomasse semblent a priori plus intéressantes que l'ajustement du ratio $H_2 : CO$ et du RWGS grâce aux réactions exothermiques d'hydro-désoxygénation. L'hydro-méthanation et la désoxygénation limitent la génération de CO_2 qui doit être reconverti par une réaction de RWGS. Contrairement aux autres approches, une partie de l'hydrogène nécessaire peut être générée par vaporeformage du méthane produit de la biomasse. D'une perspective économique, environnementale et technique, il est nécessaire de déterminer si l'hydrogène peut permettre d'optimiser la viabilité des procédés de conversion de biomasse et comment le produire et l'utiliser pour y arriver. Les enjeux sont nombreux et concernent les points suivants :

- Impact d'une amélioration des rendements sur la viabilité du projet;
- Emploi des ressources fossiles et en quelles quantités;
- Méthodes et paramètres d'opération pour la production d'hydrogène avec un impact environnemental minimisé et une viabilité économique maximisée;
- Approche catalytique de l'hydro-méthanation basse température (~ 425 °C) versus haute température (> 900 °C) pour l'obtention de hauts rendements;
- Contraintes opérationnelles liées à l'utilisation de catalyseurs;
- Contraintes opérationnelles liées aux hautes températures,
- Etc.

Le prochain chapitre traite du cadre d'analyse à adopter pour évaluer le potentiel de différents procédés. Le chapitre 3 s'attarde à décrire les réacteurs principaux envisagés pour les procédés étudiés et les unités d'opération associées. Le chapitre 4 explicite l'effet de l'amélioration des rendements sur la viabilité économique à partir de la quantité de méthane fossile employée. Le chapitre 5 résume les différents moyens de production de l'hydrogène et de la réduction des impacts environnementaux du vaporeformage du méthane. Les chapitres suivants répondent à la liste des principaux enjeux en se concentrant sur l'hydro-méthanation catalytique (chapitre 6) et l'hydro-méthanation à haute température (chapitre 7).

Chapitre 2 - Cadre d'analyse

Pour une décision éclairée et justifiable, le choix des critères d'analyse d'un projet est crucial. Les méthodes standards d'ingénierie pour la conception de projets comme le Peters et Timmerhaus (2003) ou pour l'analyse environnementale diffèrent cependant dans les critères employés par rapport à ceux des organismes financeurs.

Les méthodes standards proposent de se baser sur la viabilité économique définie par des variables comme le retour sur l'investissement (ROI), le taux composé de croissance annuelle moyen (TCAC), la valeur nette comptable (VNC), la période de recouvrement et la minimisation des investissements. Les politiques des organismes subventionnaires sont plus axées sur les coûts par tonne de CO₂ évitée (Québec) ou la minimisation du coût minimal de production du carburant (États-Unis). En ce qui concerne l'analyse du cycle de vie (ACV), les normes ISO 14064-2 et ISO 14040-44 sont à notre analyse la démarche méthodologique à suivre (car normalisée). Les normes des carburants ciblent la réduction de l'intensité carbone (I.C.) habituellement exprimée en gCO_{2e}/MJ. Les financements gouvernementaux s'inscrivent souvent dans l'objectif de maximiser la réduction de CO_{2eq}; le Québec en est un bon exemple. Le choix des critères employés influence fortement les efforts à fournir d'une façon souvent sous-estimée.

Pour comprendre les défis posés aux entrepreneurs, une brève revue de l'état de l'art dans le domaine est nécessaire.

Les organismes majeurs que nous avons considérés sont : l'Agence Internationale de l'Énergie, section Bioénergie (IEA BioEnergy) pour une référence internationale, le BioEnergy Technologies Office (BETO) pour une référence nord-américaine reconnue, et le Consortium de recherche et innovations en bioprocédés industriels au Québec (CRIBIQ) pour une référence québécoise. Comprendre l'organisation du travail de ces groupes permet à la fois d'éviter les erreurs passées, d'analyser toute tendance et/ou biais de confirmation d'hypothèses/d'évaluation, voire d'approfondir l'étude des facteurs influençant la viabilité des projets. L'étude des approches prises par ces organismes nous permet une certaine standardisation des approches basée sur une meilleure compréhension des enjeux, notamment sur la communication des résultats. Une méthodologie simplifiée d'analyse

environnementale et de la viabilité des projets de conversion de biomasse sera ensuite proposée au chapitre 4.

2.1 Les organisations de référence.

2.1.1 IEA Bioénergie

Le rôle de IEA Bioénergie, fondée en 1978 dans l'objectif d'améliorer la coopération et l'échange d'informations sur les bioénergies entre les différents pays de la communauté internationale (IEA Bioenergy, 2022), est de produire de nombreux rapports d'experts qui détaillent de façon approfondie les enjeux techniques et économiques associés à la valorisation de biomasse. Dans le cadre de ce mémoire, plusieurs de ces rapports ont été consultés comme par exemple: *The Potential and Challenges of Drop-In Biofuels*, associé à la tâche 39 (Transport Biofuels), et *Sustainable-Lignin Valorization*, associé à la tâche 42 (Biorefining) (Karatzos, S. et al., 2014; Mastrolitti, S et al., 2021).

Une conclusion importante est que, si plusieurs projets pour convertir la biomasse en carburants sont en cours, aucun projet n'a encore atteint une capacité commerciale (TRL 9) pour la gazéification et la pyrolyse d'après les bases de données des tâches 33 et 34 de IEA Bioenergy (Figure 2.1 pour la tâche 33).

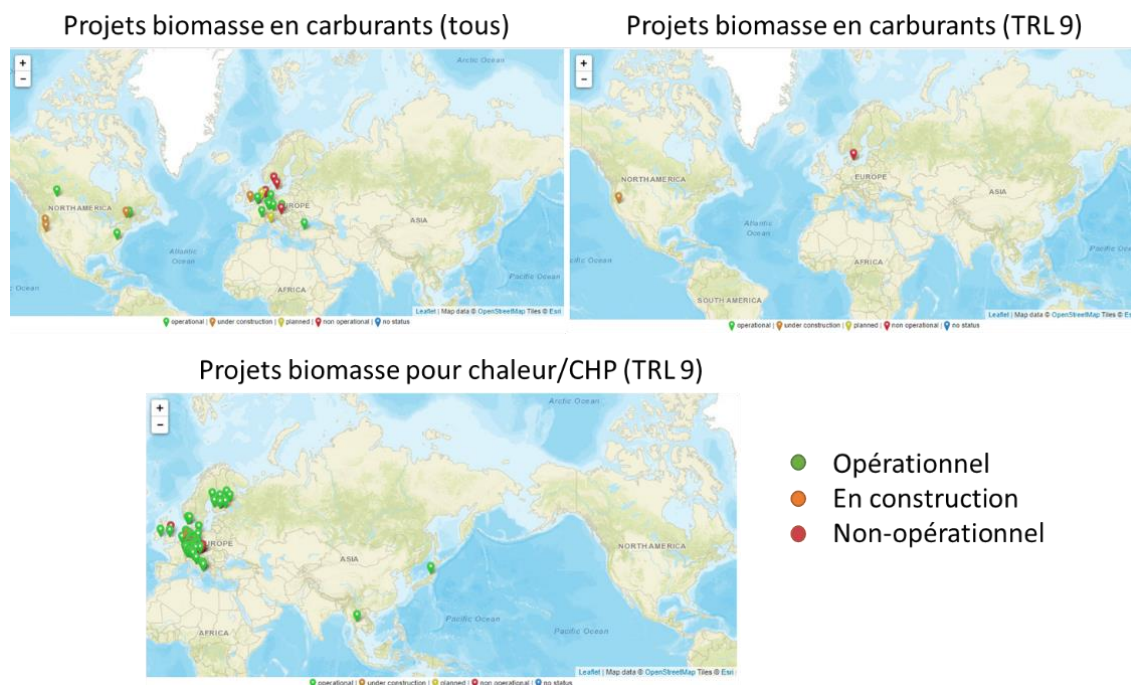


Figure 2.1: Projets de conversion de biomasse par gazéification d'après les données de la tâche 33 de IEA Bioénergie

2.1.2 CORDIS

CORDIS est le service communautaire européen d'information sur l'ensemble de la recherche et le développement (<https://cordis.europa.eu/fr>). La plateforme de l'organisme contient beaucoup d'information sur les projets européens de conversion de biomasse, notamment sur le financement, la période de financement, les acteurs impliqués et différents rapports liés aux projets. À partir des projets recensés par IEA Bioénergie, il est possible d'approfondir l'étude d'un projet avec CORDIS. Les informations disponibles sont cependant de quantité et de qualité variable, sans analyse critique externe des technologies ni de méthodes d'analyse standards.

2.1.3 BETO

Les méthodes d'analyse employées par le Bioenergy Technologies Office (BETO) sont potentiellement les plus avancées, les mieux financées et les mieux coordonnées. Les orientations du BETO, initialement développées sous le programme de Biofuel Systems Program (BSP) dans un plan stratégique en 1994, sont vers des recherches axées sur le

marché, l'analyse et le transfert de technologies reliées à la valorisation durable de l'ensemble des ressources issues de la biomasse, *e.g.* méthane, diesel, carburants d'aviation, bioproduits, etc. (Plan stratégique du BETO, 2016). Un des critères clés pour comparer les différents projets est le coût minimal de vente du carburant. Les cibles à atteindre pour les différentes technologies développées sont de moins de 3 \$US/gal (env. 1.02 \$CAD/L) pour 2022 et moins de 2.50 \$US/gal (env. 0.83 \$CAD/L) pour 2030 (BETO Peer Reviews, 2019). L'objectif des évaluations du BETO est de déterminer quelles sont les technologies les plus aptes à fournir des alternatives aux combustibles fossiles et d'ajuster le financement des projets et la poursuite ou non des projets en conséquence.

Le BETO s'implique concrètement dans les projets par l'entremise de laboratoires comme le National Renewable Energy Laboratory (NREL), l'Idaho National Laboratory (INL), l'Oak Ridge National Laboratory (ORNL) et l'Argonne National Laboratory (ANL). Les travaux du BETO touchent de nombreux projets et évaluent autant au niveau des ressources disponibles, des risques économiques, de la viabilité économique et de l'analyse environnementale.

Le BETO est considéré comme une référence. Plus de 870 projets ont été financés et évalués par les pairs depuis 2012 pour plus de 2.7 milliards de dollars (USD) (BETO Peer Review, 2016; BETO Peer Review, 2018; BETO Peer Review, 2020; BETO Peer Review, 2022). Pour chaque projet, une note est attribuée sur 10 en fonction de 4 critères d'évaluation : soit l'approche utilisée, les accomplissements et les progrès, la pertinence et les projets futurs. Pour l'approche, une importance est accordée à la pertinence technique des approches envisagées, mais plus encore à la capacité d'établir des cibles à atteindre et des moyens de s'attaquer aux risques d'échecs des projets. Parce que l'objectif premier du BETO est de réduire les coûts de production de la conversion de biomasse, les projets doivent être en mesure de démontrer de façon réaliste comment les actions poursuivies peuvent permettre l'atteinte de coûts de production réduits. Les facteurs critiques qui détermineront la viabilité technique et économique doivent être clairement établis pour permettre des points de décisions (go/no go).

2.1.3.1 Méthodologie d'analyse technico-économique du BETO

Les méthodologies employées par le *BETO* sont multidisciplinaires. L'évaluation économique et environnementale s'effectue habituellement en collaboration, voire entièrement par des groupes indépendants des projets. Par exemple, les experts du NREL réalisent l'étude technico-économique, ceux de l'ANL l'étude environnementale. Les risques d'obtention de résultats biaisés par les développeurs sont ainsi minimalisés.

Dans les analyses standard du BETO, les procédés sont comparés en fonction d'un approvisionnement de 2000 tonnes par jour de biomasse sèche opérant à 90 % de capacité (soit environ 330 jours par année) (Dutta, A. et al., 2015; Swanson, R. et al., 2010; Tao, L. et al., 2017) : ce qui est approximativement l'objectif du projet BELT à La Tuque. Un inventaire des équipements et intrants/extrants en matières et énergie est estimé et une liste exhaustive de ces derniers est donnée incluant le coût des équipements, les diagrammes d'écoulements associés et certaines informations sur la taille des équipements. La source des données est connue et affichée. La méthode inclut des estimations sur les coûts fixes, le nombre d'employés, les flux de trésorerie, etc. Il s'agit à ce niveau d'une analyse standard de procédé en ingénierie appliquée au domaine du bioraffinage (Dutta, A. et al., 2015; Swanson, R. et al., 2010; Tao, L. et al., 2017).

Cependant, les études du BETO fixent arbitrairement le retour sur l'investissement (ROI) à 10 % après taxes, soit environ 7 % des investissements totaux. La cible est alors le coût de production du carburant dans un contexte où 10 % de bénéfices après les taxes sont générés. Cependant, le prix de vente reste tributaire du marché ou de la demande; donc avec un impact sur le ROI. Ceci reste problématique dans un marché non défini où il n'y a pas d'indice de prix pour les la plupart des biocarburants, où peu de technologies sont déployées à l'échelle commerciale et où des innovations peuvent à tout moment modifier significativement les coûts de production. Malgré ces limitations, l'approche du BETO permet d'éviter de s'appuyer sur le marché pour comparer les technologies. Les technologies à coût minimal de production sont privilégiées.

En ce qui concerne les coûts en capital (CAPEX) de l'ensemble des équipements et ses infrastructures, le BETO considère que le procédé est mature, i.e. l'usine n'est pas la première mais une usine n . Ce concept est important et en partie limitant puisque les projets de conversion de la biomasse résiduelle en carburants sont aujourd'hui les premiers du genre. Ceci implique plus de risques et des CAPEX pour une première usine généralement plus élevés (Dutta, A. et al., 2015). Une étude sur la gazéification de biomasse du NREL indique un CAPEX du double par rapport à une usine n (Swanson, R. et al., 2011).

La figure 2.2 sur un procédé d'hydro-pyrolyse in-situ (Dutta, A., 2015) présente un exemple de sommaire des résultats finaux des analyses économiques. L'emphase est mise sur le prix minimal du carburant, les coûts de capitalisation finaux et l'efficacité du procédé (encadrés rouges). Le BETO s'appuie essentiellement sur la conversion carbone ou C.C., soit la quantité de carbone de la biomasse retrouvée dans les produits (C_{produits}) par rapport à la quantité de carbone initialement contenue dans la biomasse (C_{entrant}).

$$C.C. = \frac{C_{\text{produits}}}{C_{\text{entrant}}} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Selon NREL, la C.C. est en fait le facteur le plus déterminant de la viabilité économique (Iisa, K. et al., 2018).

Table ES-2. Economic Summary for *In Situ* Base Case (2022 Target)

**Process Engineering Analysis for Hydrocarbon Fuel Production
via *In Situ* Upgrading of Fast Pyrolysis Vapors**
Potential Research-Driven Pathway for Cost-Competitiveness by 2022

2,000 Dry Metric Tonnes Biomass per Day
All Values in 2011\$

Minimum Fuel Selling Price (MFSP)	\$3.37 /Gallon Gasoline Blendstock	
	\$3.85 /Gallon Diesel Blendstock	
	\$3.46 /Gallon Gasoline Equivalent (GGE)	

Gasoline Blendstock Production	40.4 MM Gal per Year	55.8 Gal per Dry US Ton Feedstock
Diesel Blendstock Production	13.4 MM Gal per Year	18.5 Gal per Dry US Ton Feedstock
Total Gasoline Equivalent Production	54.2 MM GGE per Year	74.9 GGE per Dry US Ton Feedstock
Delivered Feedstock Cost	\$80.00 per Dry U.S. Ton (Includes Capital Up to Throat of Pyrolyzer)	
Internal Rate of Return (After-Tax)	10.0%	
Equity Percent of Total Investment	40.0%	
On-Stream Factor	90.0%	

Capital Costs		Operating Costs (¢ / GGE Product)	
100: Feedstock (Additional Dryer & Blower Only)	\$500,000	Feedstock	106.9
200: Fast Pyrolysis & Vapor Upgrading	\$92,480,000	Natural Gas	0.1
300: Pyrolysis Vapor Quench	\$22,390,000	Catalysts	54.0
400: Hydroprocessing & Separation	\$32,540,000	Sand	-
500: Hydrogen Plant	\$70,640,000	Other Raw Materials	1.1
600: Steam System & Power Generation	\$52,450,000	Waste Disposal	1.8
700: Cooling Water & Other Utilities	\$9,450,000	Purchased Electricity	-
800: Water Management	\$17,160,000	Fixed Costs	46.9
Total Installed Equipment Cost (TIC)	\$297,610,000	Electricity Coproduct Credit	(4.4)
Land (115 Acres at \$14000 per Acre)	\$1,600,000	Capital Depreciation	48.0
Site Development	\$14,790,000	Average Income Tax	19.3
(% of ISBL)	10.0%	Average Return on Investment	72.5
Indirect Costs & Project Contingency	\$194,990,000		
(% of TIC)	65.5%	Operating Costs (\$ / Year)	
Fixed Capital Investment (FCI)	\$519,960,000	Feedstock	\$57,940,000
Working Capital	\$26,000,000	Natural Gas	\$100,000
Total Capital Investment (TCI)	\$545,960,000	Catalysts	\$29,290,000
Loan Interest Rate	8.0%	Sand	\$0
Loan Term (Years)	10	Other Raw Materials	\$610,000
Total Installed Equipment Cost per Annual GGE	\$5.49	Waste Disposal	\$1,000,000
Fixed Capital Investment per Annual GGE	\$9.59	Purchased Electricity	\$0
Plant Operating Hours per Year	7884	Fixed Costs	\$25,410,000
On-Stream Percentage	90.0%	Electricity Coproduct Credit	-\$2,360,000
Efficiencies		Capital Depreciation	\$26,000,000
Carbon Eff. to Organic Liquid after <i>In Situ</i> Upgrade	44%	Average Income Tax	\$10,480,000
Carbon Eff. for Hydroprocessing of Organic Liquid	91%	Average Return on Investment	\$39,300,000
Carbon Eff. for Overall Process (Biomass to Fuel)	40.4%	Total Plant Electricity Usage (kW)	43,173
Overall Plant Efficiency - HHV %	54.1%	Electricity Produced on Site (kW)	48,291
Overall Plant Efficiency - LHV %	54.3%	Electricity Purchased from Grid (kW)	0
		Electricity Sold to Grid (kW)	5,117
		Plant Electricity Use (kWh /GGE)	6.28
		Specific Operating Conditions	
		Feed Rate	Dry Tonnes / Day 2,000
			Dry Tons / Day 2,205
		Feedstock Cost	\$/Dry Ton \$80.00
			\$/Moisture+Ash Free Ton \$80.74

Version: PyVPU-v218 IS - 2022

Figure 2.2: Synthèse des données de l'analyse technico-économique de Dutta, A. et al., 2015

Les analyses du BETO comprennent habituellement une étude de sensibilité des variables sur le coût minimal du carburant afin d'estimer les risques associés à ces différentes variables, notamment rendements, investissements totaux, durée de vie des catalyseurs, capacité de l'usine, etc. Il peut être pertinent d'étudier l'évolution de la perception des risques associés à différentes technologies. Par exemple, les estimés du coût des matières premières sont passés de 80-120 \$US/ts à 60-80 \$US/ts et la durée de vie des catalyseurs de 0.5-2 ans à 1-2 ans. Dans tous les cas une analyse spécifique doit être faite pour chaque projet (exemple, BELT).

Concernant l'analyse environnementale, des analyses du cycle de vie (ACV) sont effectuées pour chaque projet majeur. Dans le cas du BETO, elle se concentre sur l'intensité

carbone (I.C.), qui représente la quantité d'émissions de CO₂eq par rapport à une quantité d'énergie fournie. Une cible de réduction de 60 % par rapport aux combustibles fossiles est visée par le BETO (Plan stratégique BETO, 2016). C'est le seul critère environnemental décrit dans les State of Technologies, synthèse des études effectuées par les groupes du BETO. La demande de réduction en I.C. dépend des différents gouvernements, voire des entreprises.

Quantifier l'I.C est standard dans les ACV où les facteurs associés aux émissions de CO₂eq sont évalués en gCO₂eq/MJ. Ce seul critère possède d'importantes limites car, lorsqu'on compare plusieurs procédés de production de biocarburants, les rendements pour une même quantité de biomasse en intrant varieront. Deux procédés avec la même I.C., mais des rendements différents, ne réduisent pas également la quantité de CO₂ évitée par un projets. Un procédé avec une plus grande production pour une même quantité de biomasse permet de remplacer davantage de combustibles fossiles et est donc supérieur environnementalement. Utiliser seulement l'intensité carbone, pour cette raison, ne permet pas clairement l'évaluation du coût économique d'une réduction d'émissions de CO₂ en \$/tCO₂. Ce dernier point est critique pour les états qui investissent massivement pour réduire leurs émissions à l'échelle nationale ou provinciale. De plus, certains procédés fossiles pourraient réduire leur I.C. tout en augmentant leur production. Ceci pourrait mener à des scénarios où la quantité d'émissions GES d'un procédé demeure stable ou augmente même si une réduction d'I.C. a été observée. Dans le cas des procédés de conversion de biomasse, l'enjeu se pose différemment mais reste critique. Comme nous le verrons plus loin (chapitre 4), une minimisation de l'I.C. peut limiter la réduction d'émissions GES et mener à la sélection de projets moins viables économiquement. Favoriser uniquement la minimisation de l'I.C. devrait, à notre avis, être pris en compte mais combinée à la réduction d'émissions GES associée au projet (chapitre 4).

Les évaluations complètes des impacts environnementaux comprennent l'étude des effets des procédés sur l'utilisation des terres, la consommation d'eau, etc. mais ne seront pas considérées ici. Par rapport à un outil comme SimaPro, recommandé pour les ACV à l'université Sherbrooke et à Grenoble INP, les évaluations avec le modèle GREET® (ANL) et les autres groupes de recherche associés à l'analyse environnementale (WATER

RESOURCE MANAGEMENT FOR BIOENERGY AND BIOPRODUCTS, INTEGRATED LIFE-CYCLE SUSTAINABILITY ANALYSIS...) du BETO sont plus spécialisées pour les biocarburants et permettent de valider les résultats obtenus avec les spécificités du procédé étudié.

2.1.4 CRIBIQ

Le Consortium de Recherche et Innovations en Bioprocédés Industriels au Québec (CRIBIQ), est un regroupement sectoriel de recherche industrielle qui a pour objectif de promouvoir et soutenir la réalisation de projets industriels dans les filières de l'économie biosourcée.

L'évaluation de l'impact environnemental des projets financés est quant à elle sous la responsabilité du Centre international de référence sur l'analyse du cycle de vie et la transition durable (CIRAIG) affilié à l'École Polytechnique de Montréal.

2.1.4.1 Méthodologie d'analyse technico-économique et environnementale du CRIBIQ

Le financement des projets octroyés par le CRIBIQ pour INNOV-R (INNOV-R, 2020) est évalué selon des critères de « qualité scientifique » et du « partenariat généré », mais aussi selon la maturité des technologies, la quantité de GES et le coût par tonne de GES évités, définis en fonction d'un scénario de référence (Guide du déposant Innov-R, 2022). La maturité technologique est évaluée en fonction de l'échelle de maturité et les projets devraient être au stade de preuve de concept en laboratoire ou de mise-à-l'échelle semi-pilote.

Pour les critères sur les émissions évitées, les projets devraient permettre une réduction d'au moins 50 000 tonnes de CO_{2eq} sur 10 ans. Le coût par tonne de CO₂ évitée est alors financé jusqu'à 20 \$/tonne de CO₂ par le gouvernement du Québec. La quantification des émissions GES est supervisée par le CIRAIG et s'appuie sur les méthodologies de référence ISO 14064-2 et ISO 14040-44.

2.2 Critères standards et d'évaluation sélectionnés

La méthodologie adoptée pour l'analyse économique s'inspire fortement de BETO, quelque peu différente de celle du manuel de référence de Peters et Timmerhaus (2003). En effet, le BETO recherche le prix minimal de production du carburant et non la maximisation des bénéfices. C'est l'approche adoptée car il semble plus logique de sélectionner des critères d'évaluation qui ne dépendent pas du marché.

En ce qui concerne l'analyse environnementale, à la fois l'I.C. et la réduction de GES ont été considérées dans ce projet. La méthodologie se rapproche de celle adoptée par le CRI-BIQ pour le programme de financement Innov-R. L'étude ne traite pas des autres aspects de l'ACV qui sont hors du cadre de notre étude.

L'approvisionnement est fixé à 2000 tonnes par jour, soit environ 650 000 tonnes de biomasse sèche par année, qui est la capacité envisagée pour le projet BELT, mais aussi standard pour le BETO. Le tableau 2.1 présente finalement l'ensemble des hypothèses qui seront utilisées et décrites dans les sections ci-bas.

Tableau 2.1: Critères d'évaluation employés pour l'étude du chapitre 4

Critères déterminants	
Conversion carbone (C.C.)	$C.C. = \frac{C_{produits}}{C_{biomasse}}$
Prix minimal du carburant	Ca\$/L
Intensité carbone (I.C.)	$I.C. = \frac{g_{CO_2 \text{ fossile}}}{MJ_{produits}}$
Réduction émissions GES fossiles	Nombre de litres produits * MJ/L * (I.C. _{foss.} - I.C. _{bio})
Réduction carbone fossile (R.C.)	$R.C. = \frac{tCO_2 \text{ fossiles évitées}}{tC_{biomasse}}$
Ratio biogénique	$Ratio \text{ biogén.} = 1 - \frac{C_{fossile \ entrant}}{C_{total \ produit}}$
Échelle TRL	1-9
Premium vert	$$/L_{bio} - \$/L_{fossile}$
Hypothèses générales	

Investissements totaux (I.T.)	800 M\$ à 1600 M\$
Capacité de l'usine	2000 tonnes de biomasse sèche par jour
Durée de vie de l'usine	30 ans
Évaluation financière (E.F.)	Sur 20 ans
Taux de rendement annuel après taxes (TRI)	10 % des I.T.
Retour sur l'investissement annuel (CAGR)	7 % des I.T.
Heures d'opération (90 % de la capacité)	7920 heures
Taxes sur les revenus (35 %)	2 % des I.T.
Dépréciation du capital	$DC = \frac{I.T.}{E.F.}$
Coûts fixes	5.5 % des I.T.
Coûts d'opération	
Récolte biomasse	100 \$/ts
Électricité	0.056 \$/kWh
Gaz naturel	52 c/m ³ ou 627 \$/t
Oxygène	100 \$/t
Estimation rapide du coût de l'ensemble des autres matières (gaz naturel, Oxygène, électricité, catalyseurs...)	4.4 % de la masse de la biomasse sèche (kg) en \$

2.2.1 Critères d'analyse économique employés

Les analyses Peters et Timmerhaus (2003) reposent essentiellement sur la comparaison des CAPEX, coûts de production (OPEX), les profits bruts, les ROI, retours sur les investissements, la valeur nette actuelle (VAN), la période de récupération des investissements, etc. Les méthodes sont standards (Thomas, D. S., 2017).

2.2.1.1 Coûts de capitalisation (CAPEX)

Les coûts de capitalisation représentent pour un projet les investissements totaux nécessaires associés principalement à l'acquisition des équipements et des infrastructures.

La validité des estimations se situe entre 30-50 % en première phase de projet et à environ 5 % en fin de planification lorsque les dessins d'ingénierie ont été complétés et que les fournisseurs ont fourni leurs soumissions (Peters et Timmerhaus, 2003).

Dans le cas des projets de bioraffinage, des facteurs de mise à l'échelle et d'indexation des coûts sont fréquemment employés. La mise à l'échelle d'équipements industriels se calcule par rapport à la capacité des équipements (Peters et Timmerhaus, 2003) :

$$\text{Coût à l'échelle} = \text{Coût original} * \left(\frac{\text{Capacité mise à l'échelle}}{\text{Capacité originale}} \right)^n \quad (\text{Éq. 2.2})$$

Le facteur n standard est 0.6, mais il peut varier dépendamment du type d'équipement. La mise à l'échelle ne devrait habituellement pas dépasser un facteur de 10 (ibid) avec au besoin une mise à jour (Peters et Timmerhaus, 2003; Dutta, A. et al., 2015). En ce qui concerne la conversion des en dollars canadiens, nous avons pris 1.3 \$CAD = 1 \$US et 1,5 \$CAD = 1 €.

$$\text{Coût aujourd'hui} = \text{Coût original} * \frac{\text{Index aujourd'hui}}{\text{Index original}} \quad (\text{Éq. 2.3})$$

Les estimations des investissements totaux des projets de conversion de biomasse, entre 800 et 1600 M\$, correspondent à celles retrouvées dans les études du BETO et dans la littérature (Dutta, A. et al., 2020, Swanson, R. M. et al., 2010 ; Tao, L. et al., 2017 ; Hoseinzade, L. et al., 2019).

2.2.1.2 Coûts annuels de capitalisation et dépréciation du capital

L'hypothèse de base est que le coût minimal de vente du carburant, qui est l'objectif de l'évaluation économique, reste stable dans le temps, et ce, en excluant les effets d'inflation. Ceci dit, les dépenses associées à l'acquisition de l'usine et des équipements, l'intérêt sur l'emprunt, etc., peuvent varier dans le temps.

Dans les études du NREL (BETO), 40 % des investissements initiaux sont financés par la dette qui est remboursée sur 10 ans à 8 % d'intérêt. De plus, le NREL utilise la dépréciation sur le capital pour déterminer les frais associés annuellement aux coûts de capitalisation et, conséquemment, le prix minimal du carburant (Dutta, A., et al., 2015).

La dépréciation du capital (DC) est basée sur l'idée que les équipements et infrastructures, au fil du temps, se détériorent et perdent de la valeur. Le calcul de la dépréciation est essentiel en comptabilité parce que la dépréciation est employée pour déterminer les taxes sur les revenus (Peters et Timmerhaus, 2003). Pour calculer cette dernière, on se base sur les investissements initiaux en capitaux fixes et on exclut généralement de ces derniers le coût du terrain qui ne perd pas de valeur avec le temps. La valeur de revente est aussi soustraite des coûts de capitalisation qui sont ensuite divisés par la vie utile du bien (Verrett, J. et al., 2020).

$$DC = \frac{\text{Investissements en capitaux fixes} - \text{Terrain} - \text{valeur de revente}}{\text{Vie utile}} \quad (\text{Éq. 2.4})$$

Dans le contexte de conversion de biomasse, la valeur du terrain est estimée à environ 2 M\$ et la valeur de revente nulle (Dutta, A. et al., 2015; 2019). C'est une valeur à notre avis trop basse même si les bioraffineries sont construites dans des régions où le coût du terrain est généralement bas. L'impact dans les calculs est cependant mineur. La valeur du terrain dans les calculs de dépréciation est négligeable. La vie utile de l'usine est évaluée à 20 ans (NREL, Dutta, A. et al., 2015; 2019). L'estimation sur 20 ans, pratiquement un standard dans le domaine des raffineries, est conservatrice et mène à des coûts de dépréciation du capital plus élevés que sur une période plus longue.

Par exemple, pour 1 milliard d'investissements initiaux, les frais annuels liés sont de 33 millions sur une base de dépréciation sur 30 ans et de 50 millions sur une base de dépréciation sur 20 ans. Néanmoins, afin de ne pas trop diminuer l'impact des investissements initiaux sur le prix du carburant, la valeur conservatrice de dépréciation du capital sur 20 ans a été ici employée.

2.2.1.3 Revenus bruts, taux de rendement interne, revenus annuels et taxes sur les revenus

Bien que les critères VAN et ROI soient importants pour l'évaluation économique d'un projet, étant liés au prix de vente et aux revenus conséquents, leur signification économique n'est pas absolue. Ils sont en partie reliés au crédits (ou taxe) carbone, i.e. le prix que l'acheteur est prêt à payer afin de réduire les émissions de CO₂ associées à ses activités, et ce, sans compter incertitudes liées à la nature même du marché. Dans le contexte de cette étude, la détermination des coûts de production et des avantages liés à l'adoption d'une optimisation nous semblent plus significatifs. À toute étape préliminaire d'évaluation de diverses optimisations, la détermination des revenus des ventes potentielles n'offre pas d'informations suffisamment pertinentes pour esquisser une vision d'ensemble. En effet, dans un contexte de développement durable et de course aux réductions de GES : le produit qui peut offrir concrètement le plus de réduction d'émissions de CO₂ au moindre coût serait idéalement celui qui devrait être recherché par les investisseurs.

Si les revenus bruts, soit sommairement le *ventes moins les coûts de production*, ne sont pas étudiés, les revenus annuels sont importants afin de calculer les taxes. Le NREL propose un taux de rendement interne (TRI) de 10 % afin d'estimer les revenus après taxes. Ce dernier sera employé dans cette étude.

Taux de rendement interne :

$$TRI = \frac{\text{Revenus imposables} - \text{taxes}}{\text{Investissements en capitaux}} \quad (\text{Éq. 2.5})$$

Pour un CAPEX d'un milliard \$CAD d'investissements, le revenu annuel moyen après les taxes serait de 100 millions (10 %) et les taxes, à 35 %, représenteraient environ 53.4 M\$CAD/an. Noter que ce montant ne permet pas d'évaluer l'effet des taxes sur le coût du carburant puisque les taxes ne seront appliquées qu'après la génération des premiers revenus imposables, soit 8 ans après le début des opérations de l'usine (selon NREL). Noter aussi que, dans l'absolu, les taxes futures sur 20 ans nécessiteraient d'être actualisées.

2.2.1.3.1 Retour sur l'investissement (ROI)

Le retour sur l'investissement est le Profit Net/Investissement totaux en capitaux. Le retour sur l'investissement annuel moyen, ou taux de croissance annuel composé (TCAC ou plus communément CAGR, pour compound annual growth rate) représente le retour sur l'investissement annualisé moyen

Le retour sur l'investissement annuel moyen peut être utilisé afin de rapprocher les estimations des coûts minimums que devront déboursier les utilisateurs. Le coût du remboursement du CAPEX des différentes optimisations peut être simplement considéré comme un frais d'opération à taux déterminé. Il a donc un impact sur le coût final pour le consommateur.

Dans l'étude de A. Dutta et al. du NREL (2015), le ROI est ainsi considéré comme un frais d'opération.

Habituellement, des ROI annuels de 10-12 % sont attendus pour des investissements risqués. Ce qui est à comparer aux taux de 3-5 % obtenus pour des placements sécuritaires tels que des bons du trésor, des obligations d'états, etc (Speights, K., 2022).

Des taux de retour annuel moyen sur les investissements d'environ 7 % du montant des investissements totaux avant taxes, tels qu'employés par le NREL (ce qui équivaut environ à 10 % après taxes), ont été utilisés dans ce mémoire.

2.2.1.4 Coûts d'opération fixes

Les coûts d'opération fixes comprennent la maintenance, les salaires et bénéfices, les frais d'administration, les frais généraux, les assurances et autres coûts, notamment taxes locales, frais de distribution, frais de mise en marché, coûts de recherche et développement, charges de laboratoire, etc.

Le poids relatif des coûts fixes sur les coûts de production du carburant se situe entre 8 et 14 % (NREL). Des estimations en fonction d'un pourcentage des coûts de capitalisation sont souvent employées (Peters et Timmerhaus, 2003). C'est l'approche choisie pour ce mémoire.

2.2.1.5 Coûts matières premières

Afin de faciliter l'analyse des frais d'opération, nous les avons divisées en 3 catégories, selon qu'ils soient :

- Liés à la récolte de la biomasse,
- Associées au procédé spécifique ou
- Liées à l'optimisation par ajout d'hydrogène.

Comme ces coûts découlent des bilans de masse et d'énergie, les incertitudes économiques liées à leur estimation sont plus faibles que pour les coûts de capitalisation. De plus, les variations des prix de plusieurs matières premières peuvent souvent être prévues avec une bonne précision.

Les coûts de la biomasse livrée à l'usine ont été évalués à 100 \$CAD par tonne sèche, ce qui est similaire aux valeurs du NREL à 80 US\$ (Dutta, A. et al., 2015).

Pour évaluer les frais associés au procédé (non optimisé par l'hydrogène), un bilan de matière et d'énergie du procédé est réalisé pour estimer au mieux les frais en électricité, en gaz naturel et en consommables, comme les catalyseurs par exemple.

Les coûts du gaz naturel et de l'électricité au Québec comprennent les prix proposés par Énergir et Hydro-Québec, mais aussi divers frais connexes. Dans l'État de l'Énergie au Québec (Pineau et Whitmore, 2018), les coûts comprennent, pour le gaz naturel, des frais de transport, d'équilibrage, de distribution et des coûts liés au droit d'émissions GES. Acheté au fournisseur à 12.74 c/m³ (2018), le coût final/réel du gaz serait de 24.39 c/m³.

Le coût du gaz naturel était de 29.4 c/m³ en mai 2022 et à 35.34 c/m³ en juin 2022. Les coûts d'émissions de GES ont presque doublé, passant de 3.95 c/m³ en 2018 à 6.86 c/m³ aujourd'hui. Le même raisonnement est valable pour les autres coûts connexes.

Dans nos calculs, le coût total au m³ du gaz naturel de 52 c/m³ ou près de 627 \$/t (4.7 c/kWh), une augmentation marquée par rapport à un passé récent.

Les prix de l'électricité sont relativement stables à 3.36 c/kWh. En ajoutant, les divers frais (actualisés selon Pineau et Whitmore, 2018), un prix de 5.6 c/kWh a ici été utilisé.

Des frais variables (pointe en demande), des rabais (nouvelle usine), etc. n'ont pas été considérés dans cette étude pour des raisons de simplification.

Les catalyseurs représentent un coût important, souvent négligé. Dans les études du Analysis & Sustainability Interface (Susanne Jones, NREL, 2013; 2015) sur l'hydro-pyrolyse catalytique, les coûts par litre de carburant augmentaient de près de 0.11 \$CAD/l si la durée de vie des catalyseurs était réduite d'un an à moins de 6 mois (Jones, S. et al., 2015). C'est donc une variable économique très sensible pour certains procédés, surtout si de nouveaux catalyseurs sont nécessaires.

À moins de coûts exorbitants pour les autres matières, par exemple si des catalyseurs dispendieux doivent être fréquemment remplacés, les coûts des autres matières premières ne devraient pas être critiques pour comparer différents procédés. Une valeur de 29 M\$, ou 4.4 % de la quantité de biomasse en kg, nous a paru une estimation conservatrice intéressante.

2.2.1.6 Conclusion sur l'estimation des coûts du carburant

Nonobstant des procédés de conversion de biomasse souvent très différents les uns des autres, les estimations du coût du carburant reposent sur 3 grands facteurs communs : les coûts de CAPEX, dont les estimations sont parfois questionnables, la conversion carbone et les coûts des matières premières (catalyseurs, gaz naturel, électricité, produits chimiques divers pour le traitement des résidus, etc.). Les coûts de la récolte de la biomasse ne varieront peu en fonction des procédés étudiés. Il peut donc être estimé le prix du carburant attendu avec une bonne confiance et validité. Nous confirmons, en accord avec Dutta et al., pratiquement 85 % du coût du carburant dépend plus précisément du coût de capitalisation, de la conversion carbone et du coût de la récolte de biomasse.

2.2.2 Analyse environnementale

Une analyse complète et rigoureuse de toutes les étapes nécessaires du début de fabrication d'un produit jusqu'à son utilisation et sa disposition ou fin de vie est l'analyse du cycle de vie (ACV).

L'ACV est un exercice très récent et complexe s'il est réalisé dans tous les aspects de la durée de vie, de la naissance au cercueil, du produit. Dans notre étude, l'objectif recherché est de distinguer en analyse préliminaire parmi plusieurs options lesquelles offrent le plus d'avantages. Dans ce cas, une ACV globale apparaît comme un exercice trop exhaustif et surtout inutile. L'objectif est de cerner, pour la majorité des unités d'opération, quels enjeux environnementaux sont associés et d'estimer grossièrement si ces derniers sont critiques par rapport aux estimations déjà effectuées par les groupes du BETO. Par ailleurs, des études du BETO et d'autres ont déjà démontré que l'utilisation de biomasse résiduelle en carburants est environnementalement positive, tant sur l'intensité carbone que plus globalement (BETO SOT, 2021).

Une analyse simple, rapide et transparente des émissions de GES sur l'ensemble du procédé peut être faite à partir des bilans de masse et d'énergie. Les émissions de GES associées au transport et aux prétraitements (séchage, broyage, etc.) de la biomasse mais aussi à la purification du CO₂ des produits, les émissions associées à la production des carburants sont sommairement décrites au chapitre suivant. Certains indicateurs importants préalablement établis, la source des données, les éléments négligés de notre analyse ainsi que les méthodes de calcul des émissions fossiles associées à l'utilisation de gaz naturel sont aussi répertoriées.

2.2.2.1 Intensité carbone

L'intensité carbone (I.C.) est un critère normatif important actuellement en ce qui concerne les bio-carburants. La réduction de l'I.C. des bio-carburants par rapport aux carburants fossiles permet de calculer leur contribution à la réduction de l'impact environnemental. L'I.C. se définit comme la quantité de CO₂ *équivalents* (CO₂*éq*) générée pour une quantité d'énergie, en gCO₂/MJ alors que la réduction d'intensité s'évalue en pourcentage par rapport à une référence.

Pratiquement, c'est l'ensemble des émissions de GES d'un procédé divisé par la quantité d'énergie contenue dans les produits utilisables.

Différentes législations visent différentes réductions de l'I.C. : 65 % en Europe, d'autres régions 70 %, voire 20 % en fonction du type de carburant comme pour l'éthanol de première génération aux États-Unis.

Une valeur de référence de 93 gCO₂éq/MJ pour les carburants fossiles, valeur standard proposée par le BETO (State of Technology, 2020), est utilisée dans ce mémoire. Au Québec, l'I.C. des essences est évaluée à 83.1 gCO₂/MJ et celle du diésel à 92.9 gCO₂/MJ pour les calculs (Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles, 2021). Lorsque les produits d'un procédé sont bien définis, il devient possible d'en calculer la réduction d'I.C. spécifique. En rapport avec la cible européenne, une réduction d'I.C. d'au moins 65 % a été ciblée, soit une I.C. de moins de 32.55 g/MJ pour le carburant renouvelable, sur la base de l'I.C. du diésel.

Comme l'I.C. dépend de l'énergie du carburant, en MJ, elle dépend nécessairement de la C.C. En conséquence, les émissions associées au transport et au prétraitement de la biomasse auront un poids relatif plus faible sur l'I.C. si plus de carburants est produit. C'est précisément là que réside tout l'intérêt d'augmenter la C.C. d'un point de vue de réduction de l'Impact environnemental, mais aussi sur l'Économie globale du projet considéré.

2.2.2.2 Ratio biogénique

Le ratio biogénique peut être un autre indicateur simple pour évaluer si l'utilisation de combustibles fossiles est vraiment minimisée. Il se calcule comme suit :

$$Ratio\ biogén. = 1 - \frac{C_{fossile\ entrant}}{C_{total\ produit}} \quad (\text{Éq. 2.6})$$

Lorsque du carbone fossile se retrouve dans les produits ou lorsque les émissions de CO₂ sont enfouies, des procédés avec une I.C. acceptable peuvent malgré tout correspondre à une utilisation inefficace ou importante de carbone fossile.

Le ratio biogénique permet cependant à la fois de vérifier que le carbone est majoritairement biogénique et que le carbone fossile utilisé augmente efficacement la production. Bien que ce critère ne soit pas standard, un ratio entre 65 et 80 % est raisonnable.

2.2.2.3 Sources des analyses environnementales du mémoire

À partir de 2013 au moins, le BETO a cherché à développer des métriques permettant d'évaluer les effets environnementaux des différents procédés de conversion de biomasse (Jones et al., 2013). Les sources des évaluations environnementales étaient multiples, notamment en provenance du ANL dont les rapports nous ont servi de référence : *Supply Chain Sustainability Analysis of Renewable Hydrocarbon Fuels via Indirect Liquefaction, Ex Situ Catalytic Fast Pyrolysis, Hydrothermal Liquefaction, Combined Algal Processing and Biochemical Conversion : Update of the 2019 State-Of-Technology Cases*. D'autres sources ont aussi servi de validation (Cai, H. et al., 2020). Noter que l'hydro-pyrolyse catalytique (Ex Situ) nous a servi souvent d'exemple parce que ce type de procédé implique une production d'hydrogène pour désoxygéner la biomasse.

Quelques éléments n'ont pas été considérés dans l'analyse environnementale, notamment les émissions associées à la fabrication des équipements, les crédits environnementaux associés à la production d'électricité, la consommation d'eau des bioraffineries et les émissions de NO_x.

Selon les études du ANL, la consommation d'eau est environ 16 % plus importante pour l'hydro-pyrolyse Ex-Situ que pour les procédés fossiles. Pour la génération de NO_x, le bilan est plus contrasté, les émissions de NO_x peuvent être jusqu'à près de 6 fois plus importantes que celles des carburants fossiles, mais ces dernières sont concentrées en milieu rural dans les lieux de prétraitement de la biomasse, loin des populations. Les émissions en milieu urbain sont par contre 17 % moins importantes que pour les combustibles fossiles (Cai, H. et al., 2020).

Si les crédits carbone reliés à l'hydroélectricité n'ont pas été considérés dans cette étude, les implications peuvent néanmoins être économiquement significatives. Un procédé à 37 gCO₂/MJ, incapable d'obtenir des crédits de co-production d'électricité propre, ne pourrait par exemple pas être accepté dans un contexte québécois qui vise 75 % de réduction pour 2028 pour le diesel. Inversement, dans un contexte américain, la réduction de l'I.C. du même procédé est à 83 % suite à l'obtention des crédits de l'exportation d'électricité propre qui peuvent remplacer de l'électricité produite par du gaz naturel ou du charbon

(BETO State of Technology, 2020). De plus, parce que la réduction d'intensité carbone avec l'exportation d'électricité devient nettement supérieure à la réduction exigée par les normes américaines, un apport considérable de ressources fossiles peut être envisagé pour se rapprocher de la cible de 60 % de réduction et augmenter la viabilité économique du procédé (détaillé au chapitre 4). Les normes d'I.C. moins sévères des États-Unis et l'I.C. importante de leur production d'électricité, au charbon et au gaz naturel, font en sorte que des crédits environnementaux peuvent être obtenus pour la vente d'électricité qui serait produite. Le contexte québécois est donc doublement défavorable à l'implantation de certaines technologies. L'impact pour le Québec est que les investissements deviennent plus attractifs aux États-Unis qu'au Québec.

2.2.2.4 Émissions associées à l'utilisation de gaz naturel

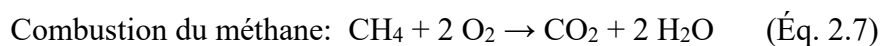
Un des facteurs les plus importants à prendre en compte pour les émissions de GES est l'utilisation de gaz naturel lorsqu'il est utilisé dans notre approche, soit pour combler les besoins énergétiques, soit pour produire de l'hydrogène. Elles sont différenciées en fonction de leur origine : i.e. extraction ou utilisation du gaz naturel.

Les émissions GES liées à la production du gaz naturel ne font pas consensus, notamment si elles sont estimées sur une période de 100 ans. Au Canada, d'importants investissements pour réduire les émissions vont de plus changer les estimations effectuées (Liu et al., 2021; Canada's Oil & Natural Gas Producers, 2021; Allen, D., 2014; Ressources Naturelles Canada, 2021). D'après les données d'EcoInvent IPCC des émissions de la production de gaz naturel d'Alberta transporté en pipeline sous haute pression jusqu'au Québec par exemple (en considérant l'effet des émissions sur 100 ans), les émissions de production étaient de 0.878 kgCO_{2eq}/kg de gaz naturel, ou 23 gCO_{2eq}/MJ. Au Canada et aux États-Unis, Liu et al. ont relevé dans une revue de littérature sur le sujet des émissions entre approximativement 6 et 23 gCO_{2eq}/MJ (0.227 à 0.833 kgCO₂/kg).

Dans ce contexte, considérant que les optimisations touchent des procédés à être déployés 5 à 10 ans, un facteur d'émissions entre 12-15 gCO₂/MJ a été considérée. La valeur est supérieure à une réduction de 75 % des émissions prévues au Canada pour 2030. Une

valeur moyenne de 13.5 gCO₂/MJ sera donc employée dans cette étude. Elle est techniquement réalisable sans être trop optimiste.

La façon la plus directe pour calculer les émissions reliées à l'utilisation du gaz naturel est de considérer que le méthane subit une combustion.



Une mole de CH₄ = 16 g et une mole de CO₂ pèse 44 g, donc chaque gramme de CH₄ génère 2.75 g de CO₂ (44/16) (GHGprotocol, 2017).

Lorsque le méthane se retrouve dans les produits, l'analyse des émissions dépend de la nature du produit. Par exemple, un plastique capable d'être recyclé aboutira à des émissions inférieures puisqu'il permet la séquestration de carbone. Dans une approche conservatrice, ce facteur n'a pas été pris en compte. Noter finalement que l'impact sur l'I.C. peut être positif et négatif. L'augmentation de GES associées est la même que lorsque le méthane ne se retrouve pas dans les produits, mais l'I.C. (gCO₂/MJ) est inférieure puisque la quantité d'énergie (MJ) produite augmente.

2.3 Conclusion

Différentes méthodes employées par des organismes pour évaluer des projets de conversion de biomasse ont été présentées ainsi que leurs missions. Plusieurs critères pour évaluer la viabilité économique et environnementale des projets ont aussi été résumés. Une prise en compte des travaux effectués dans les dernières années par des centaines de groupes de recherche (du BETO notamment) paraît nécessaire pour prendre de meilleures décisions sur l'orientation des projets. Standardiser les approches méthodologiques pour comparer différents projets, e.g. en évaluant systématiquement ces derniers selon leur capacité à atteindre des coûts de production minimaux, paraît critique. Au niveau environnemental, plusieurs critères paraissent devoir être employés et distingués : l'intensité carbone, la réduction d'émissions GES, le ratio biogénique. Ce mémoire ne s'attarde que peu aux autres aspects environnementaux, mais ces derniers mériteraient d'être évalués en synthétisant d'abord les travaux associés du BETO et de IEA BioEnergy. L'exportation d'électricité propre produite par une bioraffinerie, peu abordée dans ce mémoire, paraît

finalement un sujet à creuser davantage puisque les crédits associés peuvent avoir un impact sur les viabilités des projets, mais aussi leur compétitivité par rapport à d'autres marchés comme les États-Unis.

Chapitre 3 - Technologies et opérations unitaires associées à l'hydro-méthanation

Notre approche privilégie l'hydro-méthanation de biomasse à basse et haute température. La majorité des unités impliquées s'apparente toutefois à celle d'un procédé d'hydro-pyrolyse catalytique ou de gazéification à écoulement entrainé. Les données sur les descriptions des unités et les estimations économiques et environnementales proviennent des conceptions détaillées (bilan de masse, d'énergie, coûts des équipements...) effectuées par le NREL (Dutta, A. et al., 2015; Swanson, R. et al., 2011). Le rapport de 2015 sur l'hydro-pyrolyse a été mis-à-jour en 2019, mais les évaluations les plus détaillées sont dans la précédente version et les modifications mineures (Dutta, A. et al., 2019). D'autres sources ont également été consultées pour détailler les enjeux opérationnels et le fonctionnement des unités. Bien que toutes les unités ne soient pas décrites, les schémas des deux procédés complets du NREL sont illustrés aux **Figures 3.1** et **3.2**.

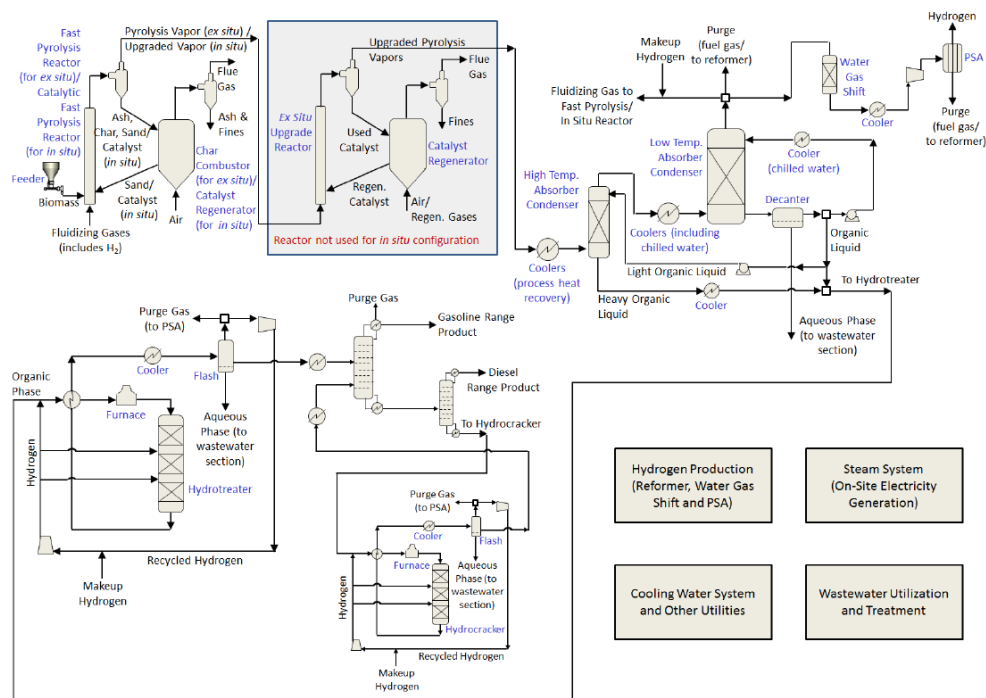


Figure 3.1: Procédés d'hydro-pyrolyse catalytique Ex-Situ et In-Situ (Dutta, A. et al 2015)

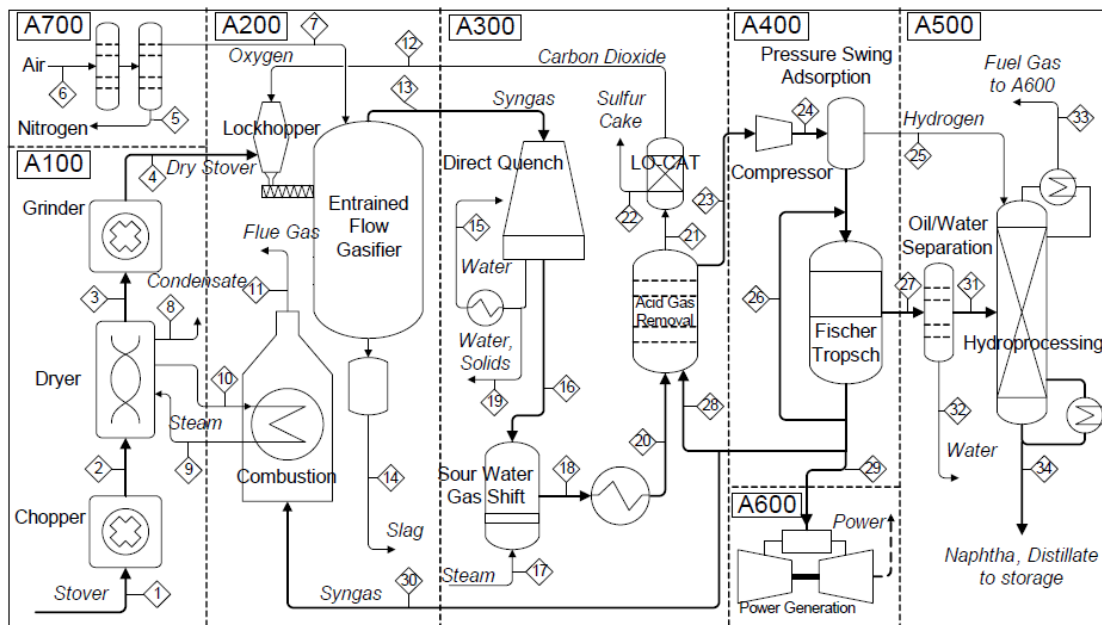


Figure 3.2: Procédé de gazéification avec cendres fondues (Swanson, R. et al., 2011)

Considérant l’approvisionnement en biomasse, les paramètres que nous avons évalués sont :

- Le coût livré usine,
- Les différents prétraitements de la biomasse nécessaires et leurs enjeux opérationnelles
- L’impact sur les émissions GES (transport et prétraitement)

Le coût de la biomasse livrée à l’usine implique les coûts de récolte et de transport. Pour un approvisionnement entre 650 000 et 750 000 tonnes sèches par année, à un montant de 80 à 120 \$CAD la tonne sèche, les coûts vont de 53,3 à 90 millions \$CAD.

Le coût du prétraitement dépend de la technologie employée, à savoir si la biomasse doit être torréfiée ou pas avant l’alimentation aux réacteurs. Le degré de torréfaction impacte aussi les coûts. Les réacteurs de gazéification à écoulement entraîné nécessitent par exemple des particules de moins de 1 mm, voire entre 0.05 et 0.2 mm (Viguié, J. C. et al., 2013), alors que les réacteurs à lit fluidisé peuvent employer des particules nettement plus grosses (20 mm, voire 50-150 mm) (E4Tech, 2009). Le brevet initial de GTI pour le procédé IH² (hydro-pyrolyse) recommandait initialement quant à lui des particules de moins

de 3 mm de taille ou sous forme de boue liquide pour un lit fluidisé bouillonnant (Marker, T. L., 2013).

Concernant l'humidité de la biomasse, le procédé IH² recommande un taux d'humidité d'environ 10 %; ce qui réduit en prétraitement le coût du séchage.

Pour les émissions de GES liées à la récolte, le Tableau 3.1 donne un aperçu à la fois de l'énergie nécessaire et des GES émis.

Tableau 3.1: Émissions GES associées au transport et aux prétraitements de la biomasse. Calculs sur la base des données de Cai, H. et al., 2020

Unités	BTU/ts	Kwh/ts	Sources d'énergie	Émissions kgCO ₂ /ts	Émissions pour usine tCO ₂ /a
Prétraitement sur site	139 910	41,0	Diésel (l)	11,74	7 629
Récolte et transport	185 360	54,3	Diésel (l)	15,55	10 108
Manipulation et réception de la biomasse	11 423	3,3	Électricité	-	-
Entreposage	8 720	2,6	Diésel	0,73	476

Ces valeurs sont considérées « standard », c'est-à-dire qu'elles proviennent des valeurs estimées représentatives pour la récolte de biomasse et servant de référence pour le BETO. Des calculs spécifiques devraient cependant être effectués pour chaque projet en fonction de la distance moyenne, de la source d'énergie et des quantités approvisionnées en fonction de la distance.

En ce qui concerne les émissions de GES reliées aux prétraitements, elles seraient, selon ANL, d'environ 60 000 tonnes de CO₂ pour une usine de 650 000 t/an de biomasse (Cai,

H. et al., 2020). Les émissions sont essentiellement générées par l'énergie nécessaire au déchetage et au séchage de la biomasse.

La torréfaction affecte drastiquement la conversion carbone et augmente conséquemment l'intensité carbone du procédé en réduisant la quantité de MJ produites. Il y a en effet des pertes de biomasse, donc en carbone, associées à la combustion de la biomasse pour obtenir les températures de torréfaction nécessaires (Figure 3.3).

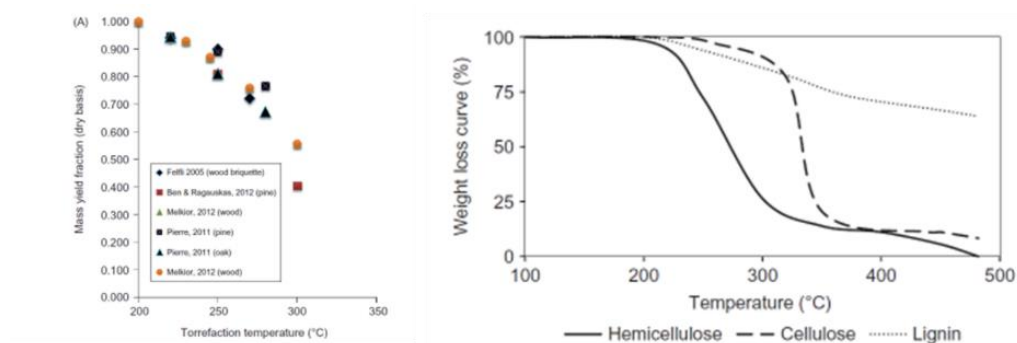


Figure 3.3 : Pertes de matières de la biomasse en fonction de la température (Basu,2013)

Pour réduire les émissions GES liées aux prétraitements, une partie de l'énergie excédentaire des réacteurs principaux (gazéification, réacteur hydro-pyrolyse) est théoriquement disponible. Dans le procédé IH^2 , la vapeur générée par l'hydro-pyrolyse est utilisable (Subramaniam, 2021). Selon Eric Tan du NREL, l'énergie peut aussi provenir de la combustion des gaz d'échappement de l'unité de production d'hydrogène (Marker, T. et al., 2012). Les études standards pour la logistique de récolte de résidus forestiers de l'INL (Woody Feedstock State of Technology) n'impliquent cependant pas de valorisation d'énergie excédentaire depuis quelques éditions.

La combustion du biochar a été déployée dans les analyses environnementales et économiques du NREL sur des procédés d'hydro-pyrolyse afin de réduire l'empreinte environnementale du procédé (Dutta, A., 2015).

Méthodologiquement, tout scénario de référence pour les procédés de conversion de résidus forestiers en carburants, et ce, principalement pour la pyrolyse, l'hydro-pyrolyse, la

gazéification, devrait considérer les émissions du prétraitement car elles diffèrent selon les procédés et ont un impact sur la C.C. et l'I.C.

Dans les études du NREL sur l'hydro-pyrolyse, les investissements associés au prétraitement de la biomasse sont à environ 800 000 \$CAD (Dutta, A. et al., 2019). Comparativement, un prétraitement nécessitant des particules de 0.1 mm pour la gazéification peut coûter jusqu'à près de 30 M \$CAD avant les coûts indirects et la contingence (Swanson, R. et al., 2011).

Même si les émissions de CO₂ de combustion du bio-charbon sont biogéniques, elles contribuent au bilan environnemental de procédé par l'émission de méthane et de N₂O. Par exemple, les émissions à l'usine d'un procédé hydro-pyrolytique seraient composées à près de 46 % de CH₄/NO₂ en incluant les émissions biogéniques associées à l'alimentation thermique du vaporeformeur (Cai, H. et al., 2020).

La combustion du biochar requiert principalement une chambre à combustion et un compresseur à air au coût d'environ 62.5 M\$CAD (Dutta, A. et al., 2015). Cette valeur est à comparer au coût d'investissement du réacteur principal d'hydro-pyrolyse d'environ 54 M\$CAD (2022).

3.1 Alimentation de la biomasse dans un réacteur sous pression

L'alimentation de la biomasse dans un réacteur sous pression est une technologie éprouvée (Niazi, S. et al., 2020), mais qui cause parfois des arrêts d'opération (Dai, J. et al., 2012).

L'alimentation sous pression de la biomasse s'effectue par des systèmes en trémies ou *lock-hopper* (Figure 3.4). La biomasse tombe par gravité dans la chambre à trémies à l'ouverture de la valve supérieure qui est ensuite mise sous la pression du réacteur. La biomasse sous pression peut ainsi être alimenté au réacteur à l'ouverture de la valve inférieure. La pression de tels systèmes est limitée à 35 bar; sachant que le système utilisé par Bionext à Dunkerque (France) fonctionne à 30 bar. Ces systèmes d'alimentation fonctionnent généralement par paires pour assurer l'alimentation continue des réacteurs (Dai, J. et

al., 2012). Dans l'usine de démonstration de BioNext®, deux systèmes à trémies sont employés.

Dans le cas du projet BioTFuel® pour la gazéification, nous avons pu constater lors des essais de démonstration effectués dans le cadre du projet BELT que les défis d'alimentation par trémies ont été réglés. Dans le cas du procédé IH², nous n'avons pas pu réaliser les essais de démonstration mais les informations disponibles sur le procédé testé en Illinois impliquent un système à trémies plus lent, dont les valves s'ouvrent aux 15 minutes alors qu'il devrait pouvoir fonctionner à 5 minutes afin de réduire de 75 % la taille du système (Marker, T., 2021).

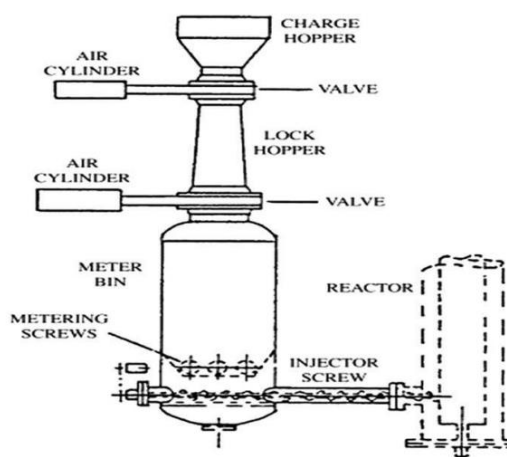


Fig. 2. Lock hopper feeding system (reproduced with permission) [4].

Figure 3.4: Système à trémies pour l'entrée de biomasse (Dai, J. et al., 2012)

3.2 Réacteurs principaux

3.2.1.1 Réacteur d'hydro-méthanation catalytique d'après le réacteur d'IH²

L'hydro-méthanation catalytique de biomasse a été explorée par Shell (brevet de Mehta, 2017) et par GTI (brevet, 2014). Les deux procédés sont des variations du procédé IH².

Le fonctionnement du réacteur est suffisamment décrit bien que des modifications seraient nécessaires pour construire un réacteur d'hydro-méthanation.

Le réacteur à lit fluidisé bouillonnant est opéré à 425-650 °C et 20 à 30 bar de pression (Mehta, 2017; Marker, T. et al., 2016). La conception originale du réacteur vise la désoxydation des chaînes de carbone, soit à produire des huiles servant à générer des carburants. Le taux d'oxygène est réduit de 40% à environ 4 %. Les principaux défis sont la séparation du biochar et des cendres des catalyseurs, combinés à l'accumulation de coke sur les catalyseurs et à leur usure rapide des catalyseurs. Les catalyseurs utilisés dans le procédé IH² ont une dimension supérieure aux particules de biomasse et aux biochars. Ils sont aussi faits de matériaux résistants à l'usure. Le biochar généré agit comme lubrifiant dans le lit fluidisé et protège les catalyseurs. Il se réduit progressivement en taille, tout comme les cendres, suite à l'agitation du lit fluidisé.

3.2.1.1.1 Fonctionnement du réacteur d'hydro-pyrolyse d'IH²

Le procédé IH² emploie des lits fluidisés bouillonnants (figure 3.5). À la différence d'autres réacteurs qui utilisent un mélange de sable et de catalyseurs, le lit est constitué uniquement de catalyseurs sphériques de grande taille (~3.2 mm de diamètre). Un tel arrangement facilite les réactions catalytiques et permet un contrôle plus stable des températures d'opération. L'hydrogène est alimenté au bas du réacteur et entraîne la biomasse.

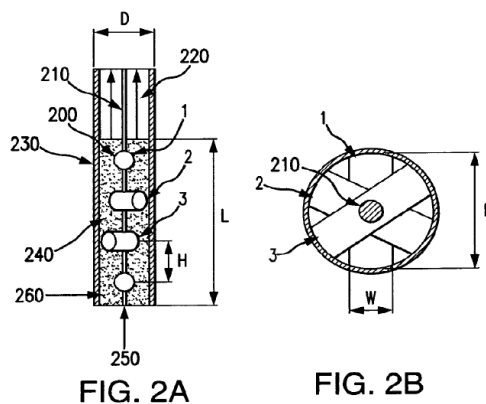


Figure 3.5: Conception du réacteur d'hydro-pyrolyse d'IH² d'après un brevet de Marker et al. (2016)

Une innovation du procédé est que les particules de catalyseurs, résistantes à l'abrasion, agissent comme un abrasif qui réduit les dimensions de la biomasse et du biochar. Le

niveau d'agitation du lit fluidisé de type bouillonnant est un des paramètres de contrôle pour augmenter l'abrasion et par là même peut réduire les temps de réaction.

Les catalyseurs sont constitués d'un support et d'un métal actif dont au moins 60 m% est localisé sur la couche externe du support sphérique qui représente environ 50 % du volume. La pénétration des métaux actifs à l'intérieur de cette couche représente entre 3 et 15 % du diamètre total du catalyseur (Felix, L., G. et al., 2019). Des catalyseurs en céramique de verre, en nickel phosphide, en bauxite et d'aluminium-silice imprégnés de NiMo, CoMo et de sulfide ont été envisagés (Marker, T. L., 2013). Une certaine quantité de catalyseurs est alimentée en continu pour renouveler ceux qui ont été dégradés.

Le réacteur d'IH² (Figure 3.5) concerne la production d'huiles pyrolytiques. L'hydro-méthanation que nous proposons peut être réalisée dans des réacteurs similaires. Le brevet de Shell pour l'hydro-méthanation ou celui de GTI (Marker, T. et al., 2016) sur l'hydro-méthanation décrivent un procédé très similaire à celui d'IH². La conception du réacteur ne sera pas très différente.

Les enjeux de ce type de procédé seront eux-aussi identiques, soit la désactivation des catalyseurs suite à l'accumulation de coke en surface, probablement moins importante que dans le procédé original d'IH², et une attrition des catalyseurs emportés par le gaz porteur hors du lit fluidisé, probablement similaire au procédé IH².

L'hydro-méthanation serait a priori moins susceptible de générer l'accumulation de coke sur les catalyseurs, mais cela reste à prouver. Les conditions d'hydro-méthanation favorisent le craquage des huiles produites pour former du méthane. Il est optimal à plus haute température. Cependant, de hautes températures peuvent réduire la stabilité des catalyseurs par la formation de carbone sur les catalyseurs (Mortensen, P. M. et al., 2011). Dans le procédé d'hydro-méthanation de Shell, la température est maintenue à 425-450 °C. Il en résulte un craquage plus modéré alors que l'hydro-méthanation de GTI s'effectue entre 550 et 650 °C. Dans les deux cas, il manque d'information sur la stabilité à long terme des catalyseurs. Le taux d'attrition des catalyseurs serait de 1 à 2 m% par heure (Marker, T. et al., 2016) voire de 2 % par jour (Marker, T. et al., 2015).

3.2.1.2 Réacteurs d'hydro-méthanation à haute température avec cendres fondues

La conversion de la biomasse à haut rendement sans catalyseur implique l'utilisation de hautes températures, supérieures à 1000 °C, voire plus de 1400 °C (Wiinikka, H. et al., 2017) dans des gazéificateurs à écoulement entraîné. La C.C. est de plus de 99 % et la température prévient la formation de goudrons (tar). Le contenu en méthane du gaz de synthèse est faible, soit moins de 0.1% en volume (v%) (Toporov, D., 2015). Les gazéificateurs employés aujourd'hui opèrent sous pression avec un apport d'oxygène pour d'atteindre des températures entre 1200 et 1600 °C (ibid.; Vigié, J. C. et al., 2013). La maturité technologique est de TRL 9.

Dans l'objectif d'effectuer une hydro-méthanation de biomasse à haute température, les conditions d'opération, comme les problèmes rencontrés, sont légèrement différents d'une gazéification classique. En gazéification, pour limiter la formation de méthane et de suie, des températures supérieures à 1400 °C sont recommandées (Wiinikka, H. et al., 2017). Il est évident que de telles températures ne sont pas souhaitées pour l'hydro-méthanation qui cible la production de méthane. La suie peut devenir problématique d'un point de vue environnemental et est cancérigène. Elle favorise aussi l'accumulation de dépôts solides lors de l'utilisation des produits dans les moteurs (Chhiti, Y. et al., 2013). Cependant, elle est fortement inhibée en présence d'hydrogène (He, Q. et al., 2021) qui est le réactif envisagé dans notre approche. Les conditions d'opération seront vraisemblablement légèrement moins sévères que dans un gazéificateur à écoulement entraîné.

Dans le cas de l'utilisation de biomasse par rapport au charbon, les quantités de cendres fondues générées sont moins importantes que pour le charbon mais les cendres sont potentiellement plus corrosives (Shumovskii, A. V. et al., 2022). Cette section traite des défis associés aux cendres fondues et d'autre part de la conception de réacteurs opérant à haute température : soit le réacteur Prenflo® (projet BioTfuel®), le réacteur de Mitsubishi (ECOPRO®) et le réacteur MEET (Institut Technologique de Tokyo).

3.2.1.2.1 Cendres fondues et matériaux réfractaires

La biomasse est riche en métaux alcalins comme le potassium, le calcium et le sodium qui sont convertis en composés volatiles hydroxydes en présence de vapeur à des températures entre 750-1000 °C (Shumovskii, A. V. et al., 2022; Holmgren, P. et al., 2020). Ces composés, les cendres fondues, peuvent ensuite s'incruster dans les pores du revêtement réfractaire, qui protège l'intégrité du réacteur face aux hautes températures s'y déroulant, et détruire progressivement ce dernier par le phénomène de corrosion alcaline (Shumovskii, A. V. et al., 2022; Bennett, J. P. et al., 2007; Keiser, J. R. et al., 2015). En raison entre autres de cette interaction problématique entre les cendres fondues et les matériaux réfractaires, la gazéification de biomasse était encore considérée en 2007 comme une technologie en développement (Bennett, J. P. et al., 2007). Des démonstrations de plus de 1000 heures d'opération du procédé à l'aide du gazéificateur PrenFlow® de ThyssenKrupp Uhde pour le projet BioTfuel® de TotalÉnergies ont résolu la problématique en créant, dès le début de la gazéification, une couche protectrice de cendres fondues qui recouvre l'ensemble de la céramique du réacteur. Quoique les détails du contrôle de la qualité de la couche soient confidentiels, une partie du contrôle est faite en observant la qualité des cendres vitrifiées.

Dans un contexte d'hydro-méthanation tel que nous le proposons, l'utilisation de conditions d'opération moins sévères vont nécessairement limiter les problématiques de corrosion alcaline associées aux matériaux réfractaires. Des études devraient être menées à cette fin pour confirmer cette hypothèse.

3.2.2 Gazéificateurs à haute température

3.2.2.1 PrenFlo® de ThyssenKrupp Uhde

Le gazéificateur PrenFlo® de ThyssenKrupp Uhde est vraisemblablement un des gazéificateurs opérant à haute température (> 1000 °C) dont la démonstration à l'échelle pilote a été l'une des plus considérable : ayant été employé pour convertir de la biomasse à haute capacité (3 t/h) et pour des durées d'opération importantes (1000 heures). Il comporte deux conformations (PrenFlo® Steam Generator (PSG) et PrenFlo® Direct Quench (PDQ)) (figure 3.6) dont les conditions de gazéification sont similaires : 30 à 42 bar de

3.2.2.2 Gazéificateur de Mitsubishi

Le gazéificateur de Mitsubishi (procédé ECOPRO®) est un gazéificateur utilisable tant pour le charbon que pour la biomasse. Il offre plusieurs avantages, notamment la capacité d'utiliser de plus grosses particules, une simplification du refroidissement des gaz, une demande en oxygène réduite (15-25 %) et une efficacité de conversion seulement légèrement inférieure (94-98 %) au procédé PrenFlo® sans création de goudrons (Hishida, M. et al., 2011). Le gazéificateur est éprouvé industriellement pour le charbon.

Le fonctionnement du gazéificateur repose sur un système à deux chambres (figure 3.7) : une à haute température (~1600 °C), l'autre à plus basse température (800-1000 °C). L'utilisation de deux chambres permet d'utiliser l'énergie de la première chambre, où l'oxygène entre et réagit avec une partie des intrants, pour pyrolyser l'autre partie des intrants qui entre dans la seconde chambre. De cette façon, les gaz de la première chambre sont refroidis par les réactions endothermiques de la seconde chambre et la biomasse convertie dans celle-ci ne nécessite pas d'oxygène, réduisant conséquemment la demande de celle-ci (Hashimoto, T. et al., 2010). La taille de la chaudière à vapeur, permettant de réduire la température du syngas généré, est aussi grandement réduite puisque les gaz sont à l'entrée de celle-ci à environ 700-800 °C contre plus de 1000-1200 °C pour le gazéificateur Prenflo® (Hashimoto, T. et al., 2010). La pyrolyse génère du char non converti qui est retourné après le passage dans des cyclones à la première chambre à haute température. Il peut être valorisé.

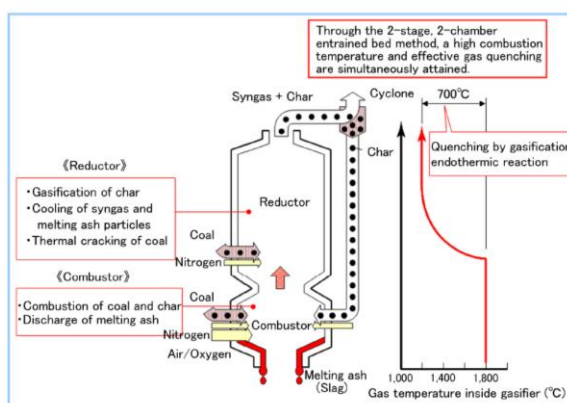


Figure 1 Principle of Mitsubishi 2-stage, 2-chamber entrained bed gasifier

Figure 3.7: Gazéificateur de Mitsubishi

Les murs réfractaires de la chambre à haute température sont à membranes recouvertes par les cendres fondues. La seconde chambre utilise des murs réfractaires. Peu de détails supplémentaires sont disponibles sur les parois du réacteur (Kosuge, K. et al., 2011). La gestion des cendres fondues est similaire au gazéificateur PrenFlo®.

Le procédé de gazéification de biomasse de Mitsubishi est illustré à la Figure 3.8 (Okai, K. et al., 2021).

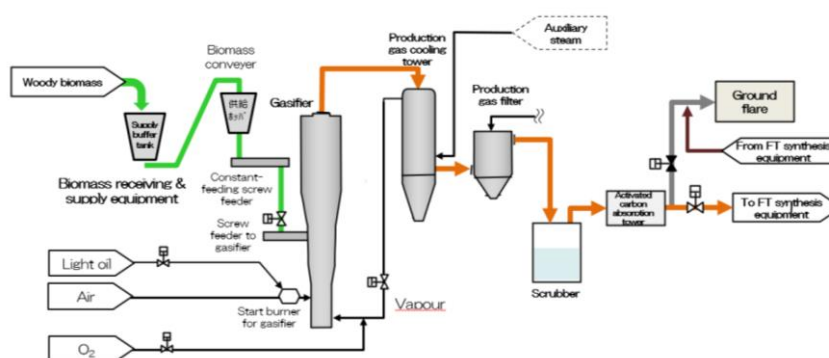


Figure 3.8: Schéma du procédé de gazéification de biomasse de Mitsubishi

Effectuer de l'hydro-méthanation avec un tel réacteur requiert un apport supplémentaire d'hydrogène qui a été envisagé pour le procédé ECOPRO® développé avec le même type de réacteur. Pour obtenir une meilleure efficacité d'hydro-méthanation avec la biomasse, la température de l'hydrogène utilisée devrait être supérieure à celle de ce procédé où l'hydrogène est pré-réchauffé à 500 °C et où l'hydro-pyrolyse s'effectue entre 700 et 800 °C (Yabe, H. et al., 2005). De plus hautes températures impliquent cependant de sélectionner des matériaux réfractaires plus résistants aux cendres fondues pour la seconde chambre; ce qui a priori n'est pas problématique en raison de la haute viscosité des cendres fondues.

3.2.2.2.1 Gazéificateur MEET de l'Institut des Technologies de Tokyo

Le gazéificateur MEET de l'Institut des Technologies de Tokyo (Zubtsov, M. et al., 2005; Sugiyama, S. et al., 2005) autorise un déploiement autant à petite qu'à grande échelle. Des tests pilotes à 2 et 4 tonnes par jour ont été effectués, principalement sur du charbon et des déchets municipaux. L'innovation principale consiste à alimenter le gazéificateur avec de

l'air préchauffé à 1000 °C; ce qui permet d'en limiter l'utilisation, améliore la cinétique de réaction, élimine les goudrons et permet de réduire la taille des équipements de purification des gaz. Dans les procédés de gazéification à l'air, les températures sont plus basses, inférieures à 1000 °C. Il y a ainsi génération d'huiles qui nécessitent alors une purification des gaz plus importantes (E4Tech, 2009). En employant de l'air préchauffé, ces problématiques sont en grande partie évitées. Les besoins en oxygène se situent entre un λ de 0.3 et 0.4, soit près de 30 à 50 % moins que pour le gazéificateur Prenflo®. La conception du réacteur (figure 3.9), plus simple que celle du réacteur de Mitsubishi (figure 3.8), résulte en un temps de résidence plus long pour le char qui, emprisonné dans un lit fixe de balles d'alumine de 5 à 10 cm de diamètre, en favorise la conversion.

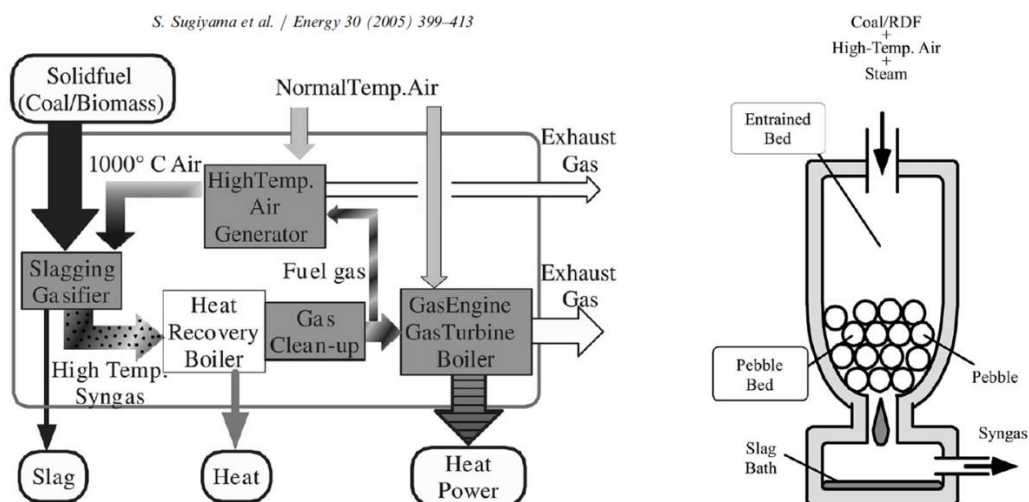


Figure 3.9: Gazéificateur MEET avec air préchauffé

Globalement pour l'hydro-méthanation, ce type de procédé nécessiterait plusieurs ajustements. Il a été développé initialement pour la production d'électricité et de chaleur, non de carburants, et il utilise comme réactif de l'air et non de l'hydrogène ou du syngas. Générer de l'hydrogène à haute température avant l'alimentation au réacteur est un autre défi.

3.2.3 Enjeux économiques des réacteurs d'hydro-méthanation

Les CAPEX associés au choix d'opérer une hydro-méthanation à basse ou à haute température dépendent non seulement du coût du réacteur, mais aussi de différents facteurs qui peuvent avoir un impact important.

À basse température, des catalyseurs sont nécessaires, tout comme une chambre à combustion pour le char résiduel. Un second réacteur d'hydro-conversion sur lit fixe, non décrit plus haut pour le scénario à basse température (de fait peu détaillé dans les brevets de GTI et Shell), est nécessaire pour réduire le taux d'oxygène des produits de 4 % à moins de 0.4 %. Ceci est valable tant pour le procédé IH² que pour l'hydro-méthanation (Marker, T. et al., 2016). Il faut aussi des unités pour régénérer les catalyseurs et les refroidir.

Inversement, à haute température, de l'oxygène est requis, tout comme des prétraitements de torréfaction. La quantité d'oxygène nécessaire et les prétraitements dépendent de la technologie. Par exemple, les gazéificateurs de Mitsubishi et MEET limitent les besoins en oxygène et, dans le cas de Mitsubishi, les prétraitements nécessaires.

À titre indicatif d'après les estimations économiques du NREL, quelques évaluations sont donc données dans les tableaux 3.2 et 3.3 où seuls les équipements principaux sont affichés. Ils donnent une estimation du CAPEX des systèmes. Les estimations ont été ajustées en dollars canadiens de 2022 d'après l'index Chemical Engineering Plant Cost Index.

Le lit fixe d'hydro-conversion a été estimé à 26.9 M\$ pour le scénario à basse température (équipement non inclus dans le procédé du NREL). Ceci représente la moitié du coût du réacteur sur lit fluidisé principal. Divers équipements pour régénérer les catalyseurs sont aussi inclus (Dutta, A., et al., 2015).

Notons de plus qu'à ce stade il n'est pas possible d'estimer pour l'hydro-méthanation catalytique les coûts exacts associés à la régénération des catalyseurs. Notre évaluation donne néanmoins une approximation des coûts à considérer pour l'hydro-méthanation. Pour les procédés à basse température (tableau 3.2), le CAPEX des équipements nécessaires à la combustion du biochar, à l'hydro-conversion et pour régénérer les catalyseurs est similaire au scénario à haute température : 200.5 M\$ contre 201.1 M\$.

Certaines différences au niveau du nettoyage des gaz sont aussi à souligner entre les procédés de gazéification et d'hydro-pyrolyse. La gazéification nécessite généralement un traitement du CO₂ par absorption par amines; ce qui est absent des procédés d'hydro-pyrolyse qui comportent une unité supplémentaire d'hydrotraitement, moins dispendieuse.

Ces différentes unités sont traitées plus en détail par la suite.

Tableau 3.2: Estimation des coûts des équipements principaux associés au procédé IH2

Équipements	2011 MUS\$	2022 MCa \$	Source
Lit fluidisé 450-600 C	30,1	54,0	Dutta, A., 2015 Ex-Situ
Lit fixe Hydro-conversion	15,0	26,9	Hypothèse 1/2 lit fluidisé
Chambre à combustion	24,9	44,7	Dutta, A., 2015 In-Situ
Compresseur chambre à combustion	9,9	17,8	Dutta, A., 2015 In-Situ
Refroidisseur de catalyseurs	10,9	19,6	Dutta, A., 2015 In-Situ
Stripping à la vapeur des catalyseurs	4,4	7,9	Dutta, A., 2015 In-Situ
Regénérateur des catalyseurs	16,5	29,6	Dutta, A., 2015 Ex-Situ
Total	111,7	200,5	

Tableau 3.3: Investissements associés au réacteur de gazéification

Équipements	2007 MUS\$	2022 MCa \$	Source
Gazéificateur avec cendres fondues	57,4	114,9	Swanson, R. et al. 2011
Séchage (torréfaction)	15,2	30,4	Swanson, R. et al. 2011
Refroidissement par trempage	3,6	7,2	Swanson, R. et al. 2011
Séparation d'air	24,3	48,6	Swanson, R. et al. 2011
Compresseur (inclus dans séparation air)			Swanson, R. et al. 2011
Total	100,5	201,1	

3.2.4 Génération d'oxygène

Le choix des technologies pour produire l'oxygène dépend de la demande en oxygène, estimée en fonction du facteur λ , quantité d'oxygène employée par rapport à la quantité stœchiométrique d'oxygène nécessaire pour une combustion complète.

Le tableau 3.4 donne des estimés pour des valeurs de λ de 0.3 et 0.6 pour une usine qui traite 2000 t/j (Wiinikka, H. et al., 2017; Kremling, L. et al., 2017). Une perte de 30 % du carbone a été considérée suite à la torréfaction nécessaire dans le cas de la gazéification à

écoulement entraîné. Les besoins en oxygène sont entre 500 et 1100 t/j. Ce sont des valeurs en accord avec celles du NREL qui estime les besoins en oxygène à 35 m% de la biomasse (Swanson, R. et al., 2011); i.e. précisément un λ de 0.3 dans nos estimations. Il est à noter qu'un λ sous 0.25 semble insuffisant pour gazéifier complètement la biomasse forestière alors qu'un λ sous 0.36 ne permet pas d'atteindre des températures de 1400 °C nécessaires pour limiter la formation de suie et de méthane (Wiinikka, H. et al., 2017).

Nos estimations des investissements nécessaires pour obtenir un λ de 0.3 sont proches du NREL (Swanson, R. et al., 2011), à 55.5 M\$CAD contre 48.6 M\$CAD. Une augmentation du λ affecte fortement les investissements (de 15 à 40 M\$), la demande en puissance électrique et les coûts d'opération (4 à 10 M\$/a).

Tableau 3.4: Coûts économiques associés à la production d'oxygène en fonction de λ pour la gazéification de 2000 t/j de biomasse

	m3/h	t/j	Capex Ca\$	MW	\$/tO ₂	Opex
λ 0,3	16 081	552	55 480 000	7,40	77,15	14 041 000
λ 0,4	21 441	735	70 757 000	9,86	74,56	18 094 000
λ 0,5	26 802	919	84 425 000	12,33	71,98	21 833 000
λ 0,6	32 162	1 103	96 486 000	14,79	69,39	25 259 000

3.2.4.1 Méthodes cryogéniques de production d'oxygène

Afin d'obtenir de grandes quantités d'oxygène à coût abordable (>100 t/j), la méthode privilégiée actuellement est la séparation cryogénique de l'air (Haider, S. et al., 2018; Alavandi, S. et al., 2018). Cette méthode de production permet l'obtention d'oxygène de grande pureté (99%) et s'effectue par distillation cryogénique à des températures extrêmes (-185 °C) dans des infrastructures qui nécessitent de considérables investissements et occupent un espace considérable de l'usine (Kiebach, R. et al., 2022; Alavandi, S. et al., 2018).

Les projets standards de séparation d'air cryogénique favorisent les projets grande envergure nécessitant entre 3000 et 30 000 tO₂/j (Alavandi, S. et al., 2018). La demande en énergie est de 200 à 240 kWh/tO₂ (Alavandi, S. et al., 2018) alors que la demande en énergie pour un projet de conversion de biomasse, plus petit, correspond plutôt à environ >322 kWh/tO₂ (Kriegel, R. et Ravkina, O., 2022; Alsultanny, Y. et al., 2014). La demande

en énergie peut être réduite d'environ 10 % si une pureté d'oxygène de 95 % est utilisable (Alavandi, S. et al., 2018). Le degré de pureté de l'oxygène peut avoir une certaine importance car les rendements de la synthèse FT dépendent d'un recyclage des produits générés dans le réacteur FT qui est difficile avec l'entrée d'azote dans le système (Klerk, A., 2011).

Les technologies alternatives à la séparation cryogénique de l'air sont la séparation par membranes polymériques qui permet une pureté d'oxygène entre 25 et 40 % et les systèmes à adsorption modulés en pression (« pressure swing adsorption », PSA ou PSA sous vide qui offrent une pureté de 95 % (Alavandi, S. et al., 2018; Haider, S. et al., 2018)). Les premières, outre la faible pureté de l'oxygène produit, sont considérées compétitives pour des productions entre 10-25 t/j alors que les secondes le sont pour des productions entre 20-100 t/j pour les PSA et environ 1-150 t/j pour les PSA sous vide (Haider, S. et al., 2018; Kriegel, R. et Ravkina, O., 2022; Alavandi, S. et al., 2018). Ces capacités de production sont trop faibles pour la taille des procédés envisagés.

La figure 3.10 précise les investissements nécessaires basés sur différents projets de séparation d'air cryogénique et de PSA sous vide (Kriegel, R. et Ravkina, O., 2022). C'est à partir de ces données qu'ont été estimées les valeurs du tableau 3.4. Les investissements par m³/h produits augmentent rapidement en diminuant la capacité de production. Le coût par tonnes d'oxygène produit a été estimé en tenant compte d'une dépréciation sur 20 ans, d'un retour sur l'investissement de 7 % après taxes, de frais fixes à 5.5 % des I.T., d'une taxe sur les revenus de 2 % des I.T. et des coûts en énergie. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles de la littérature (Haider, S. et al., 2018; Alavandi, S. et al., 2018).

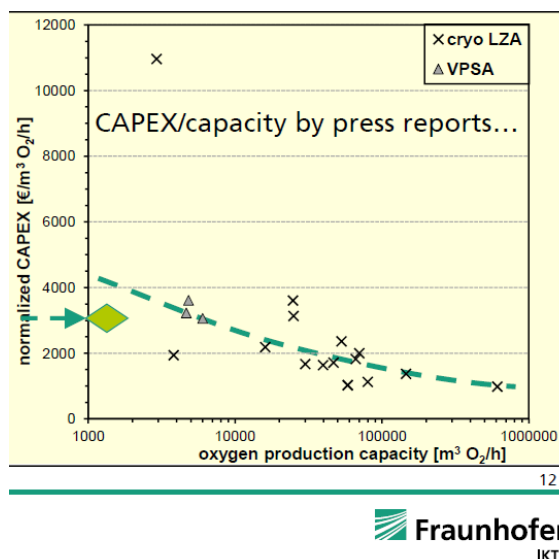


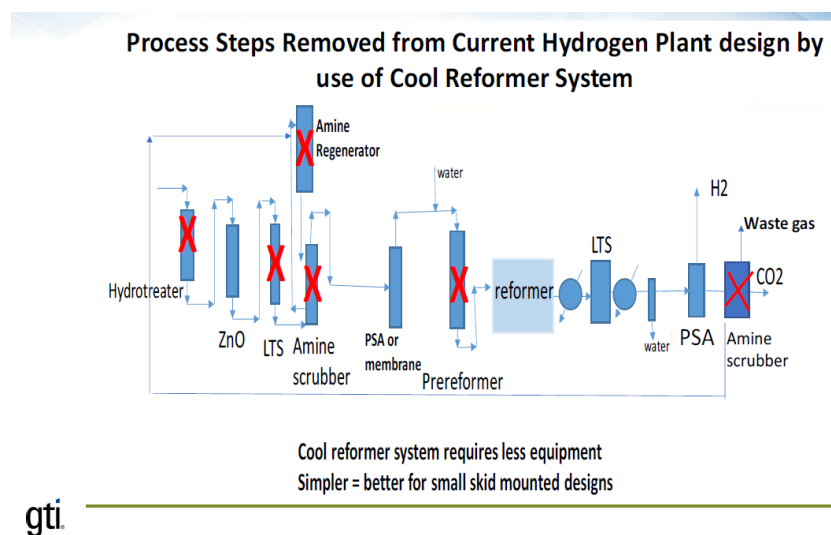
Figure 3.10: Coût de capitalisation de la production d'oxygène en fonction de la capacité de production (Kriegel, R. et Ravkina, O., 2022)

Quant à l'impact sur les émissions de GES, il dépend de la source d'électricité employée puisque ces systèmes ne fonctionnent pas au gaz naturel (Kriegel, R. et Ravkina, O., 2022; Alavandi, S. et al., 2018). Dans un contexte québécois, les émissions GES du procédé seront donc fortement limitées.

3.2.5 Nettoyage des gaz

Le nettoyage des gaz issus de la conversion de la biomasse en gaz est une étape critique de la conversion de la biomasse en combustibles; pour certains c'est même un des goulots d'étranglement de ces technologies (Frilund, C. et al., 2021). Les différents contaminants, tels H₂S, les goudrons, KCl, les chlorures alcalins, etc., peuvent empoisonner les catalyseurs des réacteurs FT et de vaporeformage et les rendre inopérants (E4Tech, 2009). Dans la génération d'hydrogène (IH², G4Insights, Viresco...) à partir des produits de la conversion de biomasse, une quantité importante de contaminants peut se retrouver dans les gaz générés et nuire au fonctionnement du vaporeformage. Le sujet n'est pas suffisamment traité par les concepteurs des différents procédés. Cependant, les développeurs du procédé IH² ont admis travailler sur la conception de catalyseurs et de réacteurs de reformage permettant l'utilisation de gaz plus riches en contaminants (Marker, T. et al., 2021). Le nombre d'unités de nettoyage du syngaz pourrait potentiellement être réduit de 10 à 5

grâce à ces innovations, mais ceci n'a pas été démontré commercialement (Figure 3.11). Comparativement, les procédés gaz-à-liquides standards n'ont que peu de contaminants; ce qui simplifie les étapes de purification des gaz (Klerk, A., 2011)



gti.

Figure 3.11: Amélioration de la purification des gaz envisagée par GTI pour le reformage du procédé IH₂

Il existe trois types de méthodes d'épuration des gaz (Frilund, C. et al., 2021 ; Singh, S. et al., 2017) :

- à froid avec condensation d'eau,
- à température modérée de 100 à 300 °C, et
- à chaud à plus de 300 °C.

Les premières à froid sont les plus matures industriellement, mais les procédés de lavage acide, par exemple l'absorption par amines pour éliminer le CO₂ et d'autres impuretés, sont peu applicables à moyenne échelle (moins de 200 MW de biomasse) en raison de leur coût et de leur complexité (Frilund, C. et al., 2021). Abaisser fortement la température avant le nettoyage des gaz résulte de plus en plus d'une perte drastique d'efficacité (Frilund, C. et al., 2021 ; Illathukandy, B. et al., 2022 ; Aravind, P. V. et al., 2012).

3.2.6 Séparation mécanique

Que le procédé déployé pour convertir la biomasse soit à basse (450-600 °C) ou haute température (>800 °C), le syngaz est souvent contaminé par des particules du biochar, des cendres, voire des catalyseurs si employés. Des cyclones, des filtres et des méthodes de centrifugation sont employés pour en nettoyer le syngaz pour les étapes subséquentes. Il est aussi possible de vouloir séparer les catalyseurs du biochar pour les régénérer et valoriser ce dernier.

Pour l'hydro-pyrolyse, l'achat de cyclones (jusqu'à 6) dans un procédé opérant à 870 °C serait d'environ 800 000 \$CAD (Dutta et al., 2015, Swanson, R. et al., 2011). Ce n'est pas un enjeu économique critique.

3.2.7 Hydrotraitement des gaz non-condensables avant le reformage

Pour produire de l'hydrogène par vaporeformage, il est préférable de saturer par hydrotraitement certains gaz à reformer en hydrocarbures oléfiniques (éthylène, propylène) et en hydrocarbures paraffiniques comme l'éthane et le propane (Marker, T. et al., 2020). Le propylène et l'éthylène peuvent mener à la génération de coke sur les catalyseurs du reformeur s'ils ne sont pas convertis (ibid.).

L'hydrotraitement est un procédé exothermique qui peut être effectué sur lit fixe avec hydrogène. La pression est fonction du type de chaînes à traiter (Robinson, P.R., 2011). La température d'opération pour l'hydrogénation catalytique des alcènes (Klerk, 2011) est sous 350 °C. Dans les études du NREL (Dutta, A. et al 2015), les gaz entrent à environ 375 °C dans le réacteur mais l'hydrogène est à environ 43 °C. La pression est de plus de 120 bar. Le besoin en hydrogène est d'environ 5 ktH₂, soit moins de 1 m% de la biomasse.

Le coût de l'unité est d'environ 13 M\$CAD (2022). Des compresseurs sont aussi nécessaires, à 6 et 4.16 M\$CAD (2022) pour un total de près de 24 M\$CAD. Les besoins en catalyseurs (catalyseurs sulfurés, base CoMo ou NiMo (Dutta, A. et al. 2019)) sont de 7.3 kg/h pour un coût estimé de 4.5 M\$CAD/an à 20 \$US/livre de catalyseurs (2022).

Par rapport à un procédé de méthanation catalytique, à haute température, voire au procédé IH², les besoins en hydrotraitement diffèrent car en méthanation les produits à hydrotraiter sont moins nombreux (~5 à 7 c% de fractions C2-C4) que dans le procédé IH² où une unité d'hydro-conversion précède l'hydrotraitement. L'intérêt serait de limiter ou d'éviter complètement cette étape du nettoyage en raison des hautes pressions, donc des investissements importants associés.

3.2.8 Désulfurisation sur lit ZnO

Pour retirer le soufre du syngaz, des lits de zinc sont employés (Jones, S. et al., 2012; Swanson, R. et al., 2011; Marker et al., 2021). La conception est simple et classique en raison d'une expérience extensive pour le vaporeformage du méthane. La réaction de désulfurisation génère de l'eau comme sous-produit :



Les lits sont conçus pour durer un an (Kohl, A. et Nielsen, R., 1997). Les catalyseurs sont remplacés tous les 5 ans (S. Jones, 2012). Environ 83 tpa sont nécessaires (incluant les catalyseurs du WGS). Le coût est estimé à environ 63 000 \$CAD/an (2022) (Jones, S. et al., 2012). L'impact économique est si peu important pour les coûts d'opération qu'il n'est même plus spécifié par la suite dans les études du NREL (Dutta, A. et al., 2015).

3.2.9 Réacteurs WGS

Les réacteurs de WGS servent à ajuster le ratio H₂:CO pour la synthèse FT ou suite au vaporeformage pour obtenir un gaz plus riche en hydrogène (Klerk, A., 2011; Swanson, R. et al., 2011; Dutta, A. et al., 2015). Ils sont parfois positionnés avant le vaporeformage pour éviter que le monoxyde de carbone contamine les catalyseurs (Marker, T., et al., 2021). Ceci est le cas dans la génération d'hydrogène à partir des produits d'une hydro-pyrolyse (IH²).

La réaction WGS (réaction 2) s'effectue avec divers catalyseurs à des températures de 200 à 600 °C. La pression a peu d'effets sur le taux de réaction. Les réacteurs WGS à basse température opèrent entre 190 et 260 °C avec des catalyseurs en cuivre-zinc-aluminium.

Dans les réacteurs à haute température, l'alimentation au réacteur se fait entre 300 et 360 °C, la sortie, en raison des réactions exothermiques en présence de catalyseurs en $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, est de 400-500 °C (Klerk, A., 2011). Dans tous les cas, les catalyseurs sont sensibles à l'empoisonnement au soufre et aux chlorures. Pour maximiser la conversion, deux types de réacteurs, sur lit fixe, sont employés en ligne (Rebrov, E. V., 2011).

Les coûts des réacteurs WGS sont évalués à 1.6 M \$CAD (Dutta, A. et al., 2015).

3.2.10 Captation du CO_2 par amines

En optimisant la conversion carbone des procédés, la quantité de CO_2 générée par l'hydro-méthanation est nettement plus faible que la gazéification standard ou le procédé IH^2 et la charge des diverses unités du procédé se trouve réduite. Il en résulte à la fois une réduction des investissements, des coûts d'opération et des difficultés opérationnelles. Dans les procédés d'hydro-pyrolyse ou d'hydro-méthanation catalytique, ces unités pourraient être éliminées (Dutta, 2015), mais restent considérées pour le procédé $\text{IH}^{2\text{®}}$.

3.2.10.1.1 Principe de fonctionnement de la captation par amines

Les gaz employés pour absorber le CO_2 sont des amines, les plus fréquents étant le mono-éthanolamine (MEA), le di-éthanol-amine (DEA) et méthyl-di-éthanol-amine (MDEA).

Le schéma 3.12 présente une configuration standard pour ce genre d'unité (Kohl, A. et Nielsen, R., 1997).

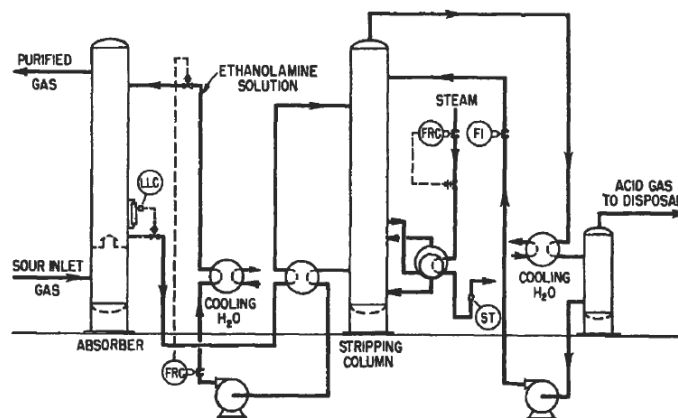


Figure 2-10. Basic flow scheme for alkanolamine acid-gas removal processes.

Figure 3.12: Capture du CO₂ par amine d'après Kohl, A. et Nielsen, R. (1997)

Bien que la capture de CO₂ par amine soit mature, il reste sujet à certaines problématiques dont les coûts récurrents peuvent représenter quelques centaines de milliers de dollars à plusieurs millions (Le Grange, P. et al., 2021). D'après l'étude de 400 cas de problèmes majeurs de systèmes amines par Amine Experts International, les principales difficultés sont la corrosion des équipements, une incapacité à atteindre les critères de qualité espérés et les problèmes de mousses (Le Grange, P. et al., 2021).

Le coût de la captation du CO₂ par amine dépend à la fois de la quantité de CO₂ à traiter et de la concentration du CO₂ dans le gaz. Cette dernière a un impact sur la taille des installations, les besoins en énergie et la quantité d'amine nécessaire (Kanniche, M, et al., 2010; Adams, D. et al., 2007).

Les traitements sont soit post-combustion, où le CO₂ est en faible concentration (5-15 v%), soit précombustion où la quantité de CO₂ est plus concentrée (ibid.). Pour de la gazéification de biomasse avec oxygène, le traitement est précombustion.

Les coûts de la capture de CO₂ par amine sont estimés (Tableau 3.5) à environ 53 M\$CAD (Swanson, R. et al) pour traiter près de 500 ktCO₂ par année à 91 % d'efficacité (Nexant Inc., 2006).

En énergie, la demande en puissance serait d'environ 60 MW pour un procédé de 2000 t/j de biomasse pour le rebouilleur (« stripping », figure 3.12). Le condenseur de gaz acide requiert une puissance de plus de 20 MW (vapeur).

Les demandes respectives en énergie pour le rebouilleur et la compression sont donc de 920 et 340 kWh/tCO₂. Les coûts des amines sont plus difficiles à évaluer. La perte d'amine d'environ 0.11 kg/tCO₂ traitée (Flø, N. E. et al., 2017) à un coût (2022) des amines à 2.2 \$/livre. Les coûts associés à l'achat des amines ne sont donc pas critiques à moins de 500 000 \$CAD/an en fonction des pertes.

Tableau 3.5: Investissements associés à la captation du CO₂ par amine d'après Swanson, R. et al. (2011)

Équipements	Ref MUS\$	2022 M\$	Source
Système amine haute pression	23 552 549	47 127 960	Swanson, R. et al. 2011
Compresseur CO ₂	2 835 000	5 672 752	Swanson, R. et al. 2011
Total	26 387 549	52 800 712	

Au niveau des émissions GES associées au procédé, elles sont faibles dans un contexte québécois (hydro-électricité ou vapeur du procédé).

3.2.11 Séparation de l'H₂ par PSA

Dans le but de séparer l'hydrogène, notamment avant et après des unités de vaporeformage, des procédés d'adsorption modulée par la pression, ou « *pressure swing adsorption* » (PSA), sont utilisés (Marker, T. et al., 2021). En retirant ce dernier avant l'entrée dans le réacteur, la réaction est améliorée par le principe de modération de Le Chatelier. Dans cette optique et même si l'objectif des concepteurs du procédé IH²® est de simplifier le traitement des gaz dans le procédé d'hydro-pyrolyse, ces derniers conservent malgré tout des réacteurs PSA avant et après le vaporeformage (Marker, T. et al., 2021).

Les unités PSA utilisent un matériau possédant une grande surface de contact, comme des zéolites, afin d'adsorber la majorité des gaz à l'exception de l'hydrogène qui est très volatile et non-polaire, donc non adsorbable. Le même procédé est utilisé pour séparer l'oxygène de l'air, mais dans ce cas, la séparation est basée sur l'adsorption sélective en fonction de la taille des molécules. Le type de zéolites dépend des molécules à adsorber. Une

chute de pression permet de désorber les produits. Dans le cas de l'hydrogène, l'entrée dans le réacteur se fait à faible pression car ce sont les autres molécules qui sont adsorbées lorsque la pression augmente (Dutta, A. et al., 2015). Pour une opération en continu, les réacteurs sont montés en série, une partie en mode d'adsorption et l'autre en mode régénération (Kohl, A. et Nielsen, R., 1997).

La performance des systèmes PSA varie en fonction de la pureté du taux de récupération de l'hydrogène recherchés. La pureté de l'hydrogène obtenu peut être de 98 à 99.999%. Des taux de récupération d'hydrogène de 90 % sont possibles pour de grandes unités (Grande, A., Carlos, 2016), mais des taux de 60 à 90 % sont plus généralement admis (Air Liquide, 2022; Xebec, 2022).

Les investissements d'un procédé PSA sont d'environ 16 M\$CAD (2022) pour traiter 25 ktH₂ par année avec une efficacité de 84 % (21.4 ktH₂ purifié), calculés selon NREL (Dutta, A. et al, 2015). La demande électrique est (calcul) de 866 kWh/tH₂ purifié, soit 2.34 MW de puissance installée. Le coût des équipements est moins important que la captation amine, mais la quantité de CO₂ à retirer est moins importante comme la pureté générée (98%).

Tableau 3.6: Investissements nécessaires pour la purification de l'hydrogène après le vaporeformage d'après Dutta, A. et al. (2015)

Équipements PSA	2011 MUS\$	2022 M\$	Source
Compresseur PSA	6.496	11.660	Dutta, A., 2015 Ex-Situ
PSA	2.167	3.890	Dutta, A., 2015 Ex-Situ
PSA Compresseur de suction KO	0.115	0.206	Dutta, A., 2015 Ex-Situ
PSA compresseur décharge KO	0.173	0.311	Dutta, A., 2015 Ex-Situ
Total	8.951	16.067	

3.2.11.1.1 Filtration des gaz à chaud

Les exigences de pureté des gaz du réacteur FT indiquent (figure 3.13) que le niveau de traitement des gaz requis est considérable. Un procédé d'hydro-méthanation, moins riche en goudrons, mais avec des quantités d'alkalis, H₂S, HCN et autres similaires pourraient

bénéficier des avancées récentes de la filtration à chaud, voire d'autres options pour simplifier et réduire le coût du nettoyage du syngaz pour la conversion de biomasse en carburants.

Table 1

Estimates of steam fluidized bed gasification gas impurities concentrations after hot gas cleaning section, and gas purification requirements for Fischer-Tropsch application.

Impurity ($\text{cm}^3 \text{ m}^{-3}$)	Fluidized-bed gasification (steam)		Purity requirement (FT catalyst)	
	Woody-residues	Agro-residues	Leibold et al. (SASOL) [10]	Boerrigter et al. [11]
H ₂ S	20–200	40–400	<0.01	<1
COS	2–20	1–40		
HCN	0.5–5	1–10	<0.02	<1
NH ₃	50–500	100–1000		
Halides	<2	<5	<0.01	<0.01
Alkalis	<1	<1	<0.01	<0.01
Tars	<1000	<4000	Below dew point	Below dew point

Figure 3.13: Exigences de pureté des gaz requis pour la synthèse FT comparative-ment aux gaz générés par gazéification (Frilund, C. et al., 2021)

La limite de l'élimination des alcalis et de certains métaux lourds, historiquement effectuée entre 350 et 550 °C (Tuomi, S. et al., 2015) dans le cas du vaporeformage à haute température (Frilund, C. et al., 2021), est à l'origine de plusieurs projets pour développer des approches alternatives (hors-cadre de notre étude).

Il faut cependant spécifier les études et projets suivants :

- filtration à chaud 700-800 °C sur filtres en céramique avec une amélioration en efficacité et une réduction des coûts d'environ 5%: projet COMSYN (VTT, Frilund, C. et al., 2021); projet CHRISGAS (Simone, E. et al., 2011); usine pilote Bioliq® (Dahmen, N. et al., 2016).
- Élimination des contaminants acides (HCl, H₂S et COS) par voie catalytique (Pt, Ni) (Dahmen, N. et al., 2016).
- reformeur autothermique (projet COMSYN) avec catalyseurs au nickel pour éliminer les goudrons (Frilund, C. et al., 2021).

Le reformeur autothermique peut être considéré pour la production d'hydrogène (chapitre 5).

3.2.12 Autres unités d'opération

Des estimations économiques (base NREL) des unités principales nécessaires au procédé et qui serviront aux modifications que nous proposons sont données au tableau 3.7, notamment les investissements reliés à la production d'électricité, au vaporeformage, à la synthèse des carburants et aux diverses utilités (traitement des eaux usées par exemple).

Les unités de production d'électricité (91.2 et 86 \$MCAD, 2022) pour la gazéification et l'hydro-pyrolyse ont un impact important sur les investissements totaux (I.T.). La majorité de l'électricité est utilisée pour les besoins de l'usine, respectivement 43 des 48 MW de puissance générée pour l'hydro-pyrolyse et 22 des 36 MW pour la gazéification. Le reste peut être vendu. Le sujet n'est pas approfondi dans ce mémoire. L'impact de la génération d'électricité sur l'I.C. peut être critique et permettre de réduire cette dernière significativement dans des contextes où l'électricité locale proviendrait de sources fossiles.

Les investissements nécessaires au vaporeformage, à près de 120 M\$CAD, demeurent inférieurs à ceux du réacteur principal d'hydro-pyrolyse si les unités nécessaires à la régénération des catalyseurs sont considérées (~200 M\$CAD).

Les estimations des coûts des réacteurs FT Fischer-Tropsch et du raffinage pour la gazéification vise dans l'étude de Swanson, R. et al (2011) la production d'essence et de diésel par l'utilisation d'un hydrocraqueur. Le raffinage des produits FT peut cependant se faire de façon très variée. Les carburants d'aviation sont par exemple aujourd'hui privilégiés et les produits diésel mènent d'ailleurs à plusieurs problèmes quant au respect aux normes légales associées à leurs propriétés (Klerk, A., 2011). Plusieurs moyens d'intensifier ces unités devraient de plus être étudiés et ont été développés récemment. Il semble donc que les estimations du NREL (83.7 M\$CAD pour les réacteurs FT et 66 M\$CAD\$ pour le raffinage) devraient idéalement être mises à jour. Comparativement au raffinage des huiles hydro-pyrolytiques de l'hydro-pyrolyse, la synthèse FT et le raffinage est plus onéreuse.

Tableau 3.7: Investissements nécessaires pour certaines autres unités non discutées

Autres unités gazéification	Original MUS\$	2022 MCa \$
Production électricité gazéification	45,6	91,2 Swanson, R. et al. 2011
Synthèse Ft	41,8	83,7 Swanson, R. et al. 2011
Raffinage FT	33,0	66,0 Swanson, R. et al. 2011
Total autres gazéification	120,4	240,8

Autres unités hydro-pyrolyse	Original MUS\$	2022 MCa \$
Production électricité hydro-pyrolyse	47,9	86,0 Dutta, A., 2015 Ex-Situ
Vaporeformage	66,8	119,8 Dutta, A., 2015 Ex-Situ
Fractionnement des huiles	4,5	8,0 Dutta, A., 2015 Ex-Situ
Hydro-craquage	8,0	14,3 Dutta, A., 2015 Ex-Situ
Oxydateur thermique régénératif pour les produits aqueux	6,4	11,5 Dutta, A., 2015 Ex-Situ
Refroidissement de l'eau et utilités	9,3	16,7 Dutta, A., 2015 Ex-Situ
Total autres hydro-pyrolyse	142,8	256,3

En ce qui concerne les utilités, les analyses sur la gazéification utilisent un facteur de 11 % des I.T. Les études sur l'hydro-pyrolyse détaillent les coûts pour l'oxydateur thermique régénératif pour les produits aqueux, le refroidissement et les utilités à quelques 27 M\$CAD.

3.3 Conclusion

Le choix des technologies à adopter requiert de comprendre les opérations unitaires de l'ensemble du procédé. Nous avons donc été amenés à décrire les étapes principales de l'hydro-méthanation à basse et haute température. Nous avons aussi donné un sommaire des principaux enjeux économiques, environnementaux et opérationnels.

Chapitre 4 - Méthodologie d'estimation de la viabilité économique et des impacts environnementaux des procédés de conversion de biomasse

Les procédés de transformation de la biomasse résiduelle en carburants sont généralement confrontés à divers problèmes qui les désavantagent sur le plan économique par rapport aux combustibles fossiles : logistique de récolte compliquée (Irmak, S. , 2019 ; Balan, V., 2014), nécessité de prétraitements sévères (Irmak, S. , 2019 ; Basu, P. 2018 ; Balan, V., 2014), faibles rendements et propriétés de combustion souvent inférieures à celles des combustibles fossiles (Bioenergy Technologies Office Peer Review Report, 2015). À cette longue liste s'ajoute le scepticisme général à l'égard de ces technologies et l'absence d'incitations financières jusqu'à récemment (Taufik, D. et al., 2021).

Tel qu'abordé au chapitre 1, l'utilisation d'hydrogène pourrait permettre d'améliorer les rendements et potentiellement la viabilité économique des procédés de conversion de biomasse résiduelle. Les méthodes de production d'hydrogène peuvent cependant affecter de façons très variables les émissions GES associées au procédé. Ce chapitre a donc pour objectifs de mieux comprendre les effets des optimisations du rendement sur la viabilité économique des projets, mais aussi d'analyser comment différentes cibles d'I.C. affectent les émissions GES évitées ou générées par un projet de conversion de biomasse.

Afin de faciliter une analyse comparative des différents procédés, une nouvelle méthodologie permettant à la fois une évaluation préliminaire de la viabilité économique; mais également de l'impact environnemental de différents procédés de conversion de la biomasse résiduelle, a été développée. Cette dernière, bien que n'étant ni spécifique à un procédé ni à l'utilisation d'hydrogène, permet de mieux évaluer de façon préliminaire (aussi appelé de premier niveau) les impacts des rendements et de l'utilisation de ressources fossiles sur les coûts minimaux de production de biocarburants. Rappelons que nous avons choisi ce critère pour l'évaluation de la viabilité économique des projets de conversion de biomasse. La viabilité est ici déterminée plus spécifiquement en fonction de cibles de coûts minimaux de production des carburants à atteindre dans une perspective

semblable à celle employée dans l'évaluation des projets du BETO, soit en ce concerne notre étude :

- - 1,01 \$CAD/L (3 \$US/gal) pour 2022, et ;
- -1,19 \$CAD/L (3,5 \$US/gal) pour une limite réaliste au-delà de laquelle un projet devrait être remis en cause;
- 0,93 \$CAD /L (2,75 \$US/gal) pour un objectif à plus long terme (2030) en tenant compte du contexte économique actuel.

La détermination exacte des cibles reste discutable. Le BETO ne fixe pas de cible à 1.19 \$CAD/L, plus permissive dans cette étude. Le BETO fixe à 0,85 \$/L (2,50 \$US/gal) la cible pour 2030 alors que nous pensons plus réaliste de l'établir à 0.93 \$/L (Bioenergy Technologies Office, 2020). Au vu du contexte économique actuel de la pandémie mondiale et de ses impacts sur l'industrie et l'économie, des cibles plus conservatrices paraissent en fait plus raisonnables. En ce qui concerne l'adéquation entre viabilité économique et coût minimal de production, le choix est lui aussi discutable. Le coût minimal permet d'évaluer comment minimiser le premium vert : les coûts directs et indirects (subventions gouvernementales par exemple) associés à l'adoption d'une technologie verte. Il demeure cependant que le coût actuel de production des combustibles fossiles est variable : de plus de 1 \$CAD/L en 2022 (en ne considérant que le coût du pétrole brut et les marges du raffinage, alors qu'il se situe habituellement à moins de 0.80 \$/L (figure 4.1)). Les hausses récentes de coûts ont un impact direct sur les estimations économiques des coûts de production des biocarburants. Il n'est pas évident qu'une hausse de coûts des carburants avantage toujours l'implantation d'usines de biocarburants, surtout si les hausses sont temporaires ou augmentent le coût des matières premières. Seule une tendance à long terme pourrait être considérée.

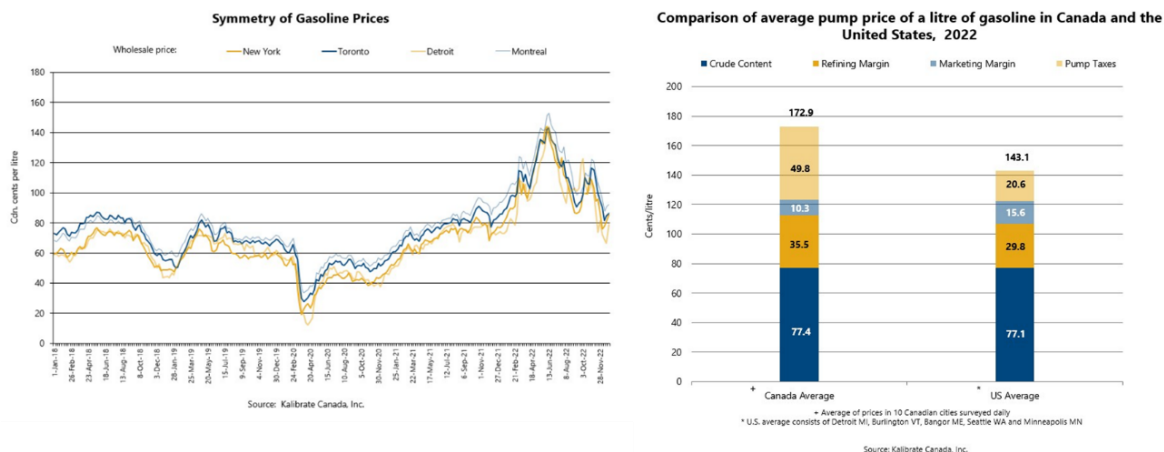


Figure 4.1: Coût de l'essence entre 2018 et 2022 et répartition des coûts de production (Association canadienne des carburants, 2023)

L'objectif de ce chapitre est donc d'illustrer mathématiquement comment l'atteinte de différents rendements affecte la viabilité économique des procédés et comment différentes cibles d'I.C. font varier la génération d'émissions GES et la quantité de GES évités en fonction des rendements. Différentes grilles d'évaluation des procédés de conversion de la biomasse sont donc présentées qui estiment, pour une usine de 650 000 tpa de biomasse sèche et des investissements compris entre 800-1600 MCAD\$, le coût de production minimum et les émissions de GES générées et évitées en faisant varier l'I.C. de 10 à 45 gCO_{2eq}/MJ et les rendements. Ces grilles, développées sur Excel, et notre méthodologie, sont inspirés des travaux d'analyses techniques et économiques du NREL (Jones, S. et al., 2013 ; Dutta, A. et al., 2015, Dutta, A. et al., 2020), et par extension du BETO.

Il est intéressant de constater que la capacité standard d'une usine NREL/BETO correspond à environ 2000 tpj (tonnes par jour), soit la capacité prévue pour l'usine BELT dépendant des jours d'opération effective. La fourchette d'investissements est non seulement comparable aux études de BELT mais aux études du NREL (Dutta, A. et al., 2020, Swanson, R. M. et al., 2010 ; Tao, L. et al., 2017 ; Hoseinzade, L. et al., 2019). Parce que la majorité des coûts d'une usine standard découlent des investissements totaux et du coût de la biomasse (coûts fixes, coûts de récolte, dépréciation, taxes sur les revenus, retour sur les investissements), seuls la capacité du procédé à convertir le carbone en carburants, les

investissements totaux et certaines hypothèses économiques standards pour les bioraffineries sont pris en compte (Dutta, A. et al., 2015 ; Peters, M. S. et al., 2003).

La méthode présentée ici, sans remplacer une analyse technico-économique et environnementale standard, permet de comparer le coût de production minimal potentiel de différentes technologies; nonobstant les spécificités techniques des procédés. Elle peut ensuite être adaptée et raffinée lorsque plus d'information est disponible sur les différents coûts réels associés à un projet. Une telle approche permet non seulement d'estimer rapidement la viabilité économique de différents projets, mais aussi d'évaluer leur sensibilité à des variations majeures de coûts (200M\$CAD-800M\$CAD), de rendements ainsi que les émissions fossiles générées et évitées pour une intensité carbone (I.C.) donnée.

Notre outil, à l'heure actuelle un prototype, pourrait progressivement prendre en compte plus de variables (normes légales spécifiques, type de carburants, etc.). Il donne néanmoins une vision plus claire des risques associés à différents procédés afin de permettre aux décideurs (industriels comme gouvernements) une prise de décision plus rapide et éclairée sur le potentiel des projets.

4.1 Méthodologie et critères d'évaluation

Un rappel de certains concepts clés du modèle décrits au chapitre 2 et certaines explications sur les méthodes utilisées pour ce dernier sont donnés. Il est expliqué comment la conversion carbone et la production sont estimés, le calcul de l'intensité carbone, des émissions GES évitées, générées et les hypothèses permettant l'estimation du coût minimal de production du carburant.

4.1.1 Conversion carbone et production en litres

La quantité de carbone présente dans les produits, essentiellement des carburants, par rapport au carbone initialement contenu dans la biomasse, est appelé conversion carbone (C.C.). À partir de la C.C., la production de carburant est estimée en fonction du rapport massique produit/carbone, de la densité des produits et de la densité énergétique.

Plus spécifiquement, la quantité de biomasse sèche initiale doit être connue ainsi que son contenu en carbone : par exemple 650 000 tonnes sèches de biomasse à 50m% de carbone donnent un potentiel convertible de 325 000 tonnes de carbone (t)C. En multipliant le contenu en carbone par la C.C., le ratio produit/carbone et la densité des carburants générés, la production est calculée. Les produits générés contenant essentiellement du carbone et de l'hydrogène, un ratio de 1.21 est utilisé de manière standard. La composition C-H des hydrocarbures (naphta, diésel, kérosène, etc.) étant variable, une valeur exacte et précise n'est pas envisageable pour ce type de calcul.

De fait, 2.5 atomes d'hydrogène par atome de carbone est ici estimé pour atteindre ce ratio.

Production = Quantité biomasse sèche * contenu en carbone * C.C. * Produit/C * L/t (Éq. 4.1)

Dans cette étude, les produits générés sont considérés être un mélange d'essence et de carburants d'aviation (50/50). La densité du « produit carburant » est de 1308 l/t. À titre indicatif, la C.C. attendue pour les procédés minimisant les ressources fossiles est généralement comprise entre 28 et 44% pour les procédés de seconde génération. Les procédés utilisant de l'hydrogène additionnel pour optimiser la C.C. peuvent théoriquement atteindre des C.C. supérieures à 80 %.

4.1.2 Intensité carbone

Les normes gouvernementales relatives aux carburants sont fondées sur l'intensité carbone ou I.C. (REDII en Europe, Clean Fuel Standard au Canada, California Low-Carbon Fuel Standard).

L'I.C. est calculée en inventoriant les émissions de CO₂, de CH₄ et de NO_x d'un processus au cours de son cycle de vie, puis en la divisant par la quantité d'énergie contenue dans les produits (Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les Changements Climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP), 2022). De façon similaire aux analyses d'I.C. du laboratoire Argonne, les émissions associées à la production du méthane employé et à la

combustion des produits sont considérées alors que les émissions associées à la production des équipements de l'usine sont négligées (Cai, H. et al., 2020).

La valeur standard d'I.C. pour les combustibles fossiles est fixée ici à 93 gCO₂/MJ, en accord avec les valeurs utilisées au Québec pour le diesel, soit 92,9 gCO₂/MJ (Ministère de l'Énergie et des ressources naturelles, 2021). Le calcul de la réduction des GES varie nécessairement en fonction du produit final. Dans notre cas, considérant le projet BELT et les intentions annoncées par l'entreprise Neste, nous nous sommes concentrés sur les carburants d'aviation, similaires au diesel, et l'essence (Pavlenko, N. et al., 2021 ; de Jong, S. et al., 2017). Il faut cependant prendre en compte que les normes diffèrent en fonction du type de carburants. Par exemple, la valeur standard de l'essence au Québec est de 83,1 gCO₂/MJ (Ministère de l'Énergie et des ressources naturelles, 2021).

La valeur cible d'I.C. varie également en fonction de la zone géographique considérée. L'analyse doit donc être ajustée en fonction du type de carburant et des régions étudiées et ne peut s'inscrire que dans un contexte géographique et temporel bien défini.

La méthodologie de l'étude proposée n'est pas encore une méthodologie parfaitement établie car elle n'est qu'au stade de prototype. L'étude que nous avons réalisée tente principalement d'illustrer la pertinence de notre méthode. Comme les carburants de la synthèse FT sont très variés et que d'autres types de carburants pourraient être produits (éthanol par exemple), le calcul de l'I.C. pourrait progressivement être adapté aux différentes spécificités des projets envisagés.

4.1.3 Évaluation de l'empreinte carbone

L'évaluation environnementale des procédés prend en compte les émissions fossiles générées et évitées (voir équations 1 et 2 ci-dessous). Toutes ces valeurs sont estimées à partir de la quantité de carburants générés, de la quantité d'énergie qu'ils contiennent, de l'I.C. du carburant vert et d'un combustible fossile de référence. L'énergie contenue dans les carburants de cette étude est estimée à 34.5 MJ/L (Parker, S., 1997).

$$\text{Émissions GES générées : Prod. (L) * MJ/L * I.C.}_{\text{bio}} \quad (\text{Éq. 4.2})$$

$$\text{Réduction émissions GES : Prod. (L) * MJ/L * (I.C.fos - I.C.bio)} \text{ (Éq. 4.3)}$$

4.1.4 Coût minimal de production du carburant

Le coût minimal du combustible est calculé à partir d'une analyse des coûts annuels moyens d'une usine par rapport à la quantité de combustible produite. L'analyse effectuée ici est basée sur la structure des coûts annuels sur la base de diverses études du NREL pour l'analyse technico-économique des procédés d'hydrolyse et d'hydroconversion (Jones, S. et al., 2013 ; Dutta, A. et al., 2015, Dutta, A. et al., 2020). Notre méthodologie a été ajustée en utilisant certaines méthodes d'estimation technico-économiques standard, soit le livre de référence de Peters et Timmerhaus.

Le tableau 4.1 détaille les principales hypothèses utilisées. La majorité des coûts associés sont dérivés de l'investissement total du projet (I.T.) : qu'il s'agisse du retour sur investissement (ROI), des coûts fixes, des taxes sur les revenus ou des amortissements.

Par contre, les coûts des autres matériaux et de la biomasse sèche sont déterminés à partir la quantité de biomasse à traiter. Les explications spécifiques associées à chaque hypothèse ont été discutées précédemment (chapitre 2). Le fichier Excel original utilisé pour les calculs et les principales hypothèses utilisées (tableau 4.1) peuvent être facilement mo-

Tableau 4.1: Hypothèses employées pour le modèle d'estimation difiées pour répondre aux besoins spécifiques des projets étudiés.

Hypothèses		
Biomasse sèche	650000	t/a
Fraction C dans biomasse	50%	
Nombre d'années de l'étude	20	ans
Retour sur l'investissement annuel	7%	de I.T.
Coûts fixes d'opération	5,5%	de I.T.
Taxes sur les revenus	2%	de I.T.
Coût biomasse sèche	100	\$/ts
Dépréciation	I.T./20	
Coûts autres matières	4,40%	de biomasse sèche en kg
Ratio produit/C	1,21	masse
Ratio litres/produit	1308,5	

Finalement, les analyses présentées n'ont pas pour objectif d'expliquer concrètement comment diverses technologies peuvent atteindre une C.C. spécifique pour un I.T. donné. La façon d'employer les ressources fossiles n'est aussi pas décrite. Les grilles n'indiquent que le coût minimal de production attendu pour un I.T. spécifique et la quantité d'émissions GES pouvant être émise ou évitée pour une C.C. et une I.C. spécifique.

4.2 Résultats préliminaires et discussions

Le prix minimum de production du combustible en fonction de la C.C. et de différents I.T. dans la fourchette de 800 et 1600 M\$CAD pour une usine traitant 650 000 tonnes de biomasse sèche est présenté à la figure 4.2. Les trois lignes noires indiquent les objectifs de coûts envisagés, en \$CAD/L.

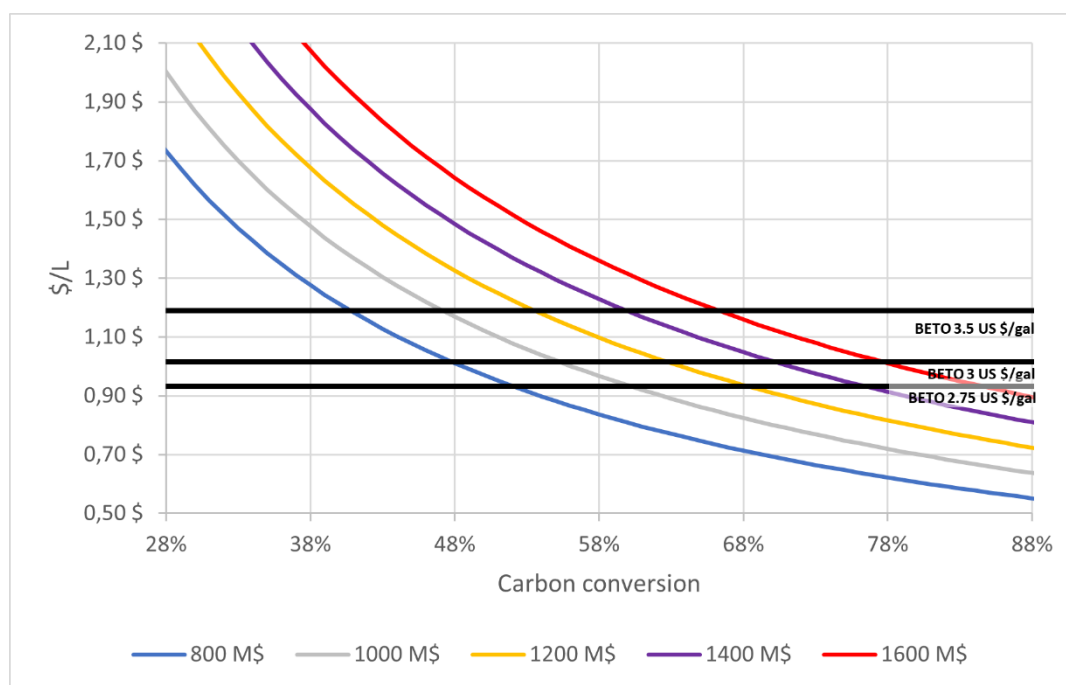


Figure 4.2: \$/L pour différents I.T. et différentes C.C.

Il est à noter qu'un I.T. de moins de 800 M\$ est nécessaire pour atteindre le premier objectif à 1,19 \$/L (ligne noire la plus haute) avec une C.C. de moins de 44%. Dans le contexte actuel, ce CAPEX pour une usine est impossible voire extrêmement optimiste. Le projet d'Enerkem (Varenes, Québec) avant la prise en compte des dépassements de coûts et avec une mise à l'échelle pour traiter 2000 t/j de biomasse impliquerait des investissements totaux d'environ 1 549 M\$ sans prendre en compte les électrolyseurs (800 M\$ originellement) et à 2028 M\$ avec (1 000 M\$ originellement) (Enerkem, 2023).

Atteindre 800 M\$ de CAPEX n'est actuellement pas réaliste pour de nombreux procédés. Les risques associés à des coûts plus élevés que ceux estimés sont également considérables. Tel que mentionné au chapitre 2, les usines alpha, les premières technologiques, sont estimées parfois deux fois plus coûteuses qu'une deuxième usine n prévue (Swanson, R. et al., 2011). En réalité, les dépassements de coûts de projets industriels au Québec sont plus la norme que l'exception : ils font souvent la une des journaux. Par exemple en 2019, le projet de Nemaska Lithium a eu un dépassement de coût prévu de 525 M\$CAD (Radio-Canada.ca, 2022) et la cimenterie de Port-Daniel 450 M\$CAD 2017 (Radio-Canada.ca, 2016).

La figure 4.2 indique que l'obtention d'une C.C. élevée, supérieure à 65 %, permet d'atteindre l'objectif le moins ambitieux à 1,19 \$/L, et ce, indépendamment des I.T. considérés. Ainsi, une C.C. de 66 % est nécessaire pour ce coût minimal avec un investissement total de 1 600 M \$CAD. Cependant, des I.T. de moins de 1150 M \$CAD peuvent même dépasser l'objectif le plus ambitieux fixé à 0,932 \$/L pour une C.C. de 66 %. En définitive, pour atteindre ce dernier objectif (ligne de 2,75 US\$/gal) avec un I.T. de 1 000 M\$CAD, une C.C. de 61 % est nécessaire. Le même objectif avec un I.T. de 1 200 M \$CAD nécessite une C.C. de 68 % ; tandis qu'avec un I.T. de 1 400 M\$CAD, une C.C. de 77 % est nécessaire pour atteindre un coût minimal de 0,932 \$/L.

Atteindre une C.C. élevée nécessite généralement des équipements et des intrants supplémentaires, par exemple du gaz naturel. Notre fichier Excel peut les intégrer s'ils sont connus. Dans le cas concret d'une optimisation d'un procédé avec de l'hydrogène provenant du vaporeformage du méthane, une telle unité d'opération est souvent déjà présente par

rapport au scénario de référence (ex : hydrolyse). Si nécessaires, l'achat et l'installation ont été estimés de façon conservatrice par le NREL à environ 86 M\$ (en dollars de 2011) (Dutta, A. et al., 2015). Le doublement de la capacité du reformeur peut être estimé à 44 M\$ avec un indice de mise à l'échelle de 0.6.

D'autres unités devraient vraisemblablement être retirées ou ajoutées par rapport à un scénario de référence comme celui de Dutta et al., mais globalement l'optimisation par l'utilisation d'hydrogène par vaporeformage devrait permettre de réduire les coûts du carburant produit et les risques du projet.

Par exemple, la figure 4.2 montre que les objectifs de coûts de production minimaux (1,19 \$/L) peuvent encore être atteints à 78% C.C. si les I.T. passent de la ligne bleue (800 M\$, scénario d'hydrolyse Ex-Situ de Dutta et al. (2015)) à la ligne violette (somme achats d'équipements et dépassements de coûts de 600 M\$) et que 0,20 \$/L est ajouté pour le gaz naturel, soit un coût additionnel d'environ 80 M\$ en gaz naturel par année.

Avec une C.C. élevée, le risque des augmentations de coûts est largement réduit. La figure 4.3 illustre plus spécifiquement les différences de coûts pour une variation des investissements totaux de 800 à 1 200 M\$CAD et de 800 à 1 600 M\$CAD. Avec une faible conversion carbone de 30-44%, une augmentation de coût de 400 M\$CAD par rapport au scénario prévu de 800 M\$CAD entraîne une augmentation du coût minimal du carburant de 0,36 à 0,51\$/L, alors qu'une conversion supérieure à 62% entraîne une augmentation de coûts de moins de 0,23\$/L pour le même dépassement de coût.

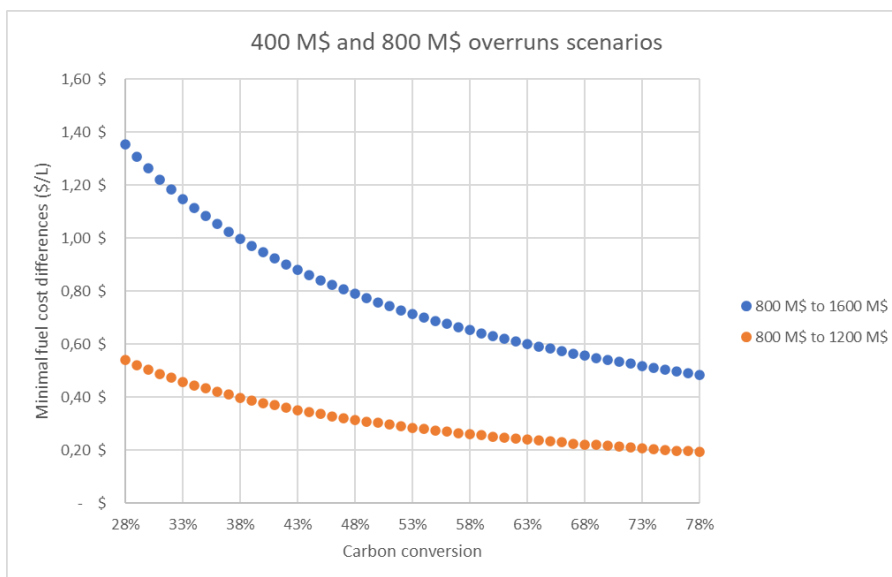


Figure 4.3: Effet des dépassements de coûts en fonction de la conversion carbone

Dans le pire des cas, par exemple à la suite d'une explosion des coûts atteignant 800 M\$CAD de dépassement, l'impact à un niveau de conversion élevé apparaît être moins critique. Tel que mentionné précédemment, un doublement des I.T nécessaires à une usine alpha n'est pas un scénario à négliger (Swanson, R. et al., 2011). Un carburant qui était censé être peu coûteux et qui au final s'avère être 0,5-0,6 \$/l plus cher peut potentiellement encore être vendu (scénario C.C. > 60 %). Dans le cas d'un procédé à faible C.C., une augmentation du coût du carburant de plus de 0,9 \$/L est susceptible de poser des problèmes. Le coût du carburant prévu à basse C.C. étant déjà élevé, il y aurait des risques de vente à perte.

4.2.1 Analyse de sensibilité

La sensibilité (en pourcent) des résultats en fonction des différentes variables pour calculer le prix final du carburant est illustrée à la figure 4.4. Des I.T. d'un milliard \$CAD ont été utilisés pour l'analyse. La figure 4.4 montre la variation du coût du combustible en faisant varier indépendamment le coût de la biomasse, les taxes, les coûts fixes, la composition en carbone de la biomasse, les coûts des autres matériaux, les retours sur investissement

attendus et la quantité de biomasse récoltée. La C.C. n'est pas prise en compte puisque la sensibilité des variables étudiées n'en dépend pas dans le modèle développé.

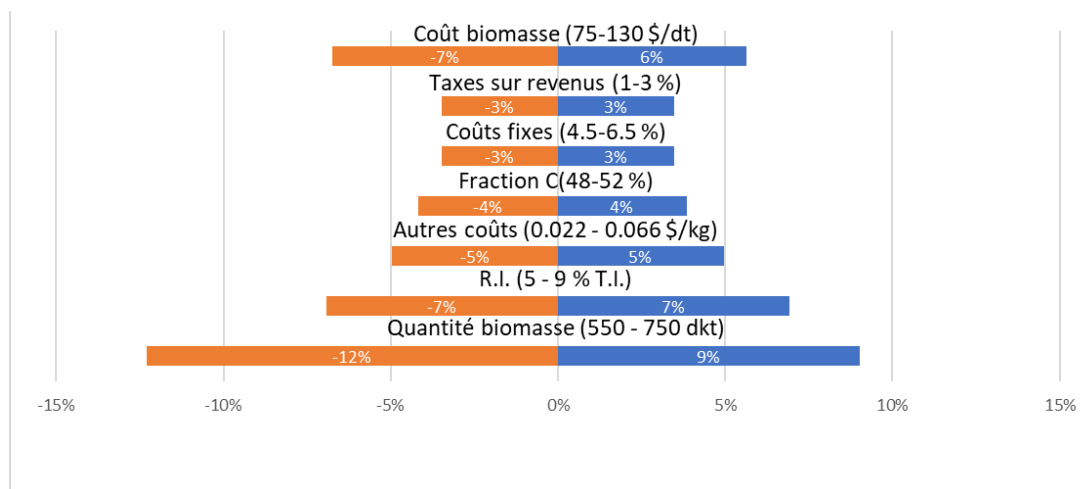


Figure 4.4: Étude de sensibilité pour un projet de 1 milliard

Les variables les moins sensibles sont les taxes et les coûts fixes (exploitation, personnel, etc.). Sans négliger ces paramètres, noter que la composition en carbone de la biomasse a une sensibilité plus importante (4 %). Les résineux ayant une teneur en carbone légèrement plus élevée (47-55%) que les feuillus (46-50%), certaines forêts seraient plus intéressantes pour la production de carburants (Lamlom, S.H. et Savidge, R.A., 2018). Cependant une étude spécifique devrait démontrer si cette différence est significative ou non.

Le paramètre le plus important demeure la quantité de biomasse traitée, qui peut faire varier le coût du combustible entre -12 et 9%. En plus de l'économie d'échelle, cela signifie aussi qu'un procédé qui ne peut pas fonctionner à la capacité initialement prévue risque fort d'être pénalisé au niveau de la viabilité économique. L'analyse démontre, s'il en était besoin, qu'une évaluation précise de la maturité technologique des procédés ainsi que la capacité de les opérer sans problème majeur sont d'une importance critique. Parallèlement, un procédé qui peut dépasser la capacité nominale d'exploitation initiale devient économiquement plus attractif. Le coût de la biomasse est critique puisqu'il représente une

part significative du coût final; la sensibilité de 6 % était donc minimalement attendue. Enfin, le retour sur investissement ainsi que la quantité de matériaux nécessaires au procédé sont des variables sensibles qui peuvent affecter les prix de 5 à 7%. La sensibilité aux variables est additionnelle.

4.2.2 Analyse des émissions GES produites et évitées

En ce qui concerne l'aspect environnemental, la quantité d'émissions de GES fossiles pour différentes I.C. en fonction de la conversion carbone est présentée à la Figure 4.5. Les I.C. sont de 10, 15, 20, 25, 30, 35 et 40 % des émissions d'un combustible conventionnel (93 gCO₂/MJ). Nous pouvons constater que les procédés à faible C.C., moins de 44%, dont la réduction de l'I.C. est comprise entre 80 et 90% (Directive Union Européenne, 2018 ; Roberts, M. et al., 2015) génèrent de très faibles émissions de GES (maximum ~170 ktCO₂) par rapport aux procédés à forte conversion dont la réduction de l'I.C. est de 65% (ligne bleu foncé). Pour ces procédés, les émissions fossiles sont de 405 et 525 ktCO₂ pour une C.C. de 65% et 85%, respectivement.

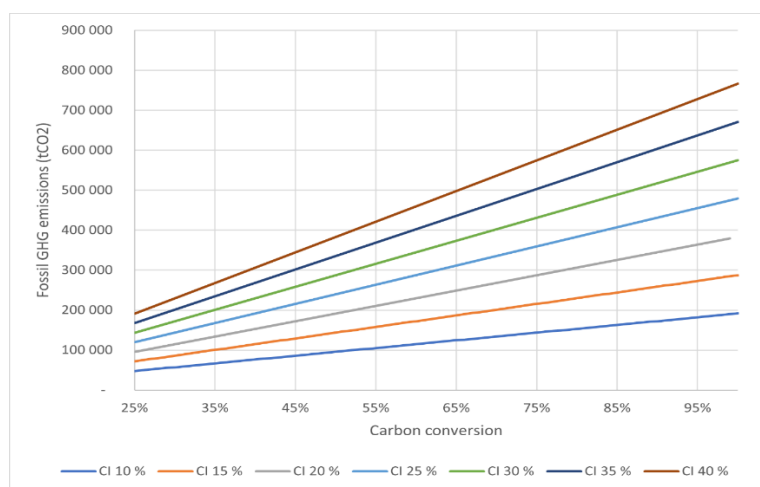


Figure 4.5: Émissions GES par projet en fonction de l'I.C. et du de la C.C.

L'intérêt d'une telle analyse est que la biomasse employée dans les procédés de conversion peut servir à générer de l'énergie ou de l'hydrogène; mais cette approche résulte en des pertes de carbone. Si la biomasse peut plutôt être valorisée en carburants, des ressources fossiles supplémentaires doivent potentiellement être employées pour remplacer la biomasse qui servait auparavant à générer de l'énergie ou de l'hydrogène. La figure 4.6

permet d'estimer combien d'émissions GES sont émises en fonction de la cible d'I.C. fixée par le projet pour une C.C. donnée. Si les étapes de récolte et de prétraitement génèrent au maximum 40-85 ktCO₂ - valeurs conservatrices (Cai, H. et al., 2019) - un procédé avec une C.C. entre 65 et 85% pourrait émettre au moins 320 à 450 ktCO₂ supplémentaires tout en maintenant la réduction I.C. à 65%. Bien que ces émissions soient plus élevées qu'un procédé à faible C.C., la production étant plus importante, la réduction des émissions fossiles par rapport au combustible fossile est également meilleure (figure 4.6).

La figure 4.6 illustre la réduction des émissions fossiles d'une usine dont l'I.C. se situe entre 10 et 45 gCO₂/MJ à différentes C.C. Le domaine bleu correspond aux valeurs de réduction des émissions attendues pour les procédés standard de conversion de la biomasse résiduelle, en minimisant l'utilisation de ressources fossiles, et avec des indices C.C. et I.C. faibles (C.C. inférieure à 44% et I.C. inférieure à 20 gCO₂/MJ). Le domaine vert décrit la réduction des émissions de GES d'origine fossile par des procédés à forte C.C. qui respectent ou approchent la réduction légale de 65% d'I.C.

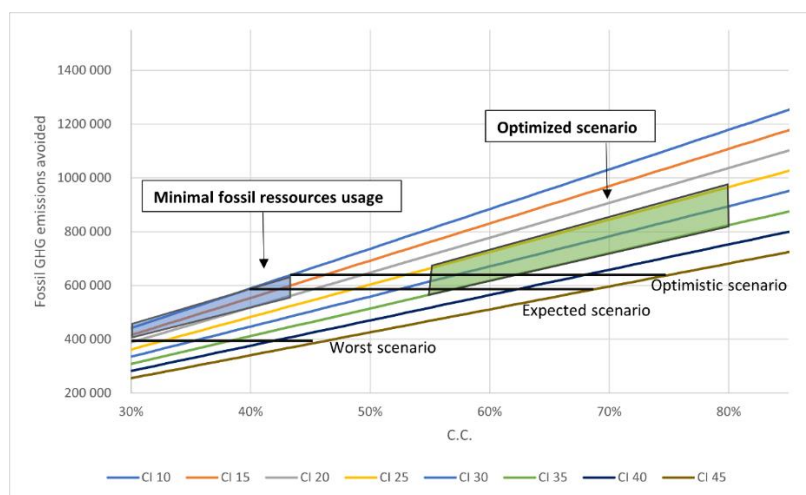


Figure 4.6: Émissions GES évitées en fonction de la C.C. et de l'I.C.

Dans un scénario optimal comprenant une utilisation minimale des ressources fossiles, une C.C. de 44 % et une I.C. de 10 gCO₂/MJ (scénario optimiste, rectangle bleu), une réduction des émissions fossiles d'environ 650 ktCO₂ est obtenue. Une C.C. d'environ 40 %, plus probable (Dutta et al.) (ligne du scénario prévu, rectangle bleu), représente une réduction légèrement inférieure des émissions fossiles d'environ 580 kt. Par rapport au

scénario prévu, tous les scénarios à C.C. élevée avec une I.C. de 25 à 35 gCO₂/MJ offrent une réduction plus importante des émissions de CO₂ fossile (rectangle vert). De même, au-delà de 62 % de C.C. avec une I.C. de 35 gCO₂/MJ (ligne verte), la réduction des émissions est toujours plus élevée (> 600 kt) que les différents scénarios du rectangle bleu correspondant à une utilisation minimal des ressources fossiles . De fait, même dans le cas d'un procédé dont la réduction de l'I.C. est inférieure à 65 % (I.C. de 40-45 gCO₂/MJ par exemple, lignes bleu foncé et marron), une I.C. de 68 % et plus offrirait une réduction plus importante des émissions fossiles pour le projet (ligne du scénario optimiste).

4.3 Conclusion

Comme les projets de conversion de biomasse en carburants nécessitent un investissement élevé et que les gouvernements contribuent généralement plus ou moins généreusement au financement de ces projets dans l'objectif d'atteindre leur cible nationale ou provinciale de réduction des émissions de GES, il est critique de sélectionner des projets à forte C.C. (>65 %). Même si l'utilisation de ressources fossiles est nécessaire, ceci permet une plus grande réduction des émissions de GES tout en réduisant le prix de production minimum et le risque financier du projet considéré.

Cependant, tous les procédés utilisant des ressources fossiles ne peuvent augmenter la C.C. en maintenant une I.C. intéressante : par exemple le procédé Hynol, présenté au chapitre 1. De nouvelles conceptions de procédés doivent être développées. Les prochaines parties du mémoire présentent et analysent nos propositions ainsi que les défis et les risques associés (chapitres 6 et 7).

Il est important de noter que les objectifs légaux de réduction de l'I.C. pourraient être remis en question sur la base des résultats présentés à la figure 4.6. Dans le cas de la province de Québec, un objectif de réduction de l'I.C. de 75 % (23,25 gCO₂/MJ) pour les carburants diesel est prévu pour 2028. La question est de savoir s'il s'agit d'une mesure efficace pour réduire les émissions globales de CO₂ du transport, lorsque l'I.C. des carburants résulte en des coûts minimaux de carburant plus élevés alors que la quantité globale de CO₂ évitée est inférieure à celle de carburants, par exemple avec une I.C. de 35-40 gCO₂/MJ et à C.C. élevée. L'I.C. est un critère d'analyse environnementale pertinent, mais il devrait être

utilisé en conjonction avec des critères qui évaluent également les réductions d'émissions fossiles. Afin de comparer correctement des projets de capacités différentes, les réductions d'émissions de GES devraient être normalisées la quantité de carbone initialement présente dans la biomasse (eq. 3).

$$\text{Réduction carbone: Émissions GES évitées} / C_{\text{bio}} \text{ (Éq. 4.4)}$$

En conclusion, l'intérêt des projets de transformation de la biomasse résiduelle en carburant est souvent déterminé par une capacité à minimiser les investissements initiaux et à limiter l'utilisation des ressources fossiles. La méthodologie illustrée ici, simple et directe, démontre que ce ne sont pas nécessairement les stratégies les plus appropriées pour minimiser le coût de production des biocarburants. Les projets maximisant la C.C., bien que plus coûteux jusqu'à une certaine limite, réduisent généralement plus efficacement les coûts et les risques d'un projet. L'intérêt environnemental semble également être très sensible à la C.C. La recherche de nouveaux procédés et l'établissement de normes légales devraient en tenir compte.

Chapitre 5 - Production d'hydrogène

Ce chapitre a pour objectif de décrire les méthodes standards de production de l'hydrogène, notamment le vaporeformage, et comment différentes mesures peuvent être envisagées afin de réduire les émissions GES associées au procédé.

L'hydrogène suscite actuellement un engouement sans précédent. L'Observatoire Européen pour l'hydrogène renouvelable à faible I.C. prévoit qu'en 2030, 7.8 Mt seront produites annuellement en Europe sur la base d'investissements publics/privés de 180 à 470 G€ d'ici 2050 (European Observatory for Renewable and Low Carbon Hydrogen, 2021). Le Canada a adopté une cible plus ambitieuse de 20 Mt par année d'ici 2050 (Zen and the Art of Clean Energy Solutions, pour le gouvernement du Canada, 2020). La production d'hydrogène à basse I.C. est actuellement très faible, avec seulement 100 ktonnes/a en Europe, par exemple. En Europe, elle devrait être multipliée par 78 pour atteindre les prédictions annoncées pour 2030 (ibid.). Les plus grandes productions d'hydrogène basse I.C. ou « vert », qui est le type d'hydrogène propre le plus médiatisé et produit à partir de l'électrolyse de l'eau (Bécancour, Québec), se chiffrent à un maigre 3000 t/a (Air Liquide, 2021). Un autre projet en développement cible une production (Varenes, Québec) de quelques 8000-14000 t/a pour Enerkem (Hydro-Québec, 2021). De nouveaux projets, en Chine par exemple, devraient permettre d'atteindre les 20 000 t/a (Ylhe, X., 2022). Malgré ces différents projets, la preuve de la faisabilité technique et économique de ces ambitions représente tout de même un défi majeur. Un projet d'hydrogène vert produit à partir de biomasse renouvelable a été annoncé par H₂ V Énergies pour une production d'environ 55 000 tpa en 2026 (Mangin, P.J. et Goyette, Mass production of hydrogen from biomass in Quebec, APPITA, Issue 3 Jul – pp 51-53, Sep 2021).

Le choix de la ou des méthodes de production d'hydrogène devrait reposer sur le coût, l'efficacité énergétique, l'impact environnemental et la capacité des technologies à répondre aux besoins d'un projet dans un futur proche. Dans le cadre d'une optimisation d'un procédé de conversion de biomasse par ajout d'hydrogène, la facilité d'intégrer la production d'hydrogène dans un procédé et les avantages globaux associés sont critiques.

Les besoins en hydrogène pour les procédés de conversion de biomasse sont à prendre en compte. Des valeurs entre 5 à 13 % de la masse de la biomasse sèche sont données dans la littérature pour désoxygéner la biomasse ou convertir le CO₂ généré en CO par RWGS (Roberts, M., 2015; Hillestad, M., 2018; Dossow, M., 2021). Pour 2 000 t/j de biomasse, le besoin est de 28 000 à 82 000 tpa. Ces quantités dépassent largement la capacité actuelle des plus importantes productions d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

Les technologies de production d'hydrogène, tout comme l'hydrogène, sont souvent décrites par des systèmes de couleurs - gris, brun, bleu, vert et autres - dans une classification sommaire de l'impact environnemental et des ressources employées. L'hydrogène gris et brun sont issus de technologies industrielles de production alimentées par des ressources fossiles (gaz naturel, charbon). Elles sont opposées à l'hydrogène vert issu de l'électrolyse de l'eau dont les applications industrielles sont en phase de développement. De l'hydrogène produit à partir de biomasse renouvelable est aussi qualifié de vert, mais l'emploi de biomasse entrerait alors en compétition avec la production de carburant si les usines sont localisées sur le même territoire. Cette division propose un discours qui avantage certaines technologies au détriment d'autres, et ce, de façon arbitraire. Calculer l'intensité carbone (I.C.) associée à la production d'hydrogène est neutre et en passe d'être adopté en Europe, voire dans d'autres régions.

Une compréhension fondamentale des réactions chimiques impliquées dans la production de l'hydrogène permet d'observer que, théoriquement, des procédés sans émission fossile ou avec des émissions fossiles réduites peuvent aussi être développés à partir des technologies dites grises. Les réactions chimiques de production d'hydrogène seraient même favorisées avec pour résultat l'obtention de technologies propres moins dispendieuses dont le développement profiterait de l'expérience des technologies standards de production d'hydrogène. En effet, pour la production d'hydrogène, les reformeurs à vapeur et les reformeurs autothermiques sont déjà considérés et utilisés dans des procédés durables de transformation de la biomasse en carburant. Rappelons par exemple les projets IH²[®], Virresco, Hynol, Enerkem pour ne citer que les principaux (Roberts, M., 2015 ; Raju, A. et al., 2008 ; Dong, Y. et Steinberg, M, 1997 ; Paquet, A. et al., 2013 ; Enerkem Inc., 2017).

5.1 Réactions chimiques impliquées dans la production d'hydrogène

Le tableau 5.1 présente un ensemble sommaire de réactions chimiques permettant de générer de l'hydrogène et l'enthalpie de réaction par mole d'hydrogène. La majorité de ces réactions sont endothermiques; elles requièrent de l'énergie. Seules les réactions de WGS (réaction 1) et d'oxydation partielle du méthane sont exothermiques (réaction 2). Deux réactions génèrent du CO₂, soit la réaction de WGS (réaction 1) et la méthanation inverse (réaction 4), une réaction essentiellement secondaire dans les procédés industriels. L'hydrogène provient surtout de l'eau, quel que soit la technologie, verte ou fossile.

L'eau est à la base de la production d'hydrogène, tant chimiquement et industriellement. C'est le cas de la réaction gaz-eau (réaction 9) qui produit de l'hydrogène à partir du charbon dans les procédés Koppers-Totzek et Winkler. Les émissions fossiles de CO₂ découlent de l'utilisation d'une source de carbone fossile, de la source d'énergie employée pour alimenter la réaction et de la réaction qui suit la réaction gaz-eau, la réaction WGS. Dans la réaction WGS, effectuée dans un autre réacteur, l'eau est encore utilisée pour produire plus d'hydrogène et une mole de CO₂ est générée. Ce type de réacteur WGS a été décrit précédemment (section 3.2.10).

Tableau 5.1: Réactions impliquées pour produire de l'hydrogène

Réaction chimique	Équation	Δ Enthalpie réaction	Δ Enthalpie / molH ₂
1) Décalage à l'eau (WGS)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$	- 41 kJ/mol	- 41 kJ/molH ₂
2)Oxydation partielle du méthane	$\text{CH}_4 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36 kJ/mol	- 18 kJ/molH ₂
3) Craquage du méthane	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	+ 74 kJ/mol	+ 37 kJ/molH ₂
4) Méthanation inverse	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	+164 kJ/mol	+ 41 kJ/molH ₂
5) Vaporeformage méthane	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	+ 206 kJ/mol	+ 68.7 kJ/molH ₂
6) Vaporeformage heptane	$\text{C}_7\text{H}_{16} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{CO} + 15\text{H}_2$	+ 1107 kJ/mol	+ 73.8 kJ/molH ₂
7) Vaporeformage toluène	$\text{C}_7\text{H}_8 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{CO} + 11\text{H}_2$	+ 869 kJ/mol	+ 79 kJ/molH ₂

8) Reformage à sec du méthane	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247 kJ/mol	+ 123 kJ/molH ₂
9) Réaction gaz-eau	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	+ 131 kJ/mol	+ 131 kJ/molH ₂
10) Électrolyse de l'eau	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 0.5 \text{O}_2$	+242 kJ/mol	+ 242 kJ/molH ₂

5.2 Principaux procédés de production industrielle de l'hydrogène.

La méthode privilégiée industriellement de production d'hydrogène est le vaporeformage du méthane (réaction 5) avec catalyseurs à haute température (~700-950 °C) suivi d'une ou deux unités WGS (réaction 1) à plus basse température (220-450 °C). Cette méthode est semblable à la production d'hydrogène à partir du charbon, mais elle est plus efficace puisque deux moles de H₂ proviennent de l'eau (réactions 5 et 1) et deux du CH₄. Ce n'est pas le cas de la production à partir du charbon où l'hydrogène ne provient que de l'eau (réactions 1 et 9). La réaction impliquée exige moins d'énergie, + 69 kJ/molH₂ contre + 131 kJ/molH₂ pour la réaction gaz-eau. Selon l'IEA (2019), environ 76 % des 70 millions de tonnes d'hydrogène produites annuellement le sont ainsi, i.e. à partir de gaz naturel, alors que 23 % le sont à partir du charbon. Le vaporeformage d'hydrocarbures de plus longue taille (réactions 6 et 7), opération standard dans les raffineries pétrolières, et l'oxydation partielle du méthane des procédés gaz-à-liquide de type FT ne sont pas inclus dans ces données de l'IEA.

L'impact environnemental de ces méthodes standards de production d'hydrogène est considérable. L'IEA estime les émissions de la production mondiale d'hydrogène à 830 MtCO₂/a, ou 11.85 tCO₂/tH₂ environ (IEA, 2019). L'électrolyse de l'eau (réaction 10) est la méthode standard pour produire de l'hydrogène sans émission de CO₂.

L'énergie nécessaire est importante par rapport aux alternatives. L'enthalpie de réaction est de + 242 kJ/molH₂ par rapport à + 69 kJ/molH₂ pour le vaporeformage du méthane (réaction 5); ceci hors réaction de WGS, exothermique. D'autres facteurs doivent être pris en compte comme l'énergie pour produire la vapeur nécessaire au vaporeformage, la pureté des produits générés et l'efficacité des différents procédés. L'électrolyse nécessite

environ 3.5 plus d'énergie par mole d'hydrogène que la technologie alternative de vaporeformage, mature industriellement. Pour l'électrolyse, l'impact sur le bilan économique est négatif, surtout sans source d'énergie propre, abondante et peu dispendieuse. L'électrolyse est intéressante d'un point de vue environnemental, beaucoup moins d'un point de vue économique.

5.3 Méthodes de production standard d'hydrogène

Les sections suivantes décrivent les coûts associés à l'électrolyse de l'eau, la technologie du reformage à la vapeur, les unités de pré-reformage et d'autres technologies de reformage en ciblant plus particulièrement le reformage autothermique.

5.3.1 Électrolyse de l'eau

En fonction de notre objectif et des besoins massifs d'hydrogène, nous nous sommes volontairement limités aux électrolyseurs commerciaux de grande capacité, au coût des équipements et aux coûts totaux du procédé.

Premièrement, la réaction d'électrolyse de l'eau nécessite théoriquement environ 33 kWh/kgH₂. Pour les électrolyseurs commerciaux de grande capacité, la demande en électricité se situe entre 50-60 kWh/kgH₂ (Godula-Jopek, 2014); soit une efficacité de conversion de 55-66 % par rapport à la valeur théorique. À un coût d'électricité entre 0.03 et 0.05 \$/kWh pour le Québec et 50 kWh/kgH₂, les frais d'énergie sont de 1500-2500 \$/tH₂. Ces coûts sont importants au Québec et d'autant plus en Europe où l'électricité est plus dispendieuse. Ils sont supérieurs aux coûts totaux estimés de production d'hydrogène par vaporeformage du méthane, soit 1300-2000 \$/tH₂ (Caspersen, M., 2021).

Deuxièmement, l'utilisation d'électrolyseurs implique de nouvelles infrastructures et du personnel qualifié supplémentaire. Dans le cas d'une bioraffinerie, pour optimiser le rendement par un apport en hydrogène, plusieurs procédés incluent déjà une unité de vaporeformage du méthane (Dutta, A. et al., 2015; Roberts, M. et al., 2016). L'hydrogène supplémentaire à produire ne nécessiterait donc, si les technologies standards sont employées,

aucune nouvelle unité d'opération. Dans l'optique d'une production d'hydrogène par électrolyse, de nouveaux équipements sont nécessaires tout comme du personnel spécialisé, augmentant ainsi le CAPEX et l'OPEX du projet.

En considérant les investissements et les frais d'opération des électrolyseurs, la production d'hydrogène par électrolyse est plus dispendieuse que le vaporeformage. Selon l'Observatoire Européen pour l'hydrogène renouvelable à faible I.C. (2021), les frais d'investissements et les coûts d'opérations, et en excluant l'électricité, seraient d'environ 1150 \$CAD/tH₂. En comparaison, un procédé qui possède déjà un reformeur ne doit assumer que les coûts plus faibles associés à une mise à l'échelle pour produire plus d'hydrogène. La baisse prévue des coûts des électrolyseurs suite à une meilleure efficacité de la technologie, une production plus industrialisée, voire même une hausse des coûts du gaz naturel pourraient améliorer la compétitivité de l'électrolyse de l'eau dans un futur proche. La demande d'énergie a récemment été annoncée à seulement 40.4 kWh/kg de façon expérimentale (Hodges, A. et al., 2022). Le coût des électrolyseurs pourrait baisser de 1300 Ca\$/kW à 455 Ca\$/kW d'ici 2030 (Yates, J. et al., 2020). Si les prévisions se confirment, les investissements pour les électrolyseurs alcalins baisseraient de 1600 \$/tH₂ (valeur conservatrice) à environ 560 \$/tH₂. Les valeurs calculées prennent en compte un retour annuel de 7 % des I.T. aux investisseurs, 2 % des I.T. en taxes sur les revenus, 5.5 % des I.T. en maintenance, un amortissement sur 20 ans et une production de 69 kgH₂/h.MW.

Le coût total de l'hydrogène par électrolyse est estimé entre 3600 et 4100 \$/t sans inclure l'apport d'oxygène généré. Il est beaucoup plus important s'il inclut le stockage de l'hydrogène.

Considérant des besoins en hydrogène de 20 ktH₂/an et un coût de mise à l'échelle de 1000-2000 \$/t pour produire l'hydrogène par vaporeformage, le coût de production de l'hydrogène électrolytique par électrolyse serait de 1000 \$/tH₂ supérieur (calcul optimiste) au coût de l'hydrogène obtenu par vaporeformage, soit une différence de 20 M\$CAD/an. Le besoin en puissance pour l'électrolyse est important dans un contexte où Hydro-Québec limite l'accès à la puissance électrique par manque de surplus. L'électrolyse à haute température, plus efficace mais moins mature, demanderait quant à elle une

puissance 400 MW, équivalente à une aluminerie au Québec, pour une conversion de plus de 80 % (Ostadi et al., 2018, Godula-Jopek, 2014).

En conclusion, l'optimisation de la conception d'un procédé par génération d'hydrogène supplémentaire à l'aide d'un reformeur déjà présent apparaît comme une solution d'intégration simple au procédé, et ce, à coûts réduits. C'est l'approche privilégiée dans ce mémoire. Nous avons donc étudié la capacité du vaporeformage de limiter les émissions fossiles plutôt que l'électrolyse. C'est un choix économique car la capacité actuelle des électrolyseurs ne répond pas aux besoins des procédés de conversion de biomasse tel que vu précédemment.

5.3.2 Vaporeformage du méthane

Le vaporeformage du méthane (SMR) s'effectue entre 700 et 950 °C sous pression (20-30 bar) avec des catalyseurs en nickel (Rostrup-Nielsen, 1993). Le procédé, dont la première application date de 1930, est mature industriellement et est utilisé dans les raffineries pétrolières ou pour la production d'ammoniac et de méthanol (Adris, A. M. et al., 1996). L'utilisation des réacteurs SMR peut être faite pour la production d'un syngas riche en hydrogène, voire la seule production d'hydrogène. Dans ce dernier cas, des unités WGS sont employées pour convertir le CO en H₂ et en CO₂, à des températures inférieures à 450 °C. Les capacités de production sont variables. Air Liquide propose des unités de 10 000 à 200 000 Nm³H₂/h, soit de 7000 à 147 000 tpa. La technologie a la capacité de répondre aux besoins d'une bioraffinerie.

Lors du vaporeformage, des catalyseurs sont habituellement placés dans des tubes en alliage où s'écoule le gaz naturel, préalablement désulfuré sur lit de ZnO, pour éviter tous risques de contamination, à des températures entre 450 et 650 °C. L'énergie nécessaire à compenser les réactions endothermiques est fournie par la combustion de gaz naturel.

Des températures supérieures à 900 °C et des pressions de l'ordre de la pression atmosphérique favorisent une conversion maximale du méthane et limitent la génération de CO₂. La formation de carbone, par la réaction Boudouard (3), favorisée à haute température,

réduit l'activité des catalyseurs (Adris, A. M. et al., 1996). Les basses pressions qui favorisent la conversion ne sont pas privilégiées si on veut limiter la taille des équipements. Les réacteurs à la suite du reformeur sont souvent opérés à haute pression, par exemple un réacteur FT à 20-35 bar. Comprimer les gaz en sortie du reformeur nécessite des compresseurs et augmente les coûts (Rostrup-Nielsen, 1993). La quantité de vapeur, (Figure 5.1, Aasberg-Petersen et al), favorise la conversion du méthane et limite l'accumulation d'impuretés sur les catalyseurs. La génération de vapeur est coûteuse car elle nécessite de l'énergie supplémentaire, surtout si les quantités sont importantes. Le ratio $H_2 : CO$ dépend des conditions d'opération et peut varier de 3 à 7 (Velasco, J. A., 2015). La valeur de 3, théorique, correspond au scénario de la seule réaction de vaporeformage, sans réaction de WGS. Le ratio est cependant plus élevé car une partie du carbone est perdue dans la génération du CO_2 et de l'hydrogène par WGS dans le réacteur de reformage (ibid.).

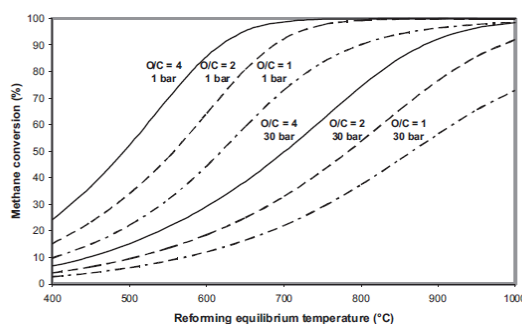


Figure 5.1: Conversion du méthane en fonction de la température, du ratio O/C et de la pression; d'après Aasberg-Petersen et al., 2004

Les paramètres du SMR sont adaptables en fonction des applications et des objectifs. Dans l'industrie, la production de vapeur ou l'obtention des températures nécessaires au procédé se fait par combustion du gaz naturel. Maximiser la conversion du méthane dans la réaction de vaporeformage implique donc des quantités de méthane plus importantes pour produire vapeur et températures; une approche pas toujours idéale. Une solution est de valoriser la chaleur résiduelle du procédé. Les facteurs économiques et opérationnels de cette solution doivent être étudiés.

Dans le cas d'une bioraffinerie où du gaz naturel renouvelable peut être employé conjointement à du méthane fossile, la solution optimale est différente. Au-delà des enjeux économiques, il faut en effet prendre en compte les impacts environnementaux. Comme vu précédemment (Chapitre 4), une C.C. élevée implique la possibilité d'employer une plus grande quantité de ressources fossiles pour l'obtention d'une même I.C. Maximiser la conversion du méthane renouvelable est ici plus critique que dans le contexte standard de SMR; le gaz naturel renouvelable étant a priori plus onéreux que le méthane fossile. Bien que le méthane fossile puisse être employé avec un procédé à haute C.C., il n'en demeure pas moins que le procédé se doit de minimiser l'utilisation de gaz naturel fossile afin de répondre aux cibles d'I.C. Les choix de conception d'une unité de SMR d'une bioraffinerie sont donc étudiés en plus de détail en fonction des besoins et spécificités du projet.

5.3.3 Pré-reformeur

Les pré-reformeurs sont des réacteurs employés pour convertir les hydrocarbures autres que le méthane (C2+) avant le reformeur. Traditionnellement, ils ont d'abord été employés pour le reformage du naphta dans les raffineries. Ils opèrent entre 350 et 650 °C. Les catalyseurs utilisés sont à base de nickel. Les paraffines (éthane et propane) des hydrocarbures ont tendance à craquer et redevenir des oléfines lors du passage dans le SMR (Marker et al., 2021). Une unité supplémentaire de pré-reformage prévient la contamination des catalyseurs par ces oléfines.

Parmi les avantages des pré-reformeurs, Haldor Topsoe (Munch, B. et al., 2007) montre qu'ils permettent de réduire la taille du reformeur d'environ 20v % par la réduction de charge, d'optimiser l'utilisation d'énergie augmentant par préchauffage la température des intrants du reformeur, de valoriser les gaz de raffinerie en hydrogène et d'augmenter la durée de vie des catalyseurs du reformeur. Le pré-reformeur absorbe aussi une partie du sulfure résiduel, non éliminé par l'unité de désulfurisation, et protège ainsi les catalyseurs du reformeur.

5.3.4 Reformeur autothermique, d'oxydation partielle et autres

D'autres types de reformeurs existent industriellement. Ils se distinguent des vaporeformeurs par l'utilisation d'oxygène ou d'air; ce qui permet de générer des réactions exothermiques d'oxydation partielle. L'avantage est ici que l'apport de chaleur se passe directement à l'intérieur même du réacteur; d'où un gain d'efficacité. La taille du réacteur peut être réduite par l'élimination des fourneaux (~1 mètre de rayon). La conversion du méthane est aussi plus efficace à cause des plus hautes températures d'opération (Klerk, A., 2011).

Lorsqu'il n'y a pas ou peu de vapeur employée et que les réactions à l'intérieur du reformeur sont principalement entre l'oxygène et le méthane, les réacteurs sont appelés des reformeurs d'oxydation partielle (POX). Ils sont utilisés dans les procédés gaz-à-liquides FT de Shell au Qatar et de Sasol en Afrique du Sud. La conversion du méthane est d'environ 98 % et ~2% de CO₂ est généré. La réaction ne nécessite pas de catalyseurs. Le ratio H₂:CO d'environ 1.7 est adéquat pour les réacteurs de synthèse FT qui peuvent effectuer simultanément la réaction WGS (Klerk, A., 2011).

Pour maximiser la conversion du méthane des procédés de vaporeformage, l'ajout d'un deuxième reformeur est possible, e.g. dans les procédés de production d'ammoniac (Adris, A. M. et al., 1996). Les réactions d'oxydation reliées à l'oxygène (ou air) sont exothermiques alors que la présence de vapeur dans les gaz à reformer implique aussi des réactions endothermiques. Ce type de reformeur est alors nommé autothermal (ATR) car les besoins en énergie du vaporeformage sont entièrement comblés à l'intérieur du réacteur. Le syngas chaud généré par ce type de reformeur peut être recyclé au réacteur de vaporeformage pour subvenir aux réactions endothermiques. Cela nécessite une modification de la conception du réacteur de vaporeformage: le fourneau est éliminé et le syngas chaud fourni de l'énergie aux tubes catalytiques où se déroule la réaction de vaporeformage. Ces réacteurs sont alors appelés des reformeurs échangeurs de chaleur. Ils ont aussi des applications industrielles (Global Syngas Technologies Council, 2022; Amhamed, A.I. et al., 2022; Haldor Topsoe, 2021; Jensen, M. et al., 2014).

Finalement, il existe des reformeurs à membranes, où l'hydrogène est retiré au cours de la réaction. Ils sont encore au stade de développement mais pourraient permettre des températures d'opération plus basses pour le vaporeformage (550-500 °C) (Adris, A. M. et al., 1996; Shirasaki, S. et al., 2009).

5.3.4.1 Description des reformeurs autothermiques standards

Les reformeurs autothermiques sont utilisés industriellement depuis les années 1950. Leur conception est légèrement plus simple que celle des SMR (Speight, J., 2014). L'utilisation peut être comme premier ou second réacteur de vaporeformage (Noelker, K. et al., 2010). La conception (figure 5.2) est cependant similaire avec alimentation du mélange méthane, vapeur et l'oxygène (air, air augmenté ou oxygène pur) au sommet du réacteur où se trouve le brûleur suivi en descendant d'une zone intermédiaire de combustion et d'une zone catalytique en bas du réacteur.

Dans la zone intermédiaire de combustion, les températures atteignent environ 1200-1500 °C suite à la combustion du méthane. Des murs réfractaires sont nécessaires (Speight, J., 2014). Le méthane non-réagi est vaporeformé catalytiquement dans la zone du lit de catalyseurs. L'entreprise Haldor Topsoe emploie plusieurs couches de catalyseurs de types différents, dont en nickel au cœur du lit, probablement afin de résister aux températures. (Haldor Topsoe, 2023).

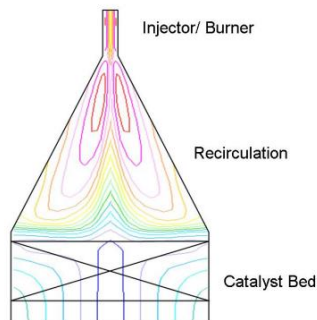


Figure 5.2: Modèle de reformeur ATR (Noelker, K. et al., 2010)

5.3.4.2 5.3.4.2 Problèmes opérationnels des reformeurs autothermiques standards

Les principales difficultés opérationnelles concernent la formation de suie lors de la combustion du méthane (Rice, S. et al., 2007; Christensen, T. S., 1994; Primdahl, I. I., et al., 1996; Farnell, P.W., 2005) qui est évitée par un apport de vapeur d'eau au détriment d'un coût additionnel. D'autres solutions ont été recherchées. Haldor Topsoe a amélioré la conception du brûleur (brevet 1994) afin de favoriser l'établissement d'un régime turbulent du mélange oxygène-carbone-vapeur et ainsi d'éviter la formation de suies (Christensen, T. S., 1994). La quantité de vapeur nécessaire était aussi réduite. Johnson Matthey a breveté un concept de recyclage d'une partie du gaz généré, riche en hydrogène, pour limiter la formation de suies (Farnell, P.W., 2005). De façon générale, les problématiques associées aux suies sont plus limitées avec des reformeurs secondaires car le méthane est dilué dans les gaz déjà (pré)reformés.

5.3.4.3 5.3.4.3 Reformeurs autothermiques pour la biomasse

Dans le cas de la biomasse, VTT (projet COMSYN, Frilund, C. et al., 2021) utilise un reformeur autothermique secondaire. C'est une solution envisagée par Enerkem (Paquet, A. et al., 2013). L'empoisonnement potentiel des catalyseurs en nickel par le soufre contenu dans la biomasse peut être source d'une difficulté additionnelle. Des températures supérieures à 900 °C favorisent non seulement la destruction complète des goudrons mais éviterait la contamination des catalyseurs par le H₂S (Frilund, C. et al., 2021). Noter que les catalyseurs au nickel favorisent également la conversion de NH₃ en N₂ et H₂ (ibid.).

Pour la biomasse, la maturité technologique est difficile à déterminer vu que peu de projets industriels employant des reformeurs sont à ce jour déployés. Certains auteurs soulignent même que l'utilisation de reformeur autothermal pour la biomasse n'aurait été expérimentée qu'à l'échelle laboratoire (Caballero, J. J. et al., 2022). Nous sommes en désaccord car VTT, qui travaille sur le sujet depuis les années 1990, a mené des tests pilotes en 2015 (Kurkela, E. et al., 2016). Le projet COMSYN (2017-2021) a de plus démontré l'opérationnalité d'intégrer le reformeur autothermal à un procédé complet de conversion de bio-

masse en carburants par synthèse FT (1 MW en biomasse au moins 160 heures). Le réacteur ATR, conçu en collaboration avec Johnson Matthey, est légèrement différent des ATR standards. Il comprend une zone de pré-reformage pour détruire les goudrons et différents types de catalyseurs (zirconia, nickel...) (figure 5.3) (Kurkela, E. et al., 2016). Bien que les démonstrations de VTT soient d'échelle restreinte, rien n'indique que le reformage autothermal de la biomasse ait été un goulot d'étranglement des procédés de conversion de biomasse. Aucun problème opérationnel notable n'a été souligné.

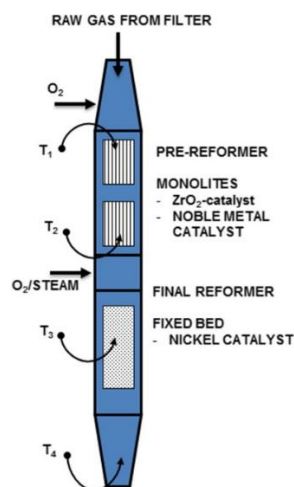


Figure 5.3: Reformeur ATR pour biomasse de VTT

La production d'oxygène nécessaire au reformeur ATR est quelque peu complexe et coûteuse (section 3.2.5) (Alavandi, S. et al., 2018). Dans le cas du réacteur du VTT, de l'air (ou de l'air augmenté) est employé au lieu de l'oxygène pur. Ce qui réduit conséquemment la température d'opération du réacteur à 850-990 °C. Cela implique aussi que les gaz non-convertis lors de la synthèse FT ne peuvent pas être recyclés.

Une étude détaillée est nécessaire pour déterminer si un reformeur ATR est préférable à un SMR ou si les deux types de reformeurs pourraient être utilisés conjointement.

5.4 Réduction de l'impact environnemental des procédés conventionnels de production d'hydrogène

L'impact environnemental, soit l'émission de GES fossiles de la production d'hydrogène par vaporeformage, provient de 3 sources : l'origine du carbone utilisé, l'énergie nécessaire à la réaction de vaporeformage et de la réaction WGS.

Les méthodes pour réduire ou éliminer les émissions de CO₂ associées à ces sources sont :

- éliminer l'étape de WGS,
- remplacer la source de carbone fossile par une source de carbone biogénique,
- remplacer les sources de carbone fossile pour alimenter la réaction par des sources électriques,
- etc.

La figure 5.4 synthétise les sources d'émissions GES du procédé. Noter que la valeur de 9.3-10.8 tCO₂/tH₂ que nous avons calculée est légèrement inférieure à la valeur de 11.85 tCO₂/tH₂ de l'IEA Énergie (IEA, 2019). La différence s'explique car nos estimations sont basées sur la stœchiométrie de réaction et ne prennent pas, à ce stade, l'efficacité de la conversion du méthane par le reformeur qui fera certes augmenter légèrement ces valeurs.

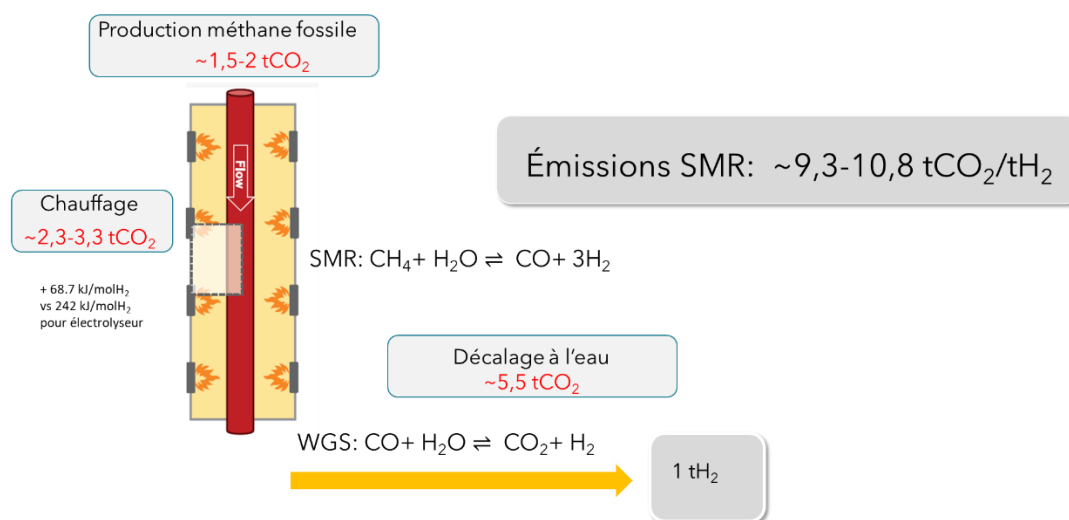


Figure 5.4: Représentation des émissions GES et leurs sources pour le vaporeformage

5.4.1 Éliminer la réaction de WGS

Éliminer la réaction de WGS revient à éliminer 5.5.tCO₂/tH₂, soit la source la plus importante d'émissions GES par rapport à l'alimentation en méthane et le chauffage. Éliminer la réaction WGS peut impliquer l'ajout d'une étape d'extraction de l'hydrogène. La suppression de l'unité WGS résulte en un hydrogène moins pur, mélangé à du monoxyde de carbone. Des membranes d'extraction d'hydrogène suivant le reformage doivent alors être employées ou des membranes à l'intérieur du réacteur de reformage si de l'hydrogène pur est désiré.

Concernant les émissions GES du WGS, un bilan théorique des réactions d'un procédé de vaporeformage standard du méthane suivi de WGS (tableau 5.1) montre que 4 moles d'hydrogène (4 x 2.016 g/molH₂) sont produites par mole de CO₂ (1 x 44.01 g/molCH₄). Un calcul simplifié à partir des masses molaires des produits permet d'estimer qu'un peu plus de 5.5 tonnes de CO₂ sont générées par tonne de H₂. Le CO₂ généré par la réaction de WGS produit donc, théoriquement, près de 46 % des émissions de CO₂ de la production d'hydrogène, basé sur 11.85 tonnes de CO₂/tH₂ de l'IEA, tout en ne générant que 25 % de l'hydrogène du procédé.

Cependant, le projet doit être analysé dans son ensemble et dans sa finalité. Si l'objectif est de produire de l'hydrogène, éliminer la réaction de WGS nécessite de séparer le CO de l'hydrogène, mais aussi de trouver un marché pour ce dernier.

Si l'objectif – c'est celui du mémoire - est la production de carburant à partir de biomasse par le procédé FT, la cible est l'obtention d'un gaz de synthèse composé de monoxyde de carbone et d'hydrogène dans un ratio H₂:CO de 2,00-2.15 (Klerk, A., 2012). Rappelons ici que le procédé de production d'hydrogène par vaporeformage produit un syngas riche en hydrogène avec un ratio H₂:CO de 3 à 7 (Velasco, J. A., 2015). Le syngas est directement valorisable en production de carburant tout en générant un surplus d'hydrogène d'empreinte environnemental réduite par l'élimination de la réaction WGS. La demande énergétique liée au surplus d'hydrogène, en considérant la réaction de WGS à -41 kJ/mol et un ratio H₂:CO de 4 (ratio théorique) pour une synthèse FT à un ratio de 2.15, est approximativement de +90 kJ/mol H₂.

L'hydrogène excédentaire peut être extrait par membranes ou tout simplement employé sans purification en le mélangeant à un syngas pauvre en hydrogène pour atteindre un ratio $H_2 : CO$ plus adéquat pour la synthèse FT. La seconde option, plus simple techniquement, ne permet cependant pas de bénéficier de l'hydrogène pour améliorer la conversion de la biomasse, par les réactions exothermiques d'hydro-désoxygénation et d'hydro-méthanation (chapitre 1). Aussi, dans les procédés Hynol et de l'Université du Pétrole de l'Est de la Chine, le syngas chaud riche en hydrogène peut être employé directement pour convertir la biomasse, vraisemblablement avec moins d'efficacité que de l'hydrogène purifié, mais sans nécessiter d'être refroidi ou d'utiliser de membranes (Dong, Y et Steinberg, M., 1996; Li. J. et al., 2022).

5.4.1.1 Extraction d'hydrogène par membranes

En supprimant la réaction WGS, il peut être envisagé d'extraire l'hydrogène excédentaire du syngas. L'extraction par membranes est industrielle et mature. La première membrane de séparation de gaz industrielle à grande échelle (Prism®) est créditée à Monsanto Co. pour ce type d'application au début des années 1980 (Fane et al., 2011). La membrane est toujours commercialisée par Air Products. Il existe plusieurs autres membranes commerciales d'ajustement du ratio $H_2 : CO$ du syngaz : Air Liquide, Generon®, MTR, etc. Ces membranes sont utilisées à haute pression, souvent à plus de 80 bar, elles nécessitent peu de maintenance et d'attention, elles ont une durée d'environ 10 ans et l'hydrogène obtenu est d'une pureté relative de plus de 90% (selon nos discussions avec un fournisseur d'Air Liquide). La demande énergétique et l'espace occupé par l'équipement sont également faibles.

Les membranes commerciales présentent malgré tout certains inconvénients. Les températures de fonctionnement sont basses (55-90°C), une certaine quantité de monoxyde de carbone reste en mélange avec l'hydrogène (5-10%) et l'hydrogène sort de la membrane à basse pression. Les températures et la perte de monoxyde de carbone ne sont pas nécessairement problématiques, selon le procédé envisagé. Dans la synthèse FT, la température du syngaz doit être à 200-300 °C et l'eau éliminée (Klerk, A., 2011). Une partie de l'énergie nécessaire au refroidissement du syngaz peut être utilisée pour chauffer le gaz dont on a retiré une partie de l'hydrogène. Le carbone perdu par l'opération de la membrane sera

potentiellement renvoyé au réacteur de conversion de la biomasse ou servir à produire de l'hydrogène par WGS. Cependant, la re-pressurisation de l'hydrogène avant toute utilisation ultérieure à un coût à prendre en compte.

L'utilisation de membranes fonctionnant à des températures plus élevées est également possible (Falco de M. et al., 2011). Des membranes en palladium sur un support poreux en céramique ou en acier inoxydable ont été utilisées avec des reformeurs fonctionnant en série (figure 5.5). L'hydrogène est soutiré entre deux réactions de reformage. Ainsi, des températures de fonctionnement plus basses pour le reformage sont utilisables. Les réacteurs de reformage de l'usine pilote de Tecnimont (ibid.) fonctionnent entre 550 et 650°C. La température des gaz doit être réduite à moins de 450°C avant la filtration membranaire. Il y a plusieurs avantages à réduire les températures de fonctionnement des reformeurs : les transferts de chaleur sont plus efficaces, des fluides de chauffage (hélium, sodium liquide...) sont utilisables, des alliages d'acier moins coûteux sont envisageables. De fait, une économie de carburant significative, de plus de 50%, est possible (Falco et al., 2011). Les membranes en palladium sont les plus adaptées pour fonctionner à haute température pour le reformage car elles offrent un compromis intéressant entre sélectivité, stabilité et perméabilité; le coût est cependant important. Les études en littérature se sont surtout concentrées sur l'utilisation de supports permettant de réduire l'épaisseur des membranes en Pd tout en augmentant leur stabilité mécanique (Di Marcoberardino, G. et al., 2019).

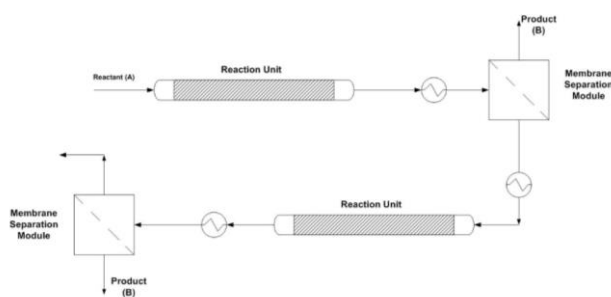


Figure 5.5: Système reformeur suivi de membranes d'après Falco de M. et al (2011)

Les membranes ci-dessus ont été développées pour la production d'hydrogène pur; le monoxyde de carbone étant complètement éliminé par WGS. Si la réaction WGS doit, autant que possible, être partiellement évitée et que le but est d'extraire l'hydrogène en excès,

l'équilibre de la réaction sera moins déplacé vers les produits. Les températures de fonctionnement des reformeurs doivent alors être légèrement plus élevées. Les membranes peuvent également être incorporées directement dans les réacteurs de reformage mais la séparation des opérations en deux unités permet d'optimiser séparément les températures de fonctionnement de reformage et d'extraction d'hydrogène (Falco, M. et al., 2011).

5.4.1.2 Reformage membranaire

L'utilisation de membranes pour le reformage à la vapeur du méthane à l'intérieur de ces mêmes réacteurs est une option d'extraction l'hydrogène du syngaz pour ajuster le rapport $H_2:CO$. Les performances sont meilleures que la simple utilisation de membranes vues précédemment car l'hydrogène est constamment retiré du milieu réactionnel (Falco, M. et al., 2011). Tokyo Gas et Mitsubishi étudient ce type de reformeur depuis 1992 (figure 5.6). La durabilité d'un tel procédé est parfois questionnée (Bolívar Caballero, J. J. et al., 2022), mais Tokyo Gas indique une très faible perte de performance après 8000 heures de fonctionnement pour une production de $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (Kurokawa et al., 2014). Comme Tokyo Gas a opéré ce type de réacteur sur de longues périodes et avec une certaine capacité, il est raisonnable d'estimer que les principaux défis sont résolus. Nous sommes d'avis que, sans la collaboration de Tokyo Gas, la reproduction des résultats risque d'être longue et complexe. Bien que des difficultés puissent exister à cause de la porosité des membranes en lien la présence de contaminants (Si; Al), il semble possible d'obtenir des performances stables dans la durée. En vue de l'extraction de l'hydrogène excédentaire, le travail de séparation que les membranes doivent fournir est moins important car l'objectif n'est pas de convertir l'ensemble du CO. Les températures de fonctionnement doivent se maintenir à moins de 550°C .

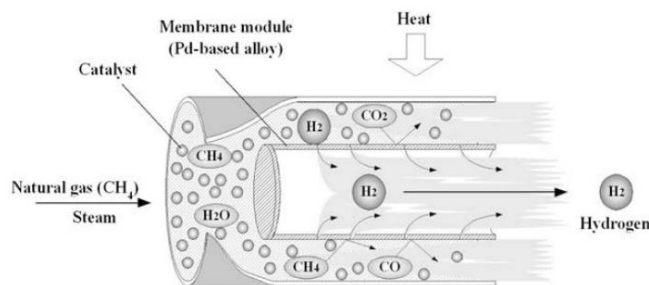


Figure 5.6: Principe d'un reformeur à membranes d'après Kurokawa et al. (2014)

5.4.1.3 Membrane protonique

Un dernier type de membranes d'extraction d'hydrogène est les membranes protoniques. Elles opèrent à hautes températures et permettraient d'extraire l'hydrogène à haute pression (50 bar). Dans une première zone de réaction (figure 5.7), le méthane réagit avec la vapeur pour former de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à l'aide d'un catalyseur qui résiste à la formation de coke (Kjølseth, C., 2021). L'énergie pour la réaction de reformage à la vapeur (800 °C) est fournie par effet Joule en faisant passer un champ électrique directement à travers la membrane. L'hydrogène peut alors se dissocier sur la membrane en protons et en électrons. La membrane permet donc aux protons de passer et de se retrouver dans une seconde zone où ils se recombinent en hydrogène. Comme la membrane ne fonctionne pas sur un différentiel de pression, l'hydrogène peut s'accumuler, augmentant ainsi la pression dans la seconde zone. Un régulateur de pression permet ensuite de libérer l'hydrogène lorsque la pression souhaitée est atteinte.

Des températures élevées sont cependant nécessaires pour faciliter la mobilité des protons à travers la membrane, mais de nouvelles membranes protoniques en céramique permettraient un fonctionnement entre 350 et 650 °C en les dopant avec des agents conducteurs de protons (Duan, C. et al., 2015). Cela permettrait également d'utiliser des matériaux à haut rendement, stables et moins coûteux en raison des températures plus basses (Irvine, J. et al, 2021). En fonctionnant à basse température, l'utilisation de la chaleur perdue serait également facilitée (Serra, J., 2019). Ce type de membrane en pérovskites conductrices de

protons, bien que non encore industrialisé, serait le matériau le plus envisagé pour la commercialisation des piles à combustible à oxyde solide dans un futur proche (Irvine, J. et al, 2021). Parmi les membranes existantes, on peut citer celles développées par exemple par CoorsTek Membrane Science, avec un électrolyte conducteur de protons de BaZrO_3 , dont une démonstration pilote serait à venir à Dhahran en Arabie Saoudite (CoorsTek, 2022).

La maturité technologique est de 5 selon les résultats du projet CORDIS Gamer achevé en 2022 (~3 M€). Les avantages sont notables. Dans une production uniquement d'hydrogène, le passage des protons à travers la membrane et l'élimination de la compression résulte en un procédé avec un rendement énergétique de plus de 87-91%. L'énergie requise pour la réaction endothermique de vaporeformage est largement compensée par l'énergie générée lors du passage des protons à travers la membrane mais aussi par la réduction de l'énergie requise pour la compression de l'hydrogène (figure 5.7).

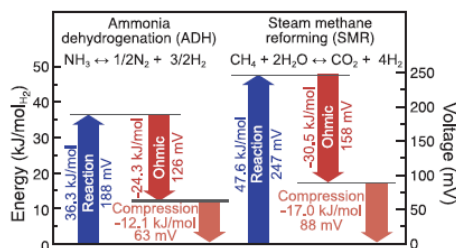


Figure 5.7: Énergie requise pour la production d'hydrogène avec membranes protoniques de CoorsTek (2021)

S'il s'agit d'ajuster le rapport $\text{H}_2:\text{CO}$, le besoin en hydrogène à extraire est moindre et peut être contrôlée en réduisant le courant appliqué (selon nos discussions avec Kjølseth, C. de CoorsTek). En retirant moins d'hydrogène, la réaction d'extraction s'en trouve moins favorisée. Un courant plus important est alors nécessaire. La réaction endothermique peut toutefois être compensée par l'utilisation de chaleur résiduelle provenant, par exemple, d'un deuxième reformeur d'oxydation partielle ou ATR. Ces membranes sont moins chères que les membranes au palladium et produisent de l'hydrogène sous pression. Elles ne nécessitent apparemment pas d'ajustement majeur de température étant opérées à environ

800 °C, par rapport aux membranes en polymères (~80 °C) ou les membranes en palladium (~450 °C). Ces membranes, une fois une TRL de 7-9 obtenu, présenteront un avantage concurrentiel certain.

5.4.2 Remplacer l'intrant fossile du SMR par une source biogénique

Une seconde source importante d'émissions GES du vaporeformage sont les émissions associées à la production du méthane servant à alimenter le procédé. L'utilisation de carbone biogénique pour le reformage à la vapeur ou pour une réaction gaz-eau (réactions 5 à 7 et 9, Tableau 5.1) est une voie complémentaire pour réduire l'impact environnemental de la production d'hydrogène. Les sources de carbone renouvelable comprennent le gaz naturel renouvelable (de digestion anaérobique) mais aussi les fractions C1-C3 d'une hydrolyse/hydro-gazéification (chapitre 1). L'utilisation d'une partie des produits de la synthèse FT, de fractions C1-C4 par exemple, peut aussi être envisagée. Enfin, du biométhane généré à partir de l'hydro-méthanation de la biomasse peut aussi permettre la production d'hydrogène ayant un impact environnemental réduit.

Premièrement, en théorie, d'après l'équation stœchiométrique de la production d'hydrogène pur, il faut environ 2 kg de CH₄ pour produire 1 kg de H₂. En pratique, l'efficacité de la conversion du méthane est d'environ 70-85 % (Aasberg-Petersen et al., 2004), soit un besoin en méthane d'environ 2,35 kg/kg de H₂. 1,5-2 kg de CO₂/kgH₂ est donc généré pour produire le méthane utilisé (section 2.2.2.5). Le remplacement du méthane fossile a également plus d'avantages car le CO₂ généré par la réaction de WGS est conséquemment biogénique.

Évaluer l'impact environnemental positif sur l'I.C. liée au remplacement des sources fossiles par des sources biogéniques est particulièrement complexe. Il faut tenir compte à la fois de la quantité de combustibles fossiles pour chauffer le biométhane à reformer et de l'augmentation de la production de carburants par l'usine. Si les produits reformés subissent une réaction WGS, le cas de plusieurs procédés d'hydrolyse dont IH²[®], NREL (Dutta, A. et al., 2015), G4Insights et autres (chapitre 1), le rendement n'est pas augmenté. Dans ces cas spécifiques, les besoins en énergie pour alimenter le reformeur sont cepen-

dant comblés par des sources biogéniques du procédé. Ce qui n'influence pas négativement le bilan environnemental du procédé. Dans l'objectif de générer plus d'hydrogène, des sources externes de carbone renouvelable doivent être employées. Du gaz naturel renouvelable ou les produits recyclés d'une synthèse FT (molécules en C1-C4) sont envisageables pour augmenter la production d'hydrogène. Cependant, la quantité de sources renouvelables pour alimenter thermiquement le vaporeformage risque d'être insuffisante. L'utilisation de ressources fossiles pour alimenter les réactions endothermiques peut donc rester nécessaire.

La figure 5.8 illustre un cas plus complexe qui implique l'utilisation de ressources fossiles pour générer de l'hydrogène mais qui permet la production de gaz naturel renouvelable par hydro-méthanation. Ce type de configuration a été aussi employé dans le procédé Hynol (1.5.1.3). Dans le contexte de ce mémoire, il est important d'en bien comprendre les tenants et aboutissants.

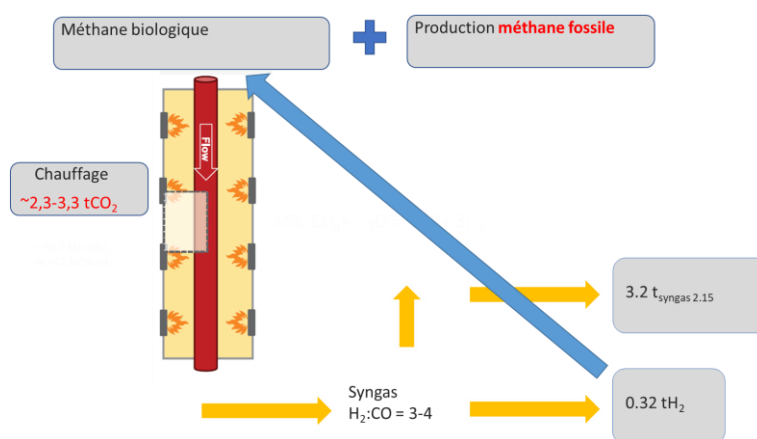


Figure 5.8: Schéma simplifié d'une production de méthane biogénique à partir de l'hydrogène excédentaire de méthane fossile. Les réactions d'hydro-méthanation comme le reformage du méthane généré permettent alors une production supplémentaire d'hydrogène

Dans ce scénario, il est possible d'obtenir, avec environ 3.2 tonnes de syngas à un ratio H₂:CO de 2.15, 0.32 tH₂ excédentaire si la réaction WGS est évitée. Ces chiffres varieront dépendamment du ratio H₂:CO et de la conversion du méthane considérés.

Le syngas permet la production de carburants par synthèse FT et, par recyclage de l'hydrogène excédentaire au réacteur d'hydro-méthanation, du méthane renouvelable est produit. Lorsque ce méthane biogénique est reformé, de l'hydrogène excédentaire est encore produit et peut, à son tour, être retourné au réacteur d'hydro-méthanation. Notons que les réactions exothermiques d'hydro-méthanation et d'hydro-désoxygénation permettent d'équilibrer (tout ou en partie) les réactions endothermiques gaz-eau génératrices d'hydrogène supplémentaire à l'intérieur même du réacteur d'hydro-méthanation.

Une quantification précise des effets combinés du type d'approche proposée ci-dessus sur l'I.C. des produits finaux est conséquemment complexe. Par exemple, le méthane fossile employé résulte d'une part en l'augmentation des émissions GES associées à la production de gaz naturel renouvelable, mais il permet d'autre part, une augmentation de la production. Le méthane biogénique génère une partie de l'hydrogène nécessaire. Une étude plus spécifique pour répondre à ces questions est effectuée au prochain chapitre.

5.4.3 Remplacer les énergies fossiles pour alimenter les réactions produisant l'hydrogène

La dernière source majeure d'émissions GES des procédés conventionnels de génération d'hydrogène est due à l'énergie nécessaire aux réactions endothermiques. Cette énergie n'a pas nécessairement besoin d'être de source fossile. Sans optimisation et en ne considérant que les émissions GES liées à l'énergie du vaporeformage du méthane (+soit 69 kJ/molH₂), soit environ 50 kJ/gCH₄, les émissions GES sont environ de 2.3 tCO₂/tH₂. Elles sont produites directement par la réaction, et ce, avec des ressources fossiles en incluant émissions GES de production et de combustion. En prenant en compte une efficacité de 70 % de la combustion de méthane pour alimenter le procédé (~100 kJ/molH₂ ou ~2 gCH₄ par mol de H₂), les émissions atteignent environ 3.3 tCO₂/tH₂. Les caractéristiques spécifiques de chaque procédé (âge, état du système, recyclage des gaz non-convertis, températures d'opération, température d'entrée dans le réacteur...) devraient être considérées pour préciser ces estimations (Wismann et al. , 2019).

Plusieurs approches sont possibles pour réduire ces émissions :

- utilisation de biomasse,

- valorisation de l'énergie des réactions d'hydro-désoxygénation biomasse/hydrogène,
- valorisation de l'énergie de l'oxydation partielle du méthane,
- intégration du chauffage des réactions à des systèmes de refroidissement de procédé de haute température (gazéification, voire nucléaire), ou
- électrification du système.

5.4.3.1 Biomasse pour remplacer les énergies fossiles

La combustion des gaz n'ayant pas réagi dans le procédé de production d'hydrogène (ou ailleurs) ne réduit pas drastiquement les émissions GES fossiles. Des réductions plus importantes seront générées si l'énergie provient de la combustion ou de l'oxydation partielle d'une partie de la biomasse (réactions 1 à 3).

- 1) Oxydation partielle biomasse : $C + 0.5 O_2 \rightarrow CO - 111 \text{ kJ/mol}$
- 2) Combustion biomasse: $C + O_2 \rightarrow CO_2 - 393 \text{ kJ/mol}$
- 3) Oxydation du CO: $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 - 283 \text{ kJ/mol}$

La combustion de biomasse n'est pas idéale pour maximiser la C.C. Cependant, il est possible de valoriser le biochar, de faible valeur économique, en énergie thermique. La combustion du biochar peut se faire soit dans une chambre à combustion extérieure au réacteur de production d'hydrogène, soit directement à l'intérieur même du réacteur. G4Insights utilise cette voie. La densité énergétique du biochar est environ 30 MJ/kg (Kosakowski, W. et al., 2020). Il est donc nécessaire de déterminer la valeur thermique exacte du biochar tout comme la valeur économique dans notre contexte d'optimisation de C.C. et d'I.C. par addition d'hydrogène.

Une solution pertinente de valorisation du biochar est proposée par Enerkem qui a breveté la possibilité de renvoyer le biochar après traitement dans un réacteur de reformage pour une oxydation partielle et/ou un reformage à la vapeur. De cette façon, le carbone contenu dans le biochar se retrouve dans les produits.

L'approche pourrait aussi conduire à la production de chaleur, à un rendement plus élevé, voire même à des activités catalytiques supplémentaires causées par certains métaux contenus dans le charbon (Paquet, A. et Chornet, E., 2013). Cependant, l'aspect catalytique nécessite une analyse poussée du biochar afin de s'assurer que les métaux contenus apportent la sélectivité désirée. Le nettoyage des gaz peut devenir problématique vu les étapes de purification des gaz nécessaires avant d'effectuer un reformage des produits de

la conversion de biomasse. En convertissant le biochar aux étapes de reformage, un nettoyage supplémentaire doit être ajouté au procédé, rajoutant aussi des coûts et une complexité additionnelle.

5.4.3.2 Réactions exothermiques de l'hydrogène pour remplacer les énergies fossiles

Dans ce mémoire, la production d'hydrogène a pour finalité d'optimiser des procédés de conversion de biomasse, notamment en favorisant la désoxygénation de la biomasse.

Les réactions de désoxygénation sont exothermiques, environ -70 kJ/molH_2 (Dabros et al., 2018) (figure 5.9). En absence de catalyseur, elles sont favorisées dans des conditions similaires aux réactions de reformage à la vapeur (tableau 5.1, réaction 5) et de réactions gaz-eau (tableau 5.1, réaction 9), soit à plus de $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Une partie de l'énergie générée par la désoxygénation de la biomasse pourrait ainsi être valorisée pour produire l'hydrogène par réaction gaz-eau (tableau 5.1, réaction 9). Dans la même perspective, la réaction d'hydro-méthanation (-206 kJ/mol), peut servir au même objectif.

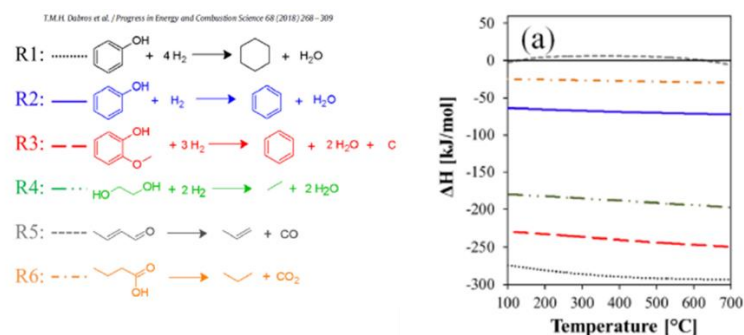


Figure 5.9: Énergie générée par l'hydro-désoxygénation d'après Dabros et al. (2018)

Différents procédés d'hydro-gazéification présentés au chapitre 1, ont cherché à employer simultanément de l'hydrogène et de la vapeur d'eau pour favoriser la génération d'hydrogène dans un procédé énergétiquement auto-suffisant (Raju, A. et al., 2008).

En comparant l'énergie nécessaire aux réactions endothermiques des hydrocarbures avec la vapeur d'eau (+ 69 et + 131 kJ/molH₂ des réactions reformage méthane et gaz-eau), on remarque que la consommation d'une à deux moles d'hydrogène dans le processus de désoxygénation de la biomasse est en mesure de fournir, en théorie, l'énergie nécessaire pour la génération d'une mole d'hydrogène (-70 à -140 kJ/molH₂).

Exxon a développé un procédé d'hydro-méthanation similaire à celui décrit au chapitre 1. Un syngas riche en hydrogène réagit avec du charbon et de la vapeur afin de produire du syngas et du méthane dans une réaction quasi autotherme où de l'hydrogène est produit à partir de la vapeur (Koh, K. et al., 1978).

Par rapport aux procédés catalytiques d'hydro-méthanation à basses températures (450-650 °C) et à plus hautes températures (>950-1000 °C) envisagés dans ce mémoire, la génération d'hydrogène supplémentaire par réaction gaz-eau suite aux réactions exothermiques d'hydro-désoxygénation et d'hydro-méthanation peut survenir dans les deux cas. L'utilisation de plus hautes températures peut cependant être plus favorable à ce type de réactions puisque les contraintes de températures d'opération sont moins strictes, n'emploient ni catalyseur, ni lit fluidisé. Dans quelques procédés (Hynol, Viresco ou IH[®]), il est souvent expérimenté de limiter les réactions exothermiques afin de maintenir l'intégrité des catalyseurs et du lit fluidisé. Ces contraintes sont moindres à haute température.

5.4.3.3 Valorisation d'énergie de l'oxydation partielle du méthane

Une autre solution afin de réduire les besoins énergétiques et rendre les systèmes autosuffisants et plus propres consiste en la génération d'hydrogène ou de syngas par oxydation partielle du méthane, quelle qu'en soit l'origine, fossile ou biogénique. La solution permet de réduire les besoins énergétiques des réactions endothermiques nécessaires à la production d'hydrogène supplémentaire. L'oxydation partielle du méthane (section 5.4.3.1) est une réaction exothermique pour la production de gaz de synthèse qui ne génère pas de CO₂, si elle n'est pas suivie d'une unité WGS.

Les reformeurs à échangeur de chaleur utilisent un système de récupération d'énergie (Global Syngas Technologies Council, 2022). Johnson Matthey a développé un système

appelé Low Carbon Hydrogen (LCH), présenté à la figure 5.10. Le méthane et la vapeur passent d'abord par un reformeur à vapeur où environ 30 % du méthane est converti. Le gaz de synthèse et le méthane n'ayant pas réagi passent ensuite dans un réacteur autothermal où le méthane réagit avec l'oxygène par réaction d'oxydation partielle et complète. Le gaz atteint alors une température d'environ 1500°C. Il est ensuite refroidi, par trempe ou par vaporeformage catalytique du méthane non-converti, à environ 1000 °C avant d'être retourné dans un reformeur à vapeur pour alimenter les réactions endothermiques. Selon Johnson Matthey, pour la même quantité d'hydrogène produite, il faudrait alors 15 % de méthane en moins par rapport à un réacteur SMR et 7,5 % en moins par rapport à un réacteur à oxydation partielle (Cotton, B., 2021). Le reformeur à échangeur de chaleur de Haldor Topsoe, de principe similaire, permettrait de réduire la consommation de carburant de 7 % tout en produisant 30 % d'hydrogène en plus (Haldor Topsoe, 2021).

La conversion du méthane s'effectue autant dans le réacteur de vaporeformage qu'avec l'oxygène et dans la zone catalytique du réacteur autothermal. Elle est presque complète par rapport au vaporeformage standard où la conversion du méthane est généralement sous 85 % (Aasberg-Petersen et al., 2004; Dutta, A. et al., 2015). La conversion du méthane en hydrogène pour la production d'ammoniac est estimée à 99.4 % (Amhamed, A.I. et al., 2022).

Les deux entreprises, Johnson Matthey et Haldor Topsoe, annoncent une réduction de l'investissement total pour les raisons suivantes (Jensen, M. et al., 2014) :

- Charge du SMR environ 30 % de celle d'un reformeur standard, soit un équipement de dimension environ 3 fois moindre,
- Pas de chaudière à gaz pour le SMR, soit moins de matériaux et moins de surface au sol,
- Charge réduite de la chaudière à vapeur de 40-50 %, réduction en dimension d'un facteur d'environ 2,
- Meilleurs transferts de chaleur,
- Moins d'oxygène pour le réacteur ATR. Une partie du méthane est vaporeformée et la température d'entrée dans le réacteur ATR est plus haute,
- Système plus complexe mais estimé de 30 à 40 % moins cher qu'un seul reformeur SMR ou ATR.

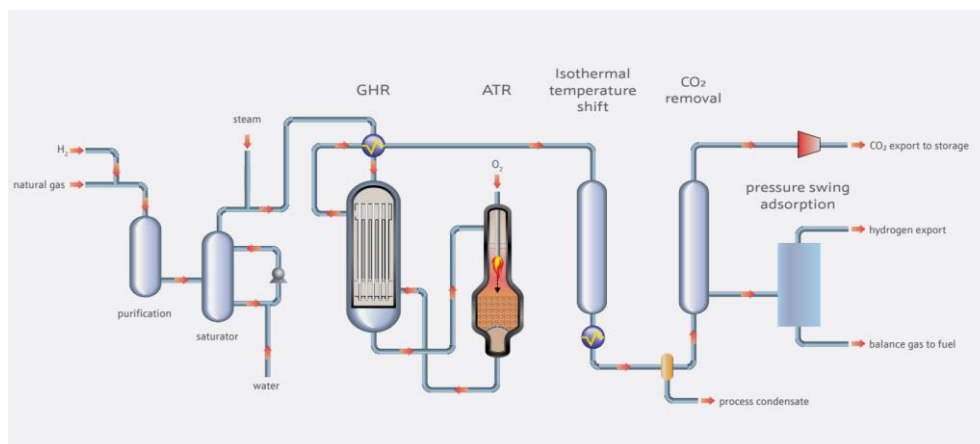


Figure 5.10: Système à double reformeur de Johnson Matthey (2022)

Dans l'objectif double de produire du syngaz de synthèse avec un ratio $H_2:CO$ de 2-2,15 et de produire un surplus d'hydrogène, ce type de procédé nous semble mériter une étude plus approfondie. En effet, outre les avantages énumérés ci-dessus, l'utilisation de membranes - soit à l'intérieur des réacteurs, soit entre les réacteurs SMR et ATR - pourrait venir favoriser les réactions des deux réacteurs, et ainsi augmenter la conversion du méthane. Il serait ainsi possible d'atteindre une plus grande différence de température entre les deux réacteurs en réduisant la température de fonctionnement du réacteur SMR. Au final, la capacité de récupération de chaleur du réacteur d'oxydation partielle serait augmentée.

Une autre option que nous étudierons plus loin (chapitre 7) est d'employer directement le syngas généré par le réacteur ATR, à une température de ± 1000 °C pour convertir la biomasse en présence d'un syngas riche en hydrogène. Le défi d'atteindre une température de ± 1000 °C pour l'hydro-méthanation serait ainsi en partie résolu. Un gazéificateur, par exemple celui de l'Institut des Technologies de Tokyo (MEET, section 2.3.5.2) opérant déjà à 1000°C, pourrait servir de modèle pour développer un réacteur d'hydro-méthanation. Les gaz générés par l'hydro-méthanation pourraient de plus être retournés, après purification au réacteur ATR, pour éliminer toute trace de goudrons et servir ensuite pour alimenter thermiquement un reformeur échangeur de chaleur.

La maturité et les défis technologiques extraits des brevets de Kellogg, Haldor Topsoe, Johnson Matthey et Toyo, sont résumés dans les prochaines sections (Sakai, K. et al., 2005; Cizmer, L., 1994; Singh, S. et al., 2003; Retallick, W. et al., 2007; Knez, S. et al.,

2006; Farnell, P. W., 2005, 2015, 2018; Jensen, M. et al., 2014; Whittenberger, W. et al., 2006).

5.4.3.3.1 Reformeur échangeur de chaleur

Le principe de fonctionnement des différents reformeurs échangeurs de chaleur est simple et commun aux différentes technologies (Kellogg, Haldor Topsoe, Johnson Matthey et Toyo). La figure 5.11 montre que le méthane est alimenté à environ 400-650°C dans le réacteur, traverse ensuite les tubes catalytiques et le syngaz sort du réacteur à des températures entre 700-900 °C (Sakai, K. et al., 2005).

Pour entretenir thermiquement la réaction, un gaz chaud, par exemple du syngas, de l'hélium ou du sodium liquide à 800-1000 °C est mis en contact avec les tubes catalytiques pour fournir, par échange thermique, l'énergie nécessaire aux réactions endothermiques. Le gaz chauffant sort finalement à 500-700 °C du réacteur.

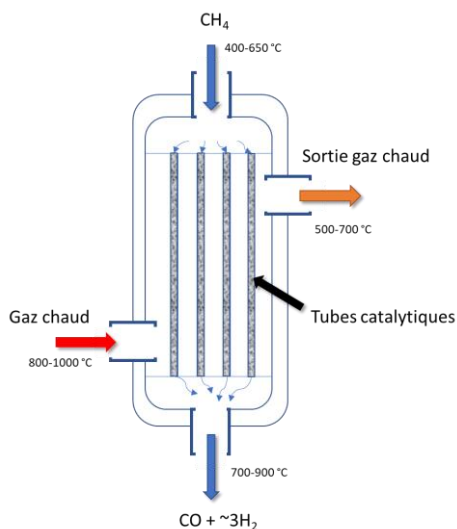


Figure 5.11: Schéma simplifié d'un reformeur échangeur de chaleur

Les différentes technologies se distinguent cependant d'une part par la capacité de séparer les gaz réactifs des gaz chauffants et d'autre part par capacité à résoudre les principales difficultés opérationnels associées à ces systèmes : soit la dilatation des tubes catalytiques et le maintien de l'intégrité des parties du réacteur soumis aux hautes températures.

5.4.3.3.2 Séparation des gaz chauffants et réactifs

Parmi les 4 systèmes étudiés, deux systèmes offrent une séparation complète entre les gaz chauffants et réactifs (Topsoe et Toyo), un système offre une séparation presque complète (Johnson Matthey) et le dernier aucune séparation (Kellogg).

Dans le reformeur échangeur de chaleur de Kellogg (figure 5.12), le gaz chauffant traverse les perforations de la plaque de distribution et se mélange aux réactifs issus des tubes catalytiques. Le système de Kellogg, l'un des plus anciens (Cizmer, L., 1994), offre l'avantage que les réactifs soient refroidis par les réactions endothermiques de reformage et que la température du gaz chauffant soit tempérée à cause du mélange avec les réactifs. Un tel système ne peut pas employer un médium chauffant comme l'hélium liquide, cas des réacteurs nucléaires. Il serait problématique d'utiliser des gaz de combustion parce que le CO₂ se mêlerait aux produits.

Dans le système de Johnson Matthey à tubes catalytiques avec scellements venturi, l'expansion des tubes catalytiques par dilatation thermique peut dépasser 10 centimètres (Dunne, M. et al., 1999). La construction du réacteur doit répondre à cette dilatation. Les tubes ne sont pas fixés sur l'extrémité où entre le méthane réactif et peuvent se dilater librement. Le scellement venturi employé permet un passage préférentiel du gaz chauffant dans l'espace scellant par rapport au méthane. Une partie du gaz chauffant est recyclé dans les tubes catalytiques, mais les pertes de méthane sont minimisées. Comme pour le système de Kellogg, ce type de système est utilisable principalement pour des procédés où le gaz chauffant est du syngaz.

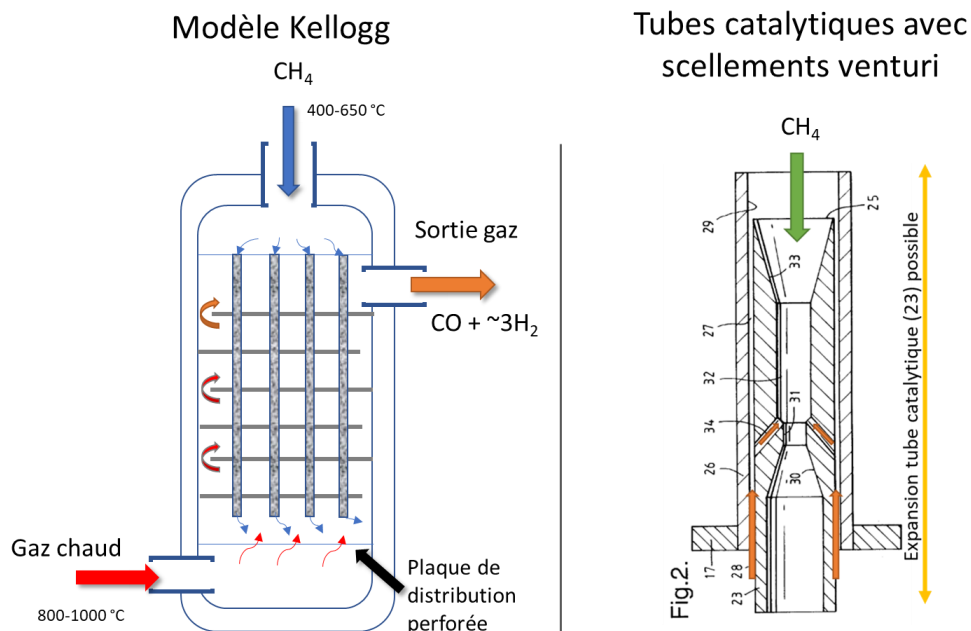


Figure 5.12: À gauche, un modèle simplifié du réacteur de Kellogg où le gaz chaud se mêle aux réactifs. À droite, scellements venturi permettant l'expansion des tubes chez Johnson Matthey

5.4.3.3.3 Dilatation des tubes catalytiques

L'élongation des tubes catalytiques a été résolu par différents fournisseurs de reformeurs échangeurs de chaleur (selon les brevets consultés).

Dans le modèle de Kellogg (Cizmer, L., 1994), les tubes sont fixés sur un support avec un joint de dilatation au niveau de la bride d'attache au réacteur qui autorise l'expansion des tubes figure 5.13.

Le réacteur de Toyo, et celui d'Haldor Topsoe, utilise des têtes mobiles fixées par des ressorts (Jensen, M. et al., 2014; Sakai, K. et al., 2005, Jensen, M. et al., 2014) dans la partie haute ou basse du réacteur.

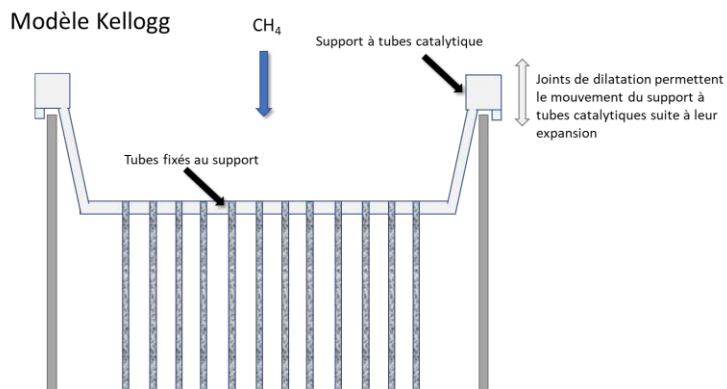


Figure 5.13: Modèle de Kellogg permettant l'expansion des tubes catalytiques

5.4.3.3.4 Maintien de l'intégrité du réacteur face aux hautes températures

L'objectif principal des brevets que nous avons consulté est de minimiser l'utilisation de matériaux coûteux et de prolonger au maximum la durée de vie des matériaux. Kellogg a ainsi amélioré la conception par l'utilisation des matériaux réfractaires pour le revêtement des parois du réacteur (Cizmer, L., 1994).

Toyo a privilégié le refroidissement des supports à tubes catalytiques et de la structure du réacteur par l'utilisation d'eau (Sakai, K. et al., 2005) afin de maintenir le support à tubes à 100-300 C.

Haldor Topsoe a opté pour une solution similaire (brevet, Han, P. A. et al., 2016) avec un refroidissement néanmoins moins important à 400-500°C.

5.4.3.3.5 Optimisation de l'utilisation des catalyseurs

Afin de maximiser l'utilisation des catalyseurs et leur durée de vie, certaines innovations ont été nécessaires.

Haldor Topsoe a employé des tubes bayonets qui permettent un certain contrôle des températures d'opération (Stahl, H., 1995). Johnson Matthey emploie deux types de supports à catalyseurs et a développé des catalyseurs structurés (Fe/Cr/Alloy) qui permettent un meilleur transfert de chaleur, une meilleure activité catalytique et une faible baisse de

pression, mais qui résistent moins bien aux hautes températures. Des pastilles de catalyseurs en céramique sont utilisées dans les zones à très haute température (Chlapik, K et al., 2019).

5.4.3.3.6 Conclusion sur les reformeurs échangeurs de chaleur

Nous pouvons conclure que les technologies de reformage avec échangeurs de chaleur sont aujourd'hui matures. Les principales innovations datent d'une vingtaine d'années. L'application à différentes échelles est un critère important mais Toyo mentionne être en mesure d'adapter ses reformeurs à différentes échelles (Sakai, K. et al., 2005).

5.4.3.4 Électrification de l'apport de chaleur du reformeur

L'énergie de la réaction de reformage peut être fournie par de l'électricité, verte de préférence. Haldor Topsoe, GTI et Shell semblent en voie d'adopter une telle approche. En Californie, une station-service approvisionne des camions en hydrogène. La technologie (Stars-165 SMR) utilise des micro-canaux électrifiés pour produire potentiellement 108 tpa d'hydrogène. En Allemagne, un projet (ERetech, 9 M€, initié en 2022) vise à produire des unités modulables électrifiées de 250 kW pour produire 440 kg/j H₂. La technologie de SYPOX utilisée vise à démontrer un niveau de maturité de TRL 6.

Dans ce type de procédé, une matrice en Fe/Cr/Al ou en Fe/Cr est chauffée par résistance ohmique et permet le chauffage direct à plus de 1000°C des catalyseurs (Pauletto, G. et al, 2020). Le support est en forme de tubes, de mousses, de monolithes ou de fibres sur lesquels sont posés les catalyseurs.

Un avantage, outre l'impact environnemental faible, est la taille réduite du réacteur et le contrôle uniforme de la chaleur. Habituellement, les hauts fourneaux de plus de 2 mètres de diamètre servent à chauffer des tubes d'une dizaine de centimètres où sont posés les catalyseurs. Cette conception engendre une distribution non-uniforme de la chaleur et la formation de coke sur les catalyseurs. Il en résulte des opérations de maintenance fréquentes. L'entreprise Haldor Topsoe développe un réformateur électrifié (figure 5.14) (Wismann, S. et al., 2019).

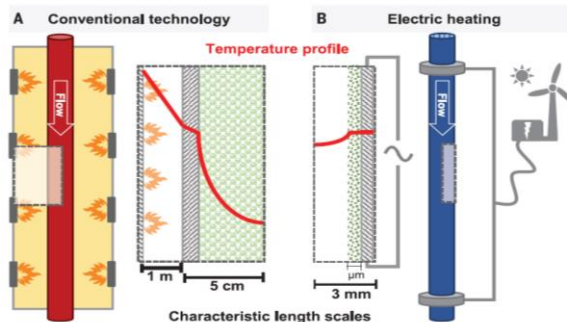


Figure 5.14: Profil de température à l'intérieur d'un reformeur standard et électrifié d'après Wismann (2019)

La conception des reformeurs électrifiés autorise un démarrage des opérations beaucoup plus rapide que les reformeurs standards qui peuvent prendre plusieurs jours pour démarrer. Un reformeur électrifié peut s'adapter aux fluctuations de l'énergie fournie par des sources éoliennes ou solaires et démarrer en quelques minutes (ibid.).

La conception avec des tubes électrifiés du type proposée par Wismann est de plus modulable. Il suffit d'ajouter des tubes pour augmenter l'échelle du processus. Le processus de fabrication est aussi automatisé. Le reformeur électrifié du GTI serait près de 3 fois moins cher qu'un reformeur standard en coût d'investissement (Energy, 2021). Shell, utilise un réchauffeur radiatif sur base Fe/Cr/Al (brevet, Van Der Ploeg, 2020).

5.4.3.5 Reformeurs solaires et utilisation de sodium liquide pour le reformage

Les reformeurs à énergie solaire ont été évalués à l'échelle pilote. Le projet CoMETHy (2011-2015) atteint une production d'hydrogène d'environ 3 Nm₃/h et une conversion du méthane de 60 % (CORDIS, 2015 ; De Falco, M. et al., 2021). La capacité et la maturité des reformeurs solaires sont aujourd'hui encore trop basses pour être envisagées dans le cadre de projets de bioraffinage à grande échelle.

L'utilisation du sodium liquide est cependant commune aux technologies tant de reformage solaire, de captation d'énergie solaire et a été investiguée pendant plus de 25 ans à l'université Houston pour le reformage (Quon, W. L., 2012). Il peut être utilisé jusqu'à

plus de 1000 °C, il possède une chaleur spécifique élevée (1,24 kJ/kg.K), une conductivité thermique élevée (68,8 W/m.K) et un faible coût (2-3,5 USD/kg). La technologie a été éprouvée pour les transferts de chaleur à haute température dans le domaine du nucléaire où le réacteur expérimental Breeder II de 20 MW a été en opération pendant 30 ans (Argonne National Laboratory, 2023) et un projet pilote de 4 milliards à 324 MW supporté par Bill Gates, Natrium de TerraPower®, est annoncé (TerraPower, 2023). L'entreprise Vast Solar a opéré un projet de captation d'énergie solaire à 1.1 MW de 2014 à 2018 et un projet commercial plus important de 30 MW et 203 USD M\$ est en développement (Vast Solar, 2023). L'utilisation mature de la technologie dans le domaine de l'énergie solaire démontre une capacité éprouvée à s'adapter à des conditions d'opération hautement fluctuantes, enjeu des reformeurs traditionnels et échangeurs de chaleur (Quon, W. L., 2012; discussion avec K. Hirotsu, co-auteur du brevet de Toyo).

Au niveau de la conversion de biomasse, l'Université Technique de Munich (TUM) travaille depuis les années 2000 sur le concept de «heatpipe reforming». Dans ce cas, des tuyaux contenant un médium chauffé comme le sodium liquide permettent d'alimenter une gazéification sur lit fluidisé à la vapeur à 800 °C (Treiber, P., 2021). Le concept (figure 5.15) a été développé pour générer de la chaleur et de l'électricité. La combustion du char, les cendres et le syngas réchauffe les tubes contenant le sodium liquide à 950 °C. Celui-ci alimente ensuite la gazéification qui génère un syngas riche en hydrogène.

Différents procédés de ce type ont été développés afin d'être déployés à petite échelle pour générer du méthane par méthanation. Par exemple des unités de 500 kW à Pfaffenhofen (Allemagne) depuis 2001, de 1,3 MW à Grassau (Allemagne) et de 2 MW Auer (Italie) (Leimert, J. et al., 2017). Ces deux dernières usines pilotes ont été en opération en 2012 et 2014, respectivement, sans réussir à maintenir des opérations stables. Il n'y a pas de projet commercial employant la technologie. Les enjeux opérationnels rencontrés par le procédé ne semblent cependant pas concerner principalement les tubes contenant les métaux fondus, mais vraisemblablement des enjeux au niveau de la capacité à nettoyer les gaz de façon économique à petite échelle (Treiber, P., 2021).

L'utilisation de sodium liquide comme fluide de transfert pour les échanges de chaleur n'a pas été explorée davantage dans ce mémoire parce que le développement d'un réacteur de reformage serait nécessaire.

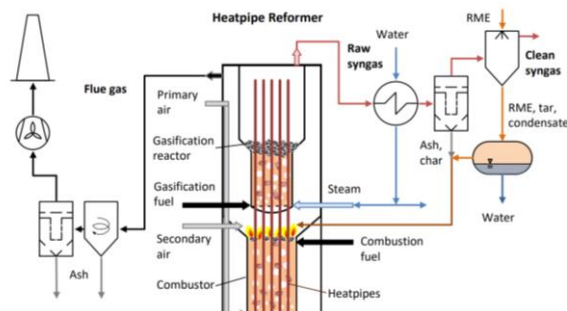


Figure 3-7: Heatpipe Reformer flow chart (adapted from [45])

Figure 5.15: Reformage chauffé par des conduites contenant des métaux liquides du TUM

5.5 Conclusion sur la production d'hydrogène

L'hydrogène peut être généré de nombreuses façons. Dans le contexte d'optimisation des C.C. et de l'I.C. par addition d'hydrogène, les réactions impliquant de la vapeur d'eau avec des hydrocarbures, les réactions de vaporeformage, sont actuellement les seules à pouvoir répondre aux besoins importants en hydrogène d'une bioraffinerie de façon économique. Elles ont cependant la réputation d'être polluantes.

Nous avons vu qu'il existe de nombreux moyens pour réduire, voire supprimer, les émissions GES associées. Évaluer concrètement les effets des différentes mesures proposées nécessite de prendre en compte les impacts générés sur l'ensemble d'un procédé. Conséquemment, nous allons voir comment des optimisations et les variations du vaporeformage peuvent affecter le bilan environnemental et économique de la conversion de biomasse en carburants.

Plus spécifiquement, le premier chapitre avait souligné deux voies intéressantes d'utilisation d'hydrogène : l'hydro-méthanation catalytique et l'hydro-méthanation à haute température de biomasse.

Dans le cas de l'hydro-méthanation catalytique (chapitre 6), il est possible d'éliminer la réaction WGS suivant le vaporeformage et limiter ainsi les pertes de carbone. L'unité WGS représente la source la plus importante d'émissions GES du procédé lorsque du méthane fossile est utilisé. Comme plus de ressources (biomasse, gaz, ...) doivent être reformées pour obtenir une même quantité d'hydrogène, un apport de méthane fossile externe est potentiellement encore nécessaire.

Il nous faut donc quantifier les besoins en méthane fossile, l'impact du vaporeformage sur l'I.C. des carburants, le rendement, etc. Des mesures concrètes pour minimiser davantage l'impact environnemental de la production d'hydrogène, sur la base du présent chapitre, sont aussi abordées : l'impact de l'électrification du vaporeformage sur la puissance électrique nécessaire, du recyclage de produits FT par vaporeformage sur le rendement et l'I.C., l'utilisation de biogaz externe, etc. À chaque proposition, une étude de cas permettra de clarifier l'approche et les enjeux.

Dans le cas de l'hydro-méthanation à température supérieure à 1000°C (chapitre 7), l'utilisation d'un reformeur échangeur de chaleur alimenté par du reformage autothermique offre à la fois l'opportunité de générer les températures rendues nécessaires par la présence d'un reformeur autothermique et les moyens de réduire significativement les émissions GES associées à la production d'hydrogène.

Chapitre 6 - Étude de cas d'un procédé de haute conversion

Il a été établi (chapitre 4) qu'une haute valeur de C.C. améliore la viabilité économique des procédés de conversion de biomasse. L'option la plus pertinente pour maximiser la C.C. est la conversion de la biomasse en méthane en présence d'une quantité considérable d'hydrogène (~10-13 %ms). Il est possible de la faire à haute température sans utiliser de catalyseur (800-1000 °C) (Steinberg, M. et al., 1986 ; Raju, A. et al., 2008) ou à une température plus modérée avec des catalyseurs (400-500 °C) (Mehta, D. et al., 2017 ; Marker, T. et al., 2010).

Cette approche permettrait de générer une C.C. de 85 à 93 où plus de 80 % du carbone est converti en méthane à des pressions de 20 et 30 bar (Steinberg, M., 1986 ; Mehta, D. et al., 2017;). Un faible pourcentage du carbone est converti en fraction en C2-C3 avec des concentrations négligeables de CO et de CO₂.

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude exhaustive d'une telle approche incluant également une méthode économique de production massive d'hydrogène et une estimation réaliste des impacts économiques et environnementaux.

Par exemple, dans le procédé d'hydro-méthanation catalytique breveté par Shell (Mehta, D. et al., 2017), seule la quantité d'hydrogène utilisée est donnée et non méthode de production. Dans une autre étude (Steinberg et al.), la quantité d'hydrogène employée n'est pas mentionnée.

La quantité d'hydrogène et la manière de la produire est pourtant cruciale si le besoin est de 80 000 tpa d'hydrogène (basé sur le brevet de Shell) pour 650 000 tpa de de biomasse. Afin de répondre à un tel besoin massif d'hydrogène, il est proposé de le générer par reformage à la vapeur du biométhane produit et de méthane fossile externe dans un réacteur commun (SMR); le syngaz résultant étant ensuite converti en carburants par synthèse FT.

Nous proposons un schéma (figure 6.1) d'un procédé où le réacteur principal effectue une hydro-méthanation catalytique, sur la base du brevet de Shell (Mehta et al.), où les produits sont ensuite vaporeformés pour produire des carburants et de l'hydrogène excédentaire qui est retourné au réacteur d'hydro-méthanation.

Dans ce dernier, la biomasse est prétraitée pour réduire son contenu en eau à 10 %. En se basant sur le procédé d'hydrolyse du NREL à étapes de pré-traitement similaires, ceci occasionne une perte de carbone de 3% (Dutta, A. et al., 2015). Par ailleurs, dans notre étude, la biomasse consiste en des résidus forestiers. Le brevet de Shell s'appliquerait à tout type de biomasse : forestière, agricole, résidus alimentaires, papiers, plastique, graisses, algues, etc (Mehta, D. et al., 2016).

La biomasse est ensuite convertie par hydro-méthanation catalytique suivie d'une hydro-conversion où environ 80 000 tpa H₂ sont employées. 82 % du carbone entrant dans les réacteurs est converti en méthane et 4.8 % en fractions en C₂-C₃ (ibid.). Le carbone restant, ni CO, ni CO₂ dont la concentration est nulle, est du biochar qui est brûlé pour alimenter le vaporeformage.

Comme les expérimentations de Shell ne comprenaient pas de méthode de production d'hydrogène, nous proposons ici un procédé avec deux réacteurs de vaporeformage successifs, entrecoupés d'étapes où l'hydrogène excédentaire est extrait par membrane. L'objectif est de maximiser ainsi la conversion du méthane par vaporeformage, en cela similaire à l'approche brevetée d'Energkem (Jewell, R. et al., 2014). Le type de membranes à employer (polymériques, en palladium, protoniques) n'a pas été pris en compte. Le choix des membranes (chapitre 5) peut cependant avoir un impact sur la viabilité économique ou la maturité technologique du procédé.

Après une purification des gaz, des unités de synthèse Fischer-Tropsch et de raffinage sont ensuite envisagées.

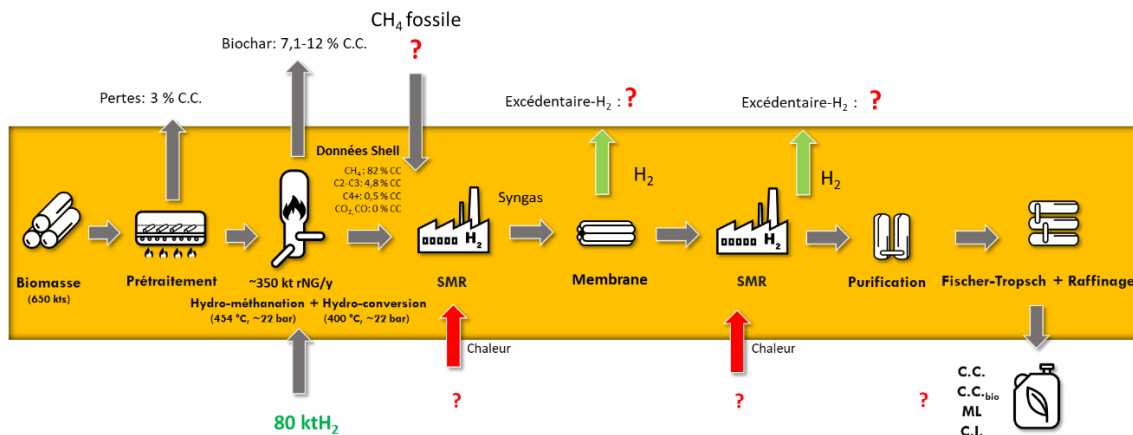


Figure 6.1: Schéma simplifié d'un procédé d'hydro-méthanation catalytique

L'objectif est maintenant d'évaluer l'impact économique et environnemental du procédé proposé. Le réacteur principal permet une grande valeur de C.C. en produits reformables (CH₄, fractions C₂-C₃ minoritaires à plus de 87 %) par l'utilisation d'une quantité considérable d'hydrogène (environ 12.8 m% de la biomasse) générée par vaporeformage de sources biogéniques et fossiles. Un ordre de grandeur est recherché. Le procédé d'hydro-méthanation catalytique (brevet Shell, Mehta, D. et al., 2017) a été sélectionné pour les estimations puisque les résultats obtenus et la quantité d'hydrogène nécessaire y sont explicites.

Vu le peu de données disponibles pour ce type d'approche d'utilisation et de production d'hydrogène, nous avons évalué si une réduction d'au moins 65 % de l'I.C. était possible, si les gains en rendements étaient significatifs et si des problèmes majeurs existaient à cette étape préliminaire d'estimation. Plus spécifiquement, les travaux ont été appliqués à évaluer un procédé traitant 650 000 tpa de biomasse avec un besoin, en première estimation, de 80 000 tpa H₂ pour améliorer significativement le procédé et le projet.

Il nous faut donc :

1. Déterminer les besoins en hydrogène après avoir pris en compte l'apport d'hydrogène généré par le vaporeformage du biométhane produit par hydro-méthanation. De façon indirecte, estimer la quantité de méthane fossile externe nécessaire (Par rapport aux 80 000 tpa H₂ totaux requis).
2. Déterminer la conversion carbone finale en tenant compte des pertes de carbone suite au vaporeformage et à l'augmentation de la production de la production en raison de l'apport de méthane fossile.

3. Déterminer la quantité d'énergie nécessaire pour alimenter les réacteurs de vaporeformage.
4. Déterminer l'I.C. des carburants générés.
5. Déterminer la réduction d'émissions GES associée au projet.
6. Si l'I.C. est trop élevée, déterminer les méthodes à sélectionner pour réduire les émissions GES du vaporeformage (parmi les méthodes décrites au chapitre 5) en fonction de leurs avantages et inconvénients.
7. Établir une estimation grossière (premier niveau) du coût minimal de production du carburant généré.

6.1 Méthodologie et hypothèses de calcul

Une simulation du procédé (sur tableur Excel) a été effectuée à partir des données de littérature disponibles sur les rendements et besoins énergétiques des différentes unités d'opération.

L'utilisation de logiciels de simulation n'a pas été jugée pertinente. Les performances standards des différentes unités d'opération ou des données de la littérature d'après des données expérimentales ont été employées et offrent une meilleure fiabilité que par simulation.

Les hypothèses utilisées pour la simulation sont résumées puis la méthode de calcul de la quantité d'énergie nécessaire au vaporeformage, de la quantité d'hydrogène générée et la méthodologie d'estimation économique est décrite. L'analyse exhaustive est rapide, nécessaire et suffisante, afin d'éclairer les enjeux liés à la génération d'hydrogène par vaporeformage pour un procédé d'hydro-méthanation.

6.1.1 Hypothèses

L'ensemble des hypothèses employées est modulable et a permis d'étudier certaines variations de paramètres. Le tableau 6.1 présente les hypothèses concernant la quantité de biomasse, le contenu en carbone, la densité des carburants générés, le nombre de jours d'opération de l'usine, les émissions associées à l'utilisation de gaz naturel, la quantité de gaz naturel nécessaire pour alimenter le vaporeformage, la valeur énergétique du biochar, etc. Plusieurs paramètres, qui n'ont pas d'utilité à ce stade, n'ont volontairement pas été inclus, par exemple la gestion de la vapeur. Le taux de recyclage des produits est fixé à 0 %, mais il est modifiable dans la simulation à l'aide de solveurs.

Tableau 6.1: Hypothèses de la simulation

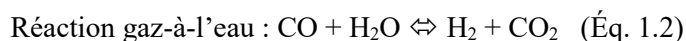
Biomasse et besoins hydrogène			
Biomasse initiale	650000	ts	Objectif du projet
Pourcentage C	50	%	Valeur conservatrice
Jours d'opération	330	j	Standard
Besoins H2	12,8%		D'après Mehta et al., 2017
Besoins H2	80704	année	D'après Mehta et al., 2017
Émissions GES gaz naturel			
GN Qc consommation	2 838	kgCO2/t	Voir chapitre 2
Gn prod émissions	516	kgCO2/t	Voir chapitre 2
Somme	3 353	kgCO2/t	Voir chapitre 2
Valeur énergétique			
Biochar	30	MJ/kg	
Méthane	50	MJ/kg	
Syngas	12	MJ/kg	
Produits			
Densité essence	749	kg/m3	D'après essence FT Klerk
	1 335	l/t	D'après essence FT Klerk
Densité énergétique	46	MJ/kg	
Densité Jet	780	kg/m3	D'après jet FT Klerk
	1282	l/t	D'après jet FT Klerk
Densité énergétique	43	MJ/kg	
Distribution des produits			
Jet	62	%	D'après Klerk, 2011
Essence	35	%	D'après Klerk, 2011
Recycle	-		Variable selon les simulations
Perte raffinage	3	%	D'après Klerk, 2011

Le tableau 6.2 présente les hypothèses associées aux différentes unités d'opération, avec emphase sur les pertes de carbone associées à chaque unité ainsi que le carbone global pouvant être converti en carburant après chaque unité.

Noter que, globalement, le procédé se base sur le modèle d'hydrolyse du NREL. Les données sur les étapes de prétraitement et de nettoyage des gaz en sont extraites (Dutta, A. et al., 2015).

La performance des reformeurs a été évaluée à 85 % de conversion du méthane, conformément aux données de Dutta, A. et al. (2015). Les fractions des chaînes carbonées en C2-C3 sont considérées comme entièrement converties, et ce, par un pré-reformeur non inclus dans le schéma (Figure 6.1). Le ratio H₂:CO résultant des reformeurs est estimé arbitrairement à 3.82; une valeur que nous estimons raisonnable et réaliste selon la revue bibliographique. Il dépend concrètement de plusieurs conditions d'opération choisies par l'opérateur de l'usine : quantité de vapeur employée, température d'opération, ajout de CO₂, etc. (Velasco, J. et al., 2015). Dans ce scénario, un ratio de 3 implique une conversion du méthane à 85 % en CO alors qu'un ratio au-dessus de 3 implique qu'une partie du CO

général est converti en H₂ et en CO₂ par WGS. Cette approche fait baisser la conversion carbone (C.C.) mais augmente la génération d'hydrogène. Avec un ratio H₂:CO de 3.82, il est aisé de calculer la quantité de CO qui doit subir une réaction gaz-à-l'eau pour atteindre le ratio, et donc les pertes conséquentes en CO₂. La C.C. d'un seul reformeur est ainsi estimée à environ 70 % sans inclure la conversion des fractions en C2-C4. Ce taux est aussi modifiable dans la simulation. En rappel :



Le nettoyage des gaz ne générant que peu de pertes de carbone, il est négligé (Dutta, A. et al., 2015). En fonction du type des membranes extrayant l'hydrogène, les performances sont différentes. Rappelons que certaines, les membranes polymériques et en palladium par exemple, laissent passer avec l'hydrogène une partie du carbone. Cette portion de carbone étant retournée au réacteur d'hydro-méthanation, elle n'est pas nécessairement perdue. La perte carbone de la filtration membranaire est donc considérée nulle. En ce qui concerne la simulation de la synthèse Fischer-Tropsch et du raffinage des cires subséquent, pour plus de certitude, nous nous sommes basés sur les estimations de Klerk pour la production de carburants d'aviation (Klerk, A., 2011). La distribution de dimension (chaîne carbonée) des hydrocarbures résultant de la synthèse FT est estimée (voir chapitre 1) par le modèle de probabilité d'Anderson-Schulz-Flory. L'intégration de ce modèle dans un logiciel de simulation est possible, mais elle pose certains défis qui dépassent le cadre de nos calculs d'évaluation de premier niveau, i.e. préliminaires à des calculs plus approfondis.

Tableau 6.2: Hypothèses concernant les rendements des différentes unités d'opération

Hypothèses unités d'opération			
	Pertes carbone unité	Carbone global biomasse	
Récolte	Inclus dans le coût de la biomasse		
Prétraitement	3%	97,0%	D'après Dutta, A. et al., 2015
Hydro-méthanation	12%	85,4%	D'après Mehta et al., 2017
SMR 1	30%	56,3%	Estimation pour un ratio H2:CO de 3.82
SMR 2	30%	64,8%	Estimation pour un ratio H2:CO de 3.82
SMR fractions C2-C4	0%	4,9%	Estimation pour un ratio H2:CO de 3.82
SMR total	24%	69,7%	Estimation pour un ratio H2:CO de 3.82
Purification	0%	69,7%	
Membrane H2	0%	69,7%	CO retourné à l'hydro-méthanation
FT et raffinage	3%	67,6%	D'après Klerk

6.1.2 Besoins en énergie du reformeur et hydrogène généré

Les besoins énergétiques associés au reformage à la vapeur ont été calculés sur la base de la réaction de reformage à la vapeur ($\Delta H = +206$ kJ/mol CH_4) et de la conversion du méthane. Une efficacité de 80 % pour la réaction de vaporeformage du méthane a été considérée ($\Delta H = +257.5$ kJ/mol CH_4) et l'énergie pour les réactions de WGS à l'intérieur du réacteur ($\Delta H = -41$ kJ/mol) comme la combustion du méthane non-converti dans les réacteurs de vaporeformage. Le pouvoir calorifique de la combustion du méthane résiduel a été réduit de 20 % parce qu'il peut se trouver mélangé à d'autres gaz. La valorisation du pouvoir calorifique de la combustion du méthane résiduel et du biochar pourraient éventuellement être source de certaines difficultés opératoires du procédé. Les calculs en besoins d'énergie ont été faits avec et sans cette valorisation énergétique. Dans une autre perspective, une grande quantité de vapeur est générée dans les réacteurs d'hydrolyse et de synthèse FT. L'analyse des besoins en vapeur, par trop complexe pour une analyse préliminaire, nous a amené à négliger les besoins en vapeur de l'analyse. Ils seraient intégrables dans un projet plus conséquent de développement de notre logiciel, qui à ce stade, se résume à un tableur Excel.

L'apport calorifique du méthane est évalué à 50 MJ/kg CH_4 . Une valeur de 30 MJ/kg a été utilisée pour calculer l'énergie générée par la combustion du biochar. La concentration en biochar a été fixée à 7% du carbone de la biomasse.

Les émissions de GES associées à l'utilisation du méthane fossile comprennent les émissions liées à sa production, son transport et sa combustion complète. Elles sont estimées à 3,35 kg CO_2 /kg CH_4 (voir chapitre 2, section 2.2.2.5).

La quantité d'hydrogène générée pour l'hydro-méthanation est calculée en soustrayant de la quantité totale d'hydrogène générée la quantité d'hydrogène nécessaire pour le réacteur FT dont le ratio H_2 :CO est fixé à 2.15. La quantité de méthane fossile à utiliser aux réacteurs de vaporeformage a été calculée dans l'objectif de générer 80 000 tonnes (par an) d'hydrogène pour l'hydro-méthanation.

6.1.3 Estimation du coût minimal de production du carburant

Le coût minimal du carburant est estimé en première approximation à partir des coûts d'investissement du projet « hydrogène » à ± 250 M\$CAD, de la C.C. du procédé et des besoins supplémentaires en gaz naturel du procédé par rapport au modèle d'estimation initial (chapitre 4). Noter que la valeur de ± 250 M\$CAD ne concerne que les coûts reliés aux modifications proposées du procédé. Le procédé proposé étant basé à la fois sur le procédé IH²® (Roberts, et al., 2015) et le procédé d'hydropyrolyse du NREL (Dutta, A. et al., 2015), une estimation des investissements totaux (I.T.), des émissions de GES générées et des pertes de carbone pour le prétraitement de la biomasse est réalisée sur la base des données existantes sur ces procédés. La principale différence, mais d'une importance cruciale, réside dans les unités de reformage. Ces unités traitent plus de gaz et résultent en des besoins énergétiques plus élevés. En utilisant deux unités de reformage en série, une grande flexibilité dans les paramètres de fonctionnement du procédé que nous propose est ainsi rendue possible.

Les I.T. du projet global de la bioraffinerie sont estimés dans une fourchette de 900 M\$CAD à 1 400 M\$CAD. Ces valeurs attendues sont légèrement supérieures au procédé d'hydropyrolyse de Dutta (Dutta, A. et al., 2015) et S. Jones (Jones, S. et al., 2013) à ~ 800 M\$CAD. Les différences sont faibles. Par contre, la fourchette de valeurs d'I.T. ici considérée est conforme à une série d'études réalisées par BELT¹ (2018). Dans notre cas, il y a addition d'un reformeur de plus grande capacité sans unité WGS (83 M\$CAD 2022, Dutta, A. et al., 2015), une membrane d'extraction d'hydrogène et des unités d'élimination de l'eau, un deuxième reformeur et une unité de réacteur FT. L'unité FT est comprise dans les études de BELT. Les unités de purification et de raffinage du produit sont dans tous les cas similaires. Les coûts associés aux autres produits nécessaires au procédé sont sensiblement plus élevés que le modèle utilisé pour estimer les coûts (voir chapitre 4) en raison de l'utilisation importante de gaz naturel. Le coût du gaz naturel utilisé pour le reformeur, soit 515 \$CAD/tonne CH₄ divisé par la quantité de litres produits, est donc

¹ BELT-RAPPORT FINAL180719.pdf - Identifying "Preferred" Phased Implementation Strategies for the BELT Project - Project summary and final results (Envertis, July 19, 2018 – Based on Work Performed by BELT/FPInnovations Team) – Rapport intren – Strictement confidentiel.

ajouté aux valeurs du modèle pour l'estimation du coût minimal du combustible. L'inflation, après la période post-COVID, est négligée pour rendre les résultats comparables à d'autres études du même type.

6.1.4 Calcul des émissions GES associées au procédé et de l'intensité carbone

Les émissions GES du procédé global proviennent essentiellement de la récolte et du pré-traitement de la biomasse (Cai, H. et al., 2020). Elles sont estimées être de 45 000 à 65 000 tCO₂. La valeur conservatrice de 65 000 tCO₂ a été employée. C'est une étape très énergivore et très génératrice d'émissions GES.

À cette valeur et afin d'obtenir un résultat plus conservateur, nous avons ajouté 20 000 tCO₂ pour d'autres besoins (non spécifiés ou encore connus) du procédé : vapeur additionnelle si nécessaire, raffinage, etc.

L'autre poste énergivore et générateur de GES est la génération d'hydrogène (alimentation thermique, production du gaz naturel, combustion des produits générés à partir du gaz naturel, etc.), notamment dans les procédés n'employant pas de méthane fossile (Cai, H. et al., 2020).

Les émissions GES associées à la production et la combustion du méthane fossile, si employé, sont bien entendu ajoutées .

Les émissions de GES associées à la combustion du biochar, qui est généralement incomplète et mène à la génération de particules fines par exemple, sont ici négligées. Elles devraient être prises en compte dans une étude plus poussée.

L'intensité carbone est ensuite calculée en divisant la quantité d'émissions GES du procédé par la quantité d'énergie contenue (voir aussi chapitre 2).

6.2 Résultats et discussion

Premièrement, les besoins en hydrogène externe du procédé sont décrits tout comme l'alimentation en méthane fossile (gaz naturel) pour la production d'hydrogène et l'alimentation thermique des réactions. Deuxièmement, les estimations sur la viabilité économique et le bilan environnemental (GES, I.C.) du procédé sont donnés. Certains moyens de réduire l'intensité carbone du procédé sont ensuite discutés.

6.2.1 Besoins en hydrogène externe de ressources fossiles et alimentation du reformeur

Sur la base des données du brevet Shell (Mehta, D. et al., 2017), 87% du carbone est reformable à la vapeur dont une majorité, plus de 90%, est du méthane et 7% de biochar. Nous avons estimé la quantité de carbone convertie en gaz naturel renouvelable (GNR), puis en syngas ainsi que l'hydrogène excédentaire généré par deux reformeurs successifs.

La production de GNR est supérieure à 350 000 tonnes et plus de 68 % du carbone de la biomasse est converti en produits après la synthèse FT et le raffinage (tableau 6.2).

L'hydrogène excédentaire provenant de la biomasse est d'environ 63 000 tpa H₂, dont 55 000 tpa H₂ sont générées par le premier reformeur. Un besoin d'environ 18 000 tpa H₂ supplémentaires d'origine externe sera ici nécessaire.

Le tableau 6.3 résume les résultats des estimations effectuées sur l'hydrogène généré à partir de la conversion du GNR de l'hydro-méthanation par les reformeurs. À partir de la quantité de carbone convertie à chaque étape de reformage (tableau 6.2, carbone global biomasse), la quantité molaire de CO (en Mm ou million de moles) a été calculée tout comme la quantité molaire d'hydrogène basée sur un ratio H₂:CO de 3.82 ainsi que la différence en quantité molaire d'hydrogène nécessaires à la synthèse FT.

Le tableau 6.4 donne les résultats de la quantité de méthane fossile nécessaire pour produire les 18 000 tonnes d'hydrogène supplémentaires manquantes et l'augmentation de la production de carburants rendue possible par le méthane fossile. Une perte de 3% est incluse pour prendre en considération l'efficacité du raffinage des produits (tableau 6.2).

Environ 107 000 tpa CH₄ sont nécessaires pour produire l'hydrogène supplémentaire. Cette addition de méthane fossile permet cependant d'augmenter la production, évaluée en fonction du carbone des produits divisé par le carbone initialement dans la biomasse, d'environ 68 % à 87 %.

Tableau 6.3: Hydrogène excédentaire généré par le GNR de la biomasse

	C (t/a)	CO moles	H2 à 3.82 (Mmoles)	H2 à 2.15 (Mmoles)	H2 excédentaire (Mmoles)	H2 excédentaire (t/a)
SMR 1	198 977	16 581	63 341	35 650	27 691	55 825
SMR 2	27 455	2 288	8 740	4 919	3 821	7 703
SMR total	226 432	18 869	72 081	40 569	31 512	63 528

Tableau 6.4: Besoins en méthane fossile pour produire 18 ktH₂ et augmentation de la C.C. conséquente

C (t/a)	CO moles	H2 à 3.82 (Mmoles)	H2 à 2.15 (Mmoles)	H2 excédentaire (Mmoles)	H2 excédentaire (t/a)	CH4 nécessaire (t/a)	Augmentation C.C.
80000	5 367	20 501	11 538	8 962	18 068	106 667	19,2%

6.2.2 Estimations des émissions GES et de l'intensité carbone

Les résultats obtenus sont des évaluations de premier niveau qui peuvent être considérées comme des « estimations » néanmoins réalistes et raisonnables. Les estimations peuvent bien entendu varier en fonction de la performance des reformeurs, du ratio H₂:CO ciblé, de la conversion de l'hydro-méthanation ou voire même des pertes de carbone lors du prétraitement.

Au tableau 6.5, la quantité de méthane fossile nécessaire à l'alimentation thermique des reformeurs est calculée en fonction de la conversion par réactions de vaporeformage et de WGS ayant lieu dans les deux réacteurs. La quantité de méthane fossile qu'il est possible de remplacer si 7 % du biochar et le méthane non-converti sont valorisés thermiquement est aussi indiquée. La quantité de CO₂ associée à l'alimentation thermique est aussi calculée.

Environ 100 000 à 125 000 tpa CH₄ seraient nécessaires. Il en résulterait des émissions de GES entre 340 000 et plus de 400 000 tpa CO₂.

Tableau 6.5: Besoins énergétiques des 2 reformeurs et émissions GES associées.

	t ressource	Énergie SMR (GJ)	Énergie WGS (GJ)	Total (GJ)	tCH4 nécessaires	tCO2
GNr biomasse	370 070	5 062 442	(167 348)	4 895 094	97 902	327 971
GN fossile	106 670	1 473 379	(48 237)	1 425 143	28 503	95 485
Biochar	28 438			853 125	(17 063)	(57 159)
Méthane non-converti	10 727			429 066	(8 581)	(28 747)
Total					100 761	337 549

Le tableau 6.6 présente l'ensemble des émissions estimées pour le procédé, l'I.C. des produits (du procédé) et les quantités (en tpa) de CO₂ évitées par le projet pour différents scénarios.

L'énergie nécessaire pour alimenter la réaction de vaporeformage représente entre 39 et 49 % des émissions GES du procédé, dépendamment d'une valorisation thermique du biochar et du méthane non-converti. Le méthane servant à générer davantage d'hydrogène excédentaire représente 41 % des émissions. L'effet de ce dernier sur l'I.C. est cependant nettement moins marqué. Ceci est dû au fait que le méthane, même si fossile, permet une augmentation de près de 20% de la C.C. Dans le cas de l'alimentation thermique des reformeurs, les émissions de CO₂ sont générées à l'usine et non par la combustion de carburants supplémentaires. Globalement, les I.C. du carburant sont encore trop élevées pour répondre aux normes Européennes de réduction de 65 % (davantage au Québec). Elles sont entre 49 et 55 gCO₂/MJ, soit une réduction de 41 à 47% d'I.C. : ce qui est insuffisant.

La sensibilité des variables n'est pas critique puisque nous avons fourni des éclaircissements significatifs sur la viabilité d'une telle approche qui ont été suffisamment démontrés au stade préliminaire d'évaluation du concept. Il est possible d'observer que les défis environnementaux d'une telle approche apparaissent potentiellement importants. Cependant, ils résident davantage dans l'alimentation thermique du vaporeformage que dans l'apport de méthane fossile pour générer les 18 000 tonnes d'hydrogène manquantes. Il faut aussi remarquer que, même si le concept associé à un tel projet pourrait être revu en fonction de l'I.C. du procédé, il n'en demeure pas moins que la réduction d'émissions GES associées au projet, entre 600 000 et 690 000 tpa CO₂, est vraisemblablement supérieure à des projets de basse C.C. (tel que discuté au chapitre 4).

L'élimination des GES associés à l'alimentation thermique, par l'électrification ou l'utilisation de sources biogéniques, permettrait de réduire l'I.C. à environ 28 gCO₂/MJ. Les carburants seraient produits avec 70 % de réduction d'I.C. par rapport à des carburants fossiles : ce qui est nettement plus adéquat.

Tableau 6.6: Sommaire des émissions GES associées au procédé, intensité carbone liée et réduction GES

Émissions GES procédé	tCO ₂	%
Prétraitement, récolte et autres	85 000	10%
Alimentation thermique GNR	327 971	38%
Alimentation thermique GN	95 485	11%
Production et combustion GN fossile pour H ₂	357 333	41%
Valorisation énergétique biochar et méthane non-converti	(85 907)	-10%
Sommaire		
Total CO ₂ avec valorisation thermique (t/a)		779 882
Total CO ₂ sans valorisation thermique (t/a)		865 789
MJ générées à 87 % C.C.		15816554325
I.C. avec valorisation thermique (gCO ₂ /MJ; réduction par rapport à 93 gCO ₂ /MJ)	49	47%
I.C. sans valorisation thermique (gCO ₂ /MJ; réduction par rapport à 93 gCO ₂ /MJ)	55	41%
I.C. sans émission GES liée à l'alimentation thermique	28	70%
TCO ₂ évitées avec valorisation thermique (t/a)		691 057
TCO ₂ évitées sans valorisation thermique (t/a)		605 150

La Figure 6.2 résume l'ensemble des données du procédé de façon simplifiée. Notons que les besoins en méthane pour alimenter thermiquement les reformeurs sont dérivés des valeurs énergétiques nécessaires du GNR et du GN (tableau 6.4).

6.2.4 Méthodes de réduction de l'I.C. du procédé

Plusieurs méthodes pour réduire les émissions fossiles associées au vaporeformage du méthane ont été abordées au chapitre 5 : électrification du vaporeformage ou le remplacement de la source fossile par une source biogénique pour générer l'hydrogène, par exemple. Elles sont proposées et discutées sur la base de certaines estimations afin de valider leur potentiel.

6.2.4.1 Électrification du vaporeformage

L'utilisation de reformeurs électriques est coûteuse en énergie (et en \$CAD). Elle nécessite une puissance de 222 MW et la technologie n'est pas suffisamment mature pour les besoins d'une bioraffinerie de 650 000 tpa de biomasse. Cependant, une utilisation à plus petite échelle, de 15 à 50 MW, serait envisageable afin de favoriser une plus grande conversion du méthane, voire de réduire les quantités de GNR à utiliser. Pour le GNR, il y aurait un impact de réduction des coûts, mais l'impact sur la réduction des GES est moins évident et devrait être calculé spécifiquement. L'approche génère, comme avec l'utilisation de méthane, des coûts d'opération annuels pour l'électricité. Le coût serait pour l'électricité (Québec) de 4,4 M\$CAD pour une puissance de 15MW et de 14,7 M\$CAD pour une puissance de 50 MW.

6.2.4.2 Sources biogéniques pour le reformage

Deux sources supplémentaires de carbone biogénique peuvent servir à générer l'hydrogène additionnel : du biogaz produit par biométhanisation ou des produits de la synthèse FT. Dans les deux cas, une quantité importante est nécessaire. Idéalement l'ensemble des sources fossiles utilisées pour générer de l'hydrogène, environ 107 000 tpa CH₄, doit être remplacé. Une I.C. d'environ 32 gCO₂/MJ serait obtenue par cette mesure.

Dans le cas du biogaz, les distributeurs de gaz naturel, comme Énergir au Québec, veulent augmenter significativement le contenu en GNR du gaz naturel qu'ils distribuent (Énergir, 2021). Produire 100 000 tpa de GNR est problématique : les derniers projets de GNR municipaux au Québec produisent de 5 000 à 15 000 tpa CH₄ pour des investissements totaux de 100 à 200 M\$CAD (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les

changements climatiques, 2023). Les questions de l'acheminement du GNR du lieu de production au lieu d'utilisation du GNR doivent être réglées. Si l'hydro-méthanation catalytique est en partie alimentée par du GNR de biométhanisation, la taille du projet d'addition d'hydrogène devra être réduite significativement.

Dans le cas du recyclage de certains produits de la synthèse FT, l'intérêt est de favoriser ensuite la génération de certains produits ayant plus de valeur tout en générant de l'hydrogène excédentaire supplémentaire. La simulation effectuée ici est basée sur les données de Klerk (2011) pour un mélange de 62 % de carburants d'aviation et 35 % d'essence. La conception du procédé FT, les conditions opératoires des réacteurs FT ou du raffinage, peuvent modifier la distribution des composants du mélange de carburant. Certaines conditions peuvent générer plus d'hydrocarbures légers, moins de carburants d'aviation, etc. Le recyclage de certains des produits, e.g. hydrocarbures légers ou même l'essence, peut favoriser une plus grande production d'un type de carburant, e.g. du kérosène (carburateur) et même simplifier le raffinage.

Dans le cadre du double vaporeformage proposé, le recyclage des produits FT va pénaliser les rendements, l'économie du projet et le bilan environnemental. En effet, des pertes de carbone de plus de 20% du carbone recyclé sont attendues (d'après le tableau 6.2). Ces pertes pourraient être plus importantes si les pertes associées au raffinage sont supérieures aux valeurs estimées par Klerk. D'un point de vue économique et environnemental, le recyclage des produits implique l'utilisation de méthane fossile pour alimenter les réactions endothermiques de vaporeformage. Pour une tonne d'hydrogène excédentaire produite à partir des produits recyclés, nous estimons qu'environ 5.3 tonnes de CO₂ sont générés et que 1.55 tCH₄/tH₂ sont nécessaires (calculs basés sur des besoins de 28 000 tCH₄ pour produire 18 000 tH₂, tableau 6.5). Recycler les produits de la synthèse FT dans le reformeur demeure d'intérêt, mais l'approche s'applique difficilement dans le cas de l'hydro-méthanation catalytique où le vaporeformage est alimenté par des sources fossiles.

Limiter l'utilisation d'intrants supplémentaires (tels que gaz naturel, électricité, etc.) pour satisfaire les besoins thermiques du vaporeformage est donc pertinent; non seulement pour réduire l'I.C. du procédé mais aussi pour favoriser un recyclage des produits, utiles dans certains cas. Ces différents « enjeux » sont traités plus en profondeur au prochain chapitre

lorsque l'utilisation d'un système à deux reformeurs (SMR + ATR) est privilégiée. Le besoin en hydrogène excédentaire de la présente approche est généralement moins important, la conversion du méthane entrant est quasi-complète (Amhamed, A.I. et al., 2022) et le procédé ne nécessite pas d'intrants supplémentaires à l'exception d'oxygène et de vapeur. Les pénalités associées au recyclage des produits peuvent donc être considérablement réduites.

6.3 Conclusion

Les estimations faites dans cette étude visaient à illustrer les défis et l'intérêt d'un procédé à très haute C.C.

Nos estimations illustrent le potentiel économique considérable d'une haute conversion carbone (>80 %) qui permet la production de carburants à un coût minimal de production sous 1,2 \$CAD/L. Cependant, l'I.C. de 49-55 gCO₂/MJ reste trop élevée. La voie catalytique d'hydro-méthanation qui permet de le réduire davantage nécessite plus d'études pour valider, entre autres, la durée de vie des catalyseurs afin de mieux estimer les difficultés opérationnelles d'une telle approche.

L'intérêt de notre étude ne réside pas seulement dans l'évaluation du potentiel réel de l'hydro-méthanation catalytique, mais surtout d'avoir révélé l'enjeu de l'alimentation thermique des reformeurs. Peu de données sont disponibles sur les approches d'hydro-méthanation pour la biomasse et les moyens de produire économiquement de l'hydrogène sans sacrifier les rendements. Nous ne sommes pas ni certains ni convaincus (chapitre 2) que le réacteur du procédé IH², qui pourrait être aussi employé l'hydro-méthanation, soit à ce jour opérationnel à l'échelle industrielle. Une des raisons serait, par exemple, les pertes de catalyseurs par attrition et leur sortie du lit fluidisé.

Une conclusion forte de cette partie de l'étude est qu'éliminer les émissions associées à l'alimentation thermique a un impact considérable sur la réduction des GES des approches d'hydro-méthanation avec génération d'hydrogène par vaporeformage. La quantité de méthane biogénique dans un procédé à haut rendement dépasse largement l'apport thermique

apporté par la combustion du biochar. Par conséquent, les émissions de GES fossiles associées à l'alimentation thermique du vaporeformage sont considérables (entre 335 000 et 425 000 ktCO₂, tableau 6.6). Parallèlement, les coûts associés au méthane fossile employé pour cette fin sont importants (0.14 \$/L de carburant, tableau 6.7). Il faut souligner aussi les pertes de carbone qui ne sont pas négligeables avec la seule utilisation de réacteurs de vaporeformage (e.g. ~30 % pour le premier reformeur) pour générer un syngas riche en hydrogène.

En conclusion, il faut envisager et privilégier un concept de production de biocarburants à haut rendement qui limite l'apport d'énergie externe pour la production d'hydrogène. C'est le sujet du prochain chapitre.

Chapitre 7 - Hydro-méthanation à haute température et futures perspectives

Dans le contexte de notre étude, le principal défi de la production d'hydrogène est de fournir un l'apport d'énergie nécessaire aux réactions endothermiques, et ce, avec une faible émission de GES. L'intérêt de la production d'hydrogène avec un système à deux reformeurs SMR-ATR repose sur le fait que les hautes températures obtenues au réacteur ATR sont disponibles pour alimenter thermiquement les réactions endothermiques du premier réacteur échangeur de chaleur. Inversement, les réactions de vaporeformage réduisent les besoins en oxygène du réacteur ATR tout en permettant de pré-réchauffer les réactifs intrants. L'efficacité énergétique est significativement améliorée. Le syngas généré est aussi refroidi par les réactions endothermiques du SMR, avec pour effet additionnel de réduire la taille des chaudières à vapeur (Jensen, M. et al., 2014). La quantité d'hydrogène produite par le réacteur SMR est cependant limitée à environ 30 % de la conversion des réactifs intrants. Ceci est dû au fait que la réaction de vaporeformage soit plus endothermique ($\Delta H = +206$ kJ/mol) que les réactions exothermiques d'oxydation partielle ($\Delta H = -36$ kJ/mol). Un apport supplémentaire en énergie permettrait d'augmenter la quantité d'hydrogène générée.

Si la combustion du biochar, de digestat ou d'autres biomasses est envisageable, les équipements additionnels sont dispendieux et mènent à des pertes de carbone. Une option plus pertinente est d'employer le syngas qui est à plus de 1000 °C, riche en hydrogène à la sortie du réacteur ATR, pour convertir par hydrolyse et hydro-méthanation la biomasse. Après un nettoyage par filtration à chaud (section 2.3.7) des gaz générés, le réacteur ATR peut ensuite servir à convertir en syngas les goudrons générés et le méthane. Dans le flot du procédé, une partie de ce syngaz peut ensuite être retourné pour réagir avec la biomasse (en entrée du procédé) et une autre partie (énergétique) du syngaz peut céder l'énergie nécessaire pour alimenter les réactions endothermiques du réacteur SMR échangeur de chaleur. De cette façon, l'apport thermique au réacteur SMR échangeur de chaleur est augmenté tout en permettant une conversion de biomasse à haute température en présence d'un syngas riche en hydrogène. Bien que la conception d'un tel procédé nécessiterait une étude plus approfondie, la figure 7.1 illustre de façon simplifiée ce système à trois

réacteurs principaux. Noter que le syngas chaud d'un réacteur ATR est employé pour hydro-pyrolyser de la biomasse. En utilisant un tel procédé, non seulement plus d'énergie est disponible pour le réacteur SMR, mais le recyclage des produits de la synthèse FT et du raffinage peut se faire en minimisant les pertes de rendements et en augmentant la quantité d'hydrogène pour la conversion de biomasse.

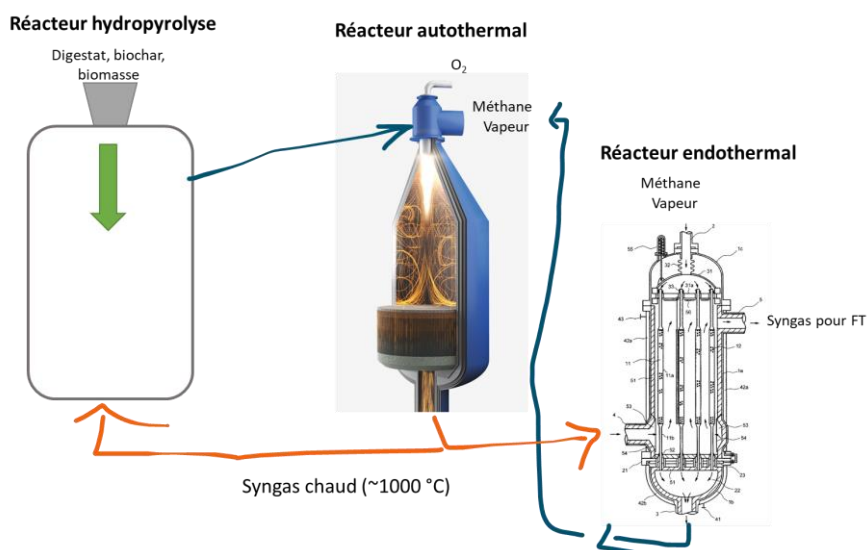


Figure 7.1: Concept permettant d'alimenter un réacteur endothermique tout en augmentant les rendements

7.1 Évaluation du concept

Le procédé que nous proposons est relativement original, mais nécessite des réflexions plus approfondies. Plusieurs enjeux, source de problématiques non-négligeables, ont été envisagés, tant au niveau du réacteur d'hydro-pyrolyse/hydro-méthanation, du réacteur ATR, du réacteur SMR échangeur de chaleur et du nettoyage des gaz. Suite aux informations recueillies et discutées dans ce mémoire, l'utilisation d'un syngas chaud pour convertir la biomasse limite fortement ces problématiques.

Le tableau 7.1 résume les enjeux considérés. C'est une sorte de synthèse de plusieurs points qui ont été abordés. Nous proposons aussi notre évaluation subjective de l'avantage ou de la réponse donnée à l'enjeu abordé sur une note entre 0 et 3. Une évaluation de 3

(***) implique que la problématique est soit évitée, soit significativement résolue (amélioration) par rapport à d'autres procédés. Des évaluations inférieures indiquent une résolution partielle de l'enjeu.

Tableau 7.1: Avantages du procédé envisagé par rapport aux enjeux opérationnels estimés

Unité	Enjeu procédés alternatifs	Avantage ou réponse du procédé	Évaluation avantage/réponse
Réacteur hydro-méthanation haute température	Corrosion alcaline des cendres fondues	Température d'opération plus basse augmente la viscosité des cendres fondues et limite la corrosion alcaline	***
	Génération de suie	Hydrogène limite la formation de suie	***
	Faible rendement (30-45 %)	Rendements de > 80-95 % attendus	***
	Conversion biochar	Temps de résidence plus long pour le char, donc conversion importante	**
	Validité des résultats supérieurs sur biomasse de Steinberg et al. (1986) par rapport au charbon ou explications physico-chimiques du phénomène	Explication: 80-90 % matières volatiles; présence O ₂ et H ₂ réactifs, porosité supérieure	**
	Coût du réacteur	Élimine le besoin d'une chambre à combustion pour biochar coûteuse, élimine le besoin en catalyseurs pour le réacteur (coûteux)	●
	Difficulté d'obtenir de l'hydrogène à très haute température	Réacteur ATR permet la génération de syngas chaud (1000-1200 C)	***
Membranes d'extraction de l'hydrogène	Maturité, coût, perte d'efficacité du procédé	Pas de membrane	**
Réacteur ATR	Maturité avec biomasse	Démonstration réussie récente par VIT et Johnson Matthey pour projet COMSYN	**/***
	Contamination des catalyseurs de nickel au soufre	Limitée à > 950 C	**/***
	Conversion des tars/hydrocarbures légers par un pré-reformeur à l'intérieur du réacteur ATR	Très peu de tars/hydrocarbures légers générés	**/***
Purification des gaz	Biomasse contient beaucoup de contaminants	Présence d'un réacteur ATR pour convertir les tars; progrès récents pour filtration à chaud avec gazéification de biomasse	**/***
	CO ₂ biogénique doit être retiré avant la synthèse FT	Haut rendement limite fortement la présence de CO ₂	***
Reformeur SMR échangeur de chaleur	Tars et contaminants de la biomasse	Catalyseurs ne sont pas en contact avec les produits de la biomasse. Réacteur ATR convertit les tars	***
Recyclage des produits FT au SMR	Nécessite intrants supplémentaires, pertes de rendements associés	Pas de perte de rendement, pas d'intrant supplémentaire à l'exception d'oxygène, pourrait augmenter la capacité de convertir de la biomasse	***
Raffinage	Plusieurs unités d'opération sont nécessaires pour générer différents produits	Recyclage étant avantageux, se concentrer sur un seul produit est possible (à étudier)	**/***
Rendement global	Généralement sous 45 %	Rendements de > 80-90 % attendus	***
Économie du projet	Très difficile d'atteindre un coût minimal de production sous 1.2 \$/L	Semblable à l'étude du chapitre 6. Probablement mieux. <1.2 \$/l, voire < 1\$/l	***
Impact environnemental du procédé	La génération d'hydrogène est polluante malgré des mesures pour la limiter (étude chapitre 6)	Potentiellement entre 20-30 gCO ₂ /MJ (difficile à étudier pour l'instant, d'après chapitre 6)	**/***

Les sections suivantes présentent ensuite chaque enjeu de façon plus approfondie en expliquant comment le procédé proposé permet une amélioration par rapport à d'autres scénarios possibles.

7.1.1 Réacteur d'hydro-méthanation à haute température

En ce qui concerne le réacteur de conversion de la biomasse à haute température, les enjeux envisagés concernent la corrosion alcaline des cendres fondues, la génération de suie, les faibles rendements habituels de la gazéification, la capacité à convertir le biochar (dans le procédé d'hydro-méthanation catalytique - chapitre 6 - 7-12 % du carbone était perdu

en biochar), la validité des résultats obtenus à haut rendement par Steinberg et al. et l'Université de Californie – Riverside, le coût du réacteur et la difficulté d'obtenir de l'hydrogène à haute température.

Pour traiter l'ensemble de ces enjeux, la conception envisagée implique des améliorations significatives à l'exception du coût du réacteur. Pour ce dernier, il est estimé qu'il pourrait être plus coûteux qu'un réacteur opérant à basse température (~450-850 °C), mais que cette différence de coût serait amoindrie parce qu'une chambre à combustion ne serait plus nécessaire pour le char, que le besoin en catalyseurs pour ce réacteur est évité et que l'équipement devrait tout de même être moins dispendieux qu'un gazéificateur à écoulement entraîné dont les températures d'opération sont plus élevées. Les enjeux ont aussi déjà été discutés au cours du mémoire et ne sont que résumés.

Enjeu de la corrosion alcaline des cendres fondues

Discuté à la section 3.2.2, les procédés de gazéification à haute température font face à une détérioration rapide des murs réfractaires des réacteurs en raison des contaminants alcalins de la biomasse. Ils doivent donc fréquemment être remplacés (annuellement). Ceci est relativement coûteux et occasionne des arrêts d'opération de plusieurs jours (jusqu'à plus de 12 jours). Bien que certains groupes semblent avoir trouvé un moyen de limiter ces problématiques (projet BioTfuel® par exemple), il n'a pas été possible de savoir si ces solutions sont satisfaisantes et à quel coût.

Avantage du procédé : une température d'opération moindre augmente la viscosité des cendres

Les températures d'opération seront vraisemblablement plus basses que celles des procédés de gazéification à haute température, entre 950-1200 °C. Il est difficile pour l'instant d'évaluer l'impact des réactions exothermiques à l'intérieur du réacteur. À ces températures, inférieure à 1400 °C, si la porosité des murs réfractaires a été adéquatement sélectionnée, la viscosité des cendres est trop grande pour s'incruster dans les pores et la corrosion alcaline est conséquemment minimisée, voire

éliminée (Thevenin, G. et al., 2022; Poirier, J. et al., 2008). Le choix des matériaux devrait cependant être étudié attentivement.

*Évaluation de l'avantage : ****

Enjeu de la génération de suie

La suie cause des problèmes environnementaux et peut mener à l'accumulation de dépôts solides lors de l'utilisation des produits dans les moteurs (Chhiti, Y. et al., 2013). De plus, elle est cancérigène. Des températures de plus de 1400 °C sont donc recommandées pour éviter sa formation (Wiinikka, 2016).

Avantage du procédé : l'hydrogène inhibe la génération de suie

La génération de suie est fortement inhibée en présence d'hydrogène (He, Q. et al., 2021). L'entreprise Johnson Matthey a aussi employé (noté dans un brevet) du syngas riche en hydrogène pour limiter la formation de suie dans un réacteur ATR (voir section 5.3.4.2). Le problème est probablement éliminé et les températures de plus de 1400 °C ne sont plus nécessaires.

*Évaluation de l'avantage : ****

Enjeu des faibles rendements de la gazéification à haute température

L'utilisation d'oxygène pour convertir la biomasse génère un syngas riche en CO₂, résultat de pertes importantes en carbone, et dont le ratio H₂:CO est très bas (<1). Le bas ratio H₂:CO nécessite un ajustement du syngas par WGS. Globalement, 60 % du carbone est généralement perdu pour la C.C.

Avantage du procédé :

À très haute température (>950 °C), que ce soit la pyrolyse ou l'hydrolyse, la conversion de la biomasse en gaz est généralement grande, de 75-90 % d'après Steinberg (1986) et la quantité de CO₂ très faible (0-5 %). Certaines incertitudes demeurent à propos de l'impact de l'utilisation d'un syngas chaud en fonction du

ratio $H_2:CO$ contenu dans celui-ci sur la conversion finale. Les données sur la pyrolyse seule à haute température impliquent que l'influence de l'hydrogène touche de façon plus prononcée le type de produits que les rendements (ibid.).

Il faut aussi noter que les températures d'opération du réacteur pourraient dépasser celles employées dans les expérimentations d'hydrolyse effectuées jusqu'à présent, à moins de 1000 °C (ibid.) et favoriser potentiellement une amélioration des rendements. Les réactions exothermiques d'hydro-désoxygénation, d'hydro-méthanation et les paramètres d'opération du réacteur ATR pourraient plus spécifiquement permettre des températures supérieures à 1000 °C. La présence du réacteur ATR après l'hydro-méthanation/hydrolyse risque de plus de favoriser une conversion presque complète des produits de la biomasse en gaz.

En ce qui concerne le biochar, plusieurs conceptions de réacteur peuvent permettre un temps de résidence plus long à l'intérieur du gazéificateur, et donc sa conversion (exemple : gazéificateur MEET ou Mitsubishi - section 2.3.5.2). L'hydrogène présent devrait aussi limiter la formation du char (chapitre 1). Comme les températures seront légèrement plus basses que celles du réacteur de Mitsubishi ou MEET (>1300-1400 °C) la conversion du biochar serait alors limitée. Une perte de carbone en char de 3 à 7 % est envisageable.

Outre ces éléments qui affectent directement les rendements dans le réacteur, l'apport d'hydrogène augmente aussi le ratio $H_2:CO$ du syngas généré et limite les besoins d'effectuer une réaction WGS qui implique des pertes de carbone. La vapeur générée par l'hydro-désoxygénation de la biomasse peut aussi fournir de l'hydrogène supplémentaire par réaction gaz-eau.

*Évaluation de l'avantage rendement : ****

*Évaluation de l'avantage conversion biochar : ***

Enjeu de la validité des résultats de Steinberg et al. (1986) ou explications des phénomènes physico-chimiques menant à des rendements supérieurs à 85 %

Il y a peu de recherches sur la conversion de biomasse par hydropyrolyse à haute température (>1000 °C). La question est de savoir si les rendements supérieurs observés sur le charbon dans les études pour la biomasse de Steinberg et al. et de l'Université de Californie – Riverside peuvent s'expliquer par la physico-chimie des phénomènes.

Réponse à l'enjeu

La plus grande réactivité de la biomasse par rapport au charbon s'expliquerait par un taux de matières volatiles élevé (80-90 %), un plus grand rapport oxygène/hydrogène et une plus grande porosité (Dong, Y., et Borgwardt, R., 1998) (section 1.5.2). Bien que ces explications pourraient être mieux appuyées par des démonstrations expérimentales, elles sont somme toute satisfaisantes.

*Évaluation de la réponse à l'enjeu : ***

Enjeu du coût du réacteur d'hydro-méthanation haute température

Un réacteur opérant à haute température est généralement plus dispendieux. Dans l'étude de Swanson et al. (2011), le coût installé d'un gazéificateur opérant à 1300 °C est 2 fois (2X) celui d'un gazéificateur opérant à 875 °C.

Réponses à l'enjeu : pas de chambre à combustion, pas de catalyseur, température d'opération plus basse

Dans les procédés à basse température (< 800 °C), une chambre à combustion pour le char est employée. Elle est évitée dans le procédé proposé. Pour un procédé d'hydropyrolyse, les coûts de la chambre à combustion et du compresseur d'air associé sont supérieurs aux principaux réacteurs du procédé (34 M\$US contre 30 M\$US (\$US 2011)(Dutta, A. et al., 2015). Le coût des catalyseurs employés dans les procédés à basse température de conversion de biomasse (~450-600 °C) est

aussi non-négligeable. Leur conception peut être problématique. Ils ont non seulement un impact sur les coûts d'opération du procédé, mais ils peuvent modifier la qualité des produits générés et les rendements en fonction de leur contamination/inactivation (ibid.). Pour l'hydropyrolyse, les récentes évaluations du NREL indiquent un coût d'environ 10.4 M\$CAD/an pour les catalyseurs alors que précédemment ils étaient évalués à environ 38 M\$CA/a (Dutta, A. et al., 2019; Dutta, A. et al., 2015). Des améliorations notables ont été développées suite aux travaux de différents groupes du BETO sur les catalyseurs. Il en résulte notamment des baisses des coûts qui demeurent importants. Les catalyseurs peuvent être aussi à l'origine de risques opérationnels qui sont évités s'il n'y a pas de catalyseur. La régénération des catalyseurs et leur refroidissement sont nécessaires (Dutta, A. et al.). Les équipements nécessaires sont coûteux (environ 57 M\$CAD, 2022). Le procédé IH² emploie aussi un réacteur d'hydroconversion supplémentaire.

À maturité, un réacteur d'hydro-méthanation devrait aussi être moins coûteux qu'un gazéificateur conventionnel haute température (température de flamme supérieure à 1400 °C par rapport à moins de 1100-1200 °C pour ce concept). Réduire les températures d'opération permet l'utilisation de matériaux moins dispendieux. Le peu de CO₂ généré par l'hydro-méthanation pourrait éliminer le besoin de l'absorption par amines, une unité d'opération elle aussi coûteuse (environ 53 M\$CAD, 2022) (Swanson, R. et al., 2011), section 3.2.10.

*Évaluation de la réponse à l'enjeu : **

7.1.2 Membranes d'extraction de l'hydrogène

Enjeu de maturité et d'efficacité énergétique

Les membranes polymériques, les plus matures technologiquement, doivent être employées à basse température (~80 °C) alors que les membranes en palladium (~450 °C) et protoniques (~800 °C) peuvent être employées à des températures plus proches des températures du procédé. Elles sont cependant plus dispendieuses et leur maturité technologique est questionnable.

Réponse à l'enjeu : pas de membrane

Pas de membrane signifie l'obtention d'un hydrogène moins pur. Aux températures d'opération visées, la conversion de la biomasse devrait cependant être fortement favorisée indépendamment de la quantité d'hydrogène présente (Steinberg, M. et al., 1986). Des modélisations et expérimentations sont nécessaires pour clarifier ces enjeux.

*Évaluation de la réponse à l'enjeu : ***

7.1.3 Réacteur ATR

Les enjeux envisagés touchant le réacteur ATR concernent la maturité technologique lorsque de la biomasse est traitée, la contamination des catalyseurs de vaporeformage par le soufre et la gestion des goudrons (tars) et des hydrocarbures légers. En première estimation, ces enjeux sont simplifiés pour le concept proposé. Cependant, l'échelle des opérations de démonstration est encore limitée (voir projet COMSYN - section 5.3.4).

Évaluation de la réponse à l'enjeu : entre ** et *** pour l'ensemble des enjeux du réacteur.

Enjeu de maturité pour l'utilisation de biomasse

Les réacteurs ATR sont une technologie mature pour la conversion de méthane fossile. Il n'existe cependant pas d'application industrielle pour la biomasse qui est beaucoup plus riche en contaminants.

*Réponse à l'enjeu : démonstration récente convaincante par l'entreprise
VTT*

Le projet COMSYN de VTT avec la collaboration de l'entreprise Johnson Matthey a démontré récemment l'opérationnalité de l'approche. L'échelle de démonstration n'est pas encore vraiment importante. Le procédé au complet est évalué : de la biomasse à la production de carburants. VTT a travaillé sur ce type de réacteur/procédé depuis les années 1990. L'unité ATR du projet COMSYN n'a pas causé de

problème spécifique (Frilund, C. et al., 2021). Sans pouvoir affirmer avec certitude que l'unité ATR pour la biomasse ne pose pas de problème opérationnel majeur, il n'existe actuellement pas d'indication que cette unité soit problématique.

*Évaluation de la réponse à l'enjeu : **/***

Enjeu de la contamination des catalyseurs au soufre

La réaction de vaporeformage à l'intérieur du réacteur ATR nécessite des catalyseurs dont le soufre est un poison. La biomasse est susceptible d'être une source importante de soufre.

Réponse à l'enjeu : les hautes températures du réacteur ATR limitent la contamination au soufre

Les températures d'opération du réacteur ATR (> 950 °C) limiteraient fortement la contamination au soufre (Frilund, C. et al., 2021). Certains enjeux au niveau du nettoyage des gaz peuvent aussi influencer la contamination des catalyseurs. Ces enjeux semblent cependant avoir été adéquatement relevés dans le projet COMSYN (ibid.).

*Évaluation de la réponse à l'enjeu : **/***

Enjeu de la conversion des tars/hydrocarbures légers

Le projet COMSYN emploie un pré-reformeur à l'intérieur du réacteur ATR pour limiter les problèmes associés aux tars et hydrocarbures légers générés par la conversion de la biomasse par gazéification (section 5.3.4.3). Ce pré-reformeur ajoute une certaine complexité à la conception du réacteur ATR. Il implique une conception plus spécifique et potentiellement plus coûteuse.

Réponse à l'enjeu : gaz moins riches en tars et hydrocarbures légers

L'hydrolyse/hydro-méthanation à haute température génère à plus de 80-90 % du méthane et du CO (Steinberg, M et al., 1986). Le gaz généré est donc beaucoup plus « propre » que lors d'une gazéification à température modérée (820 °C) comme dans le cas du projet COMSYN. La zone de pré-reformage risque d'être nettement moins importante. Elle pourrait même ne pas être nécessaire, simplifiant ainsi le réacteur.

*Évaluation de la réponse à l'enjeu : **/***

7.1.4 Purification des gaz

Un enjeu fréquent de la purification des gaz repose sur la quantité importante de contaminants contenus dans la biomasse. Le CO₂ généré lors de la conversion de biomasse doit être retirée avant la synthèse FT. Des progrès importants ont été réalisés dans le domaine de la purification des gaz pour la biomasse. La quantité de CO₂ générée par le procédé est significativement réduite par les excellents rendements atteints par l'hydro-méthanation. La filtration à chaud (~800 °C) n'a que peu progressé. Elle pourrait permettre d'éviter une réduction drastique de la température d'opération des gaz sortant du réacteur d'hydro-méthanation. D'autre part, les gaz générés par hydro-méthanation seraient alors moins riches en tar et en composés oxygénés en raison de la forte présence d'hydrogène. Ce qui devrait simplifier la purification des gaz. Le réacteur ATR devrait aussi aider significativement.

*Évaluation de la réponse à l'enjeu de purification des gaz: **/***

*Évaluation de la réponse à l'enjeu de retirer le CO₂ : ****

7.1.5 Reformeur échangeur de chaleur

Des enjeux liés à la maturité technologique et à la contamination des catalyseurs avec l'utilisation de biomasse sont envisageables. Dans le procédé IH², les travaux récents ont visé à réduire le nombre d'unités d'opération pour traiter les gaz avant leur entrée dans le vaporeformeur (Marker, T. et al., 2021). Les catalyseurs du reformeur ne sont pas, dans le concept proposé, en contact avec les gaz générés par la biomasse. Les enjeux de maturité

technologique sont fortement amoindris pour cette même raison. L'intégration au reformeur des produits recyclés de la synthèse FT nécessite nécessairement un pré-reformeur (section 5.3.3). Les produits recyclés ont déjà été purifiés avant la synthèse FT. Les seuls enjeux potentiels concernent la partie sur l'échangeur de chaleur du reformeur qui est en contact direct avec le syngas généré à partir de biomasse. Les enjeux opérationnels doivent être vérifiés expérimentalement. La purification des gaz par le réacteur ATR et les filtres utilisés pourraient être adéquats.

Évaluation de la réponse aux enjeux du reformeur échangeur de chaleur:

7.1.6 Recyclage des produits FT pour le vaporeformeur

Recycler des produits FT pour le vaporeformage pourrait permettre de générer davantage d'hydrogène à impact environnemental réduit, mais implique des coûts en gaz naturel pour alimenter la réaction endothermique et le bénéfice environnemental est limité pour cette raison (voir chapitre 6). Des pertes de rendements sont aussi nécessairement liées puisqu'un réacteur de vaporeformage peut mener à environ 30 % de pertes de carbone en CO₂ (réaction WGS à l'intérieur du réacteur et méthane non converti). Ce type d'approche est donc généralement peu avantageux.

Réponse à l'enjeu : réacteurs SMR-ATR limitent les pertes de rendements et l'alimentation en ressources fossiles

Dans un système à deux reformeurs SMR-ATR tel que proposé, l'énergie pour le vaporeformage provient de l'oxydation partielle des produits recyclés et du syngas généré par la conversion de biomasse par hydro-méthanation. Les enjeux économiques et environnementaux du recyclage sont donc fortement réduits puisqu'il n'est plus nécessaire d'utiliser de ressources fossiles pour alimenter thermiquement la réaction. La quantité de biomasse pouvant être convertie pourrait même augmenter puisque cette dernière dépend en partie de la quantité d'intrants au SMR, mais aussi des produits de l'hydro-méthanation. L'hydrogène nécessaire au procédé provenait (chapitre 6) à 78 % de la biomasse et à 22 % de sources externes.

Les ratios du procédé proposé seront vraisemblablement différents en fonction des conditions d'opération. Il est envisageable qu'en recyclant des produits FT, la quantité de biomasse pouvant être utilisée augmente (ou que l'I.C. soit réduite). Il faudrait déterminer plus précisément. La conversion des produits recyclés devrait être complète (1 passage au réacteur SMR, 2 passages dans le réacteur ATR et 1 passage dans le réacteur d'hydro-méthanation). Les besoins en oxygène/air seront augmentés. Globalement, le potentiel de pouvoir recycler de façon économique les produits FT pourrait être très intéressant.

*Évaluation de la réponse à l'enjeu du recyclage des produits: ****

7.1.7 Raffinage

Les unités de raffinage ont été peu traitées dans le mémoire. Les unités sont nombreuses et augmentent la complexité comme les coûts du procédé.

Réponse à l'enjeu : recyclage simplifié des produits

Parce que le recyclage des produits est facilité et potentiellement même avantageux car plus de biomasse peut probablement être convertie, se concentrer sur la production d'un seul ou peu de produits pourrait être étudié (carburacteur par exemple). Le nombre d'unités de raffinage pourrait conséquemment être réduit en retournant l'ensemble des produits non-désirés au reformage : ce qui n'est pas possible dans un raffinage standard sans recyclage. Le concept est illustré à la figure 7.2. C'est un exemple peu développé où au moins 5 à 8 unités d'opération sont retirées, quoique la distillation des produits ne soit pas détaillée à la figure 7.2. L'enjeu nécessite d'être approfondi. Des problèmes au niveau de l'utilisation d'air peuvent en découler. L'entrée d'azote serait vraisemblablement à éviter et l'oxygène pur à privilégier. L'avantage économique potentiel en fait un enjeu pertinent à étudier.

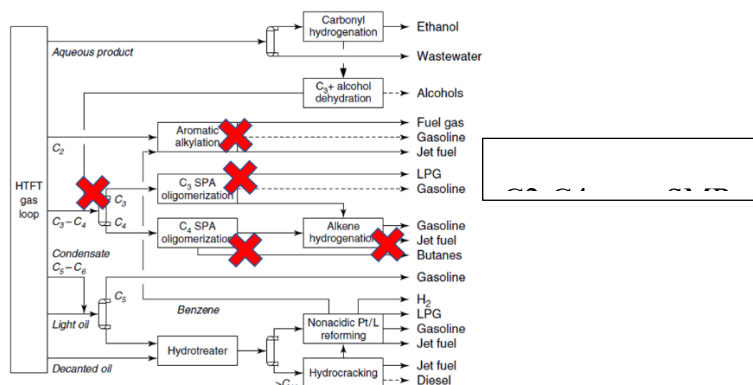


Figure 26.4 HTFT jet fuel refinery design case I. The refinery design is minimalist, but based on recommended technologies. The gas loop includes cryogenic C_2 separation with methane recycle.

Figure 7.2: Exemple de simplification potentielle à étudier pour le raffinage

Évaluation de la réponse à l'enjeu du recyclage des produits: */***

7.1.8 Rendements globaux, économie du projet et impacts environnementaux

L'hydro-méthanation à haute température devrait permettre une haute C.C. Par rapport au procédé proposé au chapitre 6, la pureté de l'hydrogène pourrait avoir un impact négatif sur la C.C. Cependant, les températures d'opération favorisent une C.C. plus importante du biochar. Le méthane fossile a aussi une C.C. plus importante dans un système SMR-ATR que sans un système SMR-SMR ou SMR seul. Dans une autre perspective, l'élimination des ressources fossiles pour alimenter thermiquement la réaction de vaporeformage peut vraisemblablement permettre une plus grande utilisation de méthane fossile en intrant : et par conséquent de meilleurs rendements. Le rendement devrait alors être au moins égal, sinon supérieur (chapitre 6).

Avec des rendements potentiellement au-dessus de 80 %, le coût minimal de production des carburants devrait être réduit, tout comme les risques (conclusion du chapitre 4). L'évaluation est certainement sujette à des incertitudes en raison du manque de données représentatives du système. L'incertitude par rapport aux rendements est faible étant donné les conditions sévères d'opération. Au niveau des I.T. (CAPEX), le réacteur d'hydro-méthanation risque d'être le plus coûteux; bien plus qu'un procédé à plus basse tem-

pérature. Les hauts rendements compenseront vraisemblablement les coûts. Quant aux réacteurs SMR-ATR, leur coût est généralement estimé être inférieur à des réacteurs SMR ou ATR simples (section 5.4.3.3). Il demeure qu'en intégrant le gaz converti par l'hydro-méthanation pour le réacteur ATR et les produits recyclés pour le réacteur SMR, la charge de travail de ces derniers devrait être augmentée par rapport aux applications standards; ainsi que les coûts. Somme toute, bien qu'il soit prématuré d'évaluer l'économie d'un concept reposant sur peu de données expérimentales, il apparaît que ce dernier offre potentiellement des avantages significatifs au niveau de la viabilité économique par rapport aux procédés conventionnels de conversion de biomasse résiduelle à bas rendement. Les risques opérationnels, en fonction des points précédemment discutés, paraissent en première analyse relativement faibles.

En ce qui concerne l'évaluation environnementale, elle semble nettement plus favorable que pour le concept du chapitre 6. Non seulement les émissions associées à l'alimentation thermique du reformage sont éliminées, mais de l'hydrogène excédentaire supplémentaire peut être généré par le recyclage des produits. L'évaluation exacte de l'intensité carbone générée est pour l'instant difficile, mais l'amélioration apparaît significative. La conversion du char devrait aussi faire monter les rendements et réduire conséquemment l'I.C. Une I.C. entre 20 et 30 paraît vraisemblable, mais mérite une étude plus approfondie. Avec de très haut rendement, la réduction d'émissions GES associée au procédé devrait également être très supérieure aux autres procédés de conversion de biomasse (voir chapitre 4, section 4.2).

7.2 Enjeux à relever et perspectives

L'étude que nous avons réalisée montre que l'obtention de très hautes C.C. est possible tout en limitant fortement les émissions GES associées au vaporeformage. Une conclusion importante est le besoin quasi-impératif d'étudier de façon plus approfondie l'utilisation de l'hydropyrolyse/hydro-méthanation à haute température, i.e. supérieure à 1000 °C de la biomasse pour compenser énergétiquement les réactions endothermiques de reformage. Des enjeux au niveau de l'évaluation expérimentale du concept, du développement et de la conception des réacteurs doivent être relevés.

Premièrement, l'évaluation expérimentale des performances de ce type d'approche à haute température et la détermination des conditions opérationnelles optimales de ce procédé posent plusieurs difficultés (Xu, W. C. et al., 2002). Les réacteurs expérimentaux (chapitre 1) où la biomasse tombe en chute libre (Steinberg et al. , 1986, Dong, Y. et Borgwardt, R. , 1998, Qiao, Y. et al. , 2020) semblent les mieux adaptés pour obtenir des résultats représentatifs de conditions réelles d'opération (Dong, Y., et Borgwardt, R., 1998; Xu, W. C. et al., 2002). Ce sont cependant des montages expérimentaux relativement complexes et compliqués à opérer (Xu, W. C. et al., 2002). L'étude des effets combinés des réactions exothermiques de l'hydrogène et endothermiques associées aux vapeurs d'eau sur les températures d'opération à l'intérieur du réacteur nous semble être une priorité d'investigation incontournable. Le contrôle des conditions d'opération des différents réacteurs intégrés est complexe car la performance des différents réacteurs est interdépendante et que le recyclage des produits est une composante importante du procédé. Évaluer la capacité des différentes unités à maintenir des performances stables et adéquates dans des conditions d'opération variable est un important défi à relever.

Simplifier le concept pour favoriser un déploiement commercial à petite échelle pourrait être un sujet d'intérêt pour les localités du Québec. Le défi est certes important comparé à une usine de 2000 t/j. Favoriser des projets de plus petite taille pourrait réduire les risques et permettre de mieux cerner certains enjeux actuellement sous-estimés, voire non apparents. Certes, l'économie des projets à plus petite échelle est très différente. Les enjeux au niveau du raffinage et de l'approvisionnement en oxygène (section 3.2.5), tout comme les frais d'opération et de main d'œuvre deviennent de véritables défis. La réponse à la question réside au potentiel ou non de simplifier au maximum le raffinage. À petite échelle, la question de la génération d'électricité plutôt que de carburants avec un procédé simplifié à l'extrême, peut se poser. Utiliser le syngas pour la réduction du fer est une autre alternative intéressante puisque ces procédés emploient déjà un reformeur et de l'oxygène, mais ne nécessitent pas de raffinage. Les équipements de ce procédé pourraient aussi être conservés comparativement à d'autres alternatives de réduction de GES. Pour une première évaluation rapide et efficace de ces alternatives, le modèle d'estimation économique développé est ajustable. Il pourrait aussi contribuer (développé et amélioré continuellement) au logiciel I-BioRef du gouvernement fédéral canadien.

Développer un réacteur est difficile et coûteux. Cependant, l'objectif visé de développement de procédés de basse C.C. (<40 % C.C.) ne nous semble pas viable à long terme. De l'analyse des différentes alternatives que nous avons effectuée (discutée brièvement au chapitre 1, mais non incluse dans le rapport), il n'est pas évident que des développements technologiques mènent à peu de frais à des améliorations significatives de rendement. L'hydro-liquéfaction, avec des rendements près de 60 % et des pressions supérieures à plus de 300 bar, offre peut-être des perspectives supérieures aux procédés conventionnels. Les défis techniques ne sont pas encore résolus et l'intérêt économique reste aujourd'hui limité avec un tel rendement. Les États-Unis (BETO), tout comme professeur Simon Barnabé (I2E3, UQTR, Québec), semblent miser sur le développement de carburants à partir de microalgues. D'importants travaux d'ingénierie métabolique et des innovations techniques majeures sont ici nécessaires. Dans ce cadre, il n'est pas aujourd'hui certain que les estimations du BETO du coût minimal de production de carburants sous la barre de 0.90 \$/L pour 2030 soient réalistes.

Chapitre 8 - Conclusion

L'utilisation de biomasse pour la production de carburants est une des solutions envisagées pour décarboner les transports. Les projets de bioraffineries sont donc d'un intérêt général. Ils sont suivis et souvent financés par des fonds publics. Actuellement, peu de projets de conversion de biomasse résiduelle en carburants sont viables sans un soutien notable des gouvernements.

Pourquoi et quelles sont les solutions pour améliorer cette viabilité ?

L'hypothèse de base de notre étude, fondée sur une analyse exhaustive de la situation, est que le rendement des procédés de conversion de biomasse résiduelle, essentiellement la conversion carbone de la biomasse en carburants ou C.C., n'est pas suffisante pour permettre la viabilité et par conséquent le déploiement des technologies.

L'objectif de notre étude était donc d'augmenter la C.C. tout en réduisant l'impact environnemental du procédé global. Ceci nécessite de réduire l'intensité carbone (I.C.) de la production de carburants, et ce, aux niveaux exigés par les nouvelles régulations, en améliorant la viabilité et la rentabilité économique du procédé global.

La solution que nous avons privilégiée consiste à utiliser de l'hydrogène additionnel pour augmenter la C.C. à un niveau suffisant de rentabilité économique. Deux idées fondamentales sont à la base de notre approche. Premièrement, le contenu en masse d'hydrogène de la biomasse est insuffisant pour bénéficier d'un maximum de carbone de la biomasse. En d'autres termes, il manque d'hydrogène pour permettre l'obtention de haut rendement. Deuxièmement, la biomasse est riche en oxygène alors que les carburants sont pauvres en oxygène. Toute approche de conversion de la biomasse ayant le potentiel de cumuler une addition d'hydrogène en favorisant la désoxygénation devient la solution idéale. De plus, la solution proposée doit pouvoir se faire à un coût qui puisse non seulement être amorti par l'augmentation de la production de carburants, mais le résultat final en soi doit mener à une rentabilité significativement améliorée. Pour des raisons évidentes de réduction de l'empreinte carbone des procédés proposés, l'hydrogène additionnel ne doit pas seulement être produit à faible coût, mais il doit contribuer à réduire l'impact environnemental global du procédé de conversion de biomasse en carburants.

Quatre études technico-économiques ont permis de construire notre approche. Les deux premières ont permis de faire le point sur l'état de la situation, d'évaluer l'état des technologies existantes ou en développement, en ciblant plus spécifiquement les problèmes rencontrés, à savoir d'établir pourquoi peu de projets sont déployés avec succès.

Les deux études suivantes nous ont permis de dégager les solutions potentielles et d'envisager de nouvelles voies offrant la meilleure approche pour répondre à notre objectif d'amélioration technique, économique et environnemental.

Les quatre études de base sont :

1. Une analyse des différents facteurs qui affectent le coût minimal de production du carburant
2. Une étude du rendement (en C.C.) et des causes de pertes de rendement des principaux procédés de conversion de biomasse (synthétisée au chapitre 1)
3. Une étude des technologies/moyens de production et d'utilisation d'hydrogène, plus particulièrement l'étude des moyens pour ciblés sur la réduction des émissions de GES du vapour-formage du méthane, une solution identifiée dans l'étude 2 précédente
4. Une étude de cas d'un procédé de haute conversion (C.C. > 80%) sur la base d'un brevet de Shell

L'analyse combinée des 4 études a permis d'identifier les meilleures solutions technologiques capables d'améliorer significativement la C.C., réduire l'I.C. et améliorer la viabilité économique des projets de conversion de biomasse. La principale solution que nous proposons est un nouveau concept, soit :

Un procédé d'hydro-méthanation à haute température avec un système à deux réacteurs de type SMR-ATR (Steam Methane Reformer- Auto-Thermal Reformer) permettant à la fois la production d'hydrogène et l'énergie nécessaire à l'obtention des hautes températures.

De plus, quelques messages clés doivent être tirés de l'analyse et des discussions associées aux 4 études.

1) L'impact du rendement sur la viabilité économique des projets est plus important que les investissements totaux

Dépassant nos attentes initiales, le facteur le plus critique, voire absolu, de tout projet de conversion de biomasse est le rendement : la conversion carbone (C.C.).

À haut rendement (C.C. >60 %), un coût minimal du carburant sous 1.2 \$/L est possible, voire moins de 1 \$/L dans certains cas. Ce constat est valable même avec des investissements totaux (I.T.) plus importants. Une haute C.C. donne de la marge pour les dépassements de coûts. Les procédés à faible C.C. , le cas des procédés de conversion de la biomasse actuels à moins de 45%, risquent un coût minimal du carburant supérieur à 1.2 \$/L, voire 1.4-1.6 \$/L avec les dépassements de coûts habituels dans des premiers projets. Il a été observé qu'une C.C. plus élevée diminue les risques économiques d'un projet.

Un lien fort a été établi entre la C.C. et la réduction des émissions GES même avec une utilisation potentielle de ressources fossiles. Nous avons montré que l'emploi de quantités non-négligeables de ressources fossiles peut parfois permettre des réductions de GES similaires, voire supérieures à un projet qui en bannirait l'utilisation, quelle qu'en soit la raison. En effet, nous avons montré qu'une utilisation adéquate, pondérée, de gaz naturel fossile permet d'augmenter la C.C. tout en pouvant réduire l'I.C. entre 60 et 70 % par rapport aux carburants fossiles. Cette conclusion est importante et ne devrait pas être négligée, voire vitale si l'objectif concret est d'améliorer conjointement la viabilité économique d'un projet et d'en réduire les émissions de GES.

2) Les démarches actuelles de conversion de biomasse ont un faible potentiel de développement

La grande majorité des projets actuels donne une C.C. inférieure à 50 %, plus généralement entre 30 et 40 %.

Conséquemment, une augmentation significative de la C.C. doit être visée. Plusieurs projets tentent ou ont tenté de le faire. L'amélioration dépassent rarement une C.C. de 50 % ou impliquent de nombreuses unités d'opération supplémentaires.

3) L'hydrogène peut être employé pour améliorer significativement la viabilité économique des procédés tout en maintenant une empreinte carbone acceptable

L'hydrogène doit cependant être produit par vaporeformage, préférablement par deux réacteurs pour assurer une haute conversion sans nécessiter des conditions opératoires qui pourraient réduire la durée de vie des matériaux (réacteurs) et des catalyseurs. Un ensemble de procédés de conversion de biomasse, encore peu explorés dans des contextes académiques, apparaît avoir un avantage significatif par rapport aux principaux procédés en cours de développement.

Les procédés sélectionnés ont en commun :

- Une première conversion de la biomasse en méthane avec parfois une génération simultanée de syngas
- Une conversion du méthane en syngas riche en hydrogène par des réactions, entre autres, de reformage à la vapeur
- La conversion du syngas en carburants (par réaction FT) et l'extraction/utilisation de l'hydrogène excédentaire
- L'utilisation de l'hydrogène excédentaire pour favoriser une meilleure conversion de la biomasse par réaction d'hydro-désoxygénation ou d'hydro-méthanation.

Les avantages sont multiples. Ils permettent de produire de l'hydrogène de façon éprouvée, en grande quantité et à faible coût. C'est crucial vu que l'hydrogène peut favoriser de hauts rendements (>80 %). La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est énergivore, d'une capacité de production insuffisante pour les procédés de conversion de biomasse et d'un coût très élevé. Elle n'a pas été retenue. L'impact environnemental des procédés de vaporeformage du gaz naturel (méthane) est trop grand pour obtenir une I.C. suffisamment basse pour qualifier le procédé de « vert ». L'utilisation de méthane biogénique pour le reformage est possible pour réduire l'impact environnemental.

4) L'utilisation d'un système SMR-ATR pour produire l'hydrogène paraît une voie relativement mature pour réduire les émissions GES associées à l'alimentation thermique du reformeur et générer de la chaleur pour l'hydro-méthanation

La façon la plus simple d'améliorer le bilan économique ou environnemental de la production d'hydrogène pour les procédés de méthanation est l'utilisation d'un système SMR-ATR. Suite au reformage du méthane, dans un réacteur ATR, la température du gaz est environ 1000°C et le gaz contient d'importantes quantités d'hydrogène. Employer directement ce gaz pour convertir la biomasse permet de bénéficier de hautes températures qui favorisent une cinétique de réaction rapide. Le contenu riche en oxygène de la biomasse, généralement un problème, devient alors un avantage car il favorise les réactions d'hydro-désoxygénation, de méthanation et une conversion importante de la biomasse de 60 à 90 % . Si le procédé original (e.g. IH²®) utilise déjà un réacteur ATR, il peut servir à effectuer une partie du nettoyage des gaz générés par la biomasse. Plusieurs études sont nécessaires pour étayer et poursuivre cette approche.

8.1 De meilleures pratiques méthodologiques sont possibles

Au-delà des résultats des études effectuées, de meilleures pratiques méthodologiques d'analyse et d'évaluation des procédés de conversion de biomasse sont possibles. Parmi les causes du faible déploiement des technologies de conversion de biomasse, nous en avons identifié deux principales, soit une maturité technologique, encore et souvent, insuffisante (toujours aucune première bioraffinerie industrielle en opération) et la compétitivité des industries alimentées par des combustibles fossiles. Bien entendu, les contraintes physiques associées à la biomasse, essentiellement un haut taux d'oxygène et un faible contenu en hydrogène, impliquent et mènent aux faibles rendements et peuvent expliquer une telle situation. Toutefois, une méthodologie inadaptée d'analyse des technologies à développer et à financer peut être, à notre avis, une autre raison à considérer. Le choix d'une méthodologie inappropriée peut amener à investir temps et argent dans des voies sans issues alors que des voies à plus fort potentiel sont négligées. Bien que cela puisse sembler évident, notre analyse des divers projets a montré que c'était encore trop

souvent le cas. Le choix de la méthodologie a donc été un élément important de notre étude.

Les méthodes d'analyse employées du Bioenergy Technologies Office (BETO) se sont imposées comme de loin les plus avancées, les mieux financées, les plus rigoureuses et les mieux coordonnées. À notre analyse : c'est une référence incontournable, encore peu connue au Québec. Parallèlement, les travaux de l'Agence Internationale pour la Bioénergie (IEA), plus connus mondialement (et utilisés au Québec), méritent d'être consultés systématiquement.

L'évaluation économique est généralement orientée vers la maximisation du retour sur l'investissement (ROI) qui est fonction de nombreux critères, dont des critères de marché volatile par nature. Dans une analyse visant à la sélection et au déploiement de « meilleur projet », il est plutôt suggéré méthodologiquement d'étudier les coûts minimaux de production. Dans une telle approche, la C.C. est un critère clé pour comparer différentes technologies. Il nécessite, bien entendu, d'évaluer correctement l'ensemble des coûts de production, mais il permet tout simplement, et surtout, d'estimer la production annuelle. Le lien avec le ROI est évident, mais les paramètres marché incontrôlables ne sont pas inclus dans l'analyse. Une fois la production estimée, les autres coûts à estimer sont standards : nombre d'employés, coûts des catalyseurs, des fluides (gaz, électricité) etc.

Pour l'analyse de l'impact environnemental, l'analyse de cycle de vie est reconnue comme l'approche à privilégier. La pondération de certains paramètres d'une ACV fait parfois (souvent?) débat. La mesure de l'intensité carbone (I.C.) des carburants produits, souvent désignée par l'I.C. des procédés dans une simplification verbale, est une méthode rigoureuse, plus simple et plus utile dans la sélection de la meilleure technologie. Elle nous a permis de conclure que l'utilisation ad hoc, appropriée, de ressources fossiles amenant à une réduction des émissions de GES du projet, est une approche qui mérite plus d'attention. Développer des technologies dans une perspective de viabilité économique est incontournable. Une utilisation raisonnée de ressources fossiles peut y aider surtout si l'utilisation en est progressivement réduite lorsque les technologies s'améliorent et mûrissent. La distinction entre une ACV, la réduction de l'empreinte carbone et la réduction des émissions de GES est critique dans l'analyse de la viabilité économique des projets. Les

efforts à déployer sont différents, tout comme les actions à effectuer. Une faible empreinte carbone n'est pas nécessairement synonyme de grande réduction d'émissions de GES et une analyse du cycle de vie ne permet pas nécessairement d'entrevoir les options qui maximisent la réduction de GES.

Finalement, que ce soit pour l'analyse économique ou environnementale, les démarches peuvent sembler fastidieuses, mais il est recommandé de ne faire aucun compromis en une étude d'ingénierie robuste; un impératif pour chaque projet spécifique. En prenant en compte les travaux effectués par de groupes reconnus (BETO, NREL, IEA dans notre cas), en priorisant les évaluations les plus précises possibles de C.C. et d'I.C., il nous a été possible d'estimer que beaucoup de projets n'avaient pas de potentiel de déploiement rapide et de viabilité suffisamment robuste. À partir d'un tel constat, la solution est de s'attarder plus spécifiquement, et d'y mettre les efforts nécessaires, à la résolution des problèmes spécifiques qui touchent ces procédés. C'est ce que nous espérons avoir réalisé dans ce mémoire en ce qui concerne le potentiel d'addition d'hydrogène.

Bibliographie

Aasberg-Petersen, K.; Christensen, T. S.; Dybkjaer, I.; Sehested, J.; Østberg, M.; Coertzen, R. M.; Keyser, M. J.; Steynberg, A. P. Chapter 4 - Synthesis Gas Production for FT Synthesis. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Steynberg, A., Dry, M., Eds.; Fischer-Tropsch Technology; Elsevier, 2004; Vol. 152, pp 258–405. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80461-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80461-0).

Abdalla, A. M.; Hossain, S.; Nisfindy, O. B.; Azad, A. T.; Dawood, M.; Azad, A. K. Hydrogen Production, Storage, Transportation and Key Challenges with Applications: A Review. *Energy Conversion and Management* **2018**, *165*, 602–627. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>.

Adams, D. et Davison, J., Capturing CO₂. IEA Greenhouse Gas R&D Programme. 2007

Adris, A. M.; Pruden, B. B.; Lim, C. J.; Grace, J. R. On the reported attempts to radically improve the performance of the steam methane reforming reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 1996, *74*, 177–186.

Agrawal, R.; Singh, N. R.; Ribeiro, F. H.; Delgass, W. N. Sustainable Fuel for the Transportation Sector. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104* (12), 4828–4833. <https://doi.org/10.1073/pnas.0609921104>.

Agrisoma Bioscience (2022). Sustainable Agriculture. <https://agrisoma.com/sustainability/>

Ahmed, S. A. (2018). The Influence of Wood-Derived Biochar on Physico-Mechanical and Hydraulic Characteristics of Agricultural Soils: Implications for Machine-Soil Interactions and Carbon Sequestration. Thèse de doctorat McGill sous la direction de G. S. V. Raghavan

Air Liquide, (2021). Bécancour, déjà 1000 tonnes de produits. <https://www.airliquide.com/fr/actions/parlons-actions/zoom-sur/becancour-deja-1-000-tonnes-dhydrogene-produites>

Air Liquide. (2022). Reformage du méthane à la vapeur – production d’hydrogène. <https://www.engineering-airliquide.com/fr/reformage-du-methane-vapeur-production-dhydrogene>

- Alavandi, S.; Seaba, J.; Subbaraman, G. *Emerging and Existing Oxygen Production Technology Scan and Evaluation*; GTI PROJECT NUMBER 22164; GTI, 2017. <https://cosia.ca/sites/default/files/attachments/22164-%20Oxygen%20Generation%20Technologies%20Review%20-%20Rev0.pdf> (accessed 2023-03-24).
- All Power Labs (2019). A Perspective on Terra Preta and Biochar. <https://www.allpowerlabs.com/news/a-perspective-on-terra-preta-and-biochar.html>
- Allen, J. *Ferrari F1 Boss: Switch To Sustainable Fuels "Is A Big Deal."* Motor1.com. <https://www.motor1.com/news/531514/ferrari-f1-boss-sustainable-fuels/> (accessed 2022-09-01).
- Allman, M. et al., (2021). Operational Parameters of Logging Trucks Working in Mountainous Terrains of the Western Carpathians. *Forests* 2021, 12, 718. <https://doi.org/10.3390/f12060718>
- Alsultanny, Y.; Al-Shammari, N. Oxygen Specific Power Consumption Comparison for Air Separation Units. *Engineering Journal* **2014**, 18, 67–80. <https://doi.org/10.4186/ej.2014.18.2.67>.
- Amhamed, A. I.; Shuibul Qarnain, S.; Hewlett, S.; Sodiq, A.; Abdellatif, Y.; Isaifan, R. J.; Alrebei, O. F. Ammonia Production Plants—A Review. *Fuels* **2022**, 3 (3), 408–435. <https://doi.org/10.3390/fuels3030026>.
- Anderson, N. et al. (2021). Comparison of Novel Biochars and Steam Activated Carbon from Mixed Conifer Mill Residues. *Energies*. <https://doi.org/10.3390/en14248472>
- Andresen, J. et Xiao Y. Lim. (2011). Pyrolysis processes and technology for the conversion of hydrocarbons and biomass. Dans *Advances in clean hydrocarbon fuel processing*. Science and technologies.
- Antonangelo, J. A. et al., (2021). The roles of co-composted biochar (COMBI) in improving soil quality, crop productivity, and toxic metal amelioration. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111443>
- Araiza, D. G. et al., (2021). Pt-based Catalysts in the Dry Reforming of Methane: Effect of Support and Metal Precursor on the Catalytic Stability. *Journal of Mexican Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.29356/jmcs.v65i1.1262>
- Aravind, P. V.; de Jong, W. Evaluation of High Temperature Gas Cleaning Options for Biomass Gasification Product Gas for Solid Oxide Fuel Cells. *Progress in Energy and Combustion Science* **2012**, 38 (6), 737–764. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.006>.

Argonne National Laboratory. *Experimental Breeder Reactor-II* | Argonne National Laboratory. <https://www.anl.gov/eof/experimental-breeder-reactorii> (accessed 2023-10-09).

Arnold, R. A.; Hill, J. M. Catalysts for Gasification: A Review. *Sustainable Energy Fuels* **2019**, *3* (3), 656–672. <https://doi.org/10.1039/C8SE00614H>.

Association Canadienne Carburants. *Prix de l'essence*. Association Canadienne Carburants. <https://www.canadianfuels.ca/fr/notre-industrie/prix-de-lessence/> (accessed 2023-03-25).

Aviseo Conseil. *LA FILIÈRE DE PRODUCTION DE GAZ NATUREL RENOUVELABLE AU QUÉBEC*; 2019. <https://www.energir.com/~media/Files/Corporatif/Publications/Rapport%20Final%20GNR.pdf?la=fr> (accessed 2023-03-22).

Babicki, M.; Ng, E. Hydrogen Production with Sequestration. US20230010933A1, January 12, 2023. [https://patents.google.com/patent/US20230010933A1/en?q=\(HYDROGEN+PRODUCTION+WITH+SEQUESTRATION\)&inventor=Edson+Ng](https://patents.google.com/patent/US20230010933A1/en?q=(HYDROGEN+PRODUCTION+WITH+SEQUESTRATION)&inventor=Edson+Ng) (accessed 2023-02-22).

Backer, R. (2016). Biochar soil amendments in Southwestern Québec, Canada: An investigation of impact on crop yields, interaction with N fertilizer and characterization of the biochar volatile. Thèse doctorat McGill sous la direction de Donald L. Smith

Balan, V. Current Challenges in Commercially Producing Biofuels from Lignocellulosic Biomass. *ISRN Biotechnology* 2014, 2014, 463074.

Baril, H. *Hydro-Québec laisse tomber son usine d'hydrogène* | *La Presse*. <https://www.lapresse.ca/affaires/2022-08-25/hydro-quebec-laisse-tomber-son-usine-d-hydrogene.php> (accessed 2023-02-24).

Bartoli, M.; Giorcelli, M.; Jagdale, P.; Rovere, M.; Tagliaferro, A. A Review of Non-Soil Biochar Applications. *Materials* **2020**, *13* (2), 261. <https://doi.org/10.3390/ma13020261>.

Basu, P. In *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Third Edition)*; Basu, P., Ed.; Academic Press, 2018; pp 93–154.

Becker, J.; Wittmann, C. A Field of Dreams: Lignin Valorization into Chemicals, Materials, Fuels, and Health-Care Products. *Biotechnology Advances* **2019**, *37* (6), 107360. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.02.016>.

Bengtsson, S. The CHRISGAS Project. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, S2–S7.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.08.012>.

Bennett, J. Field Trial Results of an Improved Refractory Material for Slagging Gasifiers. 2006

Bennett, J. P.; Kwong, K.-S.; Powell, C. A. *Issues Impacting Refractory Service Life in Biomass/Waste Gasification*. Corrosion/2007, Nashville, TN, Mar. 11-15, 2007. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc891367/> (accessed 2023-03-24).

Bennett, J.; Kwong, K.-S.; Powell, C.; Thomas, H.; Krabbe, R. 2005. AN ANALYSIS OF THE CAUSES OF FAILURE IN HIGH CHROME OXIDE REFRACTORY MATERIALS FROM SLAGGING GASIFIERS.

Bernic, D. et al., (2022). Étude Économique sur la Chaîne de Valeur des Macroalgues au Québec. CRIBIQ

BETO. U.S. Department of Energy (2016). 2015 Peer Review Report. Review Panel Summary Report and Project Results.

BETO. U.S. Department of Energy (2016). Strategic Plan – For a Thriving and Sustainable Bioeconomy.

BETO. U.S. Department of Energy (2018). 2017 Peer Review Report -Thermochemical Conversion R&D. Review Panel Summary Report and Project Results.

BETO. U.S. Department of Energy (2020). 2019 Peer Review Report. Review Panel Summary Report and Project Results.

BETO. U.S. Department of Energy (2020). 2019 R&D State of Technology

BETO. U.S. Department of Energy (2022). 2020 R&D State of Technology

BETO. U.S. Department of Energy (2022). 2021 Peer Review Report. Review Panel Summary Report and Project Results.

Bioenergy International (2017). *Biozin granted IH2 technology license*. Bioenergy International. <https://bioenergyinternational.com/biozin-granted-ih2-technology-license/> (accessed 2022-09-01)

Bioenergy International (2021). SunPine begins operations of new renewable crude diesel production unit. <https://bioenergyinternational.com/biofuels-oils/sunpine-begins-operations-of-new-renewable-crude-diesel-production-unit>

Bioenergy Research, Development & Demonstration | Bioenergy. <https://www.ieabioenergy.com/our-work-tasks/> (accessed 2023-01-13).

Bioenergy Technologies Office (2017). Thermochemical Conversion R&D. Project Peer Review. Department of Energy

Bolhar-Nordenkamp, M.; Hofbauer, H.; Rauch, R.; Tremmel, H.; Aichernig, C. *Biomass CHP Plant Güssing – Using Gasification for Power Generation*; 2003.

Bolívar Caballero, J. J.; Zaini, I. N.; Yang, W. Reforming Processes for Syngas Production: A Mini-Review on the Current Status, Challenges, and Prospects for Biomass Conversion to Fuels. *Applications in Energy and Combustion Science* **2022**, *10*, 100064. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100064>.

Borgwardt, R., 1997. Hynol Process Evaluation. Pour EPA. 207 p.

Bossel, U. Does a Hydrogen Economy Make Sense? *Proc. IEEE* **2006**, *94* (10), 1826–1837. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2006.883715>.

Brassard D. et al., (2016). Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanism involved. *Journal of Environmental Management.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.063>

Bridgewater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading

Bridgewater, A. V. et al., (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6)

Cai, H.; Ou, L.; Wang, M.; Tan, E.; Davis, R.; Dutta, A.; Tao, L.; Hartley, D.; Roni, M.; Thompson, D. N.; Snowden-Swan, L.; Zhu, Y. Supply Chain Sustainability Analysis of Renewable Hydrocarbon Fuels via Indirect Liquefaction, Ex Situ Catalytic Fast Pyrolysis, Hydrothermal Liquefaction, Combined Algal Processing, and Biochemical Conversion: Update of the 2019 State-of-Technology Cases.

Canada's Oil & Natural Gas Producers. 2021. Canada's Natural Gas And Oil Emissions. Ongoing Reductions, Demonstrable Improvement.

Caspersen, M. *The hydrogen trajectory - KPMG Global*. KPMG. <https://home.kpmg/xx/en/home/insights/2020/11/the-hydrogen-trajectory.html> (accessed 2022-08-28).

Chamoumi, M. NOUVELLE GÉNÉRATION DE CATALYSEURS SUPPORTÉS PAR VALORISATION D'UN RÉSIDU D'ENRICHISSEMENT (PROCÉDÉ UGS) D'UNE SCORIE DE TiO₂ : Le catalyseur Ni-UGSO appliqué au reformage de méthane. Thèse de doctorat. Université de Sherbrooke. Sous la direction de Nicolas Abatzoglou

Chandel, Anuj Kumar, G. Chandrasekhar, Konakalla Radhika, Rudravaram Ravinder and Pogaku Ravindra. "Bioconversion of pentose sugars into ethanol: A review and future directions." (2011).

CHEMAnalyst. *Methanol Price Trend and Forecast*. <https://secure.livechatinc.com/> (accessed 2023-03-22).

Chhiti, Y., Marine Peyrot, Sylvain Salvador. Soot formation and oxidation during bio-oil gasification: experiments and modeling. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22, pp.701-709. 10.1016/S2095-4956(13)60093-5. hal-00993565

Chirat, C. (2022). Biorefinery Course. Grenoble INP Pagora

Chlapik, K.; Farnell, P. W. Steam Reforming. US10246326B2, April 2, 2019. <https://patents.google.com/patent/US10246326B2/en?inventor=Peter+William+Farnell> (accessed 2022-11-18).

Choudhari, H. (2015). High Pressure Micro-Scale Studies of Fast-Hydropyrolysis and Catalytic Hydrogenation of Biomass and Related Model Compounds. Thèse université Purdue

Christensen, T. S. Process for Soot-Free Preparation of Hydrogen and Carbon Monoxide Containing Synthesis Gas. US5492649A, February 20, 1996. <https://patents.google.com/patent/US5492649A/en> (accessed 2023-03-25).

Chuck, C., J. et al., (2016). Feedstocks for Aviation Biofuels. Dans *Biofuels for Aviation*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-804568-8.00002-0>

Cizmer, L. E.; Lee, J. M.; O'Connor, T. M. High Temperature Heat Exchanger. US5362454A, November 8, 1994. <https://patents.google.com/patent/US5362454A/en> (accessed 2023-03-25).

Columbia University. 2022. Synthetic natural gas. Guide to Chinese Climate policy. <https://chineseclimatepolicy.energypolicy.columbia.edu/en/synthetic-natural-gas>

CoorsTek, (2022). PROTON CERAMIC MEMBRANES FOR HYDROGEN PRODUCTION PUBLISHED IN 'SCIENCE'. <https://www.coorstek.com/en/news-events/news/proton-ceramic-membranes-for-hydrogen-production/> (accessed 2023-03-25).

CORDIS | European Commission. <https://cordis.europa.eu/fr> (accessed 2023-01-13).

Cordis, (2022). Advanced Biomass Catalytic Conversion to Middle Distillates in Molten Salts. <https://cordis.europa.eu/project/id/764089/fr>

CORDIS, (2022). Electrified Reactor Technology | EReTech Project | Fact Sheet | HORIZON | CORDIS | European Commission. <https://cordis.europa.eu/project/id/101058608/fr>.

Cordis. *Biocommodity refinery | BIOCORE Project | Fact Sheet | FP7 | CORDIS | European Commission*. <https://cordis.europa.eu/project/id/241566> (accessed 2023-03-24).

CORDIS. *Final Report Summary - COMETHY (Compact Multifuel-Energy To Hydrogen converter) | FP7*. CORDIS | European Commission. <https://cordis.europa.eu/project/id/279075/reporting/it> (accessed 2022-10-07).

CORDIS. *INERATEC Modular Plants for Renewable Chemical Products | IMPOWER2X Project | Fact Sheet | H2020 | CORDIS | European Commission*. <https://cordis.europa.eu/project/id/970564> (accessed 2023-03-24).

CORDIS. *Periodic Reporting for period 2 - 2G BIOPIC (Second Generation Bioethanol sustainable production based on Organosolv Process at atmospheric Conditions) | H2020 | CORDIS | European Commission*. <https://cordis.europa.eu/project/id/657867/reporting> (accessed 2023-03-24).

CRIBIQ. 2022. Financement de la recherche collaborative pour la réduction des GES. Webinaire. <https://www.youtube.com/watch?v=QN11rkHfLbw>

da Silva, T. L.; Reis, A. Scale-up Problems for the Large Scale Production of Algae. In *Algal Biorefinery: An Integrated Approach*; Das, D., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 125–149. https://doi.org/10.1007/978-3-319-22813-6_6.

Dabros, T. M. H.; Stummann, M. Z.; Høj, M.; Jensen, P. A.; Grunwaldt, J.-D.; Gabrielsen, J.; Mortensen, P. M.; Jensen, A. D. Transportation Fuels from Biomass Fast Pyrolysis, Catalytic Hydrodeoxygenation, and Catalytic Fast Hydrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science* **2018**, *68*, 268–309. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2018.05.002>.

Dahmen, N.; Abeln, J.; Eberhard, M.; Kolb, T.; Leibold, H.; Sauer, J.; Stapf, D.; Zimmerlin, B. The Bioliq Process for Producing Synthetic Transportation Fuels. *WIREs Energy and Environment* **2017**, *6* (3), e236. <https://doi.org/10.1002/wene.236>.

Dai, J. et al. (2012). Biomass feeding for thermochemical reactors. *Progress in Energy and Combustion Science*. doi:10.1016/j.peccs.2012.04.002

Dayton, D. C. et al., (2015). Biomass Hydrolysis in a Fluidized Bed Reactor. American Chemical Society. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00373

De Falco, M.; Santoro, G.; Capocelli, M.; Caputo, G.; Giaconia, A. Hydrogen Production by Solar Steam Methane Reforming with Molten Salts as Energy Carriers: Experimental and Modelling Analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46* (18), 10682–10696. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.172>

de Jong, S.; Antonissen, K.; Hoefnagels, R.; Lonza, L.; Wang, M.; Faaij, A.; Junginger, M. Life-cycle analysis of greenhouse gas emissions from renewable jet fuel production. *Biotechnology for Biofuels* **2017**, *10*, 64.

Department of Energy (DOE), (2021). Novel Electric Reformer for Drop in Fuels from Biogas or Waste CO₂. Project Summary from Ms. Terry Marker. https://www.energy.gov/sites/default/files/2021-09/2396-1563_Gas_Technology_Institute_Summary.pdf

Derk, A. R. et al. (2014). Catalytic Dry Reforming of Methane on Ruthenium-Doped Ceria and Ruthenium Supported on Ceria. *Topics in Catalysis*. DOI:[10.1007/s11244-013-0167-2](https://doi.org/10.1007/s11244-013-0167-2)

Di Marcoberardino, G.; Knijff, J.; Binotti, M.; Gallucci, F.; Manzolini, G. Techno-Economic Assessment in a Fluidized Bed Membrane Reactor for Small-Scale H₂ Production: Effect of Membrane Support Thickness. *Membranes* **2019**, *9* (9), 116. <https://doi.org/10.3390/membranes9090116>.

Directive (UE) 2018/2001 (2018). Journal officiel de l'Union européenne. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L2001&from=fr>

Dong, Y.; Borgwardt, R. H. Biomass Reactivity in Gasification by the Hynol Process. *Energy Fuels* **1998**, *12* (3), 479–484. <https://doi.org/10.1021/ef970127i>.

Dong, Y.; Steinberg, M. Hynol—An Economical Process for Methanol Production from Biomass and Natural Gas with Reduced CO₂ Emission. *International Journal of Hydrogen Energy* **1997**, *22* (10), 971–977. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00198-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00198-X).

Dossow, M.; Dieterich, V.; Hanel, A.; Spliethoff, H.; Fendt, S. Improving Carbon Efficiency for an Advanced Biomass-to-Liquid Process Using Hydrogen and Oxygen from Electrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *152*, 111670. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111670>.

Duan C, Tong J, Shang M, Nikodemski S, Sanders M, Ricote S, Almansoori A, O'Hayre R. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures. *Science*. 2015 Sep 18;349(6254):1321-6. doi: 10.1126/science.aab3987. Epub 2015 Jul 23. PMID: 26217064.

Dunn, J. et al, (2015). Supply Chain Sustainability Analysis of Fast Pyrolysis and Hydrotreating Bio-Oil to Produce Hydrocarbon Fuels. DOE. Argonne Laboratory en collaboration avec Idaho National Laboratory, NREL et le PNNL

Dunne, M. D.; O'nien, S. J.; Farnell, P. W. Heat Exchange Apparatus and Process. EP0843590B1, August 25, 1999. <https://patents.google.com/patent/EP0843590B1/en?q=EP+0843590B1+> (accessed 2023-03-26).

Dutta, A.; Iisa, K.; Talmadge, M.; Mukarakate, C.; Griffin, M.; Tan, E.; Wilson, N.; Yung, M.; Nimlos, M.; Schaidle, J.; Wang, H.; Thorson, M.; Hartley, D.; Klinger, J.; Cai, H. Ex Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels: 2019 State of Technology and Future Research. *Renewable Energy* **2020**, *44*.

Dutta, A.; Sahir, A.; Tan, E. Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels: Thermochemical Research Pathways with In Situ and Ex Situ Upgrading of Fast Pyrolysis Vapors. 275.

Dyk, v. S. et al., (2018). Potential synergies of drop-in biofuel production with further co-processing at oil refineries. *Biofuels, bioproducts and Biorefining*. DOI: 10.1002/bbb.1974

Dyk, v. S., et al. (2021). Progress in Commercialization of Biojet/Sustainable Aviation Fuels (SAF): Technologies, potential and challenges. Tâche 39 IEA Bioenergy

E4Tech (2009). Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes. Final Report. NNFCC 09/008

Ekstrand, E.-M.; Björn, A.; Karlsson, A.; Schnürer, A.; Kanders, L.; Yekta, S. S.; Karlsson, M.; Moestedt, J. Identifying Targets for Increased Biogas Production through Chemical and Organic Matter Characterization of Digestate from Full-Scale Biogas Plants: What Remains and Why? *Biotechnol Biofuels Bioprod* **2022**, 15, 16. <https://doi.org/10.1186/s13068-022-02103-3>.

Eliasson, B.; Bossel, U. The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak? **2003**.

Elliott, D. C. (2007). Historical Developments in Hydroprocessing Bio-Oils. *Energy & Fuels* 2007, 21, 1792-1815

Energir, Focus on 2030. https://www.energir.com/~media/Files/Corporatif/Publications/Cap-sur-2030_sept\%202021_EN.pdf?la=en.

Enerkem. *Usines et projets*. Enerkem. <https://enerkem.com/fr/entreprise/usines-et-projets/> (accessed 2023-03-22).

EPA (2021). Economics of Biofuels. <https://www.epa.gov/environmental-economics/economics-biofuels>

Eschenbacher, A. et al., (2021). A Review of Recent Research on Catalytic Biomass Pyrolysis and Low-Pressure Hydrolysis. : *Energy Fuels* 2021, 35, 18333–18369

Etip Bioenergy. (2022). UPM Biofuels – commercial plant in Lappeenranta, Finland. <https://www.etipbioenergy.eu/fact-sheets/upm-biofuels-fact-sheet>

European Biomass Conference & Exhibition (EUBCE) (2021). Cool GTL – A new Process for Conversion of Biogas or Recovered CO₂ to Liquid Fuels. Présentation de Pedro Ortiz-Toral de GTI. <https://programme.eubce.com/abstract.php?idabs=18676&idses=1221&idtopic=27>

European Union, DIRECTIVE (UE) 2018/2001 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL - du 11 décembre 2018 - relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables. 2018.

Falco, M. D.; Salladini, A.; Palo, E.; Iaquaniello, G.; Falco, M. D.; Salladini, A.; Palo, E.; Iaquaniello, G. *Reformer and Membrane Modules (RMM) for Methane Conversion Powered by a Nuclear Reactor*; IntechOpen, 2011. <https://doi.org/10.5772/20603>.

Fan, Z.; Sheerazi, H.; Bhardwaj, A.; Corbeau, A.-S.; Castañeda, A.; Merz, A.-K.; Woodall, D. C. M.; Orozco-Sanchez, S.; Friedmann, D. J. HYDROGEN LEAKAGE: A POTENTIAL RISK FOR THE HYDROGEN ECONOMY.

Fane, A.G., Wang, R., Jia, Y. (2011). Membrane Technology: Past, Present and Future. In: Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y.T., Shammass, N.K. (eds) Membrane and Desalination Technologies. Handbook of Environmental Engineering, vol 13. Humana Press, Totowa, NJ. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-278-6_1

Farm Progress, (2016), « The 5 Largest Ethanol Producers ». <https://www.farmprogress.com/ethanol/5-largest-ethanol-producers>

Farnell, P. W. Catalyst Arrangement. US9975767B2, May 22, 2018. <https://patents.google.com/patent/US9975767B2/en?inventor=Peter+William+Farnell> (accessed 2022-11-18).

Farnell, P. W. Reforming Process. WO2005000736A1, January 6, 2005. <https://patents.google.com/patent/WO2005000736A1/en?q=gas+heating+reforming&assignee=johnson+matthey&oq=johnson+matthey+gas+heating+reforming> (accessed 2022-11-18).

Farnell, P. W. Reforming Process. WO2005000736A1, January 6, 2005. <https://patents.google.com/patent/WO2005000736A1/en?q=gas+heating+reforming&assignee=johnson+matthey&oq=johnson+matthey+gas+heating+reforming> (accessed 2022-11-18).

Felix, L. G. et al. (2019). Catalyst for producing Hydrocarbons. Brevet US 10,183,279. Shell Oil Company

Flø, N. E.; Faramarzi, L.; de Cazenove, T.; Hvidsten, O. A.; Morken, A. K.; Hamborg, E. S.; Vernstad, K.; Watson, G.; Pedersen, S.; Cents, T.; Fostås, B. F.; Shah, M. I.; Lombardo, G.; Gjernes, E. Results from MEA Degradation and Reclaiming Processes at the CO₂ Technology Centre Mongstad. *Energy Procedia* **2017**, *114*, 1307–1324.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1899>.

Forsberg, C. W.; Peterson, P. F.; Pickard, P. S. Molten-Salt-Cooled Advanced High-Temperature Reactor for Production of Hydrogen and Electricity. *Nuclear Technology* **2003**, *144* (3), 289–302.
<https://doi.org/10.13182/NT03-1>.

Forsberg, C.; Sabharwall, P. Heat Storage Options for Sodium, Salt and Helium Cooled Reactors to Enable Variable Electricity to the Grid and Heat to Industry with Base-Load Reactor Operations.

Fredersdorff, C. G. von. Process for Coal Hydrogasification. *Ind. Eng. Chem.* **1960**, *52* (7), 595–598. <https://doi.org/10.1021/ie50607a028>.

Frilund, C.; Tuomi, S.; Kurkela, E.; Simell, P. Small- to Medium-Scale Deep Syngas Purification: Biomass-to-Liquids Multi-Contaminant Removal Demonstration. *Biomass and Bioenergy* **2021**, *148*, 106031. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106031>.

Fujii, A.; Inada, K.; Takahashi, H.; Shinoda, K. Development of Bio Jet Fuel Production System. **2021**, *58* (3).

Gagnon, J.-M. G. *Bioénergie AE Côte-Nord demande 30 M\$ en aides au gouvernement*. Le Journal de Québec. <https://www.journaldequebec.com/2022/02/17/bioenergie-ae-cote-nord-demande-30m-en-aides-au-gouvernement> (accessed 2023-03-22).

Gates, B. (2021). How to avoid a climate disaster. Allen Lane.

Gerbet, T., (2020). Suncor veut produire du diesel sans pétrole à Montréal, avec un projet d'un milliard. Radio-Canada. <https://ici.radio-canada.ca/nouvelle/1513631/suncor-biocarburant-bio-diesel-montreal-raffinerie-petrole-quebec-ges>

Ghouse, J. H.; Seepersad, D.; Adams II, T. A. Dynamic Analysis and Open-Loop Start-up of an Integrated Radiant Syngas Cooler and Steam Methane Reformer. *AIChE Journal* **2017**, *63* (5), 1602–1619. <https://doi.org/10.1002/aic.15655>.

Giudicianni, P. et al. (2020) Controlling the conversion of biomass to biochar. Dans *Biochar – Emerging Applications*. Chapitre 2. IOP Publishing

Global Syngas Technologies Council. Heat Exchange Reforming. *Global Syngas Technologies Council*.

Godula-Jopek, A.; Stolten, D. *Hydrogen Production: By Electrolysis*; Wiley, 2015.

Graham, J. R.; Harvey, C. R. The Theory and Practice of Corporate Finance: Evidence from the Field. *Journal of Financial Economics* **2001**, *60* (2), 187–243. [https://doi.org/10.1016/S0304-405X\(01\)00044-7](https://doi.org/10.1016/S0304-405X(01)00044-7).

Grande, A. Carlos, (2016). *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*, First Edition. Edited by Detlef Stolten and Bernd Emonts. © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2016 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Guide du demandeur – Innov-R. Avec la participation du Gouvernement du Québec. 2022. https://innov-r.org/wp-content/uploads/2022/09/INNOV-R-FR_Guide-Site-INNOV-R-2022-23-1.pdf (consulté le 24 mars 2023)

Hafez, H. M.; Lehoux, R. R.; SALT, D.; SEHDEV, R. Conversion de biomasse, déchets organiques et dioxyde de carbone en hydrocarbures de synthèse. CA2971889A1, June 30, 2016. <https://patents.google.com/patent/CA2971889A1/fr> (accessed 2023-01-12).

Haider, S.; Lindbråthen, A.; Lie, J. A.; Hägg, M.-B. Carbon Membranes for Oxygen Enriched Air – Part II: Techno-Economic Analysis. *Separation and Purification Technology* **2018**, *205*, 251–262. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.037>.

Haldor Topsoe. *SynCOR™ - Autothermal Reformer (ATR) | Equipment | Products | Topsoe*. <https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/equipment/syncortm-autothermal-reformer-atr> (accessed 2023-03-25).

Han, P. A.; Jakobsson, N. B.; Hansen, A. H. Heat Exchange Reformer with Double-Tubes for Reforming Hydrocarbons. US9227844B2, January 5, 2016. <https://patents.google.com/patent/US9227844B2/en> (accessed 2023-03-26).

Hartley, D.; Thompson, D. N.; Cai, H. WOODY FEEDSTOCKS 2020 STATE OF TECHNOLOGY REPORT.

Hashimoto, T.; Sakamoto, K.; Ota, K.; Iwahashi, T.; Kitagawa, Y.; Yokohama, K. Development of Coal Gasification System for Producing Chemical Synthesis Source Gas. **2010**, *47* (4).

Hawksworth, J., Clarry, R. et Audino, H. (2017). The Long View: How will the global economic order change by 2050? PwC. <https://www.pwc.com/gx/en/world-2050/assets/pwc-the-world-in-2050-full-report-feb-2017.pdf>. 72 pages.

Hayes, Daniel J., et al. « The Biofine Process – Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks ». *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, p. 139-64. *Wiley Online Library*, doi:[10.1002/9783527619849.ch7](https://doi.org/10.1002/9783527619849.ch7).

He, Q.; Guo, Q.; Umeki, K.; Ding, L.; Wang, F.; Yu, G. Soot Formation during Biomass Gasification: A Critical Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *139*, 110710. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110710>.

Hedayati, A.; Falk, J.; Borén, E.; Lindgren, R.; Skoglund, N.; Boman, C.; Öhman, M. Ash Transformation during Fixed-Bed Combustion of Agricultural Biomass with a Focus on Potassium and Phosphorus. *Energy Fuels* **2022**, *36* (7), 3640–3653. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04355>.

Hillestad, M.; Ostadi, M.; Alamo Serrano, G. d.; Rytter, E.; Austbø, B.; Pharoah, J. G.; Burheim, O. S. Improving Carbon Efficiency and Profitability of the Biomass to Liquid Process with Hydrogen from Renewable Power. *Fuel* **2018**, *234*, 1431–1451. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.004>

Hirsch, R. L.; Gallagher, J. E.; Lessard, R. R.; Wesslhoft, R. D. Catalytic Coal Gasification: An Emerging Technology. *Science* **1982**, *215* (4529), 121–127. <https://doi.org/10.1126/science.215.4529.121>.

Hishida, M.; Shinoda, K.; Akiba, T.; Amari, T.; Yamamoto, T.; Matsumoto, K. Biomass Syngas Production Technology by Gasification for Liquid Fuel and Other Chemicals. **2011**, *48* (3).

Hodges, A.; Hoang, A. L.; Tsekouras, G.; Wagner, K.; Lee, C.-Y.; Swiegers, G. F.; Wallace, G. G. A High-Performance Capillary-Fed Electrolysis Cell Promises More Cost-Competitive Renewable Hydrogen. *Nat Commun* **2022**, *13*, 1304. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28953-x>.

Holmgren, P.; Skoglund, N.; Broström, M.; Backman, R. Slag Formation during Entrained Flow Gasification: Calcium-Rich Bark Fuel with KHCO₃ Additive. *Energy Fuels* **2020**, *34* (6), 7112–7120. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00753>.

Hoseinzade, L.; Adams, T. A. Techno-economic and environmental analyses of a novel, sustainable process for production of liquid fuels using helium heat transfer. *Applied Energy* 2019, *236*, 850–866.

Hydrogen Production Expert Panel. (2013). Report of the hydrogen production expert panel: A subcommittee of the hydrogen & fuel cell technical advisory committee. Washington, DC, USA: US Department of Energy.

Hydro-Québec, (2021). Usine de production d'hydrogène à Varennes. <https://www.hydroquebec.com/projets/hydrogene-varennes/>

HYGAS. HYGAS: 1972–1974. Pipeline Gas from Coal: Hydrogenation (IGT Hydrogasification Process). Interim Report No. 1, August 1972–June 1974. [Montana Lignite at 1000 Psig; Hydrogen from Natural Gas]. **1974**. <https://doi.org/10.2172/5126561>.

ICI.Radio-Canada.ca, Z. Un fournisseur de lithium de BMW et de Tesla prend de l'importance au Québec. 2022; <https://ici.radio-canada.ca/nouvelle/1880577/nemaska-lithium-participation-moitie-livent>, Publisher: Radio-Canada.ca.

ICI.Radio-Canada.ca; Zone Économie, Coûts supplémentaires de 450 millions pour la cimenterie de Port-Daniel-Gascons. 2016; <https://ici.radio-canada.ca/nouvelle/790118/gaspesie-cimenterie-port-daniel>, Publisher: Radio-Canada.ca.

IEA Bioenergy (2021). Progress in Commercialization of Biojet / Sustainable Aviation Fuels (SAF): Technologies, potential and challenges. Task 39

IEA BioEnergy Agreement Task 33: Thermal Gasification of Biomass. <http://task33.ieabioenergy.com/> (accessed 2023-01-13).

IEA Bioenergy, (2018). SunPine tall oil diesel, Sweden. Bioenergy Success Stories

IEA BioEnergy. *IEA BioEnergy Agreement Task 33: Thermal Gasification of Biomass*. <http://task33.ieabioenergy.com/> (accessed 2023-02-01).

IEA, (2019). The Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report for the G20. https://iea.blob.core.windows.net/assets/9e3a3493-b9a6-4b7d-b499-7ca48e357561/The_Future_of_Hydrogen.pdf 200 pages.

IEA, 2019. Renewables 2019 – Analysis and forecast to 2024. https://iea.blob.core.windows.net/assets/a846e5cf-ca7d-4a1f-a81b-ba1499f2cc07/Renewables_2019.pdf

IECM, (2019). Amine-based Post-Combustion CO₂ Capture. https://www.cmu.edu/epp/iecm/documentation/2019Jan_IECM%20Amine-based%20CO2%20Capture.pdf

Iisa, K.; Robichaud, D. J.; Watson, M. J.; Dam, J. t.; Dutta, A.; Mukarakate, C.; Kim, S.; Nimlos, M. R.; Baldwin, R. M. Improving biomass pyrolysis economics by integrating vapor and liquid phase upgrading. *Green Chemistry* 2018, 20, 567–582, Publisher: The Royal Society of Chemistry.

Illathukandy, B.; Saadabadi, S. A.; Kuo, P.-C.; Wasajja, H.; Lindeboom, R. E. F.; Vijay, V. K.; Aravind, P. V. Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) Fed with Biogas Containing Hydrogen Chloride Traces: Impact on Direct Internal Reforming and Electrochemical Performance. *Electrochimica Acta* 2022, 433. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141198>.

INNOV-R. 2022. Financement de la R-D collaborative pour la réduction des GES au Québec. Guide du Demandeur. https://innov-r.org/wp-content/uploads/2022/11/INNOV-R-FR_Guide-2022-23.pdf

INRA (2017). Effets environnementaux des changements d'affectation des sols liés à des réorientations agricoles, forestières, ou d'échelle territoriale. Résumé de l'étude réalisée par l'INRA et l'ADEME. <https://www.inrae.fr/sites/default/files/pdf/etude-revoluc-resume-8-pages-doc.pdf>

Institut de la Statistique du Québec. Superficie Des Grandes Cultures, Rendement à l'hectare et Production, Par Regroupement de Régions Administratives, Québec, 2007-2022, 2023.

https://statistique.quebec.ca/fr/document/superficie-des-grandes-cultures-rendement-a-lhectare-et-production-par-regroupement-de-regions-administratives/tableau/superficie-des-grandes-cultures-rendement-a-lhectare-et-production-par-regroupement-de-regions-administratives#tri_cult=10 (accessed 2023-03-22).

Internationale Atom Energie-Organisation, Ed. *Hydrogen production using nuclear energy*; IAEA nuclear energy series NP-T-4.2; IAEA: Vienna, 2013.

Internationale Atomenergie-Organisation,, Ed. *Hydrogen production using nuclear energy*; IAEA nuclear energy series NP-T-4.2; IAEA: Vienna, 2013.

Irmak, S. *Challenges of Biomass Utilization for Biofuels*; IntechOpen, 2019; Publication Title: *Biomass for Bioenergy - Recent Trends and Future Challenges*.

Irvine, J.; Rupp, J. L. M.; Liu, G.; Xu, X.; Haile, S.; Qian, X.; Snyder, A.; Freer, R.; Ekren, D.; Skinner, S.; Celikbilek, O.; Chen, S.; Tao, S.; Shin, T. H.; O'Hayre, R.; Huang, J.; Duan, C.; Papac, M.; Li, S.; Celorrio, V.; Russell, A.; Hayden, B.; Nolan, H.; Huang, X.; Wang, G.; Metcalfe, I.; Neagu, D.; Martín, S. G. Roadmap on Inorganic Perovskites for Energy Applications. *J. Phys. Energy* **2021**, 3 (3), 031502. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abff18>.

Jensen, M. F.; Hansen, C. F. Feed Ratio Control for Hter. US20140196875A1, July 17, 2014. <https://patents.google.com/patent/US20140196875A1/en?q=US+2014%2f0196875+A1> (accessed 2023-01-11).

Jester, D.; Winter, K. Red Rock biofuel company says Lake County work on hold until 2023. 2022, [https://www.heraldandnews.com/news/local_news/business/red-rock-biofuel-company-says-lake-county-work-on-hold-until-2023/](https://www.heraldandnews.com/news/local_news/business/red-rock-biofuel-company-says-lake-county-work-on-hold-until-2023/article_e4bb4f94-f1e1-5c02-b9fe-fae6e8194bfb.html) article_e4bb4f94-f1e1-5c02-b9fe-fae6e8194bfb.html.

Jeswani, HK et al. (2020) Environmental sustainability of biofuels: a review. *Proc. R. Soc. A* 476: 20200351. <https://doi.org/10.1098/rspa.2020.0351>

Jewell, R. P. G.; Gaucher, M.; Denomme, L. *Synthesis Gas Separation and Reforming Process*. 2014.

Jianchao, H.; Zhiwei, W.; Liu, P. Current Practice and Future Projection for Coal-to-SNG in China. *Resources Policy* **2022**, 75, 102376. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2021.102376>.

Jiang, C. et al. (2021). On the Enhanced Sulfur and Coking Tolerance of Ni-Co-Rare Earth Oxide Catalysts for the Dry Reforming of Methane. *Journal of Catalysis*. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.11.028>

Jolliet, O.; Saadé, M.; Crettaz, P. *Analyse du cycle de vie: comprendre et réaliser un écobilan*; PPUR presses polytechniques, 2005.

Jones, S. (2013). Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels – Fast Pyrolysis and Hydrotreating Bio-oil Pathway. PNNL. Préparé pour le Département de l'énergie des États-Unis, bureau des technologies de Bioénergie

Jones, S. (2015). 2.1.0.301 Analysis & Sustainability Interface. DOE Bioenergy Technologies Office (BETO). 2015 Project Peer Review.

Jones, S.; Meyer, P.; Snowden-Swan, L.; Padmaperuma, A.; Laboratory, P. N. N. Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels: Fast Pyrolysis and Hydrotreating Bio-oil Pathway. 2013, 97.

Joseph, S. et al. (2021). How biochar works, and when it doesn't: A review of mechanisms controlling soil and plant responses to biochar. *GCB Bioenergy*. DOI: 10.1111/gcbb.12885

Kanniche, M.; Gros-Bonnivard, R.; Jaud, P.; Valle-Marcos, J.; Amann, J.-M.; Bouallou, C. Pre-Combustion, Post-Combustion and Oxy-Combustion in Thermal Power Plant for CO₂ Capture. *Applied Thermal Engineering* **2010**, *30* (1), 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.05.005>.

Karatzos, S. et al. (2014). The Potential and Challenges of Drop-in Biofuels. IEA Bioenergy Task 39

Karl, J.; Pröll, T. Steam Gasification of Biomass in Dual Fluidized Bed Gasifiers: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *98*, 64–78. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.010>.

Keefer, B. G.; Babicki, M. L.; Sellars, B. G.; Ng, E. Method and System for Biomass Hydrogasification. US9394171B2, July 19, 2016. <https://patents.google.com/patent/US9394171/en> (accessed 2023-02-22).

Keiser, J.; Warrington, G.; Lewis, S. S.; Connatser, R. M.; Jun, J.; Qu, J.; Lee, K.; Brady, M. Corrosion and Chemical Characterization of Bio-Oils from Biomass with Varying Ash and Moisture Contents. **2021**.

Kenney, K. L.; Hess, J. R.; Smith, W. A.; Muth, D. J. IMPROVING BIOMASS LOGISTICS COST WITHIN AGRONOMIC SUSTAINABILITY CONSTRAINTS AND BIOMASS QUALITY TARGETS. **2012**.

Kiebach, R.; Pirou, S.; Aguilera, L. M.; Bjørnetun Haugen, A.; Kaiser, A.; Vang Hendriksen, P.; Balaguer, M.; García-Fayos, J.; Manuel Serra, J.; Schulze-Küppers, F.; Christie, M.; Fischer, L.; Albert Meulenberg, W.; Baumann, S. A Review on Dual-Phase Oxygen Transport Membranes: From Fundamentals to Commercial Deployment. *Journal of Materials Chemistry A* **2022**, *10* (5), 2152–2195. <https://doi.org/10.1039/D1TA07898D>.

Kjølseth, C.; MALERØD-FJELD, H.; Vestre, P. K. Process for Producing Compressed Hydrogen in a Membrane Reactor and Reactor Therefor. US10981786B2, April 20, 2021.

Klerk, A. (2011). Fischer-Tropsch Refining. Wiley-VCH. 622 pages

Koh, K. K.; Nahas, N. C.; Pennington, R. E.; Vernon, L. W. Integrated Catalytic Gasification Process. US4094650A, June 13, 1978. <https://patents.google.com/patent/US4094650A/en> (accessed 2023-01-11).

Kohl, A. et Nielsen, R., (1997). Gas Purification. Fifth Edition. Gulf Publishing Company. Chapitre 16

Kosakowski, W.; Bryszewska, M. A.; Dziugan, P. Biochars from Post-Production Biomass and Waste from Wood Management: Analysis of Carbonization Products. *Materials (Basel)* **2020**, *13* (21), 4971. <https://doi.org/10.3390/ma13214971>.

Kosuge, K.; Namiki, Y.; Itonaga, M. Development of ECOPRO Coal Gasification Process ~Results of Pilot Plant Operation and Future Development towards Demonstration Plant~. *Nippon Steel*. https://www.eng.nipponsteel.com/company/r_and_d/reports/pdf/gv2_giron01.pdf (accessed 2023-03-24).

- Kremling, M.; Briesemeister, L.; Gaderer, M.; Fendt, S.; Spliethoff, H. Oxygen-Blown Entrained Flow Gasification of Biomass: Impact of Fuel Parameters and Oxygen Stoichiometric Ratio. *Energy Fuels* **2017**, *31* (4), 3949–3959. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02949>.
- Kriegel, R.; Ravkina, O.; Hoffmann, R. Commercialization of Ceramic Oxygen Separation Membranes; 2022.
- Kurkela, E., Kurkela, M., Tuomi, S., Frilund, C., & Hiltunen, I. (2019). *Efficient use of biomass residues for combined production of transport fuels and heat*. VTT Technical Research Centre of Finland. VTT Technology No. 347 <https://doi.org/10.32040/2242-122X.2019.T347>
- Kurokawa, H., Iseki, T., & Yakabe, H. (2014). Development of Membrane Reformer System for Hydrogen Production from Natural Gas. *Applied Mechanics and Materials*, *625*, 665–668. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.625.665>
- Lamlom, S. H.; Savidge, R. A. A Reassessment of Carbon Content in Wood: Variation within and between 41 North American Species. *Biomass and Bioenergy* **2003**, *25* (4), 381–388. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(03\)00033-3](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00033-3).
- Lane, J. (2019). NuSeed acquires Agrisoma carinata assets. *BioFuelsDigest*. <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2019/11/25/nuseed-acquires-agrisoma-carinata-assets/>
- Lange, T. (2021). Boosting the use of SAF – Sustainable Aviation Fuel. *Présentation Neste*
- Lavoie, J.-M. (2014). Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2014.00081/full>
- Le Grange, P. et al., (2021). Trends in Tragedy – An in-depth Study of Amine System Failures. Amine Experts International. <https://ammoniaknowhow.com/trends-in-tragedy-an-in-depth-study-of-amine-system-failures-2/>
- Lee, W.-T.; Bobbink, F. D.; van Muyden, A. P.; Lin, K.-H.; Corminboeuf, C.; Zamani, R. R.; Dyson, P. J. Catalytic hydrocracking of synthetic polymers into grid compatible gas streams. *Cell Reports Physical Science* **2021**, *2*, 100332.
- Lehmann, J. (2007). Bio-energy in the black. *Frontiers in Ecology*.

- Leimert, J. M.; Treiber, P.; Neubert, M.; Sieber, A.; Karl, J. Performance of a 100 KW Heatpipe Reformer Operating on Lignite. *Energy Fuels* **2017**, *31* (5), 4939–4950.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00286>.
- Lessard, R R, and Reitz, R A. *Catalytic coal gasification: an emerging technology for SNG*. United States: N. p., 1982. Web.
- Li, H.; Yang, S.; Zhang, J.; Kraslawski, A.; Qian, Y. Analysis of Rationality of Coal-Based Synthetic Natural Gas (SNG) Production in China. *Energy Policy* **2014**, *71*, 180–188.
<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2014.04.018>.
- Li, J.; Tian, Y.; Qiao, Y.; Wang, C.; Gao, Y.; Song, K.; Yue, G.; Zhang, J.; Hu, S. Synergistic Effect of Hydrogen Atmosphere and Biochar Catalyst on Tar Decomposition and Methane-Rich Syngas Production During Biomass Pyrolysis. Rochester, NY June 27, 2022.
<https://doi.org/10.2139/ssrn.4147108>.
- Linck, M. et al. (2014). Integrated biomass hydrolysis and hydrotreating: a brief review. GTI. doi: 10.1002/wene.119.
- Linck, M. et al. (2016). Co-Processing for Control of Hydrolysis processes and Products Thereof. GTI. Brevet 20160312125 A1
- Lindberg et al. (2018). Renewable Hydrocarbon Composition. UPM. Brevet US 10,150,922 B2.
- Linde, (2022). Hydrogen. https://www.linde-engineering.com/en/images/H2_1_1_e_12_150dpi_NB_tcm19-4258.pdf
- Liu, Ryan E. , Arvind P. Ravikumar, Xiaotao Tony Bi, Siduo Zhang, Yuhao Nie, Adam Brandt, and Joule A. Bergerson. Greenhouse Gas Emissions of Western Canadian Natural Gas: Proposed Emissions Tracking for Life Cycle Modeling. *Environmental Science & Technology* **2021** *55* (14), 9711-9720 DOI: 10.1021/acs.est.0c06353
- Lo, C. *Algal biofuel: the long road to commercial viability*. Power Technology.
<https://www.power-technology.com/features/algal-biofuels-challenges-opportunities/> (accessed 2023-02-27).

Loewert, M.; Hoffmann, J.; Piermartini, P.; Selinsek, M.; Dittmeyer, R.; Pfeifer, P. Microstructured Fischer-Tropsch Reactor Scale-up and Opportunities for Decentralized Application. *Chemical Engineering & Technology* **2019**, *42* (10), 2202–2214.

<https://doi.org/10.1002/ceat.201900136>.

Lorimor, J. et al., Manure Characteristics. Manure Management Systems Series, 18, seconde edition. 2004

Maffly, B. Plan for Controversial Kanab Energy Plant Goes Belly Up. *The Salt Lake Tribune*. 34 2013. <https://archive.sltrib.com/article.php?id=56893633&itype=CMSID> (accessed 2023-03-23).

Malladi, K. T.; Sowlati, T. Biomass Logistics: A Review of Important Features, Optimization Modeling and the New Trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *94*, 587–599. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.052>.

Marie-Rose, S. C.; Perinet, A. L.; Lavoie, J.-M.; Marie-Rose, S. C.; Perinet, A. L.; Lavoie, J.-M. *Conversion of Non-Homogeneous Biomass to Ultraclean Syngas and Catalytic Conversion to Ethanol*; IntechOpen, 2011. <https://doi.org/10.5772/20032>.

Marker, T. (2019). Cool GTL – A New Biogas Conversion Process from GTI. GTI

Marker, T. (2021). Cool GTL to Produce Jet Fuel from Biogas. DOE Bioenergy Technologies Office (BETO) 2021 Project Peer Review. GTI

Marker, T. Cool GTL for the Production of Jet Fuel from Biogas, 2021.

Marker, T. et al. (2016). Bubbling Bed Catalytic Hydrolysis Process Utilizing Larger Catalyst Particles and Small Biomass Particles featuring an Anti-Slugging Reactor. Brevet US 9,512,364. GTI

Marker, T. et al., (2013). Hydrolysis of Biomass for Producing High Quality Fuels. Brevet US 8,492,600 B2. GTI

Marker, T. et al., (2020). Processes and systems for reforming of methane and light hydrocarbons to liquid hydrocarbon fuels. Brevet GTI

Marker, T. et al., (2021). Integration of IH² with the Cool Reformer for the Conversion of Cellulosic Biomass to Drop-In Fuels. DOE Bioenergy Technologies Office (BETO) 2021 Project Peer Review.

Marker, T. et al., (2021). Processes and catalysts for reforming of impure methane-containing feeds. Brevet GTI

Marker, T. L.; Felix, L. G.; Linck, M. B.; Meyer, H. S.; Leppin, D. Method for producing methane from biomass. 2010.

Marker, T. L.; Linck, M. B.; Roberts, M. J. Activated Carbon as a High Value Product of Hydro-pyrolysis. US10647933B2, May 12, 2020.

Marker, T. Mike Roberts, Jim Wangerow, Pedro Ortiz-Toral, Martin Linck, Dan Swanson. (2015). Biomass to Gasoline and Diesel using IH2® Key Pilot Plant Tests on the Road to Commercialization. Conference TCBIomass 2015

Marker, T., (2013). Long Term Processing Using Integrated Hydro-pyrolysis plus Hydroconversion (IH₂) for the Production of Gasoline and Diesel from Biomass. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc845564/>

Marker, T., Roberts, M and al. (2012). Biomass to Gasoline and Diesel Using Integrated Hydro-pyrolysis and Hydroconversion. Technical Report. GTI.

Marker, T., Roberts, M and al. (2016). Refinery Upgrading of Hydro-pyrolysis Oil from Biomass. Technical Report. GTI.

MARKER, T.; WANGEROW, J.; Linck, M. Electrically heated reforming reactor for reforming of methane and other hydrocarbons. 2022.

MARKER, T.; WANGEROW, J.; ORTIZ-TORAL, P.; Linck, M. Fluidized Bed Processes and Catalyst Systems for Fischer-Tropsch Conversion. US11104852B2, August 31, 2021. [https://patents.google.com/patent/US11104852B2/en?inventor=Terry+Marker&oq=inventor:\(Terry+Marker\)&sort=new](https://patents.google.com/patent/US11104852B2/en?inventor=Terry+Marker&oq=inventor:(Terry+Marker)&sort=new) (accessed 2023-01-13).

Masashi, H., Katsuhiko, S., Akiba, T., Amari, T., Takashi, Y., & Matsumoto, K. (2011). Biomass Syngas Production Technology by Gasification for Liquid Fuel and Other Chemicals.

Mastrolitti, S.; Borsella, E.; Giuliano, A.; Petrone, M. T.; Bari, I. D.; Gosselink, R.; van Erven, G.; Annevelink, E.; Triantafyllidis, K. S.; Stichnothe, H. Sustainable Lignin Valorization. 194.

MEED. *Pearl GTL: A price worth paying*. MEED. <https://www.meed.com/pearl-gtl-a-price-worth-paying> (accessed 2023-03-22).

MEHTA, D. D.; URADE, V. N.; SOUNDARARAJAN, L. N. C.; PANCHAG-NULA, M. R. Conversion of biomass into methane. 2017.

Mendes, D. et al. (2009). The water-gas shift reaction: from convention systems to Pd-based membrane reactors – A review.

Mesfun S, Engvall K and Toffolo A (2022) Electrolysis Assisted Biomass Gasification for Liquid Fuels Production. *Front. Energy Res.* 10:799553. doi: 10.3389/fenrg.2022.799553

Miliotti, E. et al., (2021). Large scale biochar production and activation. Dans *Biochar – Emerging applications*. Chapitre 3

Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles, *Projet de règlement sur l'intégration de contenu à faible intensité carbone dans l'essence et le carburant diesel*.

Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, *Programme de traitement des matières organiques par biométhanisation et compostage*. 2023. <https://www.environnement.gouv.qc.ca/programmes/biomethanisation/liste-projets.htm>

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT, DE LA LUTTE CONTRE LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES, DE LA FAUNE ET DES PARCS (MELCCFP). *Guide de quantification des émissions de gaz à effet de serre*, 2022, 114 p.

Monlau, F.; Sambusiti, C.; Ficara, E.; Aboulkas, A.; Barakat, A.; Carrère, H. New Opportunities for Agricultural Digestate Valorization: Current Situation and Perspectives. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8 (9), 2600–2621. <https://doi.org/10.1039/C5EE01633A>.

Mortensen, P.M. et al., (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*. doi:10.1016/j.apcata.2011.08.046

Mozaffarian, M.; Zwart, R.W.R. Production of Substitute Natural Gas by Biomass Hydrogasification. In *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*; Blackwell Science Ltd.: Oxford, UK, 2001; pp. 405–419

Munch, B. et al., (2007). From Science to Proven Technology – Development of new Topsoe Prereforming Catalyst AR-401. Haldor Topsoe. Presented at the Nitrogen + Syngas 2007 Conference, 25-28 February 2007 in Bahrain

Naydenov, V. et Stigsson, L. (2009). Conversion of Crude Tall Oil to Renewable Feedstock Diesel Range Fuel Composition. SunPine AB. Brevet WO 2009/131510

Nazir, M. N. (2021). Routes for production of transportation fuels via deoxygenated bio-oil. <https://www.prodeox.proj.kth.se/>

NEDO (2013). *Clean Coal Technologies in Japan – Technological Innovation in the coal Industry*. Second Edition.

NETL. *MHI Gasifier*. netl.doe.gov. <https://netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/mhi-gasifier> (accessed 2022-08-28).

Nexant Inc. Equipment Design and Cost Estimation for Small Modular Biomass Systems, Synthesis Gas Cleanup, and Oxygen Separation Equipment; Task 1: Cost Estimates of Small Modular Systems. **2006**. <https://doi.org/10.2172/882499>.

Niazi, S. et al. (2020). Hydrolysis of eutectic compositions in the ZnCl₂:KCl:NaCl ternary system and effect of adding ZnO. *Journal of Molecular Liquids*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114069>.

Nikoo, M. K. et al. (2011). Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Processing Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.027>

Noelker, K.; Johanning, J. Nitrogen_2010-Publ_Txt-Autothermal_Reforming_20100201. **2010**.

Nomura, K, Noguchi, F, Katsukura, K, Maruyama, H, and Ohama, T. *Development of coal hydrogasification technology*. Australia: N. p., 2000. Web.

Norbeck, J. M.; Park, C. S.; Raju, A. S. K. Method to Produce Methane Rich Fuel Gas from Carbonaceous Feedstocks Using a Steam Hydrogasification Reactor and a Water Gas Shift Reactor. US8771388B2, July 8, 2014. <https://patents.google.com/patent/US8771388/en> (accessed 2023-01-12).

Norbeck, J.; Johnson, K. *Evaluation of a Process to Convert Biomass to Methanol Fuel*; 2002. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/2000D2JB.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2000+Thru+2005&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5Czyfiles%5CIndex%20Data%5C00thru05%5CTxt%5C00000001%5C2000D2JB.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL> (accessed 2023-01-12).

Nousiainen et al. (2015). Process for Producing Biofuel and Biofuel Components. UPM. Brevet US 2015/0057474 A1

Nuclear Energy Agency,; Organisation For Economic Co-Operation And Development, High-temperature Gas-cooled Reactors and Industrial Heat Applications; 2022.

Øi, L. E. (2007). Aspen HYSYS Simulation of CO₂ Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant.

Okai, K.; Mizuno, T.; Shinoda, K.; Fujii, A.; Kojima, Y.; Sakai, K.; Shibahara, Y. Development and Testing of Integrated Process of Woody Biomass Gasification and Fischer-Tropsch Synthesis for Bio-Derived Aviation Fuel. In *AIAA Propulsion and Energy 2020 Forum*; AIAA Propulsion and Energy Forum; American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2020. <https://doi.org/10.2514/6.2020-3670>.

Ortiz-Toral, P. et al. (2016). IH² Technology : Preparing for Scale. Présentation GTI

Ostadi, M.; Rytter, E.; Hillestad, M. Boosting Carbon Efficiency of the Biomass to Liquid Process with Hydrogen from Power: The Effect of H₂/CO Ratio to the Fischer-Tropsch Reactors on the

Production and Power Consumption. *Biomass and Bioenergy* **2019**, *127*, 105282. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105282>.

Paquet, A.; Gagnon, M.; Chornet, E. Production of Synthesis Gas by Heating Oxidized Biomass with a Hot Gas Obtained from Oxidation of Residual Products. US20130026417A1, January 31, 2013. <https://patents.google.com/patent/US20130026417A1/en?inventor=Antonin+Paquet> (accessed 2023-01-12).

Parker, Ed. Sybil P.. "Aircraft Fuel." McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology. 8th ed. N.p.: R.R. Donnelly and Sons Company, The Lakeside P, 1997.

Parzei, Stephanie, et al. « Forest Harvest Residues Available in Eastern Canada – a Critical Review of Estimations ». *The Forestry Chronicle*, vol. 90, n° 06, décembre 2014, p. 778-84. *DOI.org (Crossref)*, doi:[10.5558/tfc2014-150](https://doi.org/10.5558/tfc2014-150).

Pauletto, G.; Galli, F.; Gaillardet, A.; Mocellin, P.; Patience, G. S. Techno Economic Analysis of a Micro Gas-to-Liquid Unit for Associated Natural Gas Conversion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *150*, 111457. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111457>.

Pauletto, G.; Vaccari, A.; Groppi, G.; Bricaud, L.; Benito, P.; Boffito, D. C.; Lercher, J. A.; Patience, G. S. FeCrAl as a Catalyst Support. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (15), 7516–7550. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00149>.

Pavlenko, N.; Searle, S. Assessing the sustainability implications of alternative aviation fuels. *2021*, 17.

Perkins, J. *Major ethanol company undergoes huge transformation*. Successful Farming. <https://www.agriculture.com/news/business/major-ethanol-company-undergoes-huge-transformation> (accessed 2023-03-25).

Persillet, V. (2012). Les biocarburants de première génération: un bilan mondial mitigé. INRA Sciences Sociales -N. 1/2012

Peters, M. S.; Timmerhaus, K. D.; West, R. E. Plant design and economics for chemical engineers; McGraw-Hill Professional, 2002.

Pfeifer, C.; Koppatz, S.; Hofbauer, H. Steam Gasification of Various Feedstocks at a Dual Fluidised Bed Gasifier: Impacts of Operation Conditions and Bed Materials. *Biomass Conv. Bioref.* **2011**, *1* (1), 39–53. <https://doi.org/10.1007/s13399-011-0007-1>.

PLOEG, G. G. P. V. D. Electrically heated reactor and a process for gas conversions using said reactor. 2020.

Poirier, J.; Qafssaoui, F.; Ildefonse, J. P.; Bouchetou, M. L. Analysis and Interpretation of Refractory Microstructures in Studies of Corrosion Mechanisms by Liquid Oxides. *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, *28* (8), 1557–1568. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2007.10.012>.

Primdahl, I. I.; Christensen, T. S.; Olsen, L. Swirling-Flow Burner. US5496170A, March 5, 1996. <https://patents.google.com/patent/US5496170A/en> (accessed 2023-03-25).

Qiao, Y.; Tian, Y.; Wu, Y.; ZHANG, H.; Zong, P.; Li, J.; Ming, X.; Jiang, Y. Method of Biomass Grading Pyrolysis Gasification in a Circulating Fluidized Bed. US10787620B2, September 29, 2020. <https://patents.google.com/patent/US10787620B2/en> (accessed 2023-01-11).

Questell-Santiago, Y. M.; Galkin, M. V.; Barta, K.; Luterbacher, J. S. Stabilization Strategies in Biomass Depolymerization Using Chemical Functionalization. *Nat Rev Chem* **2020**, *4* (6), 311–330. <https://doi.org/10.1038/s41570-020-0187-y>.

Quon, W. L. 2012. A Compact and Efficient Steam Methane Reformer for Hydrogen Production. Thèse de doctorat. Université Houston. 432 p.

Raju, A. S. K.; Park, C. S.; Norbeck, J. M. Synthesis Gas Production Using Steam Hydrogasification and Steam Reforming. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90* (2), 330–336. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.09.011>.

Raju, A. S.; Park, C.; Norbeck, J. Estimation of Synthetic Diesel Fuel Production from California's Carbonaceous Waste Streams Using Steam Hydrogasification. 2008.

Rapier, Robert. « Cellulosic Ethanol Falling Far Short Of The Hype ». *Forbes*, <https://www.forbes.com/sites/rrapier/2018/02/11/cellulosic-ethanol-falling-far-short-of-the-hype/>. Consulté le 24 avril 2021.

Rebrov, E. V. 13 - Advances in Water-Gas Shift Technology: Modern Catalysts and Improved Reactor Concepts. In *Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing*; Khan, M. R., Ed.; Woodhead Publishing Series in Energy; Woodhead Publishing, 2011; pp 387–412.

<https://doi.org/10.1533/9780857093783.4.387>.

Retallick, W. B.; Whittenberger, W. A. Regenerative Autothermal Catalytic Steam Reformer. US7179313B2, February 20, 2007. <https://patents.google.com/patent/US7179313B2/en?as-signee=Catacel+corp&oq=Catacel+corp> (accessed 2022-11-18).

Rice, Steven, D.; Mann, D. *Autothermal Reforming of Natural Gas to Synthesis Gas: Reference: KBR Paper #2031*.; SAND2007-2331, 912649; 2007; pp SAND2007-2331, 912649.

<https://doi.org/10.2172/912649>.

Ritchie, H.; Roser, M.; Rosado, P. Energy. Fossil fuels. *Our World in Data* 2020. <https://our-worldindata.org/fossil-fuels>

Roberts, M. et al. Refinery Upgrading of Hydropyrolysis Oil From Biomass; 2015; ppDOE–GTI–0005992, 1221922.

Roberts, M. et al., (2018). Catalytic Conversion of Cellulosic Biomass or Algal Biomass plus Methane to Drop in Hydrocarbon Fuels and Chemicals – Technical Report 2015-2017. GTI

Robinson, P. R. (2011). Hydroconversion processes and technology for clean fuel and chemical production. Chapitre 10 dans *Advances in clean hydrocarbon fuel processing*. Science and technology.

Roche et Electrigaz (2014). Centre de biométhanisation de l'agglomération de Québec (CBAQ). Rapport d'études préparatoires. N/Réf. : 107031.001. Ville de Québec

Rochette, P. et al, (2008). Estimation of N₂O emissions from agricultural soils in Canada. 1. Development of a country-specific methodology. *Can. J. Soil. Sci.* 88: 641654

Rostrup-Nielsen, J. R. Production of synthesis gas. *Catalysis Today* 1993, 18, 305–324.

Sajjadi, B., et al. (2018). A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0113>

Sakai K.; 酒井健二; Hiroya K.; 廣谷邦雄. 改質器. JP2006008480A, January 12, 2006.

<https://patents.google.com/patent/JP2006008480A/en?q=toyo+reforming&oq=toyo+reforming&page=11> (accessed 2023-02-02).

Sapp, M. *Red Rock Biofuels to be auctioned off Feb. 9 if debt payments aren't made in time* : *Biofuels Digest*. <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2023/01/09/red-rock-biofuels-to-be-auctioned-off-feb-9-if-debt-payments-arent-made-in-time/> (accessed 2023-02-26).

Saraceno, E.; Ruocco, C.; Palma, V. A Review of Coal and Biomass Hydrogasification: Process Layouts, Hydrogasifiers, and Catalysts. *Catalysts* 2023, 13, 417. <https://doi.org/10.3390/catal13020417>

Sarvghad, M.; Ong, T. C.; Bell, S.; Rumman, R.; Maher, S. D.; Woodcock, J. W.; Will, G.; Andersson, G.; Lewis, D. A.; Steinberg, T. A. On the Compatibility of Liquid Sodium as Heat Transfer Fluid for Advanced Concentrated Solar Thermal Energy Systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2022, 246, 111897. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111897>.

Sasol. *Home* | *Sasol*. <https://www.sasol.com/> (accessed 2023-01-13).

Scharf, H.-J.; Schrader, L.; Teggers, H. Results from the Operation of a Semi-Technical Test Plant for Brown Coal Hydrogasification. *Nuclear Engineering and Design* 1984, 78 (2), 223–231. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(84\)90306-6](https://doi.org/10.1016/0029-5493(84)90306-6).

Serra, J. M. Electrifying Chemistry with Protonic Cells. *Nat Energy* 2019, 4 (3), 178–179. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0353-y>.

Shead, S. *Bill Gates climate fund plans to mobilize \$15 billion into clean tech*. CNBC. <https://www.cnbc.com/2022/01/10/bill-gates-bec-climate-fund-plans-to-invest-15-billion-in-clean-tech.html> (accessed 2023-01-13).

Shell. *The world's largest gas-to-liquids plant* | *Shell Global*. <https://www.shell.com/about-us/major-projects/pearl-gtl/the-world-s-largest-gas-to-liquids-plant.html> (accessed 2023-03-22).

Shibata, T., 2020. Recent topics concerning SMR Development in Japan. Informal Session. JAEA. <https://nucleus.iaea.org/sites/htgr-kb/twg-smr/Documents/WebEx-2020/Shibata%20JAEA%20informal%20IAEA%20TWG-SMR%20WebEx.pdf>

Shinnar, R.; Citro, F. A Road Map to U.S. Decarbonization. *Science* **2006**, *313* (5791), 1243–1244. <https://doi.org/10.1126/science.1130338>.

Shirasaki, Y.; Tsuneki, T.; Ota, Y.; Yasuda, I.; Tachibana, S.; Nakajima, H.; Kobayashi, K. Development of Membrane Reformer System for Highly Efficient Hydrogen Production from Natural Gas. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (10), 4482–4487. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.056>.

Shumovskii, A. V.; Gorlov, E. G. Prevention of Slagging in the Gasification of Plant Biomass. *Solid Fuel Chem.* **2022**, *56* (3), 166–170. <https://doi.org/10.3103/S0361521922030090>.

SIA Partners. European Observatory for Renewable and Low Carbon Hydrogen (2021), https://www.sia-partners.com/system/files/document_download/file/2021-04/European%20Observatory%20for%20Renewable%20and%20Low%20Carbon%20Hydrogen.pdf

Simeone, E.; Siedlecki, M.; Nacken, M.; Heidenreich, S.; de Jong, W. High Temperature Gas Filtration with Ceramic Candles and Ashes Characterisation during Steam–Oxygen Blown Gasification of Biomass. *Fuel* **2013**, *108*, 99–111. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.030>.

Singh, S. P.; Malhotra, A. Process and Apparatus for Autothermal Reforming with Recycle of a Portion of the Produced Syngas. EP1400489B1, May 13, 2009. <https://patents.google.com/patent/EP1400489B1/en?inventor=Avinash+Malhotra> (accessed 2022-11-18).

Singh, S. V.; Zhao, M.; Fennell, P. S.; Shah, N.; Anthony, E. J. Progress in Biofuel Production from Gasification. *Progress in Energy and Combustion Science* **2017**, *61*, 189–248. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.001>.

Sirdeshpande, A.; Robinson, E.; Raman, P.; Keckler, K. Hydromethanation of a Carbonaceous Feedstock with Improved Carbon Utilization and Power Generation, June 25, 2020. <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2020131427> (accessed 2023-01-11).

Smil, Vaclav. 2018. Energy and Civilization. MIT Press

Speight, J. G. (2011). Production, properties and environmental impact of hydrocarbon fuel conversion. Chapitre 2 dans Advances in clean hydrocarbon fuel processing. Science and technology.

Speight, J. G. Chapter 5 - The Fischer–Tropsch Process. In *Gasification of Unconventional Feedstocks*; Speight, J. G., Ed.; Gulf Professional Publishing: Boston, 2014; pp 118–134. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-799911-1.00005-4>.

Speights, K. (2022) *What Is a Good Return on Investment?*. The Motley Fool. <https://www.fool.com/investing/how-to-invest/stocks/good-return-on-investment/> (accessed 2022-09-01).

Stahl, H. O.; Topsoe, H. F. A. Process and Reactor for Carrying out Non-Adiabatic Catalytic Reactions. US5429809A, July 4, 1995. <https://patents.google.com/patent/US5429809/en> (accessed 2023-03-26).

Stars Technology Corporation. Stars Technology Corporation. <https://www.starsh2.com> (accessed 2022-08-28).

Steele, P. et al., (2012). Life-Cycle Assessment of Pyrolysis Bio-Oil Production. *Forest Prod. J.* 62(4):326-334

Steinbach et al. (2020). Is steam explosion a Promising Pretreatment for Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass.

Steinberg, M., E.W. Grohse, and Y.A. Tung: Feasibility study for the co-processing of fossil fuels with biomass by the Hydrocarb Process. BNL - 46058, DE 91011971, 1991

Steinberg, M.; Fallon, P. T.; Sundaram, M. S. Flash Pyrolysis of Biomass with Reactive and Non-Reactive Gas. *Biomass* **1986**, 9 (4), 293–315. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(86\)90080-6](https://doi.org/10.1016/0144-4565(86)90080-6)

Stephen, J.; Wood-Bohm, S. *Biomass Innovation*; 2016; p 14. https://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/energy/energy-resources/CCEMC_-_Biomass_Innovation.pdf (accessed 2023-01-04).

Stummann, M., Z. et al. (2018). Hydrogen assisted catalytic biomass pyrolysis. Effect of temperature and pressure. *Biomass and Bioenergy*

Stummann, M., Z. et al. (2019). New insights into the effect of pressure on catalytic hydrolysis of biomass. *Fuel Processing Technology*. Volume 193,

Subramaniam, G. Greenhouse Gas and Techno-Economic Evaluation of Transportation Fuels from Integrated Hydrolysis and Hydroconversion (IH2), 2021.

Sugiyama, S.; Suzuki, N.; Kato, Y.; Yoshikawa, K.; Omino, A.; Ishii, T.; Yoshikawa, K.; Kiga, T. Gasification Performance of Coals Using High Temperature Air. *Energy* **2005**, *30* (2), 399–413. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.06.001>.

Sun, X. et Rink, S. 2013. Development of a Hydrogasification Process for Co-Production of Substitute Natural Gas (SNG) and Electric Power from Western Coals. Arizona Public Service Company. 1307 p.

Sun, X.; Chen, M.; Liu, Y.-L.; Hendriksen, P. V. Life Time Performance Characterization of Solid Oxide Electrolysis Cells for Hydrogen Production. *ECS Transactions* **2015**, *68* (1), 3359. <https://doi.org/10.1149/06801.3359ecst>.

Swanson, R. M.; Platon, A.; Satrio, J. A.; Brown, R. C.; Hsu, D. D. *Techno-Economic Analysis of Biofuels Production Based on Gasification*; NREL/TP-6A20-46587, 994017; 2010; p NREL/TP-6A20-46587, 994017. <https://doi.org/10.2172/994017>.

Taheripour, F. et al. (2013). Induced Land Use Emissions due to First and Second Generation Biofuels and Uncertainty in Land Use Emission Factors. Hindawi Publishing Corporation. Economics Research International. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/315787>

Tao, L.; Markham, J. N.; Haq, Z.; Bidy, M. J. Techno-Economic Analysis for Upgrading the Biomass-Derived Ethanol-to-Jet Blendstocks. *Green Chem.* **2017**, *19* (4), 1082–1101. <https://doi.org/10.1039/C6GC02800D>

Taufik, D.; Dagevos, H. Driving public acceptance (instead of skepticism) of technologies enabling bioenergy production: A corporate social responsibility perspective. *Journal of Cleaner Production* 2021, *324*, 129273.

TerraPower. *NatriumTM Reactor and Integrated Energy Storage*. TerraPower. <https://www.terrapower.com/our-work/natriumpower/> (accessed 2023-10-09).

Thevenin, G.; Poirier, J.; Prigent, P.; Fourcault, A.; Robert-Arnouil, J. P.; Edme, E.; Marias, F.; Demarthon, R. Modelling and Design of a Refractory Lining for a Biomass Gasification Reactor

Fed by a Plasma Torch. *Waste Biomass Valor* **2014**, 5 (5), 865–877.

<https://doi.org/10.1007/s12649-014-9292-9>.

Thiffault et al. - La récolte de biomasse forestière saines pratiques https://www.fqcf.coop/wp-content/uploads/2.1_Thiffault-et-coll.-2015.pdf. Consulté le 25 avril 2021.

Tian, Y.; Li, J.; Wei, W.; Zong, P.; Zhang, D.; Zhu, Y.; Qiao, Y. Parametric Effect of Biomass Partial Hydrolysis Process in a Downer Reactor to Co-Produce High-Quality Tar and Syngas. *Bioresource Technology* **2021**, 320, 124401. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124401>.

Toporov, D.; Abraham, R. ENTRAINED FLOW GASIFIERS: THE THYSSENKRUPP'S PRENFLO TECHNOLOGY; 2015.

Trass, O. (2011). Characterization and preparation of biomass, oil shale and coal-based feedstocks. In *Advances in clean hydrocarbon fuel processing*, Woodhead publishing

Treiter, P., 2021. Steam gasification of lignite and biomass with integrated syngas cleaning for decentralized SNG production. Thèse de doctorat. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU). 160 pages.

Trine Dabros M.H. et al., (2018). Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science*, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.05.002>.

Tuomi, S.; Kurkela, E.; Simell, P.; Reinikainen, M. Behaviour of Tars on the Filter in High Temperature Filtration of Biomass-Based Gasification Gas. *Fuel* **2015**, 139, 220–231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.051>.

U.S. Department of Energy. U.S. Billion-Ton Update: Biomass Supply for a Bioenergy and Bioproducts Industry. 229.

Unnasch, S. 1996. HYNOL PROCESS ENGINEERING: PROCESS CONFIGURATION, SITE PLAN, AND EQUIPMENT DESIGN. Pour EPA. 253 p.

UPM Biofuels (2022). Producing Advanced Biofuels. <https://www.upmbiofuels.com/about-upm-biofuels/production/>

Urade, V. N. et al (2018). Improved biomass conversion process. Brevet WO 2018/024796 A1. Shell Internationale Research

Urade, V. N. et al (2019). CONVERSION OF BIOMASS OR RESIDUAL WASTE MATERIAL TO BIOFUELS. Brevet EP 3 099 762 B1. Shell Internationale Research

Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G. An Overview of the Chemical Composition of Biomass. *Fuel* **2010**, *89* (5), 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.

Vast Solar. *Vast – 24/7 Carbon Free Heat and Power*. <https://www.vast.energy/> (accessed 2023-10-09).

Velasco, J. A. Catalytic partial oxidation of methane over nickel and ruthenium based catalysts for GTL applications. **2015**, Publisher: KTH Royal Institute of Technology.

Verdier, S. et al., 2021. Pilot-scale hydrotreating of catalytic fast pyrolysis biocrudes: process performance and product analysis. *Sustainable Energy and Fuels*. DOI: 10.1039/d1se00540e

Viguié, J.; Ullrich, N.; Porot, P.; Bournay, L.; Hecquet, M.; Rousseau, J. BioTfuel Project: Targeting the Development of Second-Generation Biodiesel and Biojet Fuels. *Oil & Gas Science and Technology* **2013**, *68*, 935–946.

Wang, K.; Kong, G.; Zhang, G.; Zhang, X.; Han, L.; Zhang, X. Steam Gasification of Torrefied/Carbonized Wheat Straw for H₂-Enriched Syngas Production and Tar Reduction. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2022**, *19*, 10475. <https://doi.org/10.3390/ijerph191710475>

Wang, M.; Elgowainy, A.; Lee, U.; Bafana, A.; Banerjee, S.; Benavides, P. T.; Bobba, P.; Burnham, A.; Cai, H.; Gracida-Alvarez, U. R.; Hawkins, T. R.; Iyer, R. K.; Kelly, J. C.; Kim, T.; Kingsbury, K.; Kwon, H.; Li, Y.; Liu, X.; Lu, Z.; Ou, L.; Siddique, N.; Sun, P.; Vyawahare, P.; Winjobi, O.; Wu, M.; Xu, H.; Yoo, E.; Zaimes, G. G.; Zang, G. Summary of Expansions and Updates in GREET® 2021. **2021**. <https://doi.org/10.2172/1824336>.

Warzywoda, M.; Ballerini, D.; Monot, F. Procédé de production d'éthanol à partir de matériaux cellulosiques ou ligno-cellulosiques. CA2535246C, April 15, 2014.

Westerholm, M.; Moestedt, J.; Schnürer, A. Biogas Production through Syntrophic Acetate Oxidation and Deliberate Operating Strategies for Improved Digester Performance. *Applied Energy* **2016**, *179*, 124–135. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.061>.

- Whittenberger, W. A. Method for Making a Low-Cost High-Temperature Heat Exchanger. US7594326B2, September 29, 2009. <https://patents.google.com/patent/US7594326B2/en?assignee=Catacel+corp&oq=Catacel+corp> (accessed 2022-11-18).
- Whittenberger, W. A.; deceased, R. C. C. Heat Exchanger for High-Temperature Applications. US7150099B2, December 19, 2006. <https://patents.google.com/patent/US7150099B2/en?assignee=Catacel+corp&oq=Catacel+corp> (accessed 2022-11-18).
- Whittenberger, W. Low-Cost High-Temperature Heat Exchanger. US20070056717A1, March 15, 2007. <https://patents.google.com/patent/US20070056717A1/en?assignee=Catacel+corp&oq=Catacel+corp&page=1> (accessed 2022-11-18).
- Whittenberger, W.; Becker, D. Catalytic Reactor Having Radial Leaves. WO2006124195A2, November 23, 2006. <https://patents.google.com/patent/WO2006124195A2/en?assignee=Catacel+corp&oq=Catacel+corp&page=1> (accessed 2022-11-18).
- Whittenberger, W.; Becker, D.; Bartos, R. Method for Insertion and Removal of a Catalytic Reactor Cartridge. US20060245982A1, November 2, 2006. <https://patents.google.com/patent/US20060245982A1/en?assignee=Catacel+corp&oq=Catacel+corp> (accessed 2022-11-18).
- Wight Heat. *Wight Heat Briquettes: Calorific values of fuel*. <https://wightheat.co.uk/calorific.php> (accessed 2023-03-22).
- Wiinikka, H.; Johansson, A.-C.; Wennebro, J.; Carlsson, P.; Öhrman, O. G. W. Evaluation of Black Liquor Gasification Intended for Synthetic Fuel or Power Production. *Fuel Processing Technology* **2015**, *139*, 216–225. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.050>.
- Wiinikka, H.; Wennebro, J.; Gullberg, M.; Pettersson, E.; Weiland, F. Pure Oxygen Fixed-Bed Gasification of Wood under High Temperature (>1000°C) Freeboard Conditions. *Applied Energy* **2017**, *191*, 153–162.
- Williams, James P., Amara Regehr, and Mary Kang. Methane Emissions from Abandoned Oil and Gas Wells in Canada and the United States. *Environmental Science & Technology* **2021** *55* (1), 563-570. DOI: 10.1021/acs.est.0c04265
- Wismann, S. T.; Engbæk, J. S.; Vendelbo, S. B.; Bendixen, F. B.; Eriksen, W. L.; Aasberg-Petersen, K.; Frandsen, C.; Chorkendorff, I.; Mortensen, P. M. Electrified methane

reforming: A compact approach to greener industrial hydrogen production. *Science* **2019**, *364*, 756–759, Publisher: American Association for the Advancement of Science.

Wismann, S. T.; Engbæk, J. S.; Vendelbo, S. B.; Bendixen, F. B.; Eriksen, W. L.; Aasberg-Petersen, K.; Frandsen, C.; Chorkendorff, I.; Mortensen, P. M. Electrified methane reforming: A compact approach to greener industrial hydrogen production. *Science* 2019, *364*, 756–759, Publisher: American Association for the Advancement of Science.

Wismann, S. T.; Engbæk, J. S.; Vendelbo, S. B.; Eriksen, W. L.; Frandsen, C.; Mortensen, P. M.; Chorkendorff, I. Electrified Methane Reforming: Elucidating Transient Phenomena. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *425*, 131509. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131509>.

Wittich, K. et al. (2019). Catalytic Dry Reforming of Methane: Insights from Model System. *ChemCatChem*. Doi.org/10.1002/cctc.201902142

Woolf, D. et al. (2021). Greenhouse Gas Inventory Model for Biochar Additions to Soil. *Environmental Science & Technology*. *Environ. Sci. Technol.* 2021, *55*, 14795–14805

World Economic Forum. *Coal demand has seen its biggest drop since World War II. But it's not all good news*. World Economic Forum. <https://www.weforum.org/agenda/2021/01/coal-demand-asia-decarbonize-emissions/> (accessed 2023-03-22).

World Wildlife Fund (WWF), (2022). 8 things to know about Palm Oil. <https://www.wwf.org.uk/updates/8-things-know-about-palm-oil#:~:text=What%20is%20the%20problem%20with,pygmy%20elephant%20and%20Sumatran%20rhino>.

Xu, W.-C.; Matsuoka, K.; Akiho, H.; Kumagai, M.; Tomita, A. High Pressure Hydrolysis of Coals by Using a Continuous Free-Fall Reactor. *Fuel* **2003**, *82* (6), 677–685. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00340-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00340-X).

Yabe, Hideaki, Kawamura, Takafumi, Gotoh, Kohichiroh, and Akimoto, Akemitsu. *Development of coal partial hydrolysis process*. Japan: N. p., 2005. Web

Yamamoto, T.; Tsubaki, N.; Shinoda, K.; Hishida, M. Development of Jet Fuel Production System from Woody Biomass. *The Proceedings of the National Symposium on Power and Energy Systems* **2016**, *2016.21* (0), E223. <https://doi.org/10.1299/jsmpes.2016.21.E223>.

- Yang, Z.; Wang, Z.; Wu, Y.; Li, Z.; Ni, W. Use of a Reactor Network Model in the Design and Operation of a New Type of Membrane Wall Entrained Flow Gasifier. *Energy Fuels* **2013**, *27* (10), 6322–6332. <https://doi.org/10.1021/ef401451f>.
- Yates, J.; Daiyan, R.; Patterson, R.; Egan, R.; Amal, R.; Ho-Baille, A.; Chang, N. L. Techno-Economic Analysis of Hydrogen Electrolysis from Off-Grid Stand-Alone Photovoltaics Incorporating Uncertainty Analysis. *Cell Reports Physical Science* **2020**, *1* (10), 100209. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100209>.
- Ye, L.; Camps-Arbestain, M.; Shen, Q.; Lehmann, J.; Singh, B.; Sabir, M. Biochar Effects on Crop Yields with and without Fertilizer: A Meta-Analysis of Field Studies Using Separate Controls. *Soil Use and Management* **2020**, *36* (1), 2–18. <https://doi.org/10.1111/sum.12546>.
- Yeo, S. (2019). Where climate cash is flowing and why it's not enough. Nature. News Feature. doi: <https://doi.org/10.1038/d41586-019-02712-3>
- Ylhe, X. (2022) Sinopec selects contractors for world's largest solar-to-hydrogen project <https://www.upstreamonline.com/hydrogen/sinopec-selects-contractors-for-world-s-largest-solar-to-hydrogen-project/2-1-1218387>
- Yuan, S.; Bi, J.; Qu, X.; Lu, Q.; Cao, Q.; Li, W.; Yao, G.; Wang, Q.; Wang, J. Coal Hydrogasification: Entrained Flow Bed Design-Operation and Experimental Study of Hydrogasification Characteristics. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43* (7), 3664–3675. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.007>.
- Zacher, A. et al. (2017). Fast Pyrolysis and upgrading. Présentation BETO
- Zacher, A. et al. (2019). Technology advancements in hydroprocessing of bio-oils. Biomass and Bioenergy
- Zen the Art of Clean Energy Solutions (Zen) on behalf of the Government of Canada. Hydrogen Strategy for Canada. **2020**.
- Zhang, H.; Xiao, R.; Jin, B.; Xiao, G.; Chen, R. Biomass catalytic pyrolysis to produce olefins and aromatics with a physically mixed catalyst. *Bioresource Technology* **2013**, *140*, 256–262.

Zheng, N.; Zhang, J.; Wang, J. Parametric Study of Two-Stage Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass for Production of Gaseous and Light Aromatic Hydrocarbons. *Bioresource Technology* **2017**, *244*, 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.103>.

Zimbardi, Francesco, et al. (2002). « Technoeconomic Study on Steam Explosion Application in Biomass Processing ». *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 98, n° 1, mars 2002, p. 89-99. *Springer Link*, doi:[10.1385/ABAB:98-100:1-9:89](https://doi.org/10.1385/ABAB:98-100:1-9:89).

Zubtsov, V. M.; Pian, C. C. P.; Yoshikawa, K. Potential Applications of High-Temperature Air/Steam-Blown Gasification and Pyrolysis Systems. *Energy* **2005**, *30* (11), 2229–2242. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2003.10.018>.

Annexes

Annexe 1: Conversion carbone (C.C.) de la gazéification pour les réacteurs Choren®, Pearson® et du pilote de Wiinikka, H. et al

Estimer la (C.C.) de différents gazéificateurs nécessite de convertir les résultats de la littérature qui sont en volume de gaz en moles. La densité des gaz a été calculée à l'aide de la librairie Python Thermo pour l'hydrogène, le méthane, le CO₂ et le CO à 5 bar et 1000 °C, ce qui correspond approximativement aux conditions d'opération décrites dans les références employées (E4Tech, 2009; Wiinikka, H. et al., 2017). Les résultats de la C.C. varieront aussi d'une expérimentation à l'autre et en fonction des hypothèses employées pour convertir les résultats en moles. Le tableau A.1 présente les densités volumiques estimées pour les différents gaz et le tableau A.2 présente les résultats obtenus de différents gazéificateurs en %volumique et la conversion de ces valeurs en moles. La C.C. est ensuite calculée en divisant le nombre de moles de CO par la somme des moles de CH₄, de CO₂ et de CO. Le ratio H₂:CO est estimé quant à lui en divisant le nombre de moles de H₂ par le nombre de moles de CO. Il peut être observé que la C.C. est nettement plus élevée pour les gazéificateurs utilisant de l'oxygène comme réactif (Choren® et Wiinikka) avec des C.C. de 69 % et 73-75 % respectivement contre 54 % pour le réacteur Pearson® employant de la vapeur. Le ratio H₂:CO est cependant très faible pour ces derniers, entre 0.52 et 0.89 contre 1.87 pour le gazéificateur à vapeur.

Tableau A.1: Densité volumique des gaz à 1000 C et 5 bar

Éléments	kg/m ³ à 1000 C, 5 bar
H ₂	0,10
CO	1,53
CO ₂	2,11
CH ₄	0,77

Tableau A.2: Conversion carbone et ratio H₂:CO de différents gazéificateurs avant l'ajustement du syngas

Gazéificateurs	% Volume				Moles				Ratio H ₂ :CO	C.C.
	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂		
Choren® (O ₂)	0	18,9	36,4	37,2	-	0,91	1,99	1,78	0,89	68,8%
Pearson® (vapeur)	5,8	17,8	24,1	51,5	0,28	0,85	1,32	2,46	1,87	53,9%
Wiinikka, λ = 0,46	0	21	49	29	-	1,01	2,68	1,39	0,52	72,7%
Wiinikka, λ = 0,42	0	19	50	30	-	0,91	2,74	1,44	0,52	75,1%

Dans l'objectif d'effectuer une synthèse de carburants Fischer-Tropsch (FT), un ratio H₂:CO entre 2-2.15 est généralement recommandé et un WGS peut être effectué pour augmenter ce ratio. Ceci mène cependant à des pertes de carbone en CO₂. Ces dernières sont estimées (tableau A.3) à l'aide d'un solveur Excel qui calcule l'avancement nécessaire de la réaction afin d'obtenir un ratio H₂:CO de 2.15. La C.C. finale avant la synthèse FT est estimée entre 0.35 et 0.41 pour les procédés utilisant de l'oxygène comme oxydant et de 0.49 pour celui employant de la vapeur. Ces valeurs peuvent être différentes en employant un ratio H₂:CO plus faible de 2 par exemple, mais il demeure que des pertes notables de carbone sont observées à ces étapes de gazéification et d'ajustement du syngas. L'ajustement du syngas fait perdre plus spécifiquement de 40 à 52 % du carbone dans les procédés de gazéification avec oxygène et 9 % avec vapeur selon ces estimations.



Tableau A.3: Conversion carbone après l'ajustement du syngas par WGS

Gazéificateurs	Avancement	CO après WGS	C.C. après WGS	Ratio H ₂ :CO final
Choren® (O ₂)	0,80	1,20	0,41	2,15
Pearson® (vapeur)	0,12	1,20	0,49	2,15
Wiinikka, l = 0,46	1,39	1,29	0,35	2,15
Wiinikka, l = 0,42	1,41	1,33	0,36	2,15

1.1 Besoins en hydrogène afin d'éviter la réaction WGS

Les besoins en hydrogène pour éviter le WGS ont été estimés à partir de la quantité de moles de CO du tableau 9.5. Un solveur a été employé pour calculer combien de moles d'hydrogène étaient nécessaires pour obtenir un ratio H₂:CO de 2.15. La masse totale de biomasse a été estimée à partir des moles de carbone des produits et l'hypothèse que la

biomasse est constituée de 50 % de carbone. Une perte de 30 % du carbone a aussi été considérée suite à la torréfaction.

Tableau A.4: Besoins en hydrogène

Besoins H2 pour éviter WGS	CO	Avancement	H2	Ratio H2:CO final	H2 ajouté	Masse totale	Besoins H2
Choren® (O2)	1,99	2,51	4,29	2,15	5,05	99,39	5,1%
Pearson® (vapeur)	1,32	0,37	2,84	2,15	0,75	84,03	0,9%
Wiinikka, $\lambda = 0,46$	2,68	4,38	5,77	2,15	8,84	126,50	7,0%
Wiinikka, $\lambda = 0,42$	2,74	4,45	5,89	2,15	8,98	125,09	7,2%

Annexe 2: Intensité carbone (I.C.) du procédé Hynol et conversion carbone (C.C.)

Une estimation de l'I.C. du procédé Hynol peut être faite à partir des données du bilan de masse de ce dernier et de quelques hypothèses générales (chapitre 2). À partir de la quantité de méthanol produite, 199 kg, on peut d'une part estimer la quantité d'énergie générée (MJ) en fonction d'une densité énergétique du méthanol d'environ 15.6 MJ/L (Prakash, S., 2015).

Tableau A.5: Énergie contenue dans le méthanol

Méthanol kg	densité kg/m3	L méthanol	MJ
199,2	792	251,52	3 924

Ensuite, la quantité de CO₂ générée par le procédé est évaluée en fonction des émissions de CO₂ associées à la production et la combustion du méthane employé : 50 kgCH₄ pour l'alimentation du vaporeformeur et 35 kgCH₄ pour l'alimentation thermique de ce dernier. La somme des émissions GES associées à ces dernières est égale à 3.35 kgCO₂/kgCH₄ (section 2.2.2.5). 9.42 kgCO₂ pour la récolte, le prétraitement et la conversion de 100 kg de biomasse sont ajoutés; ce qui représente pour une usine traitant 650 000 tonnes de biomasse environ 60 ktCO₂ (chapitre 3). En divisant la quantité d'émissions générées par la quantité d'énergie contenue dans le méthanol, on obtient une intensité carbone de 75 gCO₂/MJ.

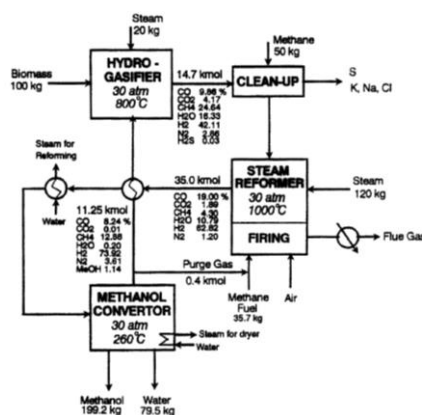
Tableau A.6: Estimation de l'intensité carbone du procédé Hynol

	kgCH ₄	CO ₂ associés (kg)	gCO ₂	I.C. gCO ₂ /MJ
Méthane fossile	50	167,5	167500	43
Procédé (transport, récolte)...		9,23	9 231	2
Alimentation thermique	35	117,25	117250	30
Total				75

La C.C. du procédé s'évalue quant à elle en considérant que la biomasse est constituée de 50 % de carbone et en évaluant la quantité de carbone contenue dans le méthanol. Deux valeurs de C.C. sont données : la première, à 149 %, comparant la quantité de carbone se retrouvant dans les produits par rapport au carbone contenu dans la biomasse et la seconde, à 66 %, par rapport à l'ensemble du carbone employé (biogénique et fossile). La figure A.2, qui représente le procédé Hynol avec son bilan de masse d'après les concepteurs (Dong, Y. et Steinberg, M., 1997), est ajoutée afin de servir de référence au lecteur.

Tableau A.7: Estimation de la conversion carbone du procédé Hynol

C méthanol (kg)	C biomasse (kg)	C total (avec fossile)	C.C.	C.C. totale
74,7	50	113,75	149%	66%

**Figure A.1: Schéma simplifié du procédé Hynol (Dong, Y. et Steinberg, M., 1997)**

Dong, Y.; Steinberg, M. Hynol—An Economical Process for Methanol Production from Biomass and Natural Gas with Reduced CO₂ Emission. *International Journal of Hydrogen Energy* 1997, 22 (10), 971–977. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00198-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00198-X).

Prakash, S. The Methanol Economy. 2015. https://eu-ems.com/event_images/presentations/Dr.%20Surya%20Prakash%20presentation%20.pdf (accessed 2023-03-23).

Annexe 3: Projets du BETO reliés à la conversion par hydropyrolyse jusqu'à 2017

Le nombre de projets liés à l'hydropyrolyse a été évalué manuellement à partir des BETO Peer Reviews de 2017 (projets de conversion thermochimique de la biomasse). Un carré jaune signifie que le projet paraît être lié directement ou indirectement à l'hydropyrolyse. Près de 69 % du budget semble ainsi lié à l'hydropyrolyse.

		Nombre de projets	33						
		Projets touchant directement ou indirectement pyrolyse	22	67%					
		Financement total	147 820 919 \$						
		Financement touchant directement ou indirectement pyrolyse	102 385 343 \$	69%					
									HP related
BETO 2017									
	Sujets	Financement	Porteurs	Début	Fin	Org	Évaluation BETC		
	Catalytic Upgrading of Thermochemical Intermediates to Hydrocarbons: Conversion of Ligno-cellulosic Feedstocks to Aromatic Fuels and High-Value Chemicals Consortium for Computational Physics and Chemistry	Liquéfaction par solvant + catalyseurs pour stabilisation des produits	4 000 000 \$	Randy Cortright	2011	2015	Virent E		8.05
		Développement de nouveaux catalyseurs	12 151 000 \$	Stuart Daw	2015	2018	Oak Ridge National, Argonne, PNNL, NREL, NETL...		8.55
	Brazil Bilateral—NREL-Petrobras Cooperative Research and Development Agreement	Étude co-utilisation d'huiles pyrolytiques dans les raffineries pétrolières pour les hydro-traiter.	302 000 \$	Helena Chum	2007	2016	NREL		8.40
	A Hybrid Catalytic Route to Fuels from Biomass Syngas	Kérosène d'éthanol par fermentation	1 480 000 \$	Mike Schultz	2011	2016	LanzaTe		8.35
	Catalytic Conversion of Cellulosic or Algal Biomass plus Methane to Drop-In Hydrocarbon Fuels and Chemicals	H2 avec tests méthane et algues	1 485 415 \$	Terry Marker	2015	2017	GTI		8.31
	Biomass-Derived Pyrolysis Oil Corrosion Studies	Étude corrosion des huiles pyrolytiques. Identifier les molécules responsables de la corrosion	6 065 000 \$	Jim Keiser	2016	2019	Oak Ridge		8.20
	Catalyst Cost Model Development	Développer méthodes pour évaluer les prix des catalyseurs	600 000 \$	Frederick Baddour	2015	2018	NREL, PI		8.20
	Analysis and Sustainability Interface	Analyses enviro-technico-économiques poussées de différents procédés (hydropyrolyse, fungal conversion)	2 650 000 \$	Sue Jones	2006	2016	PNNL		8.20
	Integration and Scale-Up + TC Capital Equipment	Vérifier la performance des unités de différents procédés, dont in-situ pyrolyse rapide + hydrotraitement, pour les mises-à-échelle	10 100 000 \$	Esther Wilcox	2014	2017			7.95
	Development and Standardization of Techniques for Bio-Oil Characterization	Développement des méthodes de caractérisation des huiles pyrolytiques	3 488 000 \$	Jack Ferrel	2013	2017			7.90
	Liquid Fuels via Upgrading of Indirect Liquefaction Intermediates	Amélioration des composés oxygénés légers du syngas	14 358 000 \$	Rob Dagle	2016	2019	PNNL		7.75
	One-Step, High-Yield Production of Fungible Gasoline, Diesel, and Jet Fuel Blendstocks from Ethanol without Added Hydrogen	Ethanol à BTX principalement	5 515 000 \$	John Hannon	2015	2017	Vertima		7.70
	Catalytic Upgrading of Biochemical Intermediates	Transformation catalytique des sucres et dérivés en carburant	7 100 000 \$	Rick Elander	2011	2019	NREL, O		7.70
	Thermochemical Conversion Platform Analysis	Analyses enviro-technico-économiques poussées pyrolyse rapide, co-procédé dans raffinerie standard	7 200 000 \$	Michael Talmadge	2002	2016	NREL		7.70
	THF Co-Solvent Biomass Fractionation to Catalytic Fuel Precursors with High Yields	Similaire à organosolv pour furfural et 5-hmf	4 625 000 \$	Charles Wyman	2015	2018	Universi		7.60
	Biomass Gasification for Chemicals Production Using Chemical Looping Techniques	Produire en une étape un syngas avec un ratio H2/CO de 1.7-2.2 et éviter l'utilisation de tar reformeur, wgs...	1 500 000 \$	Andrew Tong	2016	2019	Ohio Str		7.60
	Catalytic Processes for Production of a,w-diols from Lignocellulosic Biomass	Fractionnement biomasse en furfural, lignine et cellulose. Objectifs: hexanedio et pentanedio qui ont une haute valeur ajoutée (2000-4600 \$/t).	2 957 576 \$	George Huber	2015	2018	Universi		7.55
	Melt-Stable Engineered Lignin Thermoplastic: A Printable Resin	Transformation Lignine en thermoplastique	500 000 \$	Amit Naskar	2016	2018	Oak Ridge		7.55
	Renewable Hydrogen Production from Biomass Pyrolysis Aqueous Phase	Utilisation de cellules microbiennes d'électrolyse pour produire de l'hydrogène à partir des phases aqueuses de la pyrolyse	-	Abhijeet Borole	2013	2016	Oak Ridge		7.50
	Improved Hydrogen Utilization and Carbon Recovery for Higher-Efficiency Thermochemical Bio-Oil Pathways	Améliorer utilisation de l'hydrogène lors d'in-situ hydro-pyroly	900 000 \$	Dave Dayton	2014	2017	RTI, Halc		7.45
	Advanced Membrane Separations To Improve Efficiency of Thermochemical Conversion	Développement de membranes pour enlever l'eau des huiles pyrolytiques et autres	2 795 000 \$	Michael Hu	2016	2019	Oak Ridge		7.45
	ChemCatBio Overview	Améliorer mise à l'échelle du développement de catalyseurs: des connaissances fondamentales jusqu'à leur mise à l'échelle	-	Josh Schaidle	2016	2019	NREL, PI		7.45
	Advanced Catalyst Synthesis and Characterization	Production catalyseurs et leur caractérisation	900 000 \$	Theodore Krause	2016	2019	NREL, AI		7.40
	Recovering and Upgrading Biogenic Carbon in Biomass-Derived Aqueous Streams	Valorisation des phases aqueuses générées par pyrolyse ou hydrotraitement. Vise régler certaines problématiques du traitement des eaux	7 485 000 \$	Karl Albrecht	2016	2019	PNNI		7.30
	Fractional Multi-Stage Hydrothermal Liquefaction of Biomass and Catalytic Conversion into Hydrocarbons	Liquéfaction de la biomasse par plusieurs étapes avec de l'eau	3 400 000 \$	Randy Cortright	2013	2016	Virent I		7.20
	Catalytic Upgrading of Thermochemical Intermediates to Hydrocarbons	Unité de démonstration Haldor Topsoe/RTI hydrotraitement catalytique + stabilisation hydrogène.	4 349 928 \$	David Dayton	2011	2016	RTI, Halc		7.15
	Fractionation and Catalytic Upgrading of Bio-Oil	Recherche de procédé qui optimisent le fractionnement et la conversion pour maximiser la conversion carbone et minimiser l'utilisation de H2. Consiste en une pyrolyse en plusieurs étapes afin de séparer progressivement les composantes de la biomasse. Réduction environ 40 % H2	3 293 000 \$	Daniel Resasco	2013	2017	Universi		7.00
	Catalytic Fast Pyrolysis	Stabilisation des huiles par pyrolyse rapide catalytique et des vapeurs avant leur condensation	19 940 000 \$	Huamin Wang	2016	2019	PNNL		7.00
	Liquefaction of Agricultural and Forest Biomass to "Drop-In" Hydrocarbon Biofuels	Liquéfaction par solvant (huile de bois recyclée) pour obtenir bio-huile avec 20 % O2 avant hydrotraitement. Opération de liquéfaction entre 300-400 C à 27-48 bar	3 500 000 \$	Ryan Smith	2013	2017	Iowa Str		6.95
	Fast Pyrolysis and Upgrading	Catalyseur pour déoxyder huiles pyrolytiques	8 015 000 \$	Jae-Soon Choi	2016	2019	Oak Ridge		6.85
	Electrochemical Methods for Upgrading Pyrolysis Oils	Stabilisation des huiles pyrolytiques par méthode électrochimique	2 575 000 \$	Tedd Lister	2015	2016	Idaho N		6.75
	Building Blocks from Biocrude: High-Value Methoxyphenols	Développement de séparation hybride afin d'aller chercher le méthoxyphénols pour améliorer la viabilité de l'hydrolyse catalytique avec hydrotraitement.	1 987 000 \$	Ofei Mante	2016	2016	RTI		6.65
	Novel Electro-Deoxygenation Process for Bio-Oil Upgrading	Stabilisation des huiles pyrolytiques par méthode électrochimique	2 604 000 \$	Elango Elangovan	2013	2016	Ceramaf		6.65

Figure A.2: Projets du BETO de conversion thermochimique (2017)

Annexe 4: Estimations de la conversion carbone du procédé Enerkem

Les calculs associés au procédé Enerkem sont basés sur les données de production de l'entreprise (Enerkem, 2023). Avec 125 ML de méthanol produits, il est aisé de calculer la production massique de méthanol et la quantité de carbone contenu dans les produits : soit 37 ktC. 200 000 tonnes de résidus sont utilisées et il a été posé comme hypothèse que ces derniers étaient constitués de 50 %C : soit 100 ktC. Il est donc estimé une C.C. de 37 %.

Enerkem	L	t	tC
Prod méthanol	125000000	98625	36 984,38

Pour l'électrolyse de l'eau, si 90 MW de puissance ont été annoncés et que 50-60 kWh/kgH₂ sont nécessaires (Godula-Jopek, A. 2014), il peut être estimé une demande en hydrogène entre 12-14kt. Les coûts en énergie se calculent aisément sur 330 jours à 24 heures d'opération. 0.05 \$/kWh pour l'électricité a été employé pour les calculs. Il est donc estimé qu'il faudra déboursier 35.6 M\$ par année en énergie ou 0.29 \$/L produit.