



## LA TECHNOLOGIE DU SUPERCÉTANE<sup>MC</sup> AU CETC

### TECHNIQUES D'ÉNERGIE ÉCOLOGIQUE

Les activités visant la production de diesel à partir de sources renouvelables se poursuivent en raison des changements climatiques, du souhait exprimé de développer de nouveaux débouchés pour les produits agricoles et de la hausse ininterrompue des prix du pétrole. La production de biodiesel à partir d'huiles végétales et de graisses consistantes par des procédés d'estérification a suscité le plus grand intérêt et des développements commerciaux. Toutefois, d'autres procédés, qui se retrouvent au seuil de la commercialisation, permettent la transformation des huiles végétales, des graisses usées, du suif et d'autres substances contenant des triglycérides et des acides gras en produits énergétiques et chimiques à valeur ajoutée. Le Centre de la technologie de l'énergie de CANMET (CTEC), un élément de Ressources naturelles Canada, a mis au point un nouveau procédé technologique qui permet de transformer toutes ces substances en mélanges de diesel à haute teneur de cétane que l'on nomme SuperCétane<sup>MC</sup>.

#### Avantages du procédé SuperCétane au CETC

- La capacité de faire le traitement d'une multitude de matières premières, notamment des substances à taux élevé d'acides gras libres.
- La production de grandes quantités de SuperCétane du CETC avec un fort indice en cétane (~ 100) et un faible contenu en soufre (moins de 10 ppm).
- Le SuperCétane offre une très grande stabilité. Il ne cause aucun problème de stabilité pour le stockage.
- Le SuperCétane est entièrement compatible aux combustibles diesel tirés du pétrole, cela à toutes les concentrations. Il ne cause aucun problème dans les mélanges.
- Il entraîne la production d'un diesel à haute teneur de cétane, c'est-à-dire un taux plus élevé que dans le cas des procédés à base d'estérification.
- Il permet des réductions dans les émissions d'échappement de diesel, soit les émissions de NO<sub>x</sub>, de particules, d'hydrocarbures et de CO, cela en raison d'une forte valeur en cétane et

d'un ratio élevé hydrogène/carbone dans le combustible.

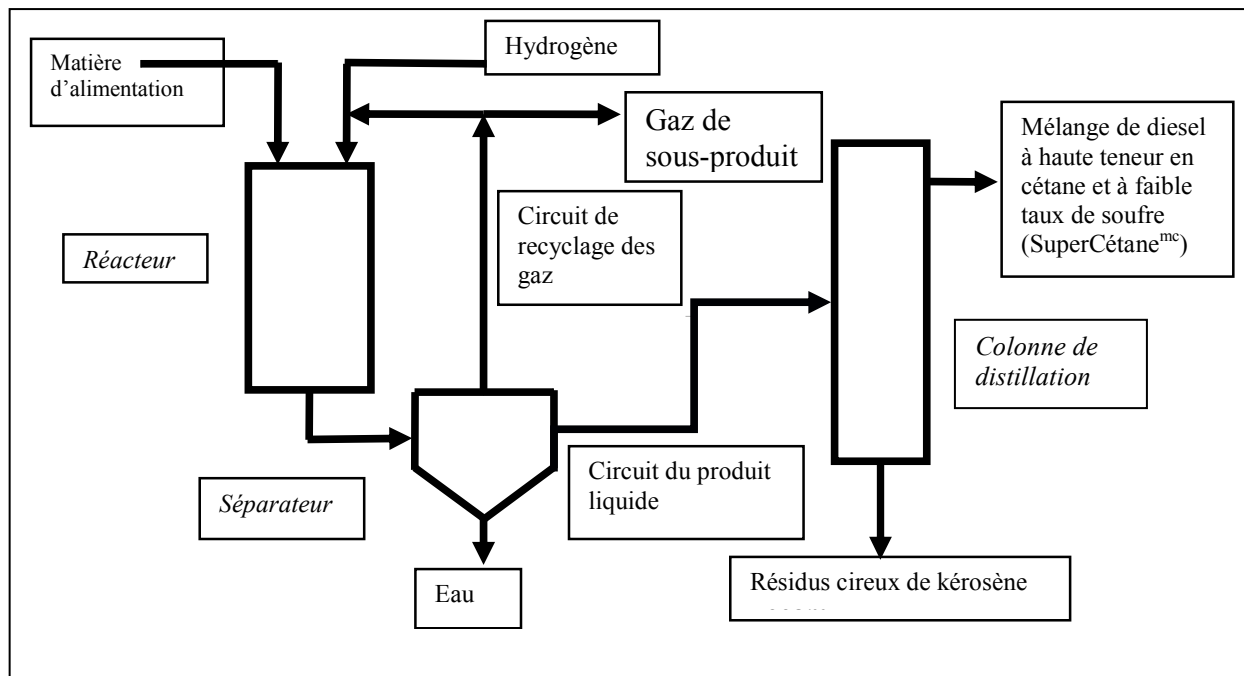
- Il favorise l'obtention de produits secondaires utilisables en hydrocarbures qui conviennent au circuit de raffinage du pétrole.

#### Le procédé

Le procédé du CETC, qui constitue une adaptation d'une méthode d'hydrotraitement faisant appel à des matériaux classiques de raffinage du pétrole, produit, dans des conditions exclusives d'exploitation, un cétane amélioré. On peut voir comment le procédé fonctionne dans le schéma donné à la figure 1.

Un grand nombre de réactions se produit durant le procédé, notamment l'hydrocraquage (c'est-à-dire l'éclatement des grandes molécules), l'hydrotraitement (c'est-à-dire l'extraction de l'oxygène) et l'hydrogénation (c'est-à-dire la saturation des liaisons doubles). Le procédé fait appel à un catalyseur commercial d'hydrotraitement de raffinage et à l'hydrogène. Celui-ci a été utilisé au CETC pour le traitement réussi de toute une panoplie de matières premières, notamment de l'huile de canola, de l'huile de soya, de l'huile de graine de moutarde, de la graisse consistante et du gras animal de diverses qualités provenant de l'industrie de l'équarrissage, ainsi que du tallöl (un sous-produit du procédé kraft). On a pu obtenir un rendement de 85 à 93 p. 100 de SuperCétane par volume. Le tableau 1 indique les principales caractéristiques des produits de SuperCétane obtenus à partir de plusieurs matières premières contenant des triglycérides. En outre, les scientifiques du CETC ont étudié le traitement préliminaire de certaines matières premières de moindre qualité comme de la graisse usée. Le tableau 1 donne également la liste des propriétés du SuperCétane obtenu à partir de graisses usées.

Les scientifiques du CETC ont récemment fabriqué un dispositif de développement du procédé (DDP) de 0,2 baril par jour afin de produire de grands volumes de SuperCétane destinés à la mise à l'essai des moteurs et des émissions d'échappement. Le DDP vient appuyer une installation semi-pilote (soit un réacteur tubulaire de 700 ml) qui se trouve également au CETC. Ces deux appareils permettent de poursuivre l'optimisation du procédé. Le procédé du SuperCétane a également été mis à l'essai avec succès dans un réacteur pilote d'hydrotraitement d'un baril par jour au sein des installations de recherche du CETC, cela en ayant recours à du tallöl dégoudronné comme matière première. Une quantité d'environ 3 800 litres de SuperCétane a été produite à partir du tallöl dégoudronné pour la vérification des émissions à Environnement Canada à Ottawa



(Ontario) et à la Société canadienne des postes à Vancouver (Colombie-Britannique).

## Le produit

Le procédé du CTEC permet d'obtenir un hydrocarbure liquide accompagné de sous-produits sous forme de gaz de brûleur et d'eau. Aucun glycérole n'apparaît dans le procédé.

L'hydrocarbure liquide peut se distiller en trois parties : du pétrole brut, du distillat moyen (le SuperCétane du CTEC) et des résidus cireux. Des quantités négligeables de pétrole brut et des volumes infimes de résidus cireux sont produits lorsque l'on a recours à de la graisse consistante, du suif et des huiles végétales comme matières premières. Comme la proportion de pétrole brut est si peu importante, il est habituellement pas nécessaire de l'extraire du SuperCétane. Les résidus cireux sont riches en kérosène et peuvent servir comme matières de raffinage ou comme combustibles d'alimentation des chaudières de production d'électricité. Il est possible de régler le point de coupe de distillation en vue de modifier le ratio des liquides dans les résidus cireux.

Le distillat moyen (soit le SuperCétane) constitue le principal liquide produit. Avec la graisse consistante et le suif, on obtient des rendements de 70 à 80 p. 100 (par poids) et de 85 à 93 p. 100 (par volume). Le distillat moyen s'avère principalement une chaîne continue d'hydrocarbures dans l'intervalle de distillation du diesel avec un indice d'octane allant jusqu'à 100 selon les matières premières utilisées (l'indice de cétane est une mesure relative à la qualité d'allumage).

Un combustible diesel à haute teneur de cétane est habituellement reconnu comme étant un produit permettant de réduire les émissions de polluants par les moteurs et d'améliorer les économies de consommation de carburant. On obtient généralement un indice élevé de cétane en ayant recours à des additifs commerciaux à base de nitrate ou par un raffinage plus intensif du pétrole dans la production de diesel. Le SuperCétane<sup>mc</sup> du CTEC

représente une option nouvelle et renouvelable. Il ressemble au diesel classique lorsque l'on l'analyse par couplage CG-SM, en plus d'être miscible en toute proportion dans le diesel lui-même. Son contenu en soufre est de moins de 10 ppm, ce qui le rend conforme aux spécifications de 2006 en matière de diesel.

Les produits d'amélioration commerciaux du cétane sous forme de nitrate d'alkyle ont une influence non linéaire sur les indices du produit (qui se mettent à plafonner après une hausse restreinte). À l'opposé, le SuperCétane du CTEC a une influence linéaire sur la valeur en cétane du diesel, laquelle est directement proportionnelle à sa concentration dans le mélange. Les études menées au CTEC indiquent que le mélange du SuperCétane avec des produits d'amélioration commerciaux du cétane (des nitrates) permette à la valeur de ce dernier dans le produit final de s'accroître en conséquence. En fait, la hausse de l'indice de cétane occasionnée par les nitrates est plus importante avec l'ajout de quantités de SuperCétane.

La gravité spécifique du SuperCétane est semblable à celle du diesel régulier, tandis que sa viscosité est semblable à celle du diesel. On a vérifié la biodégradabilité du SuperCétane à l'Université de Sherbrooke en ayant recours à la méthode d'essai par respirométrie du CEC L-33-T-82. Un échantillon d'huile de soya estérifié pour le biodiesel et un échantillon d'huile de soya hydrotraité ont fait l'objet d'essais. Les deux échantillons étaient 97 p. 100 biodégradables en comparaison de 45 p. 100 pour le diesel régulier.

Les produits secondaires sous forme de gaz de brûleur se composent principalement d'hydrogène accompagné de faibles niveaux de méthane, d'éthane, de propane, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone.

## Essais sur la combustion et les émissions

Le SuperCétane du CTEC a été l'objet de mises à l'essai par la société ORTECH (de Toronto, au Canada), par le Centre de la technologie environnementale à Environnement Canada (à Ottawa, au Canada) et par la société Advanced Engine

Technology Itée (à Ottawa, au Canada). Ces diverses vérifications visaient à étudier la combustion du produit, ainsi que les émissions qui en découlaient, à l'intérieur de moteurs à cylindre unique ou à multiples cylindres. Généralement, le SuperCétane présentait une réduction des émissions gazeuses, notamment dans celles des hydrocarbures au total (THC et NMHC), du NO<sub>x</sub>, des particules et du monoxyde de carbone. Selon les constatations faites, cette réduction découlait en grande partie de l'amélioration dans les caractéristiques de la combustion. Comme l'on s'y attendait, la réduction la plus importante des émissions intervenait dans les cas où le SuperCétane était ajouté au diesel de faible qualité (avec un indice de cétane inférieur à 40). Dans cette perspective, le produit du CTEC peut s'avérer le plus adéquat dans les mélanges de distillats moyens de moindre qualité.

Le CTEC a mis la touche finale à un projet réalisé avec la société Advanced Engine Technology Itée d'Ottawa, projet destiné à établir si l'ajout d'une petite quantité de SuperCétane et de biodiesel au diesel obtenu à partir des sables bitumineux était susceptible d'accroître la qualité du combustible et de réduire les émissions à l'échappement. Les résultats obtenus à cette occasion indiquent que le mélange de ces combustibles renouvelables avec des diesels à faible teneur en cétane contribuait à réduire les émissions de particules et d'oxydes d'azote à l'échappement. On a également constaté une faible augmentation de la quantité des hydrocarbures non brûlés, toutefois, cet effet pouvait être atténué ou éliminé en ayant recours à des convertisseurs catalytiques résistants à l'oxydation. Selon les observations faites, une concentration plus élevée de SuperCétane entraînait une diminution correspondante des émissions de particules et d'oxyde d'azote.

Le SuperCétane a également fait l'objet d'évaluations au National Research Centre for Alternative Fuels, Engines and Emissions, un élément de l'Université West Virginia. Ces études faisaient partie intégrante du Programme de diesel à faibles émissions du Texas au sein de sa Commission sur la qualité de l'environnement. Les scientifiques de l'Université West Virginia ont alors constaté une réduction dans les émissions globales d'hydrocarbures (THC et NMHC), de monoxyde de carbone (CO), de particules et de NO<sub>x</sub> en ayant recours à des mélanges de SuperCétane (de 6 à 12 p. cent de volume) avec du diesel EPA ou B20 (20 p. 100 d'esters méthyliques et 80 p. 100 de diesel EPA).

Un autre avantage à l'utilisation du SuperCétane du CTEC est qu'elle entraîne des économies de carburant. Ainsi, dans le cadre d'un programme d'essai de six mois, la Société canadienne des postes a exploité un parc de ses fourgonnettes de livraison dans la région de Vancouver, au Canada, en utilisant le SuperCétane pour réaliser des économies de carburant atteignant les 8 p. 100.

### Étude de faisabilité économique

Dans le cadre d'un marché conclu avec le CTEC, la société C. J. Wheeler Process Consultant inc. de Calgary a, en 2006, complété une deuxième étude de faisabilité technique et économique (une étude commerciale confidentielle) en vue de la construction et de l'exploitation d'installations commerciales permettant de transformer des huiles tirées de la biomasse (notamment des huiles végétales et de la graisse consistante) en produit

d'amélioration du cétane et en lubrifiant de base paraffinique (cireux). On envisageait alors deux sortes de capacités de production pour les installations, soit 400 ou 800 barils par jour. L'étude englobait l'élaboration d'un diagramme des opérations et la simulation informatique d'installations à échelle commerciale afin d'établir le bilan de masse et le bilan énergétique, les dimensions et le coût des principales pièces d'équipement, ainsi que les investissements en capital, les coûts de fonctionnement et la période de récupération. On a prévu construire les installations dans la ville d'Edmonton, en Alberta, au Canada. Il s'avère que le coût en capital pour des installations de 800 barils par jour était d'environ 12,7 millions de dollars américains (en 2005). La période de récupération était de 2,4 années en se fondant sur un prix de 2,96 dollars américains le kg pour l'hydrogène, un prix de 0,33 dollar américain le kg pour les matières premières et un prix de vente de 0,69 dollar américain pour le SuperCétane. La période de récupération correspond au coût en capital divisé par les recettes nettes.

L'emplacement, le prix de l'hydrogène, ainsi que le coût et l'accessibilité aux matières premières, constituent les principaux facteurs à considérer pour la viabilité des installations. De possibles encouragements fiscaux n'ont pas été pris en compte dans l'étude de faisabilité.

### Applications commerciales possibles

- Il est possible de mélanger le SuperCétane avec des distillats moyens hors normes dans le but d'en accroître l'indice de cétane, d'en améliorer la combustion dans les moteurs au diesel et d'en atténuer les émissions à l'échappement. On n'y constate aucun problème de miscibilité ou de stabilité puisque les composantes du SuperCétane sont essentiellement des hydrocarbures déjà présents dans les distillats moyens du pétrole.
- Un des graves problèmes qui se manifestent avec les mélanges de biodiesel B20 (soit 20 p. 100 d'esters méthyliques et 80 p. 100 de diesel) est que les émissions de NO<sub>x</sub> se présentent à des niveaux identiques, et parfois même supérieurs, à ceux du diesel régulier. L'ajout du SuperCétane du CTEC aux mélanges de biodiesel a démontré la capacité du produit à réduire les émissions de NO<sub>x</sub>.
- Certains composés de diesel réagissent mal à l'ajout de cétane classique d'amélioration à base de nitrate. Le SuperCétane peut rendre ces composés plus réceptifs aux ajouts. En effet, le SuperCétane a démontré son efficacité sur le plan de l'effet synergique à l'intérieur des produits d'amélioration commerciaux à base de cétane (les nitrates), contribuant à accroître le rendement global du diesel en fonction de la quantité ajoutée.
- Le SuperCétane du CTEC et la portion cireuse lourde (les résidus) peuvent constituer des sources renouvelables de kérosène normal pour des applications de raffinage et des applications pétrochimiques.

## Brevets

1. Craig, W. K. et Soveran, D. W. « Production of hydrocarbons with a relatively high cetane rating », brevet É.-U. n° 4,992,605 (12 février 1991).

2. Craig, W. K. et Soveran, D. W. « Production of hydrocarbons with a relatively high cetane rating », brevet Canada n° 1,313,200 (26 janvier 1993).

3. Monnier, J., Tourigny, G., Soveran, D. W., Wong, A., Hogan, E. N. et Stumborg, M. « Conversion of biomass feedstock », brevet É.-U. n° 5,705,722 (6 janvier 1998).

4. Monnier, J., Tourigny, G., Soveran, D. W. « Conversion of depitched tall oil to diesel fuel additive », brevet Canada n° 2,149,685 (14 septembre 1999).

## Demande de brevets

5. Monnier, J., Ikura, M. et Tourigny, G., « Production of high-cetane diesel fuel from low-quality biomass-derived feedstocks », brevet É.-U. n° 2007/0068848 (29 mars 2007).

6. Monnier, J., Ikura, M. et Tourigny, G., « Production of high-cetane diesel fuel from low-quality biomass-derived feedstocks », demande internationale de brevet (PCT) n° WO 2007/033460 (29 mars 2007).

Table 1 - Characteristics of SUPERCETANE™ produced from vegetable oils, animal fats and waste restaurant grease

Feed		YG / tallow blend	Crude Brown Grease	Soya oil	Restaurant trap grease (Note 1)
Density at 25°C, kg/m <sup>3</sup>	ASTM D4052	775.4	785.8	776.7	783.2
API gravity API, °API	ASTM D1250	49.07	46.79	n.d.	n.d.
Elemental analysis					
C, wt%	ASTM D5291 (method B)	85.2	85.2	85.1	85.9
H, wt%	ASTM D5291 (method B)	15.0	14.7	14.6	14.1
N, ppm	ASTM D4629	<0.3	<0.3	<5	8
S, ppm	ASTM D2622	<10	10	<5	<10
O, wt%	NAA	n.d.	n.d.	<0.01	0.05
Kinematic viscosity @ 40°C, cSt	ASTM D445	3.17	3.16	3.54	2.079
Flash point, °C	ASTM D93 / D6450	112	108.5	138.2	73.0
Cloud point, °C	ASTM D5773	18.4	14.9	21.8	-2.5
Total acid number, mg KOH/g	ASTM D664	<0.05	<0.05	0.042	0.013
Cetane number	ASTM D6890	106.3	87	109	75.4
Lubricity test, micron	BOTD Wear Scar Diam.	571	617	n.d.	n.d.
Simulated distillation, °C	ASTM D2887				
IBP		169.2	171.7	194.1	137.8
10		273.6	252.6	290.9	195.6
50		313.4	303.5	331.8	273.6
90		333.8	317.9	326.0	302.4
FBP		359.6	377.4	332.5	317.4

Note 1: Characteristics of products from modified process

Annexe 1 – Caractéristiques des produits de SuperCétane<sup>mc</sup>

SuperCétane est une marque commerciale de Sa Majesté la Reine du Chef du Canada.

### Contacts techniques:

Dr. Jacques Monnier  
Chercheur scientifique  
Centre de la technologie de l'énergie de CANMET  
Ressources naturelles Canada  
(613) 995-1631  
[jmonnier@nrcan.gc.ca](mailto:jmonnier@nrcan.gc.ca)

Mr. Ed Hogan  
Gestionnaire, technologie  
Centre de la technologie de l'énergie de CANMET  
Ressources naturelles Canada  
(613) 996-6226  
[ehogan@nrcan.gc.ca](mailto:ehogan@nrcan.gc.ca)

### Contacts commercial:

M. Roy Prokopuk  
Centre de la technologie de l'énergie de CANMET  
Ressources naturelles Canada  
(613)996-8693  
[prokopuk@nrcan.gc.ca](mailto:prokopuk@nrcan.gc.ca)