

**Production de biocarburant à la ferme à
partir des solides de lisier provenant des
systèmes de séparation au
bâtiment : étude de faisabilité**

Rapport final

Rapport présenté à la :
Fédération des producteurs de
porcs du Québec

irda Institut de recherche
et de développement
en agroenvironnement

oleotek

Projet IRDA # : 100021 (140157)

Par :

Stéphane Godbout, ing., P.Eng., Ph.D., agr.
Stéphane P. Lemay, ing., P. Eng., Ph.D.
Jean-Pierre Larouche, chimiste
Martin Belzile, ing. jr., M.Sc.
Frédéric Pelletier, ing., M.Sc.
Alain Tremblay, M.Sc.

29 mai 2009

L'Institut de recherche et de développement en agroenvironnement (IRDA) est une corporation de recherche à but non lucratif, constituée en mars 1998 par quatre membres fondateurs soit le ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation (MAPAQ), l'Union des producteurs agricoles (UPA), le ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) et le ministère du Développement économique, de l'Innovation et de l'Exportation (MDEIE).



Notre mission

L'IRDA a pour mission de réaliser des activités d'acquisition de connaissances, de recherche, de développement et de transfert visant à favoriser le développement durable de l'agriculture.

Pour en savoir plus

www.irda.qc.ca

**Production de biocarburant à la ferme à
partir des solides de lisiers provenant
des systèmes de séparation au
bâtiment : étude de faisabilité**

Rapport final

Présenté à la :

Fédération des producteurs de
porcs du Québec

Préparé par :

ORIGINAL SIGNÉ

Stéphane Godbout, ing., P. Eng.,
Ph.D. et agr.
IRDA

ORIGINAL SIGNÉ

Stéphane P. Lemay, ing., P. Eng.,
Ph.D.
IRDA

ORIGINAL SIGNÉ

Jean-Pierre Larouche, chimiste
IRDA

ORIGINAL SIGNÉ

Martin Belzile, ing. jr., M.Sc.
IRDA

ORIGINAL SIGNÉ

Frédéric Pelletier, ing., M.Sc.
IRDA

ORIGINAL SIGNÉ

Alain Tremblay, chimiste, M.Sc.
OLEOTEK

29 mai 2009

Équipe de réalisation du projet :

Répondant et responsable scientifique : Stéphane Godbout, ing., P.Eng, agr. Ph.D.

Collaborateurs : Stéphane P. Lemay, ing., P.Eng., Ph.D.
Jean-Pierre Larouche, chimiste
Martin Belzile, ing. jr., M.Sc.
Frédéric Pelletier, ing., M.Sc.
Alain Tremblay, chimiste, M.Sc.
Olga Solomatnikova, M.Sc.
Sylvain Savard, chimiste, Ph.D.
Roxanne Bernier, chimiste, M.Sc.
Francis Pouliot, ing., M.B.A.
Claude Charest, agr.
Maryse Trahan, agr.
Caroline Côté, agr., Ph.D.
Patrick Chevillon, ingénieur
Lorie Hamelin, ing. jr., M.Sc.
Mausam Verma, ing., Ph.D.
Dominique Baril-Tremblay, économiste, M.Sc.
Lota-Dabio Tamini, agroéconomiste., Ph.D.

Les lecteurs qui souhaitent commenter ce rapport peuvent s'adresser à :

Stéphane Godbout
Institut de recherche et de développement en agroenvironnement (IRDA)
2700, rue Einstein
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : (418) 646-1075
Télécopieur : (418) 644-6855
e-mail : stephane.godbout@irda.qc.ca

Résumé

Le but du projet consistait à analyser, tant sur le plan environnemental, technique, économique que sanitaire, différents scénarios (regroupant des technologies existantes) de production de carburant liquide à base de solides issus de la séparation du lisier de porc à l'aide de deux technologies, l'une utilisant l'oléochimie et l'autre la pyrolyse.

Malgré qu'il ait été possible de synthétiser du biodiesel par un procédé oléochimique à partir de lisier de porc, le procédé est économiquement non rentable (180 \$ pour 7,7 g de biodiesel). L'obstacle majeur pour la rentabilité est directement relié au coût des solvants ainsi qu'à la coloration du biodiesel produit, rendant la purification de celui-ci et la récupération du glycérol produit très difficile, voire impossible. Par conséquent, dans le contexte actuel, il n'est pas intéressant d'utiliser l'oléochimie pour produire du biodiesel à partir du solide de lisier de porc.

Au total, trois essais complets de pyrolyse ont été réalisés comportant trois différentes températures finales. En considérant que la production d'une phase liquide organique (biohuile) était la cible, les meilleurs rendements ont été obtenus à 403 °C. En effet, lors de cet essai, 27 % des produits représentaient la phase organique (biohuile), tandis que 40 % étaient du charbon et 21 % étaient sous forme gazeuse. Une phase aqueuse composée de près de 70 % d'eau constituait le dernier 12 %. Le pouvoir calorifique de la biohuile atteint près de 30 MJ/kg (cette valeur est plus de 40 MJ/kg pour un diesel) tandis que celui du charbon est de 19,4 MJ/kg. Le trop grand contenu en eau ne permet pas à la phase aqueuse de brûler. Donc, il est possible de produire une biohuile ayant un pouvoir calorifique important, mais les rendements obtenus (ex. : modification des températures, du temps de résidence, des températures de condensation, etc.) devront être améliorés afin d'avoir une plus grande portion de phase organique (biohuile).

Le projet visait également à étudier la faisabilité de coupler les deux technologies. En fait, puisqu'il a été démontré qu'il n'est pas intéressant de faire une extraction oléochimique, seule ou préalablement au procédé pyrolytique, le couplage des deux technologies n'est ni envisageable ni souhaitable dans le présent contexte.

Compte tenu des conditions d'opération de ces technologies, les produits obtenus représentent un très faible risque pour la santé.

Dans les conditions actuelles, la rentabilité de la pyrolyse pour une entreprise porcine type n'est pas garantie. L'économie sur le coût d'opportunité de la terre et sur les coûts d'épandage ne permet pas de compenser les coûts supplémentaires occasionnés par l'acquisition de cette technologie. Toutefois, dans une optique de coût croissant des terres, d'économie d'échelle et d'optimisation du procédé de pyrolyse, il est envisageable que cette technologie devienne économiquement viable. Cette viabilité pourrait être plus rapidement atteinte dans un contexte de coût croissant de l'énergie et de l'instauration d'une filière d'utilisation des biohuiles. Par conséquent, il serait souhaitable de poursuivre les travaux de recherche et développement afin de rendre cette technologie rentable et utilisable à la ferme.

Table des matières

Résumé.....	v
Table des matières.....	vii
Liste des tableaux.....	ix
Liste des figures.....	xi
1 Introduction.....	12
1.1 Mise en contexte.....	12
1.2 Hypothèses de la recherche.....	14
1.3 But.....	15
1.4 Objectifs initiaux et modifications de ces derniers.....	15
1.5 Objectifs spécifiques finaux.....	16
2 Revue de littérature.....	17
2.1 Généralités.....	17
2.2 Les procédés applicables à la valorisation énergétique de la biomasse.....	17
2.2.1 Les grandes familles de technologies.....	17
2.2.2 La transestérification.....	18
2.2.3 La conversion thermochimique.....	20
2.3 Utilisation des produits résultants.....	26
3 Le biosolide de lisier de porc.....	28
4 Essais oléochimiques.....	29
4.1 Méthodologie.....	29
4.2 Résultats.....	29
4.2.1 Extraction des huiles et des graisses.....	29
4.2.2 Synthèse du biodiesel à partir des huiles et des graisses extraites du lisier.....	31
4.2.3 Purification du biodiesel.....	32
4.2.4 Caractérisation des acides gras par chromatographie en phase gazeuse.....	32
4.2.5 Discussion et sommaire des essais oléochimiques.....	34
5 La pyrolyse.....	36
5.1 Méthode.....	36
5.1.1 Les réactions.....	36
5.1.2 Détermination du profil d'identification des composés organiques volatils.....	37
5.1.3 Détermination des acides carboxyliques.....	38
5.2 Résultats et discussion.....	38
5.2.1 Paramètres et rendements des essais.....	38
5.2.2 Caractérisation des biosolides d'entrée et des charbons pyrolytiques.....	39
5.2.3 Caractérisation des liquides pyrolytiques.....	42

5.2.4	Profil d'identification des composés organiques volatils.....	44
5.2.5	Les acides carboxyliques.....	47
5.2.6	Discussion et sommaire des essais de pyrolyse	52
6	Discussion générale et bilans	53
7	L'analyse technico-économique	57
7.1	Méthodologie	57
7.2	Le scénario	57
7.3	Les coûts et valeurs des produits.....	58
7.3.1	Coût d'épandage.....	58
7.3.2	Coût d'infrastructure	58
7.3.3	Dépense énergétique	58
7.3.4	Salaire.....	58
7.3.5	Produit de la pyrolyse.....	59
7.3.6	Coût d'opportunité de la terre	59
7.3.7	Les éléments de coûts.....	59
7.3.8	Les éléments de revenus.....	60
7.4	Discussion	61
8	Avis sur des aspects spécifiques reliés à la pyrolyse	61
8.1	Les aspects sanitaires (Caroline Côté)	61
8.2	Faisabilité d'utiliser les carcasses d'animaux comme intrant du procédé (Patrick Chevillon).....	62
8.3	La brevetabilité d'un nouveau procédé de pyrolyse pour la biomasse d'origine agricole (animale et végétale)	63
8.3.1	Brève revue des brevets américains	63
8.3.2	Brève revue des brevets canadiens.....	65
8.3.3	Sommaire et avis	65
9	Conclusion	66
10	Diffusion et retombées.....	68
11	Remerciements.....	68
12	Références.....	69
	Annexe – Documents de diffusion.....	75

Liste des tableaux

Tableau 1.	Compilation des caractéristiques des biosolides issus des systèmes de séparation disponibles commercialement au Québec.	13
Tableau 2.	Caractéristiques physico-chimiques des solides bruts avant et après séchage.....	28
Tableau 3.	Pourcentage d'huile et de graisse obtenu en fonction des solvants d'extraction	30
Tableau 4.	Contenu en ester du biodiesel distillé.....	33
Tableau 5.	Contenu en ester du biodiesel purifié sur gel de silice retrouvé dans la fraction liquide	34
Tableau 6.	Paramètres des essais	39
Tableau 7.	Rendements des essais	39
Tableau 8.	Caractérisation des solides sur base tel que reçu.....	40
Tableau 9.	Valeur calorifique de quelques combustibles.....	40
Tableau 10.	Bilan de matière sur les solides	42
Tableau 11.	Caractéristiques physiques des jus pyrolytiques	43
Tableau 12.	Identification des composés organiques détectés dans les jus pyrolytiques	45
Tableau 13.	Détermination des acides carboxyliques (mg/kg sur base tel que reçu)	48
Tableau 14.	Rendements en liquide pour 100 kg de lisier séparé sec traité à 586°C	50
Tableau 15.	Rendements en liquide pour 100 kg de lisier séparé sec traité à 403°C	50
Tableau 16.	Rendements en liquide pour 100 kg de lisier séparé sec traité à 238°C	51
Tableau 17.	Résumé des scénarios étudiés lors de l'analyse économique.....	58
Tableau 18.	Résultats de l'analyse économique en fonction des scénarios étudiés.....	60

Liste des figures

Figure 1.	Réaction de transestérification	19
Figure 2.	Les différentes avenues de la conversion thermochimique (adapté de Demirbas, 1995).....	20
Figure 3.	La réaction de pyrolyse de la biomasse simplifiée.....	24
Figure 4.	Avenue possible de la biohuile.....	27
Figure 5.	Réacteur PARR	31
Figure 6.	Croquis du montage utilisé pour la pyrolyse.....	36
Figure 7.	Photo du montage utilisé pour la pyrolyse.....	36
Figure 8.	Profil des COV dans les jus de l'essai à 586°C	46
Figure 9.	Profil des COV dans les jus de l'essai à 403°C	46
Figure 10.	Profil des COV dans les jus de l'essai à 238°C	47
Figure 11.	Acides gras dans les phases organiques (mg/kg)	49
Figure 12.	Acides gras dans les phases aqueuses (mg/kg)	49
Figure 13.	Bilan de masse et énergétique du concept utilisant un procédé de pyrolyse.....	56

1 Introduction

1.1 Mise en contexte

Au cours des dernières années, le nombre de producteurs de viande animale a drastiquement chuté au profit d'une plus grande concentration d'animaux par exploitation. Cette nouvelle réalité a été porteuse de plusieurs problématiques de nature environnementale, dont celle des surplus des lisiers et, conséquemment, de celle du phosphore.

Actuellement, la production porcine subit beaucoup de pression sociale, rendant sa viabilité de plus en plus vulnérable. Afin de répondre aux revendications de la population, plusieurs législations ont été mises en place, comme celle basée sur l'équilibre en phosphore. Cette législation a pour effet d'augmenter les superficies nécessaires à l'épandage des déjections, amenant plusieurs producteurs porcins vers une problématique de surplus de lisiers. L'utilisation de la fertilisation comme mode de valorisation des lisiers devient ainsi une pratique limitée. Parallèlement à cette problématique, la conscientisation entourant les émissions de gaz à effet de serre a beaucoup évolué. L'énergie fossile utilisée par l'homme est en grande partie responsable de ces émissions. Considérant ce contexte, il devient essentiel d'explorer le potentiel de sources énergétiques renouvelables (Godbout et al., 2008). Selon He et al. (2000), le solide de lisier de porc est une biomasse au potentiel énergétique particulièrement riche qui possède l'avantage d'avoir été partiellement raffinée par les porcs lors de la digestion (He et al., 2000). Cette source semble particulièrement intéressante puisqu'elle permet non seulement d'affronter la problématique énergétique, mais aussi celle des surplus de lisiers et la valorisation de la phase solide.

Pour pallier au problème de surplus, plusieurs institutions se sont penchées sur la mise au point de systèmes de traitement des lisiers. Parmi les différentes solutions étudiées, la séparation solide-liquide sous les lattes semble être une alternative intéressante pour résoudre le problème de surplus de phosphore à la ferme en plus de ses impacts particulièrement positifs sur l'ambiance et l'environnement du bâtiment porcin, les conditions hygiéniques et la diminution des émissions d'odeurs nuisibles (Jongebreur, 1981). Jusqu'à maintenant, plusieurs types de séparation sous les caillebotis ont été développés dont notamment les convoyeurs à courroies (Ogink et al., 2000), les gouttières, les filets mobiles (Jongebreur, 1981; Kroodsma, 1986; Marchal, 2002) et les systèmes à grattes avec fonds de dalots en pente (Von Bernuth, 2001; Voermans and Poppel, 1993). Peu importe le système, celui-ci mène à la production d'un biosolide.

Les biosolides issus de ces nouveaux types de séparation ont des caractéristiques différentes des lisiers bruts et également légèrement différentes des solides séparés issus des systèmes de séparation mécanique, telles la centrifugation et les presses à vis (tableau 1). La principale différence réside dans la masse volumique. En effet, dans le cas des biosolides de séparation sous les lattes, cette dernière est près du double de celle des

biosolides issus des séparateurs décanteurs-centrifuges ou à vis. Donc, le biosolide issu de la séparation sous les lattes est plus dense (moins aéré), ce qui ne permet pas d'envisager un compostage direct. Toutefois, les solides issus de la séparation au bâtiment ont généralement une teneur en matière sèche de près de 30 % et un pourcentage de cendre de 15 %, permettant d'envisager des traitements spécifiques, tels ceux pour la transformation énergétique.

Tableau 1. Compilation des caractéristiques des biosolides issus des systèmes de séparation disponibles commercialement au Québec.

Paramètre	Unité	Mécanique			Isolement sous les lattes	
		Décanteur centrifuge ^{1 et 3}	Séparateur à vis FAN ²	Pressoir rotatif ³	Gratte en V ¹	Courroies ¹
Masse volumique	kg/m ³	400 à 600 ³	400 à 600 ²	700 ⁴	1 067 ⁵	1 050 ^{1,6}
Teneur en matière sèche	%	33 à 40 ⁴	25 à 35 ²	24	29	28
Matière organique	%	82	-	-	24	22
Carbone organique	%	-	-	-	12	11
Azote total	mg/kg	12 104	-	-	15 200	11 361
Azote ammoniacal (N-NH ₄)	mg/kg	3 298	3 075	2 525	3 200	1 852
Phosphore (P)	mg/kg	7 651	29 161	6 248	5 000	7 600
Phosphore assimilable (P ₂ O ₅)	mg/kg	-	-	-	11 000	17 400
Potassium (K)	mg/kg	2 492	4 271	1 690	5 200	3 280
Potassium assimilable (K ₂ O)	mg/kg	-	-	-	6 300	3 940
Calcium (Ca)	mg/kg	8 993	68 231	7 008	4 700	14 020
Magnésium (Mg)	mg/kg	-	3 116	3 053	2 700	1 896
Aluminium (Al)	mg/kg	147	-	184	96	264
Bore (B)	mg/kg	11	-	17	7	3
Cuivre (Cu)	mg/kg	48	57	109	195	48
Fer (Fe)	mg/kg	532	-	799	424	560
Manganèse (Mn)	mg/kg	144	430	176	125	107
Zinc (Zn)	mg/kg	158	497	477	251	337
Sodium (Na)	mg/kg	718	-	512	2	790
Cendres	%	-	-	-	-	21

¹ Larose et al., 2007; ² Godbout et al., 2002; ³ Martin et al., 2006; ⁴ Données internes de l'IRDA;

⁵ Guimond et al., 2007; ⁶ Dufour et al., 2005.

Il existe différentes façons d'extraire l'énergie emmagasinée dans la biomasse. Ces techniques peuvent être regroupées sous deux grandes familles : les procédés chimiques et les procédés biologiques. Les procédés chimiques comprennent entre autres les procédés telles la pyrolyse, la gazéification, la liquéfaction (Demirbas, 2001) et la transestérification. Ce dernier procédé pourrait être intéressant si le contenu en gras du solide de lisier était suffisant. Selon des représentants d'OLEOTEK, une teneur en gras total supérieure à 8 % pourrait permettre de produire du biodiesel par le biais de l'oléochimie.

Quant aux procédés biologiques, l'un d'entre eux est particulièrement utilisé en production animale, soit la digestion anaérobie. Toutefois, Chang (2004) a obtenu 44,5 % plus d'énergie du biogaz soutiré grâce à la conversion thermochimique (plus spécifiquement la gazéification) qu'avec la digestion anaérobie en utilisant du fumier de volailles comme substrat. Avec du fumier de bovins, ce pourcentage était de 32,0 %. De plus, ce type de digestion se fait généralement en phase liquide, ce qui va à l'encontre de l'approche de gestion des déjections proposée.

Le lisier et son biosolide contiennent de la lignine et de la cellulose et peuvent donc être qualifiés de matières ligno-cellulosiques (He et al., 1999). De plus, puisque la lignine présente dans le lisier est difficile à décomposer, il semblerait que le processus de conversion thermochimique en soit facilité. Par contre, le fait que la quantité de lignine présente ne soit pas importante, fait en sorte que la production d'huile risque d'être moins grande, son contenu énergétique étant associé à la quantité de lignine (He et al., 1999).

Parmi les procédés relevés dans la littérature lors de la mise en place du projet, la conversion thermochimique (CTC) de l'Université d'Illinois (He et al., 1999 et He et al., 2000), la pyrolyse et la transestérification par oléochimie semblaient intéressantes pour la problématique du Québec puisqu'elles produisent un carburant liquide facilement transportable et pouvant être entreposé (Demirbas, 2001). Toutefois, les procédés de l'Université d'Illinois et la transestérification par oléochimie étaient d'autant plus intéressants qu'il y avait actuellement un chercheur américain, Dr Zhang de l'Université d'Illinois, qui était en lien avec les chercheurs de l'IRDA et qu'il existait également une corporation québécoise, OLEOTEK, travaillant spécifiquement avec les procédés oléochimiques.

1.2 Hypothèses de la recherche

Deux hypothèses de recherche gouvernent le présent projet :

- Il est possible, à partir de solides de lisier de porc issus d'un système de séparation, de générer un carburant liquide aux propriétés hautement énergétiques;
- Il est faisable, techniquement et économiquement, d'implanter à la ferme un procédé respectueux de l'environnement permettant de transformer des solides de lisier de porc en carburant liquide.

1.3 But

Le but du projet consiste à analyser, tant sur le plan environnemental, technique, économique que sanitaire, différents scénarios (regroupant des technologies existantes) de production de carburant liquide à base de solides issus de la séparation du lisier de porc.

1.4 Objectifs initiaux et modifications de ces derniers

Lors du démarrage du projet de recherche, les objectifs spécifiques étaient de :

- Effectuer une mise à jour de l'état des connaissances du procédé de conversion thermochimique du lisier de porc en huile brute et de vérifier la faisabilité théorique de produire du biodiesel par un procédé oléochimique;
- Produire, à l'échelle laboratoire, de l'huile brute à l'aide d'un prototype adapté d'un réacteur à conversion thermochimique;
- À l'échelle laboratoire, produire du biodiesel en utilisant un procédé oléochimique;
- Étudier la faisabilité de coupler les deux technologies en série;
- Étudier la faisabilité de traiter les carcasses d'animaux à la ferme par l'un de ces procédés;
- Réaliser une analyse technico-économique et environnementale du concept.

Le deuxième objectif du projet impliquait l'envoi d'échantillons au laboratoire du Dr Zhang (He et al., 1999) à l'Université de l'Illinois aux États-Unis. Plus précisément, le solide de la séparation du lisier provenant des laboratoires de l'IRDA devait être acheminée à la fois à OLEOTEK et à l'équipe du Dr Zhang. Les deux équipes devaient appliquer leur procédé respectif avant de retourner à l'IRDA les sous-produits résultants, soit l'hydrocarbure et le résidu. Ensuite, une partie du résidu provenant de chez OLEOTEK devait être acheminée à l'équipe du Dr Zhang pour qu'elle y effectue son traitement à la suite de celui d'OLEOTEK. Un bon nombre d'échantillons devait donc transiger par la frontière canado-américaine. La composition des échantillons devait varier entre le solide de lisier et l'hydrocarbure, en passant par un résidu provenant de chez OLEOTEK et un autre provenant de l'équipe du Dr Zhang.

Lors de la planification des envois, le processus a mis en évidence que le transport vers l'extérieur ou l'intérieur du Canada n'était pas viable pour des produits tels les lisiers et fumiers. Premièrement, les quelques compagnies de transport contactées à ce sujet ont répondu qu'il était quasi impossible de transporter du matériel biologique à l'extérieur du pays, à moins d'exception telles des ententes inter-laboratoires. Une des compagnies a cependant accepté d'effectuer le transport, mais en proposant qu'un contact soit d'abord établi avec l'Agence canadienne d'inspection des aliments (ACIA) pour connaître les différentes subtilités concernant le transport de produits biologiques.

Le responsable contacté à l'ACIA ne s'est pas prononcé sur le transport du Canada vers les États-Unis, mais seulement pour le retour des échantillons vers le Canada. Il a été

ferme quant à la position de l'ACIA sur le sujet : « aucun produit provenant du lisier de porc ne pourrait entrer au Canada en provenance des États-Unis, sauf si ce dernier a subi un traitement spécifié par l'ACIA ». Le traitement en question est un traitement thermique d'une durée de 7 jours ayant pour but d'éliminer le risque bactériologique du matériel. Puisque des analyses microbiologiques et chimiques ont été prévues sur les échantillons lors de leur retour au Québec, un tel traitement aurait assurément modifié la nature de l'échantillon. Par contre, l'ACIA a spécifié que le traitement effectué par l'équipe du Dr Zhang pourrait se qualifier comme un processus alternatif au processus thermique. Cependant, pour obtenir une telle homologation du procédé par les fonctionnaires de l'ACIA, il aurait fallu traverser une série d'étapes dont la durée aurait pu varier de 3 à 12 mois. De plus, tous les frais encourus auraient dû être supportés par le demandeur.

La littérature préliminaire avait déjà indiqué un autre procédé se rapprochant de celui développé par Zhang, soit la pyrolyse. Puisque l'un des scientifiques de l'équipe de recherche de l'IRDA avait déjà travaillé avec un procédé de pyrolyse sous vide, il fut décidé de modifier le projet. Par conséquent, la solution envisagée fut de modifier les objectifs 1 et 2 en fonction des états de connaissance contemporaine au démarrage du projet et en adaptant un procédé existant si possible.

1.5 Objectifs spécifiques finaux

À la suite des problèmes encourus, les objectifs de recherche ont dû être modifiés et sont les suivants :

- Effectuer une mise à jour de l'état des connaissances des différents procédés de pyrolyse pour transformer du lisier de porc en huile brute et de vérifier la faisabilité théorique de produire du biodiesel par un procédé oléochimique;
- Produire, à l'échelle laboratoire, de l'huile brute à l'aide de la pyrolyse à vide;
- Produire, à l'échelle laboratoire, du biodiesel en utilisant un procédé oléochimique;
- Étudier la faisabilité de coupler les deux technologies en série;
- Étudier la faisabilité de traiter les carcasses d'animaux à la ferme par l'un de ces procédés;
- Réaliser une analyse technico-économique et environnementale du concept.

2 Revue de littérature

2.1 Généralités

Afin de répondre au premier objectif du projet de recherche, une revue de la littérature portant sur les procédés de production d'énergie à partir des biosolides de lisier de porc a été réalisée.

La recherche fut exécutée à l'aide de mots clés. À partir de ces mots clés, les stratégies de recherche ont été mises sur pied. Les différentes bases de données ont été interrogées afin de trouver des articles scientifiques pertinents. Les bases de données qui ont été consultées à cette fin sont celles de l'ASABE, CabAbstracts et d'Agrobase. Plusieurs stratégies faisant intervenir différentes combinaisons des mots-clés ont été utilisées. Les critères de recherche incluant l'année de publication (1995 à aujourd'hui) et la langue (anglais et français) ont été utilisés. Les articles pertinents aux projets ont été lus et l'information retrouvée a servi à la rédaction de la revue de littérature.

2.2 Les procédés applicables à la valorisation énergétique de la biomasse

2.2.1 Les grandes familles de technologies

L'intérêt d'utiliser les déjections animales comme source d'énergie réside dans le fait que, sur le plan du bilan de carbone, leur utilisation est neutre compte tenu que la nourriture des animaux est produite à partir de la photosynthèse du CO₂ (Chang, 2004). Les déjections animales peuvent donc être considérées comme une énergie verte.

De façon générale, il existe deux groupes de technologies reconnues pouvant transformer la biomasse en énergie. Le premier groupe concerne les procédés de décomposition chimique telles que la combustion directe, l'incinération et la gazéification, alors que le deuxième concerne les procédés de digestion biologique telles que la biométhanisation et la production d'alcool par fermentation (Chang, 2004; Bridgewater et Shand, 1982).

Dans un contexte de valorisation des biosolides de lisier, les procédés de digestion biologique ne semblent pas applicables. En effet, la biométhanisation nécessite un substrat assez liquide afin d'assurer l'absence d'air qui permettrait l'action des microorganismes en anaérobie. Pour que les biosolides puissent être utilisés à cette fin, il faudrait donc les mélanger à nouveau avec le liquide duquel ils ont été préalablement séparés. De plus, le ratio C/N du mélange devrait être d'environ 30 pour assurer une production efficace de biogaz. Plus il est faible, plus la production de biogaz sera lente. Il semble donc que cette technologie s'applique à des lisiers plutôt qu'à des biosolides obtenus à partir de ces lisiers. Dans le cas de la fermentation alcoolique, ce procédé

requiert une quantité suffisante de cellulose pouvant être convertie en sucre et ce ne serait pas le cas avec les biosolides de lisier de porc.

Les procédés de production d'énergie à partir de la biomasse faisant intervenir une transformation chimique sont appelés « procédés de décomposition chimique ». Par rapport aux procédés de digestion biologique, ceux-ci auraient l'avantage de permettre de récupérer pratiquement tout le carbone contenu dans la biomasse et de le transformer en énergie (Chang, 2004).

Il existe différentes technologies dans le groupe de décomposition chimique telles que la conversion thermochimique (CTC) et la transestérification (TE). Les procédés de transestérification décrivent les transformations physico-chimiques appliquées spécifiquement aux huiles et aux graisses animales alors que la CTC vise la transformation de la matière organique contenue dans la biomasse en différents sous-produits énergétiques tels le charbon, des gaz et une biohuile liquide.

2.2.2 La transestérification

La transestérification est un procédé au cours duquel un produit contenant des huiles végétales ou du gras animal est transformé en biodiesel (méthyl ester d'acides gras) (Brodeur et al.; 2008, Van Gerpen, 2005). Alors que le pétrodiesel est formé de plusieurs hydrocarbures composés uniquement d'atome de carbone et d'hydrogène, le biodiesel contient également des atomes d'oxygène. Cet élément supplémentaire améliorerait le caractère biodégradable du biodiesel par rapport au pétrodiesel.

Avant d'effectuer la transestérification des corps gras, les huiles qu'ils contiennent doivent être extraites de la biomasse. Cette opération peut être effectuée soit par pressage ou par extraction à l'aide d'un solvant (Brodeur et al., 2008). L'huile ainsi récupérée est ensuite placée en présence d'un alcool, comme le méthanol ou l'éthanol, afin de modifier sa structure et de former des composés de type ester, constituant principal du biodiesel (Van Gerpen, 2005). Cette réaction est habituellement effectuée en présence d'un catalyseur basique tel que l'hydroxyde de potassium. La réaction est illustrée à la figure 1, où R1, R2 et R3 sont des chaînes d'hydrocarbures (aliphatiques) saturés ou non saturés.

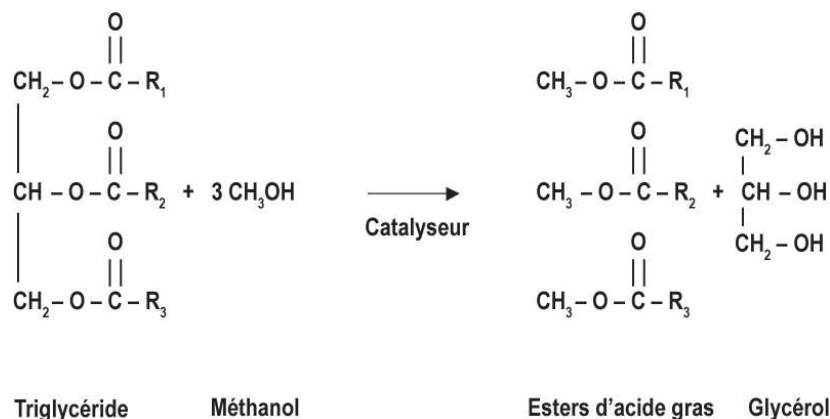


Figure 1. Réaction de transest\u00e9rification

La r\u00e9action g\u00e9n\u00e8re du glyc\u00e9rol et des m\u00e9thyles esters d'acides gras (le biodiesel). Le milieu r\u00e9action doit \u00eatre neutralis\u00e9 et l'exc\u00e8s d'alcool ainsi que le glyc\u00e9rol peuvent \u00eatre r\u00e9cup\u00e9r\u00e9s par lavage \u00e0 l'eau. (Van Gerpen 2005). Puisque le glyc\u00e9rol est tr\u00e8s peu soluble dans les esters m\u00e9thyl\u00e9s, la s\u00e9paration est facilit\u00e9e et peut \u00eatre r\u00e9alis\u00e9e simplement \u00e0 l'aide d'une centrifugeuse ou par d\u00e9cantation.

Selon Kusiana et Saka (2001), il est possible de faire r\u00e9agir l'huile et le m\u00e9thanol sans agent catalyseur. Cependant, cette m\u00e9thode requiert des temp\u00e9ratures \u00e9lev\u00e9es, de l'ordre de 300 \u00e0 350 \u00b0C et un ratio molaire de m\u00e9thanol et d'huile de 42:1. La r\u00e9action requiert alors seulement 120 secondes, mais la r\u00e9action est incompl\u00e8te et il se forme plusieurs compos\u00e9s interm\u00e9diaires autres que les esters m\u00e9thyl\u00e9s, ce qui n'est pas souhaitable.

Le glyc\u00e9rol r\u00e9cup\u00e9r\u00e9 contient \u00e9galement du m\u00e9thanol, le catalyseur et des savons. Il poss\u00e8de peu de valeur sous cette forme et son contenu en m\u00e9thanol en fait un produit dangereux. Comme dans le cas des esters m\u00e9thyl\u00e9s, le glyc\u00e9rol peut \u00eatre trait\u00e9 \u00e0 l'acide pour s\u00e9parer les savons en acides gras et en sels (Van Gerpen, 2005).

Aucune information ne permet de conna\u00eetre l'efficacit\u00e9 de production de biodiesel \u00e0 partir de lisier. Cependant, diff\u00e9rents r\u00e9sultats sont disponibles \u00e0 propos de la transest\u00e9rification d'autres corps gras. En effet, les r\u00e9sultats obtenus par Tashtoush et al. (2004) \u00e0 partir de gras animal indiquent qu'environ 75 % de la masse initiale de gras peut \u00eatre convertie en biodiesel, le reste \u00e9tant du glyc\u00e9rol. Kusiana et Saka (2001) abondent dans le m\u00eame sens et ont obtenu entre 60 et 70 % d'esters m\u00e9thyl\u00e9s lors de r\u00e9actions d'une huile v\u00e9g\u00e9tale pendant environ 1 heure \u00e0 des temp\u00e9ratures de 200 et 230 \u00b0C. \u00c0 des temp\u00e9ratures plus \u00e9lev\u00e9es, la r\u00e9action se produit beaucoup plus rapidement, mais elle produit \u00e9galement des compos\u00e9s non-d\u00e9sir\u00e9s. Enfin Arzamendi et al. (2008) confirment \u00e9galement ces r\u00e9sultats lors d'exp\u00e9rimentations de transest\u00e9rification d'huile de tournesol. Apr\u00e8s des r\u00e9actions de plus de 24 heures, la conversion en huile obtenue variait entre 26 et 90 %, selon le ratio entre le m\u00e9thanol et l'huile. Le meilleur rendement (90 %) a \u00e9t\u00e9 obtenu \u00e0 l'aide d'un ratio entre le m\u00e9thanol et l'huile de 48:1.

2.2.3 La conversion thermochimique

La conversion thermochimique (CTC) englobe plusieurs procédés dont la combustion, la distillation, la pyrolyse, la gazéification et la liquéfaction directe (figure 2, adapté de Kucuk et Demirbas, 1997).

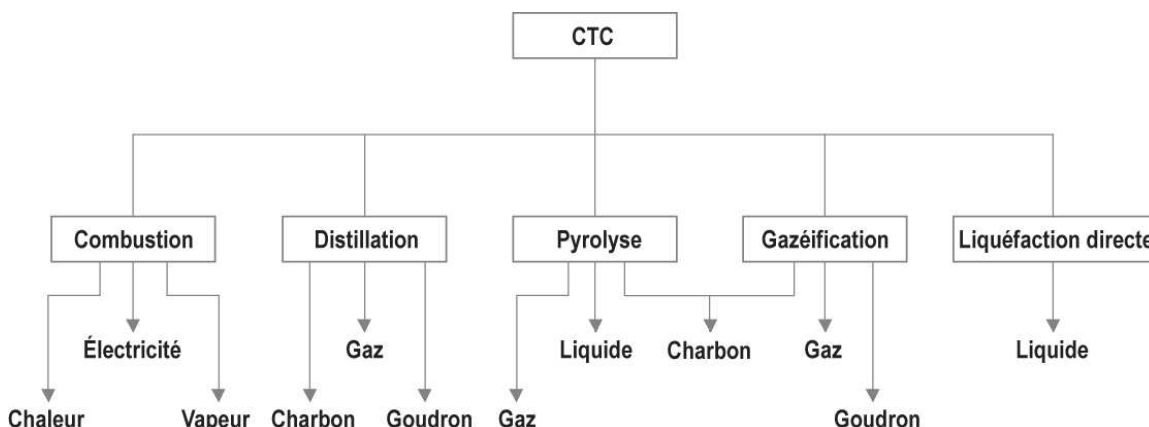


Figure 2. Les différentes avenues de la conversion thermochimique (adapté de Demirbas, 1995)

La conversion thermochimique est un processus faisant intervenir de hautes températures et de hautes pressions afin de transformer la biomasse. Les éléments produits les plus courants sont le gaz et l'huile. L'objectif précis de la conversion thermochimique de la biomasse est de transformer un matériel solide composé de carbone, initialement difficile à utiliser sous sa forme première, en un produit ayant des caractéristiques physico-chimiques facilitant son entreposage, son transport au travers de systèmes de pompage et même son utilisation à l'intérieur de systèmes à combustion (Chornet et Overend, 1985).

Habituellement, les déchets ligno-cellulosiques peuvent être convertis en énergie sous plusieurs formes en utilisant différents procédés de transformation thermochimique. Le type de procédé dépend du matériel de base et de l'énergie souhaitée. Le lisier et son biosolide contiennent de la lignine et de la cellulose et peuvent donc être qualifiés de matières ligno-cellulosiques (He et al., 1999). De plus, puisque la lignine présente dans le lisier est difficile à décomposer, il semblerait que le processus en soit facilité. Par contre, le fait que la quantité de lignine présente ne soit pas importante fait en sorte que la production d'huile risque d'être moins grande, son contenu énergétique étant associé à la quantité totale de lignine (He et al., 1999).

La conversion thermochimique comprend des processus telles que la gazéification et la liquéfaction (Demirbas, 1998). Le type de procédé, gazéification ou liquéfaction, dépendrait des conditions présentes lors du processus. La liquéfaction est un processus

chimique au cours duquel se produisent des réactions de dépolymérisation et de réorganisation de la matière organique sous l'action de la chaleur et en absence d'oxygène (Ocfemia et al., 2003). La famille des processus de liquéfaction inclut les processus de pyrolyse et ceux de liquéfaction directe. Ces deux processus sont semblables, sauf que la liquéfaction directe implique l'utilisation d'un catalyseur de réaction. Quant aux autres procédés de CTC, ils produisent une gamme de produits allant de la vapeur au charbon.

La liquéfaction directe

Le but principal de la liquéfaction directe est d'accroître le rapport hydrogène sur carbone (H/C) du produit par rapport à l'intrant. Une décroissance du rapport oxygène sur carbone est également nécessaire pour atteindre la forme hydrocarbonée des produits. L'addition de H₂ est donc essentielle afin d'accroître le rapport hydrogène sur carbone et de décroître la présence d'oxygène, principalement par la formation de H₂O. L'enlèvement de l'oxygène dans la biomasse se fait également par déshydratation et par décarboxylation (Chornet et Overend, 1985). La liquéfaction directe se produit généralement dans un système fermé, ce qui réduit les problèmes de fuite ou de ruissellement associés avec les procédés de traitement en lagune. De plus, elle pourrait réduire la présence d'émissions d'odeur et tous les pathogènes semblent être tués lors du processus thermique (Ocfemia et al., 2003).

Selon He et al. (1999), la température serait un paramètre très important du processus de liquéfaction puisqu'on doit établir un équilibre entre l'eau sous forme de vapeur et sous forme liquide dans le réacteur. La vapeur contribue à l'augmentation de la pression et à la production de gaz. La pression d'opération est liée à la température d'opération et varie durant la décomposition du lisier. Également, les réactions de dépolymérisation de la matière organique ne peuvent survenir si la température n'a pas atteint l'énergie d'activation. Il semble qu'une température de 220 °C soit nécessaire pour voir apparaître cette réaction. Cependant, à cette température, la réaction n'est pas complète et une partie de l'intrant demeure intacte (He et al., 1999). Selon He et al. (2000), en utilisant un lisier ayant 27 % de matière sèche et un pH de 6 et en appliquant une pression d'opération de 7 à 18 MPa, la température d'opération idéale serait située entre 295 et 305 °C. Sous 285 °C, il n'y aurait pas de production significative d'huile et des températures supérieures à 335 °C produiraient de la carbonisation.

La durée du processus est également un paramètre important pour les procédés de liquéfaction. Le temps de rétention affecte le taux de conversion du produit (He et al., 1999). Un temps de rétention insuffisant pourrait conduire à une conversion incomplète. Toutefois, un temps de rétention trop important n'est pas souhaitable puisqu'il augmente le risque de carbonisation du produit. Selon He et al. (2000), le temps de rétention idéal est largement dépendant de la température d'opération. Pour des températures situées aux environs de 300 °C et une pression d'opération de 7 à 18 MPa, le temps de rétention optimal serait situé entre 15 et 30 minutes.

La quantité de solide dans l'intrant et la grosseur des particules sont des paramètres importants affectant le processus de conversion thermochimique (He et al. 1999; Chornet et Overend, 1985; He et al. 2001a). Une grande proportion de solides volatils est désirable puisqu'ils se transforment en huile. Cependant, un lisier ayant plus de 25 % de solide est difficile à manipuler par les pompes habituellement utilisées dans ce type de procédé. Un lisier ayant moins de 10 % de solides se pompe plus aisément, mais pourrait être moins intéressant économiquement. Une proportion de 20 % de solides totaux a été choisie lors des expérimentations (He et al., 1999). Le lisier de porc présente un ratio oxygène sur carbone élevé et un ratio hydrogène sur carbone faible. Cela affecterait négativement l'efficacité de formation de l'huile puisque la présence d'un contenu élevé en oxygène implique une valeur calorifique plus faible (Zhu, 2006). Le pH de la matière première semblerait aussi avoir un impact sur la production de l'huile. En effet, un pH de 10 augmenterait la production de 20 % par rapport à un pH de 4 ou de 7 (He et al., 2001b). Finalement, selon Chornet et Overend (1985), il semble que le mélange de l'intrant avec une certaine quantité d'huile préalablement produite (huile recyclée, solvant ou système aqueux) pourrait améliorer le processus.

Dans le cas de la liquéfaction directe, l'utilisation d'un catalyseur est requise (He et al., 1999). L'utilisation du catalyseur sert plusieurs fonctions, soit la dépolymérisation, l'hydrogénation et la désoxygénation des composés présents dans le lisier (Chornet et Overend, 1985). Le catalyseur utilisé est souvent un gaz réducteur tels que l'hydrogène (H_2), un mélange de H_2 et de monoxyde de carbone (Chornet et Overend, 1985) ou encore le monoxyde de carbone (CO) seul (He et al., 1999). Dans le cas de l'utilisation de monoxyde de carbone, sa consommation par le processus devient alors un indicateur de la formation de l'huile. Le CO réduit le lisier, éliminant l'oxygène et produisant du gaz carbonique (CO_2). L'ajout de CO améliorerait la conversion du carbone organique en huile et affecterait la proportion d'oxygène dans le produit dépolymérisé, donc la qualité de l'huile produite. Une présence de CO en excès pourrait donc être bénéfique pour le procédé, mais serait économiquement peu intéressante (He et al., 1999). Dans un essai réalisé par He et al. (2001a), il a été déterminé que la qualité de l'huile est meilleure avec l'utilisation de gaz réducteurs tels que le CO ou le H_2 plutôt que l'utilisation de gaz inertes tels que le CO_2 , l'azote (N_2) ou de l'air comprimé.

Les produits résultant du processus de liquéfaction sont à la fois des gaz, de l'huile liquide, de l'eau produite par le processus et des solides (He et al., 1999). La proportion de ces éléments varie selon le procédé, mais pourrait s'apparenter à des valeurs de l'ordre de 50 % d'huile, 15 % d'eau et 35 % de gaz et de charbon (Pakdel et al., 1992). He et al. (2001c) ont réalisé des analyses de l'huile provenant de plus de 78 échantillons issus d'un processus de liquéfaction à partir de lisier. La composition moyenne de l'huile produite par ce processus serait de 71,1 % de carbone, 8,97 % d'hydrogène, 4,12 % d'azote, 0,2 % de soufre et de 3,44 % de cendres. Le contenu en eau de l'huile varierait entre 11,3 et 15,8 % du poids des échantillons. Selon Pakdel et al. (1992), l'huile est composée de 5 à 10 % d'hydrocarbures, de 10 à 25 % de composés oxygénés incluant des phénols, aldéhydes, cétones et alcools, de 30 à 45 % de composés hautement polaires et de 15 à 30 % d'eau. Le contenu en carbone et en hydrogène de l'huile sont des indicateurs

importants de la qualité de l'huile produite par liquéfaction (He et al., 1999). Des huiles de haute qualité doivent avoir des contenus en carbone et en hydrogène très élevés et un contenu en oxygène le plus faible possible. L'huile produite par liquéfaction peut également contenir des éléments tels que l'azote, le soufre et certains minéraux (He et al., 1999). Enfin, le pouvoir calorifique de l'huile produite par liquéfaction de plusieurs échantillons de lisier serait de 34 760 kJ/kg (He et al., 2001c).

La pyrolyse

La pyrolyse est un principe connu et pratiqué depuis très longtemps. En effet, cette technique à la base de la fabrication de charbon de bois aurait été utilisée pour la première fois au début des années 1800. L'objectif de la pyrolyse est de convertir la biomasse en un produit ayant une énergie supérieure au produit original.

La pyrolyse consiste donc en une réaction de décomposition de la biomasse en absence d'oxygène (Bridgewater, 2003). Elle touche principalement les éléments tels que les composés organiques volatils (Singh, 2007). Les hautes températures auxquelles la biomasse est exposée brisent alors les liens présents dans la matière organique et produisent des gaz, du solide (charbon) et du liquide pyrolytique (Cantrell et al., 2007). Ces produits sont utilisables directement ou encore par l'entremise de réactions supplémentaires permettant la production de produits à valeur ajoutée (Girard et Napoli, 2005).

Tirée de Radlein (1998), la figure 3 illustre les réactions qui peuvent prendre place lors du procédé de pyrolyse. Selon l'énergie donnée à la biomasse lors du procédé, les réactions K_1 , K_2 et K_3 se produiront. L'énergie d'activation de la réaction K_1 est la plus faible alors que celle de la réaction K_3 est la plus élevée. À basse température, la réaction K_1 sera donc favorisée et plus de charbon sera produit. À l'inverse, de hautes températures favoriseront la production de gaz (réaction K_3). La réaction K_4 survient à de fortes températures et lorsque les temps de réaction sont longs.

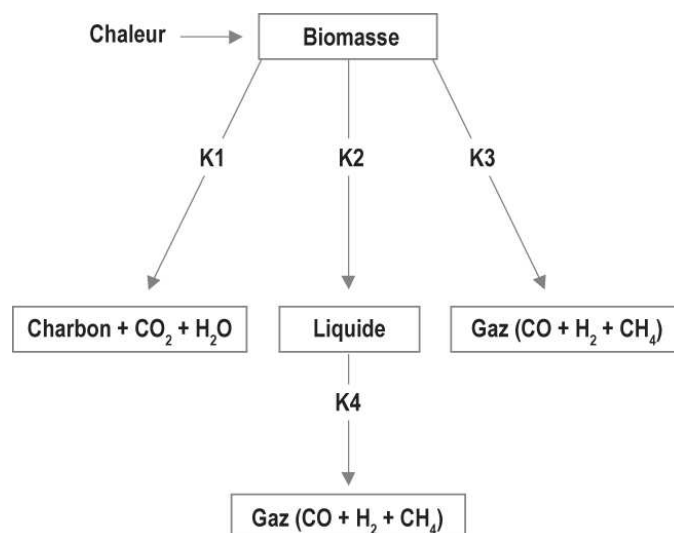


Figure 3. La réaction de pyrolyse de la biomasse simplifiée

Puisque la pyrolyse est en fait une réaction de dégradation thermique de la matière, la température de la réaction est le paramètre le plus important (Girard et Napoli, 2005). En effet, ce paramètre dictera le degré de conversion de la biomasse en charbon, liquide et gaz. Lorsque la pyrolyse se réalise à environ 450 °C, elle est appelée pyrolyse lente. Ce type de pyrolyse conduit à la production d'une quantité égale de charbon, liquide et gaz. Le rendement en huile est lié à la température de réaction. En effet, les basses températures favorisent la production de charbon alors que les plus élevées favorisent la production de gaz. Et pour des températures inférieures à 400 °C, la conversion se fera au profit du solide et elle sera incomplète.

Selon Bridgewater (2003), l'élément le plus important lors de la pyrolyse est de mettre rapidement les particules en présence de la température optimale pour le procédé et de minimiser leur exposition à des températures intermédiaires qui favoriseront la formation de charbon. À cet effet, des vitesses de chauffe élevées de 500 °C/s font en sorte que la réaction sera orientée vers la production d'huile (Girard et Napoli, 2005). Plus cette vitesse de chauffage est grande, plus l'huile obtenue sera homogène. Lorsque la vitesse est plus faible, deux phases sont formées, soit une huile polymérisée appelée goudron et de l'eau qui contient tous les produits solubles dans l'eau.

La composition de la matière première est importante puisqu'elle aura un impact direct sur la composition des produits de la pyrolyse (Girard et Napoli, 2005). Les éléments les plus importants sont la composition en lignine, en cellulose et en hémicellulose. La composition de la biomasse en ces produits est déterminante. La masse volumique et la granulométrie sont également des paramètres importants. En effet, selon la taille des particules, la pyrolyse produira plus ou moins de liquide (Islam et al., 2004). En effet, les grosses particules favorisent la production de charbon et font chuter le rendement en huile. Et puisque la biomasse est un très mauvais conducteur thermique, il est d'autant plus important de porter attention à ce facteur et de s'assurer que le transfert de chaleur

soit le plus rapide possible (Bridgewater, 2003). Dans le cas d'une pyrolyse efficace du bois, on parle de granulométrie fine où les particules sont de l'ordre de quelques millimètres.

L'humidité contenue dans la biomasse affecte également la production pyrolytique (Girard et Napoli, 2005). En effet, elle allonge le temps de réaction, limite les transferts de chaleur et affecte la qualité des produits obtenus. L'humidité devrait être de moins de 10 % pour effectuer une pyrolyse efficace.

Selon Girard et Napoli (2005), la pyrolyse peut se réaliser sous pression ou encore sous vide. Pour obtenir une production de liquide efficace, même avec des vitesses plus lentes d'augmentation de la chauffe, la pyrolyse doit s'effectuer sous vide. Sinon les rendements en seront affectés. Les niveaux de vide ne semblent par contre pas être très élevés, soit de l'ordre de 0,5 bar.

Les rendements en huile obtenus par pyrolyse peuvent atteindre des pourcentages aussi élevés que 70 à 75 % sur une base sèche (Demirbas, 2001; Girard et Napoli, 2005). Cette notion de rendement est cependant associée à la biomasse utilisée, à son taux d'humidité et au procédé utilisé. En fonction de la matière première utilisée, la couleur du produit résultant peut aller du brun-rouge au vert foncé. Les produits pyrolytiques provenant de vapeur et de réactions à très hautes températures ont une couleur brun-rouge alors que ceux contenant beaucoup d'azote vont présenter une teinte vert foncé. La biohuile produite est composée d'un mélange complexe d'hydrocarbures oxygénés avec une proportion appréciable d'eau provenant de l'humidité du produit original et des réactions qui ont eu lieu. Son pouvoir calorifique serait d'environ 17 MJ/kg lorsque le contenu en eau non rapidement séparable est de 25 % sur base humide (Bridgewater, 2003).

Une étude de Demirbas (1998) traite de la pyrolyse d'une biomasse provenant de déchets en Turquie afin de produire de la biohuile. Ces résidus étaient composés de sapin oriental et de coquilles de noisette, résidus préalablement broyés pour en faire des particules de 0,6 mm. Quatre températures de procédé ont été évaluées, soit environ 350, 400, 450 et 550 °C. Les résultats obtenus démontrent que les températures optimales pour la réaction de pyrolyse pour ce type d'intrant se situent entre 350 et 450 °C. En effet, au delà de 450 °C, la formation de gaz est favorisée et les rendements en huile décroissent. Les rendements obtenus pour le sapin sont de l'ordre de 31,6 à 34,8 %, alors qu'ils sont de 19,2 à 27,7 % dans le cas d'écorces de noisette.

À partir de déchets provenant du Bangladesh, Islam et al. (2004) ont tenté de réaliser la pyrolyse de plastique, pneus et résidus de papier de trois grosseurs différentes. Dans l'ensemble des essais expérimentaux, trois produits ont été récupérés, soit un condensé liquide, un charbon et des gaz. À l'intérieur du liquide de couleur brun foncé et à forte odeur acre, deux produits semblent être présents, soit une phase très fluide et une autre plus huileuse. D'après les essais, les conditions optimales de réaction pour les pneus sont une température de 450 °C, des particules de 2 à 3 cm et un temps de réaction de 75 minutes. À l'aide de ces conditions, la quantité de biohuile produite était de 64 %. Les

résultats lors de la pyrolyse des résidus de plastique indiquent que les conditions optimales sont une température de 550 °C, des particules de 400 à 600 µm et un temps d'opération de 80 minutes. La production de biohuile était alors de 70 %. Enfin, dans le cas des résidus de papier, les conditions optimales étaient de 450 °C pendant 45 minutes et la production de biohuile était de 54 %.

Schnitzer et al. (2007) ont tenté de pyrolyser des déjections de poulet. Le procédé utilisé était de type « pyrolyse flash » à une température de 330 °C. À partir de la biomasse qui a été introduite dans le réacteur, environ 63 % ont été convertis en vapeur chaude. De ce 63 %, environ 13 % n'était pas condensable. Il y a donc environ 50 % de la masse initiale qui a été convertie en biohuile. Le 27 % restant a été converti en charbon. À l'intérieur de la biohuile, deux fractions se sont séparées par gravité après six heures, soit une huile légère et une plus lourde. La proportion de l'huile légère était de 15 % et son pouvoir calorifique était de 4,6 MJ/kg alors que l'huile lourde a atteint 35 % de la masse initiale et son pouvoir calorifique était de 27,9 MJ/kg. L'huile lourde composant la biohuile est donc beaucoup plus intéressante. Selon les auteurs, tous les types de biomasse peuvent être pyrolysés, incluant les déjections animales.

Dominguez et al. (2005) ont tenté de réaliser une pyrolyse à l'aide d'un système micro-onde et à partir de boues de stations d'épuration ayant un contenu en eau de 71 %. Le réacteur utilisé combinait à la fois le séchage de la matière et la pyrolyse de celle-ci. Le problème du procédé réside dans le fait que la température de la boue demeure sous les 200 °C, sauf si elle est mélangée à un récepteur pour les micro-ondes. Ce récepteur permet de capter les micro-ondes et de transmettre la chaleur à la biomasse. Grâce au récepteur, le procédé a permis à la température du substrat de passer de 40 à 300 °C à un taux d'environ 5 °C/min. Sans aucun ajout de récepteur, les performances du procédé ont atteint plus de 60 % de production de biohuile. Étrangement, l'ajout de récepteurs, tels le graphite ou du charbon résultant de la pyrolyse, n'a pas amélioré les performances.

2.3 Utilisation des produits résultants

Beenackers et al. (1988) affirment qu'il serait possible d'utiliser de l'huile provenant d'une liquéfaction de la biomasse à l'intérieur de moteurs diesel modifiés ou dans des turbines à feu. Cependant, il faut s'assurer que l'huile produite par liquéfaction ait une viscosité semblable à celle des carburants habituels. Cela fait en sorte qu'il est difficile de l'utiliser directement dans les moteurs. Si la viscosité est supérieure à celle désirée, il est possible de transformer l'huile en diesel par transestérification. Le diesel ainsi produit aurait la même viscosité que le carburant diesel conventionnel.

L'utilisation d'une biohuile peut se substituer à l'essence ou encore au diesel dans plusieurs applications tels les brûleurs, fournaies, moteurs et turbines pour la production d'électricité (Bridgewater, 2003). Il y a aussi une foule de produits qui peuvent être extraits pour l'industrie alimentaire, comme fertilisant ou agent chimique et finalement comme carburant pour les transports (figure 4). À cette fin, la biohuile peut être transestérifiée afin de produire du biodiesel.

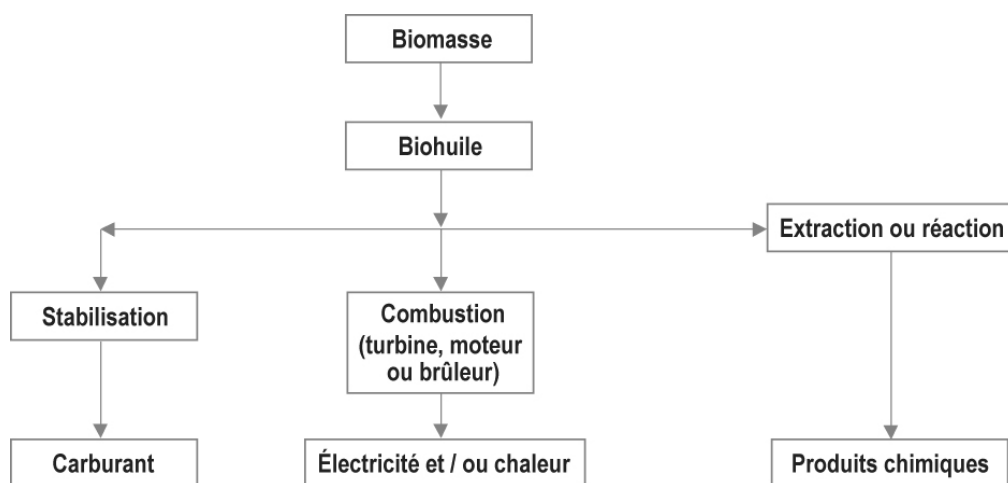


Figure 4. Avenue possible de la biohuile

Quant au biodiesel, il est destiné à remplacer le diesel d'hydrocarbures. Il pourrait de ce fait être utilisé comme carburant dans les moteurs diesel. À cet effet, le biodiesel peut être mélangé avec le diesel dans des proportions variables. D'ailleurs, plusieurs compagnies fabriquant des moteurs permettent l'utilisation d'une faible proportion de biodiesel dans leurs moteurs. Des proportions de 5 % sont courantes et certaines compagnies ont déjà permis d'utiliser jusqu'à 20 % de biodiesel. Cependant, pour se faire, le biodiesel obtenu par les procédés de transestérification doit viser à rencontrer les normes des biodiesels et des mélanges de biodiesel et de diesel conventionnel (ASTM D 975, ASTM D 6751; Knothe, 2005).

3 Le biosolide de lisier de porc

Les solides ont été collectés à la ferme Viaporc inc. à Saint-Isidore (Nouvelle-Beauce) utilisant un système de séparation à la source. Une approche d'échantillons composites fut adoptée lors du remplissage des contenants, c'est-à-dire, que le solide était échantillonné à différents endroits dans la masse.

Les caractéristiques des solides ont été établies par le laboratoire de l'IRDA (tableau 2). Avant d'être insérée dans les procédés, la fraction solide de lisier de porc a été séchée à environ 95 °C dans une étuve à air forcé durant plus de 48 heures afin d'obtenir une teneur en matière sèche de 85 %.

Par la suite, les solides étaient acheminés au laboratoire d'OLEOTEK dans une glacière à 4 °C ou directement à l'unité de pyrolyse.

Tableau 2. Caractéristiques physico-chimiques des solides bruts avant et après séchage

		Phase solide brute (b.h.)	Phase solide brute *	Phase solide séchée
Pouvoir calorifique	(MJ/kg)	n.d.	n.d.	19,7
Teneur en eau KF	(%)	n.d.	n.d.	1,65
Matière sèche	(%)	31	n.d.	96,6
Cendres	(%)	15	15	15,0
N total	(mg/kg)	16 444	50 702	40 100
Phosphore	(mg/kg)	5 126	15 804	15 900
Potassium	(mg/kg)	6 186	19 072	22 600
Calcium	(mg/kg)	6 070	18 716	20 000
Magnésium	(mg/kg)	2 572	7 931	7 940
Aluminium	(mg/kg)	110	338	436
Bore	(mg/kg)	8	24,8	46,6
Cuivre	(mg/kg)	100	309	646
Fer	(mg/kg)	392	1 209	2 270
Manganèse	(mg/kg)	150	463	383
Zinc	(mg/kg)	270	833	773
Molybdène	(mg/kg)	n.d.	n.d.	4,83
Sodium	(mg/kg)	1 650	5 088	5 260
Nickel	(mg/kg)	n.d.	n.d.	18,2
Cadmium	(mg/kg)	n.d.	n.d.	0,348
Chrome	(mg/kg)	n.d.	n.d.	5,40
Cobalt	(mg/kg)	n.d.	n.d.	2,60
Plomb	(mg/kg)	n.d.	n.d.	1,76
Soufre	(mg/kg)	n.d.	n.d.	5 280
Baryum	(mg/kg)	n.d.	n.d.	17,2
Strontium	(mg/kg)	n.d.	n.d.	55,2

Note : b.h. : base humide; * : résultats b.h. corrigée à 96,6 % de teneur en matière sèche;
n.d. : non disponible

4 Essais oléochimiques

4.1 Méthodologie

La méthode utilisée pour les essais oléochimiques regroupait quatre grandes étapes. La première étape consistait à extraire des huiles et des graisses du lisier de porc afin d'obtenir le pourcentage d'huile et de graisse. Ce dernier pourcentage devait se retrouver entre 6 et 8 % pour avoir un rendement suffisant afin d'envisager une application commerciale.

La seconde étape consistait à faire une synthèse du biodiesel de lisier à partir des huiles et des graisses extraites (Demirbas, 2008). Cette étape consistait à estérifier les huiles et les graisses obtenues ainsi que de déterminer les conditions optimales d'estérification.

La troisième étape consistait à purifier le biodiesel. Dans cette étape, il s'agissait de purifier le biodiesel de solide de lisier afin de diminuer la couleur et l'odeur.

Finalement, les acides gras étaient caractérisés par chromatographie en phase gazeuse (chromatographe en phase gazeuse HP 6890 Series II avec détecteur FID).

4.2 Résultats

4.2.1 Extraction des huiles et des graisses

Sur le lisier humide

Dans un premier temps, les extractions des huiles et des graisses ont été réalisées sur le lisier contenant en moyenne 60 % d'eau. La première extraction fut réalisée au soxhlet en utilisant l'hexane comme solvant. Vu le caractère non polaire de l'hexane, celui-ci est incapable de pénétrer correctement dans le lisier humide pour en extraire les huiles et les graisses. Cette extraction a donné une quantité décevante d'huile et de graisse soit, 0,4 % (p/p).

Une extraction classique à l'eau bouillante a aussi été réalisée afin de faire sortir les matières grasses du lisier et d'extraire celles-ci à partir de solvant. Malheureusement, une émulsion importante résulte de l'opération et elle persiste même après l'extraction au solvant. Cette avenue a été abandonnée vue les difficultés causées par l'émulsion et le faible rendement de matières grasses obtenu de 2,4 % (p/p). L'avantage de cette méthode est que le lisier devient inodore après 30 minutes dans l'eau bouillante.

Afin d'améliorer le rendement de l'extraction, le soxhlet a été remplacé par un mélangeur afin d'augmenter la surface de contact lisier solvant. Le résultat obtenu avec l'éther comme solvant est de 2,5 %. Quoique le rendement fût amélioré de façon importante, ce

résultat demeure tout de même loin de l'objectif cible de 6 à 8 % de matières grasses. Le tableau 3 présente les résultats d'extraction obtenus avec les différents solvants utilisés.

Tableau 3. Pourcentage d'huile et de graisse obtenu en fonction des solvants d'extraction

Solvant d'extraction	Quantité d'huile et graisse extraite (% p/p)
Acetate d'éthyl	1,5
Dichlorométhane	2,8
Toluène	1,1
t-butyl methyl ether	1,9

Sur le lisier sec

L'eau étant un problème majeur pour l'extraction des huiles et des graisses, le lisier a été séché afin d'éliminer cette interférence. L'étape de déshydratation du lisier a été réalisée par l'IRDA. Le lisier séché était brun pâle et compacté en une masse très dure. Avant de procéder à l'extraction, le lisier a été broyé en une fine poudre à l'aide d'un mélangeur afin de permettre au solvant d'avoir une plus grande surface de contact avec le lisier lors de l'extraction.

L'extraction des huiles et des graisses a été réalisée selon la méthode de Folch. La première extraction fut réalisée à petite échelle, selon les conditions expérimentales suivantes :

- Extraire 1 g de lisier sec avec 15 ml de solvant de Folch (chloroforme : méthanol 2:1 v/v);
- Agiter par vortex pendant 15-20 minutes;
- Filtrer ou centrifuger;
- Laver avec de l'eau ou avec une solution de NaCl 0,9 % (p/v) (~ 400 ml). Agiter légèrement. Centrifuger à faible vitesse (2 000 tours/min);
- Évaporer le chloroforme;
- Estérifier le produit et caractériser par une analyse en chromatographie en phase gazeuse.

Le pourcentage d'huile et de graisse ainsi récupéré a été de 6,3 %. La prochaine étape était donc d'effectuer la même opération, mais avec un plus grand volume de boue extraite, soit 150 g. Le chloroforme du solvant de Folch a été remplacé par le dichlorométhane. Les conditions expérimentales pour cette étape ont été les suivantes :

- Extraire 150 g de lisier sec avec 2 l de solvant de Folch modifié (dichlorométhane : méthanol 2:1 v/v);
- Agiter magnétiquement pendant 15 minutes;

- Filtrer sous vide;
- Évaporer le solvant.

Les matières insaponifiables ont été analysées selon la méthode reconnue de l'AOCS. Le contenu en matières insaponifiables des huiles et des graisses ainsi extraites est de 13,1 %.

La solution résultante de l'extraction au solvant de Folch modifié contient des sels minéraux et autres produits non désirés qui ont été entraînés ou extraits en même temps que les lipides. Pour ne conserver que les huiles et les graisses, le produit obtenu a été extrait à l'hexane. Après extraction à l'hexane les matières grasses sont demeurées colorées et odorantes.

Un dernier essai a été fait en conservant les mêmes conditions, mais en augmentant la quantité de lisier et de solvant. Puisqu'il y avait plus de lisier, l'agitation magnétique a dû être modifiée pour une agitation mécanique. Le pourcentage d'huile et de graisse extraite fût de 8,7 %, soit 51,9 g pour 600 g de lisier initial.

4.2.2 Synthèse du biodiesel à partir des huiles et des graisses extraites du lisier

L'estérification des huiles et des graisses de lisier a été réalisée en milieu acide, dans un réacteur pressurisé de marque PARR (figure 2) à 100 °C. La réaction a été réalisée avec un excès de méthanol et 1 % (p/p) de catalyseur (acide sulfurique) pour une période de deux heures. Les deux phases, soit le glycérol et le biodiesel, sont toutes deux de couleur brun foncé rendant la séparation difficile. Le mélange réactionnel a été filtré sur papier séparateur de phase afin de séparer le biodiesel du glycérol. Une analyse en chromatographie en phase gazeuse a révélé un contenu en ester de 80,8 %.



Figure 5. Réacteur PARR

Dans un second temps, la synthèse du biodiesel a été réalisée avec un excès de 5 % de catalyseur (acide sulfurique) et un temps de réaction de deux heures et demie. Les deux phases ont été très difficiles à séparer même avec l'utilisation d'un papier séparateur de phase.

Un autre essai a été réalisé dans le méthanol contenant 1 % (p/p) de catalyseur (acide sulfurique) pour une période de deux heures et demie par la méthode standard à reflux. Le contenu en ester était alors de 30 % et les deux phases (glycérol/biodiesel) étaient très difficilement séparables.

En résumé, la synthèse du biodiesel donnant un meilleur rendement est celle réalisée dans le réacteur pressurisé avec 1 % de catalyseur.

4.2.3 Purification du biodiesel

Puisque la séparation du glycérol et du biodiesel était très difficile compte tenu de la coloration et que le résultat obtenu avec le papier séparateur de phase était difficilement reproductible, il a donc fallu développer une méthode permettant de séparer le glycérol du biodiesel, d'éliminer la coloration et d'éliminer, si possible, l'odeur.

Après différents essais de purification infructueux, d'autres essais en chromatographie sur colonne flash ont été réalisés. Les conditions expérimentales de purification étaient les suivantes :

- Peser précisément 3 g de méthyle esters d'acides gras (biodiesel);
- Préparer une colonne chromatographique de 30 cm de gel de silice recouvert d'environ 1 cm de sable;
- Mouiller la colonne avec du dichlorométhane;
- Déposer le biodiesel sur la colonne de gel de silice;
- Éluer avec du dichlorométhane sous vide;
- Concentrer les différentes fractions;
- Analyser en chromatographie en phase gazeuse.

Le produit ainsi obtenu était de couleur jaune clair et toujours odorant. Puisque la partie colorée demeurait en haut de la colonne, un autre essai a été fait en purifiant 26 g de méthyle esters d'acides gras (biodiesel) sur une colonne de 30 cm de gel de silice. Le produit coloré a alors parcouru presque entièrement le 30 cm de la colonne, ce qui implique que la purification est limitée à 26 g de « biodiesel lisier » pour une colonne de gel de silice de 30 cm de hauteur.

Deux produits ont été obtenus suite à cette purification, soit 7,7 g d'un liquide à température pièce obtenu après élution d'un volume d'environ 1,25 l de dichlorométhane et 3,3 g d'un semi solide à température pièce obtenu après élution d'un volume supplémentaire de 4,25 l de dichlorométhane.

4.2.4 Caractérisation des acides gras par chromatographie en phase gazeuse

Tous les échantillons ont été analysés avec un chromatographe en phase gazeuse (HP 6890) muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'un injecteur automatique (Agilent 6890 series). Un logiciel d'acquisition et de traitement des données (HP

ChemStation) a été utilisé pour analyser les données recueillies. Les conditions d'opération étaient les suivantes :

- Solvant : n-Heptane (grade HPLC, Fisher scientifique) contenant 9,600 mg/mL de méthylheptadécanoate comme standard interne;
- Injecteur : 240 °C en mode split (ratio = 200 : 1);
- Colonne : SupelcoWax (l = 30 m, d = 0,25 mm, film = 0,25 µm) ou l'équivalent;
- Four : 80 °C pendant 2 minutes;
- 20 °C/min. jusqu'à 125 °C, puis pause pendant 1 minute;
- 3 °C/min. jusqu'à 220 °C, puis pause pendant 5 minutes;
- Détecteur : 250 °C.

Le contenu en ester du biodiesel distillé est présenté au tableau 4.

Tableau 4. Contenu en ester du biodiesel distillé

Acide gras	Proportion % (p/p)	Acide gras	Proportion % (p/p)
C4:0	3,3	C18:0	30,0
C6:0	0,7	C18:1	16,5
C8:0	0,0	C18:2	6,1
C10:0	0,8	C18:3	0,4
C12:0	0,2	C20:0	1,1
C14:0	1,0	C20:1	0,2
C14:1	2,4	C20:2	0,4
C15:0	2,5	C22:0	0,8
C16:0	15,6	C22:1	0,5
C16:1	1,6	C24:0	10,2
C17:0	1,7	Autres	2,8
C17:1	1,1	Total	99,9

Le contenu en ester du biodiesel purifié sur gel de silice retrouvé dans la fraction liquide est présenté au tableau 5. Aucun acide gras n'a été dosé dans la fraction semi-solide provenant de la purification du biodiesel purifié sur gel de silice.

Tableau 5. Contenu en ester du biodiesel purifié sur gel de silice retrouvé dans la fraction liquide

Acide gras	Proportion % (p/p)	Acide gras	Proportion % (p/p)
C15:0	2,4	C18:1	20,2
C16:0	19,2	C18:2	7,2
C17:0	1,5	Autres	22,7
C18:0	26,9	Total	100,1

4.2.5 Discussion et sommaire des essais oléochimiques

La façon la plus efficace d'extraire les huiles et les graisses du lisier est de faire une première extraction au solvant de Folch modifié (dichlorométhane / méthanol 2 :1) sur le lisier préalablement séché. Dans un deuxième temps, ces huiles et graisses sont extraites à l'hexane pour éliminer les produits non désirés tels les sels minéraux. Les huiles et les graisses extraites du lisier représentent une masse d'environ 6 à 8 % du lisier séché.

La synthèse du biodiesel à partir des huiles et des graisses de lisier a été réalisée par catalyse acide en réacteur pressurisé. Dû à la couleur brune, le glycérol et le biodiesel sont difficilement séparables puisque la séparation entre les deux phases n'est pas visible. Deux voies de purification ont donné des résultats intéressants, soit la séparation sur papier séparateur de phase suivi d'une distillation et la purification sur gel de silice. L'inconvénient de la première méthode est que la séparation glycérol biodiesel sur papier séparateur de phase est difficile à reproduire rendant ainsi le procédé moins viable.

En comparant les analyses par chromatographie en phase gazeuse du biodiesel purifié par ces deux méthodes, on constate que la grande différence entre le biodiesel distillé et le biodiesel purifié sur gel de silice est sa composition en acide gras. Le biodiesel purifié sur gel de silice est essentiellement composé d'acide pentadécylique (C15:0), d'acide palmitique (C16:0), d'acide margarique (C17:0), d'acide stéarique (C18:0), d'acide oléique (C18:1) et d'acide linoléique (C18:2). Les acides gras majoritaires pour le biodiesel purifié sur gel de silice sont l'acide palmitique, oléique et linoléique. Pour le biodiesel distillé, celui-ci contient en plus des acides gras cités précédemment une gamme d'acide gras inférieur à 15 carbones et supérieur à 18 carbones. Les acides gras majoritaires pour le biodiesel purifié par distillation sont aussi l'acide palmitique, oléique et linoléique en concentration comparable à celui purifié sur gel de silice et il contient aussi en quantité appréciable de l'acide lignocérique (C24:0).

Deux autres différences importantes entre les deux composés sont la couleur et l'odeur après purification. Le biodiesel purifié sur gel de silice a une coloration jaune pâle tandis que celui ayant été distillé conserve sa coloration brunâtre. L'odeur caractéristique du

lisier est toujours perceptible pour le biodiesel purifié sur gel de silice, mais elle est presque imperceptible pour le lisier distillé.

En résumé, l'extraction du lisier de porc contenant de 6 à 8 % d'huile et de graisse est possible. Le contenu de matières insaponifiables dans ces huiles et ces graisses est de 13,1 %. Le contenu en ester pour le biodiesel distillé est de 80,8 % et de 67,3 % pour le biodiesel purifié sur gel de silice.

Malgré qu'il ait été possible de synthétiser du biodiesel à partir de lisier de porc, le procédé est économiquement non rentable. De l'extraction des huiles et des graisses au biodiesel purifié, le rendement obtenu est de 2,5 % pour un coût en réactif et solvant de 180 \$ pour 7,7 g de biodiesel de couleur jaune pâle ayant toujours une odeur caractéristique de la matière première. De plus, le dichlorométhane utilisé pour l'extraction des huiles et des graisses peut être nuisible pour l'environnement. L'obstacle majeur pour la rentabilité de ce projet est directement relié à la coloration du biodiesel produit rendant la purification de celui-ci très difficile et rendant aussi la récupération du glycérol produit impossible. De plus, considérant tous ces aspects, une optimisation du procédé permettant une rentabilité économique semble difficilement envisageable.

5 La pyrolyse

5.1 Méthode

5.1.1 Les réactions

Pour réaliser les essais de pyrolyse, un réacteur précédemment utilisé par une équipe de recherche universitaire a été acquis et remis en état. Un croquis et une photo du montage utilisé pour réaliser les essais sont présentés aux figures 6 et 7.

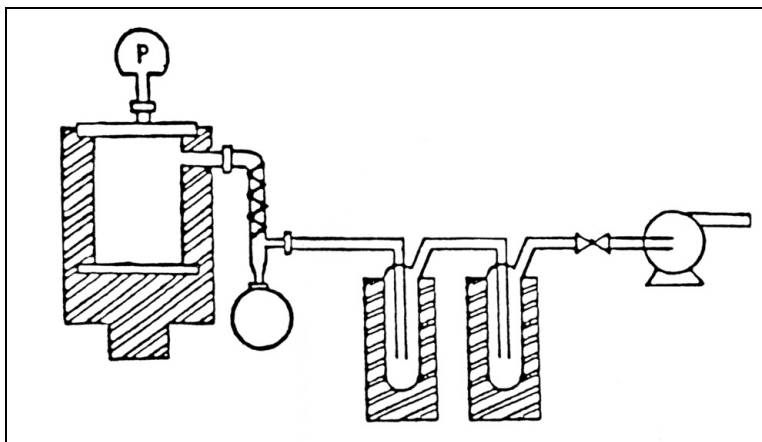


Figure 6. Croquis du montage utilisé pour la pyrolyse



Figure 7. Photo du montage utilisé pour la pyrolyse

Sur le réacteur de forme cylindrique, une ouverture pratiquée dans la paroi au-dessus du contenant de la charge initiale permet d'évacuer les gaz produits par la dégradation thermique de la matière. Les gaz sont entraînés par la succion d'une pompe à vide à travers deux barboteurs en verre placés en série. Les barboteurs sont placés dans des liquides réfrigérants, soit un mélange d'eau et de glace à environ 0 °C et un mélange de neige carbonique et d'acétone à environ -78 °C, afin de permettre la condensation des gaz évacués du réacteur. Une jauge à vide (Ace Glass Model 100LED760) connectée par une ouverture dans le couvercle du réacteur permet de suivre la pression dans le réacteur.

Le réacteur d'origine a été modifié et son élément chauffant a été remplacé par une ceinture chauffante fabriquée d'éléments électriques puissants incorporés dans des céramiques haute-température permettant d'atteindre des températures aussi élevées que 649 °C (1 200 °F). La ceinture chauffante installée contre la paroi extérieure du réacteur a permis d'obtenir rapidement des températures élevées à cause d'une forte composante d'énergie radiante dirigée vers l'intérieur de la ceinture et donc du réacteur.

La méthode retenue pour chauffer la matière a été d'appliquer la puissance maximale sur la ceinture chauffante jusqu'à ce que la température indiquée par un thermocouple, placé à l'intérieur de la charge, atteigne le point de consigne fixé avant l'essai. Ainsi le taux d'augmentation de la température de la charge a été maximal jusqu'au point de consigne puis la température a été maintenue durant plus d'une heure.

Afin de déterminer les rendements pour chacun des produits et de réaliser les bilans de matière, tous les éléments du montage, soit le contenant de la charge vide, le contenant avec la charge, les barboteurs et les tubes de verre ou d'acier permettant de relier les éléments entre eux, ont été pesés avant et après chacun des essais.

Il était prévu de faire des réactions à trois températures (200, 400 et 600 °C) tout en tentant de maintenir une pression la plus faible possible, soit entre 100 et 700 mm de mercure.

5.1.2 Détermination du profil d'identification des composés organiques volatils

Pour établir le profil d'identification des composés organiques volatils (COV), environ 1 g de chaque échantillon a été dissous dans 100 ml de dichlorométhane et une aliquote de la fraction soluble a été injectée directement au chromatographe. Les échantillons ont été séparés sur deux supports chromatographiques différents. Le premier, le DB-XLB, est un adsorbant peu polaire de type DB-5 (5 % diphenyl, 95 % diméthyl polysiloxane) conçu pour séparer une large gamme de composés peu ou légèrement polaires et le second, le DB-FFAP, est un adsorbant très polaire à base de polyéthylèneglycol développé pour séparer les composés acides dont les acides gras volatils et les phénols.

Les spectres de masse des composés séparés ont été obtenus en mode EI (Electronic Impact) et ont été comparés aux spectres de référence (~ 185 000) de la banque de données NIST05 afin d'identifier avec une grande confiance statistique les composés

organiques séparés par la chromatographie. Cependant, puisque la réponse du spectromètre de masse n'est pas la même pour tous les composés détectés, la quantification exacte des composés identifiés serait valable seulement si la réponse de chaque composé était calibrée. Ainsi, le profil d'identification des composés organiques volatils permet seulement une estimation des proportions massiques relatives des composés identifiés qui sont calculées avec le rapport de l'aire du pic du composé identifié sur l'aire totale de tous les pics détectés, qu'ils soient identifiés ou non.

5.1.3 Détermination des acides carboxyliques

Pour permettre l'analyse des acides carboxyliques provenant des matières grasses, les triglycérides contenus dans un échantillon de 0,5 g de jus pyrolytique ont d'abord été traités à 80 °C durant une heure avec le méthanol en présence d'un catalyseur, l'acide sulfurique à 20 %. La réaction de transestérification produit alors le glycérol et les esters des acides gras libérés, qui sont en même temps dérivés sous forme d'esters méthyliques pour les rendre volatils, permettant ainsi l'analyse par chromatographie gazeuse. Les dérivés volatils des acides gras sont ensuite extraits à l'hexane, puis injectés dans le chromatographe pour séparation sur une colonne DB-WAX et détection par spectroscopie de masse en mode de détection d'ions sélectifs (SIM).

5.2 Résultats et discussion

5.2.1 Paramètres et rendements des essais

Compte tenu de la production rapide d'une quantité significative de matériel solide d'apparence grasseuse ou cireuse dès le début du chauffage, les conditions de pression réduite ont été difficiles à maintenir dans le réacteur. En effet, le matériel solide avait tendance à colmater les tubes destinés à évacuer, vers la pompe à vide les produits des réactions. Cependant, les gaz présents dans le réacteur étaient toujours très pauvres en oxygène parce que les fuites d'air vers le réacteur mesurées avant le début des essais étaient peu significatives en regard des quantités de gaz générés par la décomposition thermique de la matière.

Les tableaux 6 et 7 présentent respectivement les paramètres généraux ainsi que les rendements obtenus pour les essais réalisés. Mis à part dans le tableau 6, les essais sont identifiés par la température finale.

Tableau 6. Paramètres des essais

Essai	Vitesse de chauffage (°C/min)	Température finale (°C)	Pression maximale dans le réacteur (mm Hg)
3	7,5	586	396
4	5,4	403	782
5	4,2	238	183

Tableau 7. Rendements des essais

	Charbon (% poids)	Phase organique (% poids)	Phase aqueuse (% poids)	Gaz et pertes (% poids)
586 °C	32	22	23	22
403 °C	40	27	12	21
238 °C	73	9,6	7,3	10

5.2.2 Caractérisation des biosolides d'entrée et des charbons pyrolytiques

Le solide de départ ainsi que les charbons produits par les réactions pyrolytiques ont été caractérisés pour plusieurs paramètres physiques et chimiques. Les résultats des analyses sont présentés au tableau 8 et quelques exemples de valeur calorifique provenant de la littérature sont regroupés avec d'autres exemples pour d'autres combustibles dans le tableau 9.

Tableau 8. Caractérisation des solides sur base tel que reçu

		Matériau de départ	Charbons		
			586°C	403°C	238°C
Pouvoir calorifique	(MJ/kg)	19,7	17,1	19,9	21,1
Teneur en eau KF	(%)	1,65	3,46	1,90	1,44
Matière sèche	(%)	96,6	98,9	99,0	98,0
Cendres	(%)	15,0	44,5	37,1	19,7
N total	(mg/kg)	40 100	32 500	43 700	46 500
Phosphore	(mg/kg)	15 900	47 300	40 000	21 000
Potassium	(mg/kg)	22 600	62 600	52 900	29 600
Calcium	(mg/kg)	20 000	57 300	48 500	26 200
Magnésium	(mg/kg)	7 940	23 300	19 600	10 700
Aluminium	(mg/kg)	436	1 630	1 090	597
Bore	(mg/kg)	46,6	100	84,2	54,5
Cuivre	(mg/kg)	646	2 550	1 510	900
Fer	(mg/kg)	2 270	7 630	6 960	3 150
Manganèse	(mg/kg)	383	1 170	982	526
Zinc	(mg/kg)	773	2 260	1 880	1 040
Molybdène	(mg/kg)	4,83	13,3	11,6	6,53
Sodium	(mg/kg)	5 260	14 700	12 400	6 900
Nickel	(mg/kg)	18,2	53,8	43,6	21,5
Cadmium	(mg/kg)	0,348	1,01	0,761	0,438
Chrome	(mg/kg)	5,40	25,8	17,4	7,88
Cobalt	(mg/kg)	2,60	7,12	6,17	3,31
Plomb	(mg/kg)	1,76	29,7	8,32	2,38
Soufre	(mg/kg)	5 280	6 730	6 550	5310
Baryum	(mg/kg)	17,2	48,4	45,8	21,2
Strontium	(mg/kg)	55,2	153	133	72,4

Tableau 9. Valeur calorifique de quelques combustibles

Combustible	Valeur calorifique (MJ/kg)
Cellulose	15,9
Lignine	25,1
Carbone pur	33,7
Écorce	20,9
Bois (moyenne)	18,4
Charbon gras	31,6
Charbon maigre	32,0
Coke	30,6
Fuel lourd	40,4
Fuel léger	42,1

Source : Guide biomasse énergie. Institut de l'énergie des pays ayant en commun l'usage du français (IEPF). ISBN 2-87209-279-X.

La détermination du pouvoir calorifique effectuée sur les solides montre que l'énergie contenue dans les différents solides est presque semblable à celle retrouvée pour différentes biomasses comme le bois, les écorces et la cellulose. Évidemment, plus le charbon a été chauffé à haute température, plus sa valeur calorifique est faible.

Les teneurs en eau déterminées par le réactif Karl Fisher (KF) sont en accord avec les teneurs en matière sèche déterminées à 105 °C. En effet, tous solides confondus, les teneurs en eau Karl Fisher sont inférieures à 3,5 % alors que les teneurs en matière sèche sont supérieures à 96 %. De plus, les analyses KF semblent démontrer que plus le charbon a été chauffé à haute température, plus sa capacité à adsorber l'humidité de l'air est élevée. En effet, la teneur en eau KF est la plus élevée à 3,5 % pour le charbon obtenu à 586 °C.

Le tableau 10 présente les quantités calculées des éléments analysés dans un échantillon théorique de 1000 g de lisier séparé sec ainsi que les quantités de ces mêmes éléments calculées avec les rendements obtenus et les analyses effectuées pour les différents charbons produits. Mis à part les bilans pour les matières sèches et l'azote total, la plupart des bilans pour les éléments associés aux cendres ferment très bien aux environs de 100 %. Cependant, en règle générale, plus l'élément est présent en faible concentration, plus le bilan est difficile à boucler à 100 %. Ces résultats permettent de démontrer la justesse des rendements obtenus pour les réactions pyrolytiques ainsi que la justesse des analyses effectuées lorsque les deux grandeurs sont mises en corrélation pour évaluer les bilans de matière des divers éléments analysés.

Tableau 10. Bilan de matière sur les solides

	Lisier séparé sec (g)	Charbon à 586 °C		Charbon à 403 °C		Charbon à 238 °C	
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
Matériel	1 000	323		403		734	
Matière sèche	966	319	33	399	41	720	74
Cendres	150	147	98	150	100	145	96
N total	40	11	26	18	44	34	85
Phosphore	16	15	96	16	101	15	97
Potassium	23	20	90	21	95	22	96
Calcium	20	19	93	20	98	19	96
Magnésium	7,9	7,5	95	7,9	99	7,8	99
Aluminium	0,44	0,53	121	0,44	101	0,44	101
Bore	0,047	0,032	69	0,034	73	0,040	86
Cuivre	0,65	0,82	128	0,61	94	0,66	102
Fer	2,3	2,5	109	2,8	123	2,3	102
Manganèse	0,38	0,38	99	0,40	103	0,39	101
Zinc	0,77	0,73	95	0,76	98	0,77	99
Molybdène	0,0048	0,0043	89	0,0047	97	0,0048	99
Sodium	5,3	4,8	91	5,0	95	5,1	96
Nickel	0,018	0,017	95	0,018	96	0,016	87
Cadmium	0,0003	0,0003	94	0,0003	88	0,0003	92
Chrome	0,0054	0,0083	154	0,0070	130	0,0058	107
Cobalt	0,0026	0,0023	89	0,0025	96	0,0024	94
Plomb	0,0018	0,010	544	0,0034	190	0,0017	99
Soufre	5,3	2,2	41	2,6	50	3,9	74
Baryum	0,017	0,016	91	0,018	108	0,016	91
Strontium	0,055	0,049	90	0,054	97	0,053	96

La conservation de masse pour les matières inorganiques démontre que les cendres et les matières inorganiques du lisier de départ ne sont pas transférées ou éliminées dans les produits liquides ou gazeux produits par les réactions de décomposition thermique sous pression réduite de la matière. Cela démontre que les matières sèches qui ne sont pas des cendres, sont pour une grande proportion les matières organiques qui seront éliminées d'abord sous forme gazeuse puis condensées à l'état liquide lors du chauffage sous pression réduite. Bien que l'azote total n'ait pas été mesuré dans les fractions liquides, une partie de cet azote qui n'est pas retrouvé dans les solides a probablement été transféré dans les gaz non condensables.

5.2.3 Caractérisation des liquides pyrolytiques

Puisque les liquides pyrolytiques obtenus avaient naturellement tendance, à température ambiante, à se séparer en deux phases (l'une solide et l'autre liquide), les deux phases ont été nommées respectivement phase organique et phase aqueuse et ont été analysées

séparément. Les caractéristiques physiques de valeur calorifique et de teneur en eau déterminés par le réactif Karl Fisher sont regroupées au tableau 11.

Les analyses montrent que les phases organiques des jus pyrolytiques ont une valeur calorifique supérieure à celles de la plupart des biomasses, mais légèrement inférieure à celles des charbons et environ à mi-chemin entre celles des biomasses et celles des combustibles fossiles liquides dérivés du pétrole. Les phases aqueuses ne sont pas combustibles, ce qui doit être le reflet de la teneur élevée en eau des liquides permettant de confirmer le qualificatif de phase aqueuse attribué à cette fraction des jus pyrolytiques. Bien que les valeurs calorifiques dans une moindre mesure et les teneurs en eau KF dans une plus grande mesure soient différentes selon la température finale de la réaction, ces différences devraient plutôt être attribuées à l'inhomogénéité des phases séparées qui provient surtout de la séparation qui est difficile à réaliser.

La détermination de l'eau par le réactif de Karl Fisher montre que les réactions pyrolytiques produisent de l'eau. En effet, la teneur en eau du matériel de départ est un peu inférieure à 2 % selon le titrage Karl Fisher et un peu inférieure à 4 % selon les matières sèches à 105 °C, ce qui donne moins de 4 kg d'eau par 100 kg de lisier séparé sec. Cependant, en multipliant les quantités d'eau Karl Fisher retrouvées dans les phases organiques et aqueuses présentées au tableau 11 avec les rendements des réactions présentés au tableau 7, les quantités d'eau calculées sont respectivement de 16, 15 et 8,9 kg pour les réactions à 586, 403 et 238 °C de 100 kg de lisier séparé sec.

Tableau 11. Caractéristiques physiques des jus pyrolytiques

		Valeur calorifique (MJ/kg)	Teneur en eau Karl Fisher (% poids)
Phase organique	586 °C	27,6	15,2
	403 °C	29,4	23,5
	238 °C	30,2	34,2
Phase aqueuse	586 °C	ne brûle pas	56,3
	403 °C	ne brûle pas	70,7
	238 °C	ne brûle pas	76,9

Les jus pyrolytiques ont aussi été soumis à deux types d'analyse chromatographique. D'une part, une séparation chromatographique avec détection par spectrométrie de masse afin d'obtenir un profil d'identification des composés organiques volatils pour chacune des fractions étudiées et, d'autre part, une analyse spécifique pour mesurer les concentrations en acides carboxyliques à courte et à longue chaîne de carbone (C:4 à C:24) provenant entre autres des matières grasses contenues dans les échantillons analysés.

5.2.4 Profil d'identification des composés organiques volatils

Les analyses GC/MS ont permis d'identifier quelques 115 composés organiques dont la présence est confirmée dans au moins un des échantillons analysés. Le tableau 12 présente une liste de tous les composés identifiés avec un numéro qui suit l'ordre d'élution des colonnes. Puisque plusieurs des composés organiques identifiés dans l'une ou l'autre des fractions de jus pyrolytiques sont détectés en très faible proportion massique, les profils des composés organiques identifiés dans les phases organiques et aqueuses sont présentés sous forme d'histogramme dans les figures 8, 9 et 10 afin de mieux visualiser et comparer les profils d'identification des COV.

Tableau 12. Identification des composés organiques détectés dans les jus pyrolytiques

1	2-méthyl butanal	59	Acide benzène éthanoïque
2	Acide acétique	60	5-méthyl-2,4-imidazolidinedione
3	Acétoxy propanone	61	5-méthyl-5-éthyl-2,4-imidazolidinedione
4	Pyrazine	62	Tridécano
5	Acide 2-hydroxy propanoïque méthyl ester	63	5-éthyl hydantoin
6	Isopropanol	64	Indole
7	Pyridine	65	5-isopropyl-2,4-imidazolidinedione
8	Acide propanoïque	66	Acide benzène propanoïque
9	Acide butyrique (butanoïque)	67	2-méthoxy-4-vinyl phénol
10	Cyclopentanone	68	Tétradécane
11	2-méthyl pyridine	69	Pentadécane
12	Méthyl pyrazine	70	Pentadécane
13	2-furanmethanol	71	5-(2-méthylpropyl)-2,4-imidazolidinedione
14	Propane dithiol	72	Benzène acétamide
15	Acétoxy propanone	73	Hydantoin
16	Acide pentanoïque	74	2-dodécanol
17	3-méthyl pyridine	75	1-hexadécène
18	2-méthyl cyclopentenone	76	Hexadécane
19	Propanamide	77	Heptadécène
20	2-(5H)-furannone	78	Heptadécène isomère
21	Acétyl furanne	79	Hepadécane
22	2,6-diméthyl pyrazine	80	Acide tétradécanoïque
23	Éthyl pyrazine	81	3-phénoxy phénol
24	Butyrolactone	82	3,5-diméthoxy-phénol
25	Butanamide	83	Acide pentadécanoïque
26	2,3-pentanedione	84	Heptadécane
27	1-acétoxy-2-butanone	85	Hexadécanenitrile
28	3-éthyl pyridine	86	Acide hexadécanoïque méthyl ester
29	Acide hexanoïque	87	Acide hexadécanoïque
30	3-méthyl-2-cyclopentenone	88	Acide hexadécanoïque éthyl ester
31	Phénol	89	Oléanitrile
32	2-méthyl phénol	90	Nonadécane
33	Hexanamide	91	Heptadécane
34	2,4-diméthyl imidazole	92	Acide heptadécanoïque
35	2-éthyl-6-méthyl pyrazine	93	Acide stéarique méthyl ester
36	Triméthyl pyrazine	94	Octadécane
37	5-éthyl-2-méthyl pyridine	95	Acide oléique
38	3-méthyl-cyclopentanedione	96	Acide stéarique
39	4-méthyl phénol	97	Acide stéarique éthyl ester
40	2-pyrrolidinone	98	Hexadécane
41	3-pyridinol	99	Acide linoléique
42	1-méthyl-2,5-pyrrolidinedione	100	Dodécane-o-méthylxime
43	4-méthoxy phénol	101	Cholestadiène
44	Acide benzoïque méthyl ester	102	N, N-diméthyl décanamide
45	3-quinuclidine-3-ol	103	Octadécane
46	Maltol	104	Acide stéarique 4-hydroxy méthyl ester
47	Isopentyl pyrazine	105	Octadécane (isomère)
48	2,5-pyrrolidine-1-éthyl	106	Octadécane
49	2-méthyl-4-éthyl-1H-imidazole	107	Tétradécane-o-méthylxime
50	1-acétyl-pyrrolidine	108	N, N-diméthyl dodécane
51	2,5-pyrrolidinedione	109	Méthyl-cholestenone
52	Acide benzoïque	110	Méthyl-cholestenone (isomère)
53	4-éthyl phénol	111	Méthyl-cholestenone (isomère)
54	2-piperidone	112	Méthyl-cholestenone (isomère)
55	3,5-diméthyl-4-éthyl-pyrazole	113	Méthyl-cholestenone (isomère)
56	4-méthyl benzaldéhyde	114	Cholestanol
57	Benzène propanenitrile	115	Stigmastan-3,5-diene
58	2-méthoxy-4-éthyl phénol		

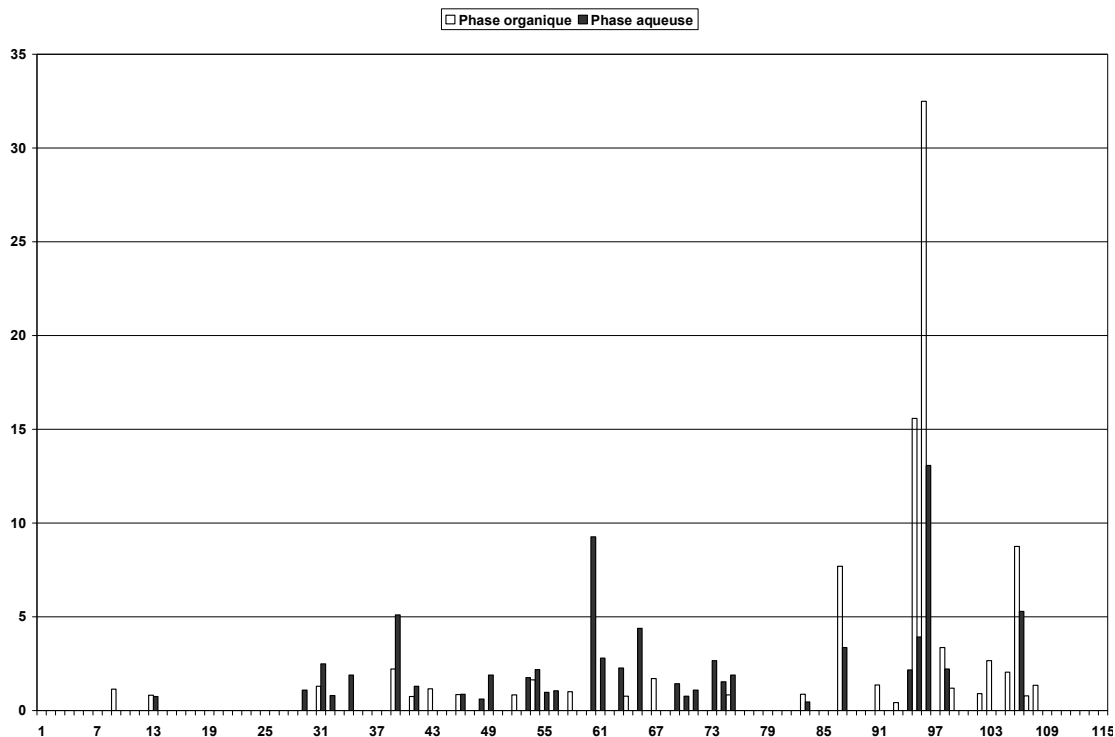


Figure 8. Profil des COV dans les jus de l'essai à 586 °C

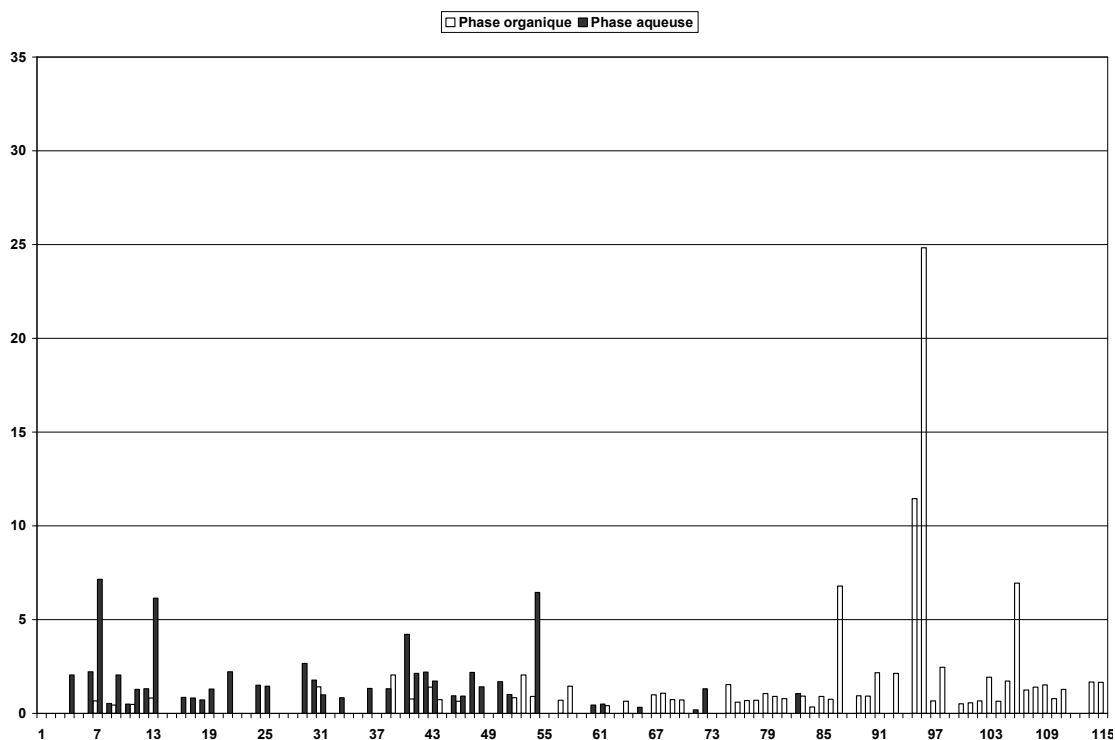


Figure 9. Profil des COV dans les jus de l'essai à 403 °C

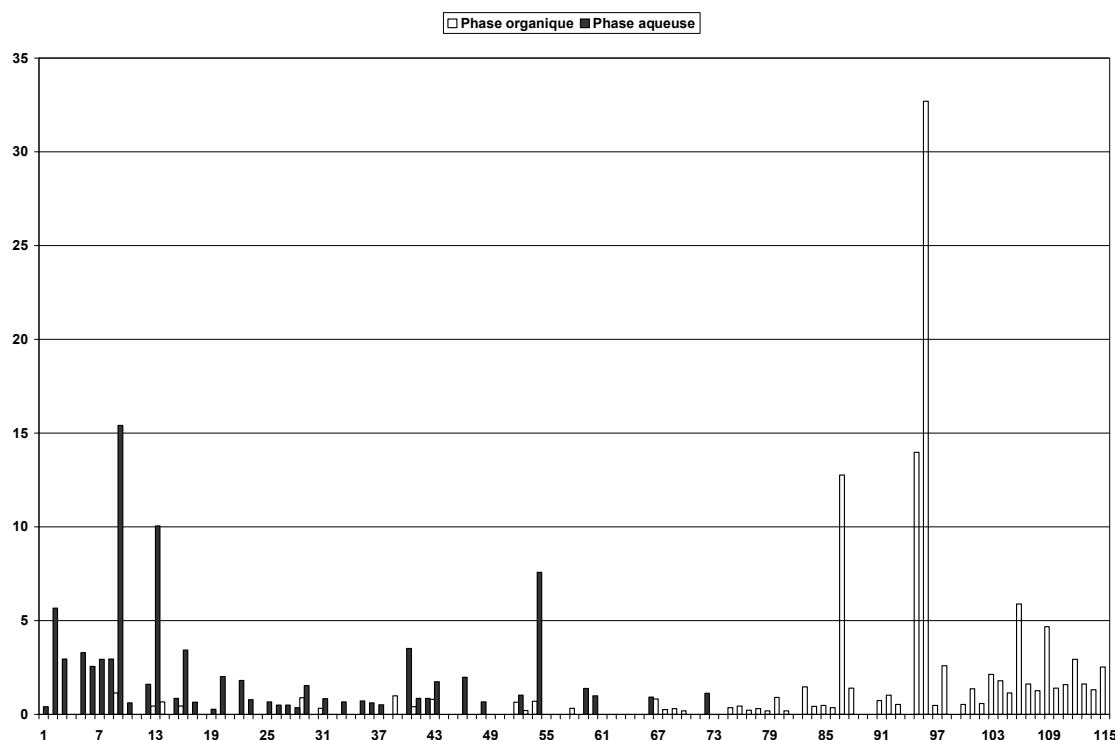


Figure 10. Profil des COV dans les jus de l'essai à 238°C

Les figures montrent bien que les phases organiques et aqueuses sont distinctes dans leur profil de composés organiques. En effet, les phases aqueuses contiennent une plus grande proportion de composés élués en premier des colonnes chromatographiques alors que l'inverse est vrai pour les fractions organiques. Les composés des fractions organiques sont élués en dernier, donc sont retenus plus longtemps dans les colonnes chromatographiques à cause du plus grand nombre d'interactions que ces molécules ont avec le support chromatographique. Bien que les règles générales ne soient pas toujours vraies en chromatographie, ces produits ont généralement tendance à être des molécules plus lourdes avec de plus longues chaînes de carbone, plus grosses avec plus de substitutions sur les chaînes de carbone et avec des températures d'ébullition plus élevées.

5.2.5 Les acides carboxyliques

Le tableau 13 regroupe les résultats d'analyse pour tous les acides recherchés dans toutes les fractions de jus pyrolytiques soumises aux analyses. Bien que les analyses permettent de quantifier plusieurs acides à l'état de traces, seulement quelques acides sont comptabilisés à des concentrations supérieures à 5 000 mg/kg, soit plus de 0,5 % par

pois. Les figures 8 et 9 illustrent le profil de distribution des acides gras comptant pour plus de 0,5 % par poids dans les jus pyrolytiques.

Tableau 13. Détermination des acides carboxyliques (mg/kg sur base tel que reçu)

	Phase organique			Phase aqueuse		
	586 °C	403 °C	238 °C	586 °C	403 °C	238 °C
Butyric (C4:0)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Hexanoic (C6:0)	3 016	3 598	5 111	539	381	330
Octanoic (C8:0)	261	620	417	181	12	15
Decanoic (C10:0)	254	771	367	76	174	68
Undecanoic (C11:0)	< 1	587	539	< 1	118	29
Lauric (C12:0)	1 058	1 423	2 533	228	< 1	< 1
Tridecanoic (C13:0)	637	908	1 391	135	< 1	< 1
Myristic(C14:0)	3 517	3 564	8 033	476	< 1	< 1
Myristoleic (C14:1)	2 471	2 821	326	136	< 1	< 1
Pentadecanoic (C15:0)	8 103	7 592	17 897	944	< 1	< 1
Cis-10 pentadecenoic (C15:1)	105	191	112	56	< 1	< 1
Palmitic (C16:0)	94 331	92 357	185 222	12 138	< 1	< 1
Palmitoleic (C16:1)	1 657	3 282	2 789	392	< 1	< 1
Heptadecanoic (C17:0)	8 320	7 420	14 701	849	19	< 1
Cis- 10 heptadecenoic (C17:1)	1 045	1 178	1 350	139	< 1	< 1
Stearic (C18:0)	238 584	218 204	382 656	29 366	< 1	< 1
Oleic (C18:1)	58 463	53 565	81 836	6 217	< 1	< 1
Elaidic (C18:1)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Linoleic (C18:2)	25 880	16 644	38 444	2 227	< 1	< 1
Linolelaidic (C18:2, trans-9,12)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Linolenic (C18:3)	2 509	1 425	3 023	133	< 1	< 1
Gamma-linolenic (C18:3)	1 229	1 560	1 981	150	< 1	< 1
Arachidic (C20:0)	5 362	5 618	6 299	621	< 1	< 1
Cis-11 eicosenoic (C20:1)	1 416	2 015	2 104	120	< 1	< 1
Cis-11, 14 eicosadienoic (C20:2)	222	520	433	< 1	< 1	< 1
Cis-11, 14, 17 eicosatrienoic (C20:3)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cis-8, 11, 14 eicosatrienoic (C20:3)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Arachidonic (C20:4)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cis-5,8,11,14,17- eicosapentaenoic (C20:5)	173	394	445	< 1	< 1	< 1
Heneicosanoic (C21:0)	125	121	95	< 1	< 1	< 1
Behenic (C22:0)	2 142	1 871	1 706	237	< 1	< 1
Erucic (C22:1)	278	< 1	227	< 1	< 1	< 1
Cis-13,16 docosadienoic (C22:2)	1 596	1 380	1 098	190	< 1	< 1
Cis-4,7,10,13,16,19- docosahexanoic (C22:6)	< 1	< 1	790	< 1	< 1	< 1
Tricosanoic (C23:0)	676	573	353	83	< 1	< 1
Lignoceric (C24:0)	3 353	2 968	2 036	373	< 1	< 1
Nervonic (C24:1)	210	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Total	466 992	433 171	764 314	56 006	704	442

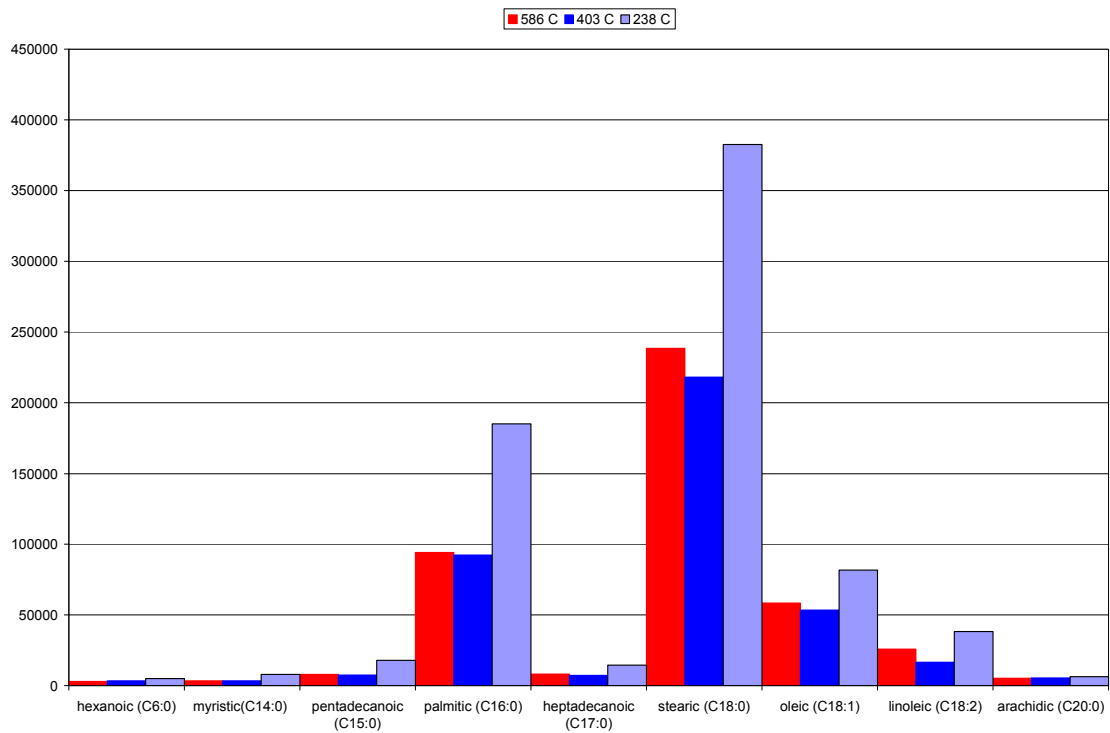


Figure 11. Acides gras dans les phases organiques (mg/kg)

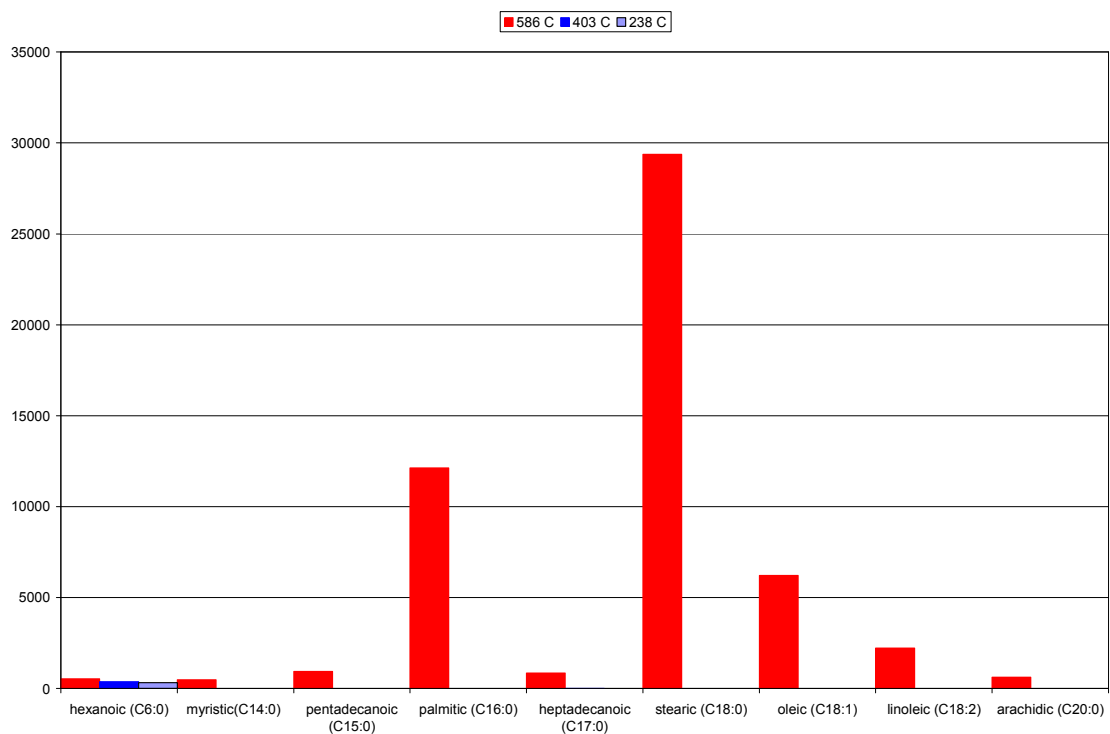


Figure 12. Acides gras dans les phases aqueuses (mg/kg)

Pour bien apprécier la production des acides gras volatils par les réactions de décomposition thermique, les tableaux 14, 15 et 16 présentent, pour les acides retrouvés en concentration supérieure à 0,5 par poids, les rendements globaux obtenus pour 100 kg de lisier séparé sec, en multipliant les résultats d'analyse du tableau 13 avec les rendements du tableau 7.

Tableau 14. Rendements en liquide pour 100 kg de lisier séparé sec traité à 586 °C

	Phase organique (kg)	Phase aqueuse (kg)	Total (kg)
Fraction liquide	22,4	23,1	45,6
Eau Karl Fisher	3,4	13,0	16,4
Hexanoic (C6:0)	0,068	0,012	0,080
Myristic(C14:0)	0,079	0,011	0,090
Pentadecanoic (C15:0)	0,18	0,022	0,20
Palmitic (C16:0)	2,1	0,28	2,4
Heptadecanoic (C17:0)	0,19	0,020	0,21
Stearic (C18:0)	5,4	0,68	6,0
Oleic (C18:1)	1,3	0,14	1,5
Linoleic (C18:2)	0,58	0,052	0,63
Arachidic (C20:0)	0,12	0,014	0,13
Total des acides majeurs	10,0	1,23	11,2
Total de tous les acides analysés	10,5	1,30	11,8

Tableau 15. Rendements en liquide pour 100 kg de lisier séparé sec traité à 403 °C

	Phase organique (kg)	Phase aqueuse (kg)	Total (kg)
Fraction liquide	27,4	11,6	39,0
Eau Karl Fisher	6,4	8,2	14,7
Hexanoic (C6:0)	0,098	0,004	0,10
Myristic(C14:0)	0,098	0,00001	0,098
Pentadecanoic (C15:0)	0,21	0,00001	0,21
Palmitic (C16:0)	2,5	0,00001	2,5
Heptadecanoic (C17:0)	0,20	0,0002	0,20
Stearic (C18:0)	6,0	0,00001	6,0
Oleic (C18:1)	1,5	0,00001	1,5
Linoleic (C18:2)	0,46	0,00001	0,46
Arachidic (C20:0)	0,15	0,00001	0,15
Total des acides majeurs	11,2	0,005	11,2
Total de tous les acides analysés	11,9	0,008	11,9

Tableau 16. Rendements en liquide pour 100 kg de lisier séparé sec traité à 238 °C

	Phase organique (kg)	Phase aqueuse (kg)	Total (kg)
Fraction liquide	9,6	7,3	16,8
Eau Karl Fisher	3,3	5,6	8,9
Hexanoic (C6:0)	0,049	0,002	0,051
Myristic(C14:0)	0,077	0,00001	0,077
Pentadecanoic (C15:0)	0,17	0,00001	0,17
Palmitic (C16:0)	1,8	0,00001	1,8
Heptadecanoic (C17:0)	0,14	0,00001	0,14
Stearic (C18:0)	3,7	0,00001	3,7
Oleic (C18:1)	0,78	0,00001	0,8
Linoleic (C18:2)	0,37	0,00001	0,37
Arachidic (C20:0)	0,060	0,00001	0,060
Total des acides majeurs	7,1	0,002	7,1
Total de tous les acides analysés	7,3	0,003	7,3

Encore une fois, les résultats montrent bien les différences entre les phases organiques et aqueuses. En effet, à l'exception des fractions provenant de la pyrolyse à 586 °C, les phases aqueuses contiennent peu d'acides carboxyliques alors que les fractions organiques sont très riches en acides carboxyliques à longue chaîne de carbone provenant des triglycérides de la matière grasse.

Les analyses spécifiques des acides carboxyliques semblent démontrer que la décomposition thermique sous pression réduite permet d'extraire beaucoup de matières grasses de la fraction solide du lisier de porc séché. En effet, les rendements obtenus pour le total des acides analysés parmi lesquels les acides stéarique, palmitique et oléique comptent ensemble pour plus de 80 % et peuvent atteindre jusqu'à 12 % par poids du matériel de départ.

Les rendements démontrent que, vers 400 °C, la totalité des matières grasses ont été extraites du matériel de départ. De plus, l'ensemble des analyses effectuées semblent démontrer que les températures atteintes ont peu d'effet sur la nature des produits obtenus.

Finalement, le recoupement de l'ensemble des analyses effectuées confirme que la séparation des phases organique et aqueuse a effectivement été plus difficile à réaliser pour l'essai à 586 °C puisque certains des caractères attribués aux phases organiques se retrouvent également dans la phase aqueuse de l'essai à 586 °C.

5.2.6 Discussion et sommaire des essais de pyrolyse

Au total, trois essais complets ont été réalisés comportant trois différentes températures finales, soit 238, 403 et 586 °C pour des vitesses de chauffage de 4,2, 5,4 et 7,5 °C/min. En considérant que la production d'une phase liquide organique était la cible, les meilleurs rendements ont été obtenus à 403 °C. En effet, lors de cet essai, 27 % des produits représentaient la phase organique tandis que 40 % étaient du charbon et 21 % étaient sous forme gazeuse. Une phase aqueuse riche en eau constitue le dernier 12 %. Ces résultats confirment ceux de Demirbas (1998) avec une biomasse formée de résidus de sapin oriental voulant que la température optimale favorisant la production de la biohuile (phase liquide organique) se situerait entre 350 et 450 °C. Tel qu'indiqué par le même auteur, une augmentation de la température augmente la quantité de gaz produit. En effet, dans le présent projet, le pourcentage de gaz est passé de 10 à 22 % avec une augmentation de la température de 238 à 586 °C.

Toutefois, les rendements en biohuile des présents essais sont inférieurs aux rendements moyens 33,2 et de 35 % obtenus par Demirbas (1998) et Schnitzer et al. (2007) respectivement. Les essais de ces derniers avaient été réalisés avec des fientes de poulet et à l'aide d'un procédé de flash pyrolyse.

Le pouvoir calorifique de la biohuile du présent projet atteint 30 MJ/kg, ce qui est égal ou même supérieur à ce qui se retrouve dans la littérature.

La composition de la phase organique est assez complexe, comme le démontre l'analyse par GC/MS comprenant plus d'une centaine d'éléments. D'un point de vue biocarburant, les éléments intéressants comportent les acides carboxyliques à courte et à longue chaîne de carbone (C:4 à C:24) provenant entre autres des matières grasses contenues dans les échantillons analysés. Plus les chaînes de carbone sont longues, plus le liquide aura un potentiel de biocarburant. Les analyses démontrent que la masse des acides carboxyliques est plus grande dans la phase organique (biohuile) obtenue avec la température de réaction de 400 °C confirmant à nouveau que cette température favorise la production et la qualité des biohuiles.

Les résultats démontrent qu'il est possible de produire une biohuile à pouvoir calorifique intéressant à partir des solides de lisier de porc. Toutefois, des travaux d'optimisation des paramètres de réaction devront être faits. Notons à titre d'exemple, la température idéale, le taux de chauffe...; serait-il intéressant d'ajouter un gaz pour modifier les résultats de la réaction. De plus, le grand nombre d'impureté et la présence d'eau dans la phase organique rendent nécessaire une purification afin d'augmenter sa valeur monétaire et le nombre d'applications possibles.

6 Discussion générale et bilans

Tel qu'indiqué précédemment, malgré qu'il ait été possible de synthétiser du biodiesel à partir de lisier de porc, le procédé est économiquement non rentable. De l'extraction des huiles et des graisses au biodiesel purifié, on obtient un rendement de 2,5 % pour un coût en réactif et solvant de 180 \$ pour 7,7 g de biodiesel de couleur jaune pâle ayant toujours une odeur caractéristique de la matière première. De plus, le dichlorométhane utilisé pour l'extraction des huiles et des graisses peut être nuisible pour l'environnement. L'obstacle majeur pour la rentabilité de ce projet est directement relié à la coloration du biodiesel produit rendant la purification de celui-ci très difficile et rendant aussi la récupération du glycérol impossible. De plus, considérant ces facteurs, il apparaît qu'une optimisation afin de réduire substantiellement les coûts de production n'est pas vraiment envisageable. Donc, il n'est pas intéressant de faire une extraction oléochimique préalablement au procédé pyrolytique.

Les différentes réactions de pyrolyse ont démontré qu'il était faisable de produire une biohuile à partir des biosolides, mais sa qualité ne permet pas de l'utiliser comme biocarburant. De plus, selon la littérature, il serait envisageable d'augmenter le rendement en biohuile en optimisant certains paramètres de réaction tels le taux de chauffe et la température ou encore en ajoutant un gaz catalyseur dans le réacteur. Également, il serait avantageux de réduire encore plus la teneur en eau de l'intrant afin d'éliminer le plus possible la présence d'eau dans les produits pyrolytiques.

Compte tenu des caractéristiques de la biohuile, un traitement sur celle-ci est essentiel afin d'envisager une valorisation comme biocarburant.

L'originalité de l'approche est reliée à l'approche globale prenant en compte le séchage de l'intrant, sa teneur en matière sèche et l'optimisation des paramètres de réaction en fonction des caractéristiques de l'intrant.

Un bilan massique a été réalisé dans le but de suivre le déplacement des éléments contenus dans 1 000 kg de lisier brut jusqu'à la transformation par un procédé de pyrolyse. Les données utilisées pour réaliser le bilan proviennent de différentes sources. Les principales hypothèses sont les suivantes :

- Les caractéristiques du lisier brut sont tirées des résultats d'analyse obtenus suite aux échantillonnages réalisés dans la préfosse d'un bâtiment d'engraissement. Les résultats obtenus ont été présentés dans le rapport du projet 140154 réalisé à l'IRDA (Pelletier et al., 2007);
- Les efficacités de séparation du lisier par un système de courroie installé sous les lattes dans une porcherie sont tirées du rapport d'un projet réalisé par le Centre de développement du porc du Québec (CDPQ) dont le but était de mesurer l'efficacité de séparation d'un tel système (Dufour et al., 2005);
- La séparation du lisier par un système de courroie produit une fraction solide contenant environ 30 % de matière sèche. Suite à la séparation, la fraction solide est

séchée jusqu'à ce que le taux de matière sèche atteigne 96,5 %. La perte d'azote lors du séchage a été estimée à 10 %;

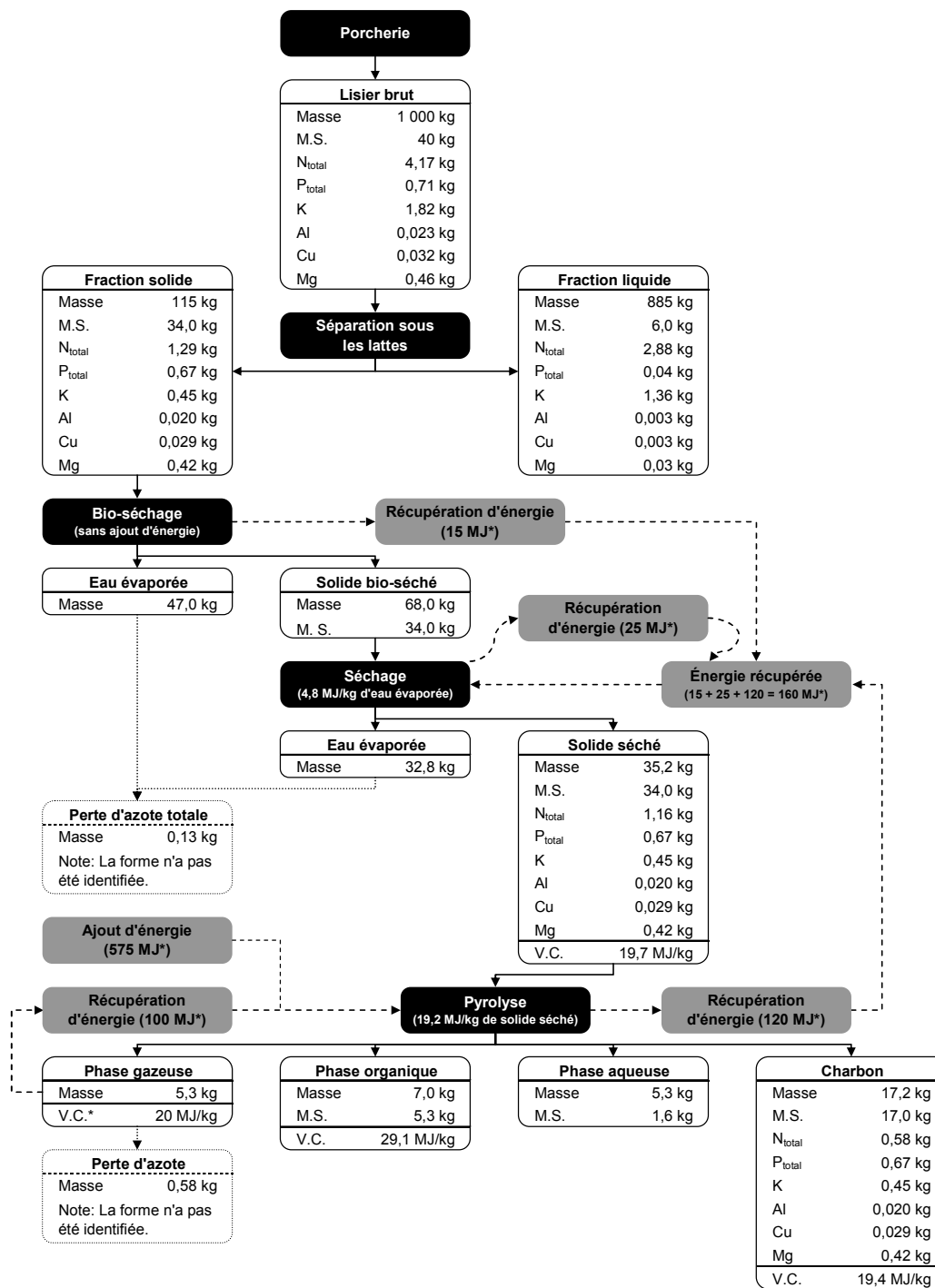
- La répartition massique des quatre produits issus de la pyrolyse a été établie en réalisant la moyenne des trois essais présentés au tableau 7. Suite à la pyrolyse, le charbon, la phase organique, la phase aqueuse et la phase gazeuse représentent respectivement, 50, 20, 15 et 15 % de la masse de solide séché;
- Le transfert des principaux éléments (P_{total} , K, Al, Cu et Mg) entre le solide séché et le charbon a été estimé à 100 % selon les résultats présentés au tableau 10;
- Les pertes d'azote sous forme gazeuse lors de la pyrolyse ont été estimées à 50 %;
- Le pouvoir calorifique du charbon a été établi en réalisant la moyenne des trois essais présentés au tableau 8;
- Le pouvoir calorifique de la phase organique a été établi en réalisant la moyenne des trois essais présentés au tableau 11.

Le bilan énergétique s'appuie également sur plusieurs hypothèses reliées dans un premier temps au séchage et dans un second temps au procédé de conversion, soit :

- Le bioséchage ne requiert aucun apport d'énergie externe. Par contre, le bioséchage entraîne une production de chaleur. Une partie de cette chaleur peut être récupérée et utilisée pour le séchage. Les pertes de chaleur pouvant être récupérées suite au procédé de bioséchage sont estimées à environ 50 % des pertes récupérées lors du procédé de séchage. Pour fins de calcul dans le présent bilan, la récupération d'énergie lors du bioséchage est de 15 MJ;
- Le séchage requiert un apport d'énergie externe de 4,8 MJ/kg d'eau évaporée. Cette valeur a été obtenue en réalisant une évaluation théorique à partir des différences d'enthalpie entre les caractéristiques de l'air à l'entrée et à la sortie du séchoir. Il a été estimé que l'air entre dans le séchoir à une température moyenne de 10 °C et à un taux d'humidité relative de 40 %. À l'intérieur du séchoir, la température de l'air augmente à 55 °C et le rapport d'humidité demeure constant. À la sortie du séchoir, l'air est à une température de 32,5 °C. Les pertes de chaleur pouvant être récupérées suite au procédé de séchage sont estimées à 15 % pour un total de 25 MJ;
- L'énergie nécessaire pour le procédé de pyrolyse est estimée à 19,2 MJ/kg de solide séché. Cette estimation a été réalisée en mesurant la puissance des équipements utilisés lors de l'expérimentation. La pyrolyse de 35,2 kg de solide séché nécessite un total de 675 MJ. Une partie de la chaleur nécessaire pour le procédé de pyrolyse provient de la récupération et de la combustion des gaz produits lors du procédé. La valeur calorifique des gaz est estimée à 20 MJ/kg pour un total de 100 MJ. Le reste de l'énergie requise dans le procédé de pyrolyse, soit 575 MJ, provient d'une source externe, telle l'électricité;
- La quantité de chaleur récupérée par le procédé de pyrolyse est évaluée entre 15 et 20 %. À des fins de calcul, une valeur de 17,5 % est utilisée. La quantité de chaleur ainsi récupérée, soit environ 120 MJ, est introduite dans le séchage de la fraction solide.

Le bilan en entier est présenté à la figure 13. La séparation de 1000 kg de lisier brut produit une fraction solide de 115 kg. La quantité de solide obtenu suite au séchage de la fraction solide est de 35,2 kg. L'énergie pour le séchage est posée à 4,8 MJ par kg d'eau évaporée. Le procédé de pyrolyse produit 17,2 kg de charbon, 7,0 kg de phase organique, 5,3 kg de phase aqueuse et 5,3 kg de pertes gazeuses.

Compte tenu que les mesures de GES lors du procédé n'ont pas été réalisées et que la réduction de GES due à l'utilisation des produits n'est pas déterminée, il n'a pas été possible d'établir le bilan environnemental relié aux GES. Toutefois, le bilan massique donne un bon aperçu du potentiel par rapport à cet aspect.



Notes:
 M.S. = Matière sèche
 V.C. = Valeur calorifique
 * Valeurs estimées à partir d'évaluations théoriques

Figure 13. Bilan de masse et énergétique du concept utilisant un procédé de pyrolyse

7 L'analyse technico-économique

7.1 Méthodologie

La méthode de budgétisation partielle est celle utilisée dans la présente analyse. Lors de l'analyse des impacts privés de l'adoption d'une nouvelle pratique de gestion du lisier porcin sur la base de la technique de budget partiel, il s'agira de prendre en considération les quatre éléments suivants :

- Les coûts nouveaux (exemples : l'achat de nouvel équipement);
- Les coûts en moins (exemples : l'énergie);
- Les revenus perdus (exemples : les rendements en moins, les pertes de superficies en culture, les volumes perdus...);
- Les revenus en plus (exemples : la vente de nouveau produit...).

La méthode de budgétisation partielle à deux scénarios différents sera appliquée.

7.2 Le scénario

Le premier objectif de l'étude économique est d'évaluer les coûts additionnels engendrés par l'adoption de nouvelles pratiques de traitement du lisier porcin. La pyrolyse du lisier et sa valorisation en produit commercialisable seront comparées à un épandage traditionnel pour une entreprise porcine type.

L'entreprise porcine sélectionnée est de type finisseur et produit 3 600 porcs par année, dans un bâtiment de 1 300 places. La quantité de lisier brut produit est de 2 023 m³ par année lorsque la fosse est couverte et de 2 322 m³ par année lorsque la fosse est non couverte (CRAAQ, 2008b).

Dans l'entreprise type, le producteur épand le lisier produit en basant son plan de fertilisation sur le phosphore. Dans le schème comparatif, le producteur utilise un système de séparation sous les lattes à l'intérieur du bâtiment. La fraction solide est pyrolysée et la phase organique et le charbon qui ressortent de cette transformation sont vendus sur le marché. La quantité de terre nécessaire à l'épandage est pour chacun des scénarios de 142 ha pour le lisier brut et de 33 ha pour la fraction liquide. Le tableau 17 résume les paramètres clés de chacun des scénarios.

Tableau 17. Résumé des scénarios étudiés lors de l'analyse économique

	Entreprise type	Scénario	Facteur de comparaison
Quantité de lisier par année	2 322 m ³	2 089,4 m ³	0,8998
Quantité de terre	142 ha	33 ha	0,2324

7.3 Les coûts et valeurs des produits

7.3.1 Coût d'épandage

Les coûts d'épandage de lisier porcin varient selon le type de technologie utilisé. Basés sur les résultats obtenus par Lemay et al. (2008) et pour une distance maximale de transport d'environ 3 km et ajustés en fonction des scénarios de la présente étude, les coûts d'épandage sont de 4,81 \$/m³ et 6,85 \$/m³ pour une rampe basse et une rampe d'incorporation respectivement. Pour faciliter l'analyse et en utilisant les valeurs précédentes, un coût moyen d'épandage de 5,31 \$/m³ sera donc utilisé.

7.3.2 Coût d'infrastructure

Le deuxième schème nécessite un investissement substantiel en équipement spécialisé. Les coûts de ces équipements sont basés sur des comparatifs dans l'industrie. Les principaux équipements sont le bioséchoir (25 000 \$), l'unité de pyrolyse et l'unité de séchage complémentaire (75 000 \$) et le bâtiment abritant le système (30 000 \$), pour un total de 130 000 \$. La période d'amortissement est fixée à dix ans. Les coûts annuels d'entretien sont estimés à 10 % des coûts des différents investissements, soit 13 000 \$

7.3.3 Dépense énergétique

La pyrolyse est une technique utilisant de l'énergie. L'entreprise porcine type dépense dans le 2^e schème 1 163 068 MJ, soit 323 074 kWh. La pyrolyse du lisier étant une activité non-agricole, l'entreprise sera sujette au tarif G d'Hydro-Québec (Hydro-Québec, 2009a et 2009b), soit un coût moyen de 7,32 ¢ du kWh pour un total de 23 650,11 \$ par année.

7.3.4 Salaire

Pour les fins de notre analyse, le coût de la main-d'œuvre est évalué au salaire horaire de base d'un ouvrier agricole de la fonction publique, soit 16,67 \$ par heure (CECPA, 2005). Le procédé nécessite deux heures de travail par jour, à raison de 365 jours par année. Le suivi professionnel et l'entretien sont estimés à une journée par mois pour un total de 10 000 \$ par année.

7.3.5 Produit de la pyrolyse

Selon les données du présent projet, la fraction liquide de lisier à épandre pour l'entreprise porcine type est de 2 089,4 tonnes. La fraction de solide pour la pyrolyse est de 71,2 tonnes. Il y a deux principaux produits obtenus, soit 14,1 tonnes de phase liquide organique et 34,8 tonnes de charbon.

Les prix des produits de la pyrolyse, soit 0,25 \$/kg pour la phase organique et 0,50 \$/kg pour le charbon, ont été évalués de façon comparative avec des produits présents sur le marché et ayant des caractéristiques comparables.

7.3.6 Coût d'opportunité de la terre

Tel que suggéré par l'American Agricultural Economics Association (AAEA) (2000), le prix moyen de location de la terre, correspondant à son coût d'opportunité, est utilisé. L'étude faite par le CECPA sur le coût de production des céréales, du maïs-grain et des oléagineux au Québec, indique que le coût moyen de location de la terre agricole au Québec était de 224,68 \$/ha en 2005. Ce coût est ajusté par les indices de prix des loyers dans le secteur agricole afin d'obtenir une valeur pour l'année 2007, qui est la valeur la plus récente fournie par Statistique Canada. Ainsi, le prix des loyers dans le secteur agricole a augmenté de 9 % entre 1995 et 1997, soit 244,90 \$/ha.

Comme précédemment annoncé, la technique de budgétisation partielle dans le cadre de cette analyse est utilisée. Par conséquent, seuls les éléments de coûts et de revenus étant susceptibles de connaître un changement suite à l'adoption d'un procédé de pyrolyse sont rapportés.

7.3.7 Les éléments de coûts

Les coûts en moins

L'adoption de la technologie permet de réduire la quantité de lisier à épandre soit, 2 322 m³ sans pyrolyse et 2 089,4 m³ avec la pyrolyse, une différence de 232,6 m³. En supposant que les éléments de fertilisation de la partie liquide répondent adéquatement aux besoins des cultures, cette réduction de la quantité de lisier à épandre permet une réduction des coûts d'épandage de 1 235,11 \$. En plus de réduire la quantité de lisier, la pyrolyse réduit la concentration en phosphore permettant ainsi une réduction du nombre d'hectares nécessaires à l'épandage, soit 142 ha sans la pyrolyse et 33 ha avec la pyrolyse, une différence de 109 ha (CRAAQ, 2008a; CRAAQ, 2003). Cette réduction permet une économie substantielle sur le coût d'opportunité de la terre de 26 694,10 \$.

Les coûts en plus

L'adoption de la technologie nécessite l'achat d'équipements spécialisés qui totalise un coût de 26 000 \$ par année pendant 10 ans. En plus des frais d'acquisition, cette technologie intensive en énergie augmente les coûts d'électricité de l'entreprise de

23 650,11 \$. Finalement, la technologie demande l'intervention d'un employé, pour une dépense en main-d'œuvre additionnelle de 12 169,19 \$.

7.3.8 Les éléments de revenus

En supposant qu'un marché existe à cet effet, la vente des sous-produits de la pyrolyse augmente les revenus de l'entreprise. Ainsi, l'entreprise type retire de la vente de la phase organique 3 525,00 \$ et 17 400,00 \$ de la vente du charbon, pour un revenu additionnel de 20 925,00 \$ (tableau 18). Cet aspect est sensible à l'existence du marché ou d'une filière d'utilisation des sous-produits. Actuellement, ce marché ou filière n'existe pas vraiment.

Tableau 18. Résultats de l'analyse économique en fonction des scénarios étudiés

	Entreprise type	Scénario	Comparaison
Paramètre			
Nombre d'acres nécessaires	142 ha	33 ha	- 109 ha
Quantité de lisier à épandre	2322 m ³	2 089,4 m ³	- 232,6 m ³
Coûts			
Coût d'opportunité de location de terre	34 775,80 \$	8 080,70 \$	-26 694,10 \$
Coût d'épandage	12 329,82 \$	11 094,71 \$	-1 235,11 \$
Coût amortis des infrastructures		26 000,00 \$	26 000,00 \$
Énergie		23 650,11 \$	23 650,11 \$
Honoraires et/ou entretien-réparation		10 000 \$	10 000 \$
Main-d'œuvre		12 169,10 \$	12 169,10 \$
Sous-total des dépenses	47 077,22 \$	90 989,02 \$	43 911,80 \$
Revenus			
Vente de la phase organique		3 525,00 \$	3 525,00 \$
Vente du charbon		17 400,00 \$	17 400,00 \$
Sous-total des revenus		20 925,00 \$	20 925,00 \$
Total			-22 986,80 \$

7.4 Discussion

Dans les conditions actuelles, la rentabilité de la pyrolyse pour une entreprise porcine type n'est pas garantie. L'économie sur le coût d'opportunité de la terre et sur les coûts d'épandage ne permet pas de compenser les coûts supplémentaires occasionnés par l'acquisition de cette technologie. Toutefois, il faut souligner que l'analyse est basée sur un procédé à l'échelle laboratoire et qu'une économie d'échelle et d'optimisation est fortement probable. Ce dernier aspect combiné à un coût croissant de la terre, permet d'envisager que la rentabilité de cette technologie est possible.

8 Avis sur des aspects spécifiques reliés à la pyrolyse

8.1 Les aspects sanitaires (Caroline Côté)

La phase solide du lisier de porc peut contenir des microorganismes potentiellement pathogènes pour l'humain tels que *Salmonella* spp., *Cryptosporidium* spp. et *Yersinia enterocolitica*. Les populations de ces derniers peuvent être affectées par une multitude de facteurs dont la température, l'humidité, la compétition avec d'autres microorganismes, ainsi que l'exposition à des agents désinfectants.

Dans cette étude, la distribution et l'utilisation des carburants issus du procédé oléochimique et de la pyrolyse impliquent une exposition de l'humain aux sous-produits issus du traitement. Il est donc nécessaire de se questionner sur les aspects sanitaires reliés à une telle pratique.

Il a été démontré que le procédé oléochimique nécessite un séchage préalable des biosolides. La température qui a été utilisée au cours de cette étude pour le séchage était de 95 °C, pendant 48 heures. Ces conditions sont défavorables à la survie de la majorité des bactéries, parasites et virus potentiellement pathogènes pour l'humain. Toutefois, il est possible que des spores de bactéries des genres *Bacillus* et *Clostridium* puissent survivre à ce traitement, dont certaines espèces peuvent représenter un risque pour l'humain (ex. *Bacillus cereus*, *Clostridium perfringens*). Dans le cas d'un séchage à basse température comme prévu dans le procédé commercial, une attention particulière de cet aspect devrait être apportée. Par contre, ces microorganismes (ou leurs toxines) doivent être ingérés (souvent via les aliments) pour produire leur effet. De plus, leur dose infectieuse est élevée (souvent près de 10^5 microorganismes par gramme). Suite au séchage, il est aussi possible que l'exposition au dichlorométhane et au méthanol réduise les populations des bactéries sporulantes, mais peu de données sont disponibles sur le sujet.

Pour ce qui est de la pyrolyse, les températures très élevées permettent un abattement des microorganismes représentant un risque potentiel pour l'humain.

Par conséquent, les risques sanitaires associés aux procédés oléochimiques et à la pyrolyse se situent principalement dans la manipulation du lisier brut, et non des sous-produits issus de ces techniques.

8.2 Faisabilité d'utiliser les carcasses d'animaux comme intrant du procédé (Patrick Chevillon)

Le potentiel de production de cadavres en exploitation porcine en système naisseur-finiisseur est estimé à 96 kg par truie et représente un gisement de près de 30 tonnes pour des élevages moyens de 300 truies (Chevillon et al., 2005; Pigeon, 2006). Les carcasses de porcs contiennent 65 à 70 % d'eau (Pigeon et al, 2006) et un C/N très faible de l'ordre de 5. Cependant, la portion de graisse d'un cadavre n'est pas négligeable et peut être estimée à 30 % du poids brut des cadavres selon nos estimations IFIP évaluées à partir du rendement carcasse à l'abattoir (78 %) et du taux de gras des pièces de découpe de 40 % ainsi qu'un pourcentage d'os représentant 12 % de la carcasse.

Collecter les graisses de cadavres peut donc représenter un tonnage potentiel de 9 tonnes de graisse brute par an à valoriser pour un élevage naisseur finiisseur de 300 truies.

La cuisson suivie d'une pression des cadavres semble la technique actuellement la plus utilisée par les équarrisseurs en place pour récupérer ces graisses en France. Ces graisses sont par la suite utilisées sur le site d'équarrissage comme combustible.

Au stade de l'exploitation individuelle, il semble difficile d'acquérir du matériel spécifique de cuisson et de pressage des cadavres et ceci devra s'accompagner d'un traitement des odeurs.

Un broyage du cadavre entier seul serait plus accessible au stade des exploitations porcines avec au final la production d'un broyat qui pourrait être dans ce cas additionné au résidu solide du lisier à traiter (stockage à bas pH en cuves fermées afin d'éviter tout dégagement d'odeur et une stabilisation du produit dans le temps). Le broyat liquide pourrait être stabilisé à l'acide formique (procédé BIOMAL en Suède) et éventuellement être exporté en camion citerne sur des sites de traitement regroupant plusieurs éleveurs.

Au stade d'une exploitation individuelle de 300 truies naisseur finiisseur, compte tenu des faibles tonnages de graisses récupérables et des dispositions légales administratives au Québec autorisant les procédés alternatifs de compostage des cadavres dans un substrat carboné, il semble matériellement plus simple de traiter séparément les cadavres de porcs et le résidu solide du lisier des porcs. Toutefois, il faut considérer les différentes législations environnementales à cet effet qui peuvent varier d'un pays à un autre.

La biodigestion anaérobie des cadavres en cuves fermées dans de l'eau maintenue à 38 °C pourrait être une solution intéressante (Chevillon et al., 2005) et permettrait de collecter du méthane. Cependant, cette technique de liquéfaction dans de l'eau génère peu de méthane en relation avec le faible taux C/N du mélange (C/N = 7 d'après nos études

IFIP). L'ajout de substrats carbonés en cuves fermées augmenterait fortement la production de méthane à partir de cadavres liquéfiés à 38 °C. La validation de ces procédés est loin d'être acquise même si la technologie de pyrolyse est comparable, d'un point de vue sanitaire, à celle de la biométhanisation. En effet, sur le territoire européen, cette dernière est acceptée du point de vue bactériologique pour le lisier de porc.

Le pouvoir calorifique des graisses de cadavres étant cependant très important, un mélange de la partie solide du lisier avec le broyat de cadavres pourrait augmenter les rendements des procédés testés dans cette étude. Le développement de telles techniques ne pourrait s'envisager qu'à l'échelle d'industries importantes et non pas à l'échelle d'exploitations individuelles.

8.3 La brevetabilité d'un nouveau procédé de pyrolyse pour la biomasse d'origine agricole (animale et végétale)

8.3.1 Brève revue des brevets américains

Depuis 1978, il y a plus de 28 brevets utilisant une forme ou une autre de pyrolyse pour transformer en énergie toutes sortes de matériels, allant de pneus déchiquetés à la biomasse. Quatre de ces 28 brevets sont détenus par une équipe canadienne dans laquelle le Dr Roy évoluait. Toutefois, tous ces procédés ne sont pas nécessairement dédiés au traitement des biomasses agricoles ou des boues organiques. Environ une dizaine de brevets abordent spécifiquement le traitement de biomasse, de matériel organique ou de boues organiques d'origine municipale.

Ishii et al. (1984) proposent un système à double lit fluidisé comprenant un réacteur de pyrolyse et un réacteur de combustion afin de produire principalement des gaz. Une partie de l'énergie récupérée est utilisée pour déshydrater le matériel organique brut de départ. L'invention de Thomanetz (1983) est un système pour pyrolyser les résidus organiques. Le système comprend un réacteur de carbonisation à basse température. Le réacteur est cylindrique et est fabriqué de façon à être chargé en continu à une extrémité. La production de gaz est privilégiée.

Choi et al. (1978) proposent un appareil pour pyrolyser des résidus solides organiques utilisant un système complexe de boucle fermée produisant principalement une phase solide et des gaz. Une partie de l'énergie produite est utilisée pour chauffer le réacteur de pyrolyse.

En 1989, Roy proposait une approche par pyrolyse pour produire des huiles utilisables dans les procédés pétroliers à partir de boues organiques et de résidus d'huile provenant des procédés pétroliers. L'approche adoptait une pyrolyse sous vide et permettait de transformer entre 75 et 97 % du contenu en matière organique en une huile pyrolytique pouvant être réintroduite dans la chaîne régulière de procédés pétroliers.

Dans le brevet de Chittick (1983), il est question de chauffer tout matériel organique tels la paille, les copeaux de bois, le bran de scie, etc. dans un réacteur de pyrolyse pour gazéifier tous les composés volatils incluant l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le goudron et la vapeur d'eau pour ne laisser dans le réacteur que le charbon. Tous les composés volatils doivent traverser par la suite un filtre de charbon chaud (950 °C) amenant une réaction entre les composés présents résultant en un mélange gazeux principalement constitué de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Le réacteur est chauffé par un élément électrique et est conçu de façon à permettre un processus en continu.

Bridle et Skrypski-Mantele (1999) présentent un intéressant procédé permettant de produire une huile pyrolytique purifiée à partir de boues organiques. Le procédé comprend sept étapes utilisant comme matière première des boues préalablement séchées. Les boues organiques sont introduites, puis chauffées en l'absence d'oxygène pour produire une fraction gazeuse et du charbon. Le gaz est condensé pour produire une huile qui, après avoir pris bien soin de retirer l'eau, est réinjectée dans un second réacteur et mélangée aux charbons obtenus du premier réacteur. Le tout est à nouveau chauffé en l'absence d'oxygène pour obtenir une huile « purifiée » de haute qualité. La phase gazeuse de la seconde réaction est rejetée.

En 1996, McMullen et al. proposent un procédé de conversion pyrolytique de résidus organiques dont les principaux produits sont un charbon activé et un mélange gazeux constitué d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de quelques hydrocarbures légers. Ce procédé autosuffisant en énergie adopte une pyrolyse « flash » pour l'obtention de produits intermédiaires tels une phase gazeuse et du charbon. Lors d'une seconde étape, on vaporise de l'eau pour refroidir et raffiner ces produits intermédiaires. Par la suite, le gaz est récupéré comme énergie et le solide passe à une seconde étape de « raffinage » pour obtenir le charbon activé.

L'approche multi-stages de Plopski (2007) inclut un système de séchage des résidus organiques en tête de procédé pour abaisser le teneur en eau sous les 15 %. La première étape consiste en une liquéfaction thermochimique en présence de solvants à une température variant de 275 à 375 °C sous une pression de 10 atmosphères pour obtenir une boue. Cette dernière est « bouillie » à une température de 250 °C pour extraire les gaz condensables. La boue bouillie est acheminée à un réacteur de pyrolyse amené à une température entre 350 et 500 °C pour obtenir des fractions solides, liquides et gazeuses. L'huile pyrolytique est traitée par un système de distillation vacuum et le solvant est extrait pour être recirculé.

En 1992, Bayer déposait le brevet d'un procédé pour produire des carburants solides, liquides et gazeux à partir de résidus organiques d'origines végétale, animale ou urbaine. La matière est chauffée dans un réacteur en absence d'oxygène à une température variant de 200 à 600 °C pour produire des fractions solides, liquides et gazeuses. Un système de collecte permet de récupérer ces fractions de façon indépendante.

8.3.2 Brève revue des brevets canadiens

Une brève recherche a permis de relever plus de cinq brevets abordant la pyrolyse ou se rapprochant des travaux du présent projet. Au moins deux sont détenus par l'équipe dont faisait partie le Dr Roy. L'un d'eux est spécifique à la pyrolyse de la matière cellulosique. Le procédé breveté (Chornet et Roy, 1982) utilise une pyrolyse sous vide (100 mm Hg) à des températures de réaction variant de 350 à 950 °C et en utilisant un taux de chauffe de 1 °C/min. Le résultat visé est l'obtention d'un produit organique et d'un carburant liquide.

Un troisième, soit celui de Meier et al. (2004), aborde la transformation de la biomasse en énergie. Cette invention comprend un équipement pour générer une pression de 5 à 200 bars pour presser la biomasse avant son introduction dans le réacteur de pyrolyse. Le réacteur comprend un élément de chauffage pour maintenir des températures variant de 200 à 1 000 °C. La température usuelle d'utilisation est de 300 °C.

8.3.3 Sommaire et avis

Comme la littérature le démontre, il y a plusieurs brevets entourant la pyrolyse de la biomasse. Cette revue démontre qu'un procédé de pyrolyse est viable et qu'il peut être breveté. Quelques auteurs combinent les aspects de séchage de l'intrant en tête de procédé, toutefois ces derniers ne sont pas très clairs quant à la technologie utilisée et le taux de siccité visé. Aucun des procédés n'abordent spécifiquement la biomasse issue des productions animales. De même, peu de brevets abordent la combinaison de cette biomasse spécifique, de l'insertion d'un gaz catalyseur et de la pyrolyse sous vide ou à pression atmosphérique.

Les produits finaux visés sont soit gazeux, liquides ou solides. Toutefois, peu de brevets ciblent une majeure partie de la production d'un carburant liquide à partir de la biomasse agricole.

Par conséquent, il est probable qu'une nouvelle technologie utilisant la pyrolyse sous vide ou à pression atmosphérique pourrait être brevetable à condition d'insérer des concepts particuliers tels :

- pyrolyse sous vide ou à pression atmosphérique avec insertion de gaz spécifiques;
- séchage de la biomasse en tête de procédé synchronisé avec les paramètres d'opération du réacteur de pyrolyse;
- production de carburant liquide à partir de la biomasse agricole d'origine végétale et animale;
- autosuffisance en énergie;
- utilisable à l'échelle de la ferme.

9 Conclusion

Le but du projet consistait à analyser, tant sur le plan environnemental, technique, économique que sanitaire, différents scénarios (regroupant des technologies existantes) de production de carburant liquide à base de solides issus de la séparation du lisier de porc. Les objectifs étaient :

- Effectuer une mise à jour de l'état des connaissances des différents procédés de pyrolyse pour transformer du lisier de porc en huile brute et vérifier la faisabilité théorique de produire du biodiesel par un procédé oléochimique;
- Produire, à l'échelle laboratoire du biodiesel en utilisant un procédé oléochimique;
- Produire, à l'échelle laboratoire de l'huile brute à l'aide de la pyrolyse à vide;
- Étudier la faisabilité de coupler les deux technologies en série;
- Étudier la faisabilité de traiter les carcasses d'animaux à la ferme par l'un de ces procédés;
- Réaliser une analyse technico-économique et environnementale du concept.

La revue de littérature a démontré qu'il était possible de produire du biocarburant liquide à partir de la phase solide de déjections animales. Certains auteurs auraient même réussi à en produire. Pour ce type de biomasse, les procédés les plus utilisés et qui semblent les plus prometteurs sont les procédés thermochimiques. Au cours du présent projet, deux techniques de production de biocarburant liquide à partir des solides de lisier de porc ont été expérimentées, soit l'oléochimie et la pyrolyse sous vide conventionnelle.

Malgré qu'il ait été possible de synthétiser du biodiesel par un procédé oléochimique à partir de lisier de porc, le procédé est économiquement non rentable. De l'extraction des huiles et des graisses au biodiesel purifié, le rendement obtenu est de 2,5 % pour un coût en réactif et solvant de 180,00 \$ pour 7,7 g de biodiesel de couleur jaune pâle ayant toujours une odeur caractéristique de la matière première. De plus, le dichlorométhane utilisé pour l'extraction des huiles et des graisses peut être nuisible pour l'environnement. L'obstacle majeur pour la rentabilité de ce projet est directement relié à la coloration du biodiesel produit rendant la purification de celui-ci très difficile et rendant aussi la récupération du glycérol impossible. Donc, il n'est pas intéressant de faire une extraction oléochimique seule ou préalablement à un autre procédé.

Au total, trois essais complets de pyrolyse ont été réalisés comportant trois différentes températures finales, soit 238, 403 et 586 °C, pour des vitesses de chauffage de 4,2, 5,4 et 7,5 °C/min. En considérant que la production d'une phase liquide organique (biohuile) était la cible, les meilleurs rendements ont été obtenus à 403 °C. En effet, lors de cet essai, 27 % des produits représentaient la phase organique (biohuile) tandis que 40 % étaient du charbon et 21 % étaient sous forme gazeuse. Une phase aqueuse composée de près de 70 % d'eau constituait le dernier 12 %. Le pouvoir calorifique de la phase organique (biohuile) a atteint près de 30 MJ/kg tandis que celui du charbon est de 19,4. Le trop grand contenu en eau de ne permet pas à la phase aqueuse de brûler. Donc, il est possible de produire une biohuile ayant un pouvoir calorifique important, mais les

rendements obtenus devront être améliorés afin d'avoir une plus grande portion de phase organique. Ce constat permet de valider la première hypothèse du projet voulant qu'il soit possible de produire un carburant hautement énergétique à partir des solides de lisier de porc.

Le quatrième objectif visait à étudier la faisabilité de coupler les deux technologies. En fait, puisqu'il n'est pas intéressant de faire une extraction oléochimique seule ou préalablement au procédé pyrolytique, le couplage des deux technologies n'est ni envisageable et ni souhaitable dans le présent contexte.

Selon la présente étude, il serait possible de traiter les carcasses d'animaux à l'aide des deux procédés testés. Le pouvoir calorifique des graisses de cadavres étant très important, un mélange de la partie solide du lisier avec le broyat de cadavres pourrait augmenter les rendements. Toutefois, le développement de telles techniques ne pourraient s'envisager qu'à l'échelle d'industries importantes et non pas à l'échelle d'exploitations à la ferme.

Compte tenu des innombrables contraintes rencontrées en cours de projet, il ne fut pas possible d'établir un bilan environnemental. Seule une analyse technico-économique ainsi qu'un avis d'expert sur l'aspect microbiologique furent réalisés. Selon la présente étude, les températures élevées de la pyrolyse permettent un abattement des microorganismes représentant un risque potentiel pour l'humain. Dans les conditions actuelles, la rentabilité de la pyrolyse pour une entreprise porcine type n'est pas garantie. L'économie sur le coût d'opportunité de la terre et sur les coûts d'épandage ne permet pas de compenser les coûts supplémentaires occasionnés par l'acquisition de cette technologie. Toutefois, dans une optique de coût croissant de la terre et d'optimisation du procédé de pyrolyse, la rentabilité de cette technologie n'est pas exclue. Par conséquent, la seconde hypothèse du projet voulant qu'il soit économiquement faisable d'implanter une telle technologie n'a pas été confirmée. Toutefois, il faut souligner que l'étude est basée sur des rendements et des coûts d'un procédé à l'échelle laboratoire et que des économies d'échelle et d'optimisation sont fortement envisageables pouvant confirmer la viabilité économique.

Finalement, une étude préliminaire a été réalisée afin de connaître la brevetabilité d'une technologie de production de biocarburant à partir de la biomasse. Il apparaît qu'il est probable qu'une nouvelle technologie de traitement de la biomasse agricole utilisant la pyrolyse pourrait être brevetable à condition d'insérer des concepts particuliers telles la production d'un carburant liquide ou encore l'application à la ferme.

10 Diffusion et retombées

Les principales activités de diffusion issues du projet sont :

- Fiche technique de l'IRDA;
- Journée porte ouverte de l'IRDA du 10 juillet 2008;
- Papier de conférences scientifiques présenté au congrès d'American Society of Agricultural and Biological Engineering (ASABE) (Reno, Nevada, E.U.).

Également, il est important de mentionné que le projet à permis la formation d'un étudiant stagiaire. De plus, l'expertise développée à permis de mettre en place un second projet visant à optimiser le procédé et à mettre en place un prototype adaptable à la ferme produisant majoritairement une phase liquide organique (biohuile). Dans la même foulée, l'équipe s'est enrichi d'un ingénieur biochimique possédant un doctorat.

Finalement, comme demandé dans le contrat de recherche, une fiche synthèse et un article pour la revue Porc Québec ont été produits. Les documents sont présentés en annexe.

11 Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier la Fédération des producteurs de porcs du Québec (FPPQ), le ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec (MAPAQ), le Conseil national des sciences naturelles et de génie (CRSNG) et l'Institut de recherche en agroenvironnement (IRDA) pour leur contribution monétaire sans laquelle ce projet n'aurait pu être réalisé. Les auteurs tiennent également à remercier le support du CDPQ, d'OLEOTEK, de l'IFIP, de l'Université de l'Illinois, de la ferme Viaporc inc. et de Fertior. Il y a également lieu de remercier la participation de Lota Dabio Tamini (IRDA), de Caroline Côté (IRDA) et de Patrick Chevillon (IFIP). Finalement, les auteurs remercient la collaboration de Roxanne Bernier d'OLEOTEK et de Michel Côté, Martin Gagnon, Christian Gauthier, Lise Potvin, Lorie Hamelin et Yesenia Consuelo-Baez de l'IRDA.

12 Références

- American Agricultural Economics Association (AAEA). 2000. Commodity costs and returns estimation handbook. A report to the AAEA task force on commodity costs and returns. Ames, Iowa. Disponible à l'adresse <http://www.economics.nrcs.usda.gov/care/Aaea/>. Site consulté le 16 décembre 2007.
- Appleford, J.M., K. S. Ocfemia, Y. Zhang, L. Christianson, T.L. Funk and R. Dong. 2005. Analysis and characterization of the product oil and other products of hydrothermal conversion of swine manure. Dans: ASAE Annual Meeting, paper no 054092, St-Joseph, Mich.: ASAE.
- Arzamendi, G., I. Campo, E. Arguinarena, M. Sanchez, M. Montes, L.M. Gandia. 2008. Synthesis of biodiesel from sunflower oil with silica-supported NaOH catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 83(6):862-870.
- Bayer, E. 1992. Process for producing solid, liquid and gaseous fuels form organic starting material. U.S. Patent no 5 114 541.
- Beenackers, A.A.C.M, A.V. Bridgwater, W.P.M. Swaaij. 1988. Status and opportunities for thermochemical biomass conversion in the European Community. *Energy from biomass 4; Proceedings of the third contractors' meeting*. Elsevier Applied Science. Pages 18-24.
- Bossel, U. 2003. Well-to-wheel studies, heating values, and the conservation principle. *In: European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Sweden*.
- Bridgwater, A.V. 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* 91:87-102.
- Bridgwater, A.V., R.N. Shand. 1982. Process simulation for optimisation of fuel production by thermochemical processing of biomass. *Energy from biomass, 2nd E.C. Conference*. Applied Science Publishers. Pages 955-961.
- Bridle, T.R. and S. Skrypski-Mantele. 1999. Process and apparatus for the conversion of sludges. U.S. Patent no 5 865 956.
- Brodeur, C., J. Cloutier, D. Crowley, X. Desmeules, S. Pigeon, R-M. St-Arnaud. 2008. La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses. Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec. 16 pages.
- Cantrell, K.B., K.S. Ro, P.G. Hunt. 2007. Livestock waste-to-energy concepts. *International Symposium on Air Quality and Waste Management for Agriculture*. ASABE publication number 701P0907cd.
- CECPA. 2005. Étude sur le coût de production des céréales, du maïs-grain et des oléagineux en 2005 au Québec, 82 pages.

- Chang, F. 2004. Energy and sustainability comparisons of anaerobic digestion and thermal technologies for processing animal waste. ASABE Annual Meeting, paper no 044025, St-Joseph, Michigan.
- Chevillon, P., A. Aubry. 2005. Gestion des cadavres de porcs en France, *Techni-porc*, vol. 28, no 3 P3-10.
- Chittick, D.E. 1983. Method for converting organic material into fuel. U.S. Patent no 4 421 524.
- Choi, C.K., R.M. Gundzik, J. P. Tassoney. 1978. Apparatus for pyrolyzing organic solid waste. U.S. Patent no 4 088 541.
- Chornet, E., R.P. Overend. 1985. Biomass liquefaction: an overview. *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. eds. R. P. Overend, T.A.
- Chornet, E. and C. Roy. 1982. Organic products and liquid fuels from lignocellulosic materials by vacuum pyrolysis. Canadian Patent no 1 163 595.
- CRAAQ. 2008a. Fertilisants et amendements – Prix (AGDEX 540/855), mars 2008.
- CRAAQ. 2008b. Porcs naisseur-finisseeur – Budget (AGDEX 440/821g) mars 2008.
- CRAAQ. 2003. Guide de référence en fertilisation 1^{ère} édition, 294 pages.
- Demirbas, A. 2008. *Biodiesel : a realistic fuel alternative for diesel engines*, Londres, Springer-Verlag.
- Demirbas, A. 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management* 42:1357-1378.
- Demirbas, A. 1998. Yield of oil products from thermochemical biomass conversion processes. *Energy Conversion Management*. 39(7):686-690.
- Dominguez, A., J.A. Menendez, M. Inganzo, J.J. Pis. 2005. Investigation into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Processing Technology*. 82:1007-1020.
- Dufour, V., F. Pouliot, B. Leclerc, S. Godbout, L.-A. Larose et M. Trahan. 2005. Évaluation technique et économique d'un système d'isolement des fèces avec courroie sous les lattes dans un bâtiment porcin commercial québécois. CDPQ. 43 pages et annexes.
- Girard, P., A. Napoli. 2005. Guide biomasse énergie – La pyrolyse. Institut de l'énergie et de l'environnement de la francophonie (IEPF). Québec, Canada. Pages 163 à 187.
- Godbout, S., F. Pelletier, L. Hamelin, S.P. Lemay, M. Belzile, M.R. Laverdière, C. Côté, M. Giroux, F. Pouliot et S. Quessy. 2008. Problématiques environnementales émergentes en

production animale. Colloque en agroenvironnement. Le respect de l'environnement : Tout simplement essentiel! IRDA-CRAAQ. Jeudi 27 novembre 2008, pages 45 – 60.

- Godbout, S, M. Trudelle et al. 2002. Évaluation des performances techniques des séparateurs mécaniques à lisier et de leur rapport efficacité/coût. Rapport final no 458-14-010302. IRDA.
- Guimond, H., V. Dufour, F. Pelletier, A. Coulibaly, C. Giguère, S. Godbout, S. P. Lemay, D. I. Massé, F. Pouliot, N. Fortin. 2007. Évaluation technique et économique d'un système d'isolement des fèces avec gratte en «V» dans un engraissement commercial. Rapport final. CDPQ.
- He, B.J., Y. Zhang, Y. Yin, T.L. Funk, G.L. Riskowski. 2000. Operating temperature and retention time effects on the thermochemical conversion process of swine manure. Transactions of the ASAE. 43(6):1821-1825.
- He, B.J., Y. Zhang, Y. Yin, G.L. Riskowski, T.L. Funk. 1999. Thermochemical conversion of swine manure: a process to reduce waste and produce liquid fuel. ASABE Annual Meeting, paper no 994062, St-Joseph, Michigan.
- He, B.J., Y. Zhang, Y. Yin, T.L. Funk, G.L. Riskowski. 2001a. Effects of alternative process gases on the thermochemical conversion process of swine manure. Transactions of the ASAE. 44(6):1873-1880.
- He, B.J., Y. Zhang, Y. Yin, T.L. Funk, G.L. Riskowski. 2001b. Effects of feedstock pH, CO addition, and total solid content on the thermochemical conversion process of swine manure. Transactions of the ASAE. 44(3):697-701.
- He, B.J., Y. Zhang, Y. Yin, T.L. Funk, G.L. Riskowski. 2001c. Preliminary characterization of raw oil products from the thermochemical conversion process of swine manure. Transactions of the ASAE. 44(6):1865-1871.
- Hydro-Québec. 2009a. Revenu requis, base de tarification, coût du capital et hausse tarifaire au 1^{er} avril 2009, 26 pages.
- Hydro-Québec. 2009b. Tarifs et conditions du distributeur, 83 pages.
- Ishii, Y., N. Ando, T. Kume, S. Fujinami. 1984. Method of pyrolyzing organic material using a two-bed pyrolysis system. U.S. Patent no 4 432 290.
- Islam, M.N., M.N. Islam, M.R.A. Beg. 2004. The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh. Bioresource Technology. 92:171-186.
- Jongebreur, A.A. 1981. Housing system and their influence on the environment. Environmental aspects of housing for animal production, Butterworths, London, UK.: Pages 431-436.

- Jordan, V. and B. Gutsche. 2001. Development of an environmentally benign process for the production of fatty acid methyl esters. *Chemosphere*. 43:99-105.
- Knothe, G. 2005. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*. 86:1059-1070.
- Kroodsma, W. 1986. Separation and removal of faeces and urine using filter nets under slatted floors in piggeries. *Journal of Agricultural Engineering Research*. 34:75-84.
- Kucuk, M.M., A. Demirbas. 1997. Biomass conversion process. *Energy Conversion Management*. 38(2):151-168.
- Kusdiana, D., S. Saka. 2001. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*. 80:693-698.
- Larose, L-A., S. Godbout, M. Belzile, V. Dufour, M. Trahan, F. Pouliot, G. Bellemarre, S.P. Lemay. 2007. Recherche exploratoire de filières alternatives de valorisation des solides issus des systèmes de séparation disponibles commercialement au Québec en regard des marchés au Québec. Rapport final présenté au CDAQ. FERTIOR, IRDA, CDPQ et CRIQ, Québec, QC, Canada. Projet CDAQ #704026. 94 pages.
- Lemay, S.P., M. Belzile, A. Veillette, B. Jean, S. Godbout, F. Pelletier, C. Roy, D. Parent, L.D. Tamini, Y. Chen et F. Pouliot. 2008. Mesure de l'impact socioéconomique de pratiques d'épandage combinées à une activité d'information à l'aide d'un indicateur et d'une analyse économique. Rapport final. IRDA, UQAR, MAPAQ, Université Laval, Université du Manitoba, CDPQ, 53 p.
- Ma, F., L.D. Clements and M.A. Hanna. 1998. The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *Transactions of ASAE* 41(5): 1261-1264.
- Ma, F., M.A. Hanna. 1999. Biodiesel production : a review. *Bioresource Technology* 70: 1-15.
- Marchal, P. 2002. Le système de séparation liquide-solide sous la queue : un choix technologique raisonné. 3^e Colloque sur les bâtiments porcins : Le bâtiment en évolution ! CRAAQ, pages 23-36.
- Martin, D.-Y., F. Léveillé et al. 2006. Installation et essais à la ferme d'un système de séparation liquide-solide du lisier de porc complété par la stabilisation et l'entreposage de la fraction solide. Rapport final. CORPAQ # 703015. Projet IRDA # 140127. IRDA. 99 pages.
- McMullen, F.G., D.G. McMullen and R.B. McMullen. 1996. Pyrolytic conversion of organic feedstock and waste. U.S. Patent no 5 589 599.
- Meher, L.C., D. Vidya Sagar and S.N. Naik. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10: 248-268.

- Meier, D., H. Klaubert and S. Schoell. 2004. Method and device for the pyrolysis of biomass. Canadian Patent no 2 516 012.
- Ocfemia, K.S., Y. Zhang, T.L. Funk, L. Christianson, J.M. Appleford and S. Chen. 2005. Development of a small-scale reactor system for the continuous hydrothermal processing of swine manure into oil. Dans: ASAE Annual Meeting, paper no 054093, St-Joseph, Mich.: ASAE.
- Ocfemia, K.S., Y. Zhang and T.L. Funk. 2003. Continuous thermochemical conversion process to produce oil from swine manure. ASABE Annual Meeting, paper no 034124, St-Joseph, Michigan.
- Ogink, N.W.M., H.C. Willers, A.J.A. Aarnink and I.H.G. Satter. 2000. Development of a new pig production system with integrated solutions for emission control, manure treatment and animal welfare demands. Swine Housing, Proceeding of the 1st International Conference, October 9-11. Des Moines, Iowa. ASAE, St.Joseph, Michigan, pages 253-259.
- Pakdel, H., H.G. Zhang, C. Roy. 1992. Detailed chemical characterization of biomass pyrolysis oils, polar fractions. Advanced in Thermochemical Biomass Conversion – Vol. 2. Edited and reviewed papers from an international conference held in Interlaken, Switzerland, 11-15 May, pages 1068-1083.
- Pelletier, F., J.-P. Larouche, F. Léveillé, S. Godbout, M. Morin et F. Pouliot. 2007. Développement et implantation d'un système biologique de traitement du lisier de porc – Étape 3 : Bilan massique complet. Rapport final. IRDA et CDPQ. 53 pages.
- Pigeon S. 2006. Guide du compostage à la ferme d'animaux morts. BPR inc., pages 13 à 16.
- Plopski, Y. 2007. Process for treatment of organic waste. U.S. Patent no 7 276 148 B2.
- Radlein, D. 1998. The chemistry of partial pyrolysis of biomass – PyNe workshop. Implementation and EHS, 28th November–1st December 1998 – De Lutte – The Netherlands.
- Roy, C. Treatment of petroleum derived organic sludges and oil residues. 1989. U.S. Patent no 4 839 021.
- Schnitzer, M.I., C.M. Monreal, G.A. Facey, P.B. Fransham. 2007. The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis I. Analyse of chicken manure, biooils and char by ¹³C and ¹H NMR and FTIR spectrophotometry. Journal of Environmental Science and Health Part B. 42:71-77.
- Singh, K. 2007. Energy and bio-oil production from poultry litter using fractionation and pyrolysis – A quality assurance project plan (QAPP). ASABE Annual Meeting, paper no 078021, St-Joseph, Michigan.

- Tashtoush, G.M., M.I. Al-Windyan, M.M. Al-Jarrah. 2004. Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. *Energy Conservation and Management*. 45:2697-2711.
- Thomanetz, E. 1983. Device and method for pyrolyzing waste materials. U.S. Patent no 4 398 471.
- Van Gerpen, J. 2005. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology* 86:1097-1107.
- Voermans, J.A.M., F. van Poppel. 1993. Scraper systems in pig houses. *Livestock environment IV*. Coventry, UK, pages 650-656.
- Von Bernuth, R.D. 2001. Separate ways/keeping manure solids and liquids apart benefits transport. *Resource, Engineering and Technology or a Sustainable World*, 9-10. September.
- Zhu, J. 2006. Hydrogen production could come through swine manure. [en ligne] <http://webstar.postbulletin.com/agrinenews/210481601347732.bsp>

Annexe – Documents de diffusion

- 1- Fiche synthèse
- 2- Fiche technique – IRDA
- 3- Paper du congrès annuel de l'ASABE, 2009
- 4- Poster de l'ASABE, 2009
- 5- Article Porc Québec
- 6- Invitation Porte ouverte

Production de biocarburant à la ferme à partir des solides de lisier provenant des systèmes de séparation au bâtiment : étude de faisabilité

S. Godbout¹, S.P. Lemay¹, J.-P. Larouche¹, M. Belzile¹, F. Pelletier¹ et A. Tremblay²
¹Institut de recherche et de développement en agroenvironnement (IRDA), ²Oleotek

Contexte et objectifs

Parmi les solutions de traitement de lisier existantes, la séparation solide-liquide sous les lattes est une alternative intéressante pour pallier à la problématique des surplus de phosphore. Cependant, la fraction solide obtenue est souvent difficile à valoriser et la transformation de cette dernière en énergie pourrait pallier à cette problématique. Le projet comptait six objectifs spécifiques et avait pour but de transformer la fraction solide du lisier en un combustible liquide appelé biohuile.

Le premier objectif a permis d'effectuer une mise à jour sur l'état des connaissances et de démontrer qu'il était possible, à partir du solide de lisier de porc, de produire de la biohuile à l'aide de la pyrolyse et du biodiesel par le biais d'un procédé oléochimique.

Le deuxième objectif consistait à produire, de la biohuile à l'aide de la pyrolyse. Le meilleur des essais a permis de transformer le solide de lisier en quatre sous produits, soit 27% de biohuile, 40% de charbon et 21% de gaz et 12% de liquide ininflammable contenant 70% d'eau. Le pouvoir calorifique de la biohuile et du charbon était respectivement de 30 MJ/kg et 19,4 MJ/kg.

Le troisième objectif consistait à produire, du biodiesel en utilisant un procédé oléochimique utilisé par la compagnie Oléotech. Malgré qu'il ait été possible de synthétiser du biodiesel, le procédé s'est avéré économiquement non rentable (180 \$ pour 7,7 g de biodiesel).

Le quatrième objectif consistait à étudier la faisabilité de coupler les deux technologies en série. Suite au résultat négatif obtenu avec le procédé oléochimique, cet objectif n'a pas été réalisé.

Le cinquième objectif consistait à étudier la faisabilité de traiter les carcasses d'animaux à la ferme par l'un de ces procédés. Cet objectif a été atteint par le biais d'un avis provenant d'un expert français. Selon cet expert, puisque la pyrolyse impose le broyage des carcasses à la ferme cette dernière n'est pas la meilleure avenue de valorisation énergétique.

Finalement, une analyse technico-économique du concept a été réalisée. Dans les conditions actuelles, la rentabilité de la pyrolyse pour une entreprise porcine type n'est pas garantie. Dans une optique de coût croissant des terres et de l'énergie, d'économie d'échelle et d'optimisation du procédé de pyrolyse, il est envisageable que cette technologie devienne économiquement viable.

Messages à retenir

Le projet a démontré qu'il était possible de produire de la biohuile à partir de solide de lisier de porc par pyrolyse. Les travaux se poursuivront afin d'améliorer les rendements, d'obtenir une plus grande proportion de biohuile et d'appliquer le procédé à la ferme.

La réalisation de ce projet de recherche a été rendue possible grâce à la participation financière de la Fédération des producteurs de porc du Québec (FPPQ), du ministère de l'agriculture des pêcheries et de l'alimentation du Québec (MAPAQ), le conseil national des sciences naturelles et de génie (CRSNG), du Centre de développement du porc du Québec (CDPQ), d'Oleotek, de Fertior et de l'Institut de porc de France (IFIP) et à la collaboration des chercheurs Caroline Côté, Patrick Chevillon et Lota Dabio Tamini. Finalement, les auteurs remercient la ferme Viaporc Inc. qui a accepté de fournir le solide de séparation.

Développement d'un procédé de production de matières combustibles à partir de la fraction solide de lisier de porc

Stéphane Godbout¹, Stéphane P. Lemay¹, Caroline Côté¹, Jean-Pierre Larouche¹

Collaborateurs :

Francis Pouliot³, Alain Tremblay⁴, Patrick Chevillon⁵, Maryse Trahan², Frédéric Pelletier¹, Martin Belzile¹, Olga Solomatnikova⁶, Claude Charest² et Lota Dabio Tamini¹

La séparation des lisiers fait partie des solutions au problème de surplus de phosphore de certaines entreprises porcines. Toutefois, pour favoriser l'adoption des technologies de séparation, il est essentiel de développer des avenues profitables de valorisation de la fraction solide. En parallèle, les enjeux reliés à l'épuisement des réserves de carburants fossiles et aux émissions de gaz à effets de serre sont de plus en plus préoccupants. La production de biocarburants à partir de la fraction solide de lisier de porc apparaît donc comme une avenue avantageuse sur plusieurs plans.

C'est dans cette optique qu'un programme de recherche et de développement sur la production de biocarburants a démarré à l'IRDA en 2006. Un premier projet comportant une revue de littérature critique a d'abord orienté les travaux vers deux types de procédés de transformation de la phase solide :

- Les procédés oléochimiques, appliqués spécifiquement aux huiles et aux graisses animales et végétales pour produire du biodiesel.
- Les procédés de conversion thermochimique, qui mènent à la production d'huile utilisable comme combustible.



biodiesel de couleur jaune pâle. Par conséquent, il n'est pas envisageable de produire du biodiesel par procédé oléochimique à une échelle commerciale à partir de solides de lisier de porc.

Pyrolyse : plus encourageant

Une autre série d'expérimentations a été réalisée à l'échelle laboratoire en 2007-2008 à partir d'échantillons de solides de lisier porcin à l'aide d'un procédé de conversion thermochimique : la pyrolyse. Ces essais ont été réalisés à différentes températures de réaction, et en l'absence d'oxygène. Trois phases distinctes ont été obtenues, soit une phase solide (charbon), une phase liquide (biohuile) et une phase gazeuse. Les rendements de ces différents produits ont

varié en fonction des températures de réaction. En moyenne, il y a eu environ 34 % de la masse initiale de solide de lisier (à 80 % de matière sèche) qui s'est transformée en charbon, 43 % en biohuile et 23 % en gaz. Des analyses spécifiques sont en cours de réalisation sur les produits obtenus, afin de déterminer leurs caractéristiques ainsi que leur potentiel d'utilisation, et de vérifier leur compatibilité avec les normes de qualité de l'industrie des carburants.

Procédés oléochimiques : non rentables

Dans un second projet, des essais de procédés oléochimiques ont été réalisés en collaboration avec un partenaire du milieu (Oleotek). Malgré qu'il ait été possible de synthétiser du biodiesel à partir de solides de lisier de porc, le procédé s'est avéré économiquement non rentable. Un rendement massique de 2,5% a été obtenu à partir de l'extraction des huiles et graisses jusqu'au biodiesel purifié. Le coût en réactifs et solvants a été de 180 \$ pour produire 7,7 g de

Un portrait global

- Tous ces résultats seront analysés en 2008-2009, pour produire un bilan massique et énergétique complet du procédé. Par la suite des analyses préliminaires technico-économiques et sanitaires (présence et destruction de microorganismes) seront réalisées. Cette analyse dressera donc un portrait très global, selon une approche du type cycle de vie, du potentiel de production d'énergie à partir de solides de lisier de porc. Elle mettra aussi en lumière les paramètres-clés de fonctionnement des différents procédés, dans le contexte québécois.

Partenaires de réalisation et de financement



Pour en savoir davantage

Stéphane Godbout
ingénieur, Ph. D. et agronome
418 646-1075
stephane.godbout@irda.qc.ca

irda
www.irda.qc.ca



2950 Niles Road, St. Joseph, MI 49085-9659, USA
269.429.0300 fax 269.429.3852 hq@asabe.org www.asabe.org

An ASABE Meeting Presentation

Paper Number: 096859

Biofuel Production from Swine Manure Solids Using Vacuum Pyrolysis: A Preliminary Study

**S. Godbout¹, J.P. Larouche¹, M. Belzile¹, M. Verma¹, S.P. Lemay¹, F. Pelletier¹,
O. Solomatnikova² and L. Hamelin³,**

¹IRDA, Québec, QC, Canada, ²CRIQ, Québec, QC, Canada

³Inst. of Chemical Eng., Biotechnology and Environmental Tech, Denmark

**Written for presentation at the
2009 ASABE Annual International Meeting
Sponsored by ASABE
Grand Sierra Resort and Casino
Reno, Nevada
June 21 – June 24, 2009.**

Abstract. *Climate change conditions and ever stricter government regulations require innovative management of swine manure in Québec, namely, precise application as fertilizer as well as value addition to renewable bioenergy sources. The present regulations restrict the use of swine manure as fertilizer on farmland due to phosphorus surplus problems. The existing phosphorus separation methods from manure wastes result in phosphorus-free dry matter (DM) in the range of 30-40% w/w as secondary solid waste. The present study investigated the technical and economical feasibility of pre-treatment and value-addition of the swine manure solids into biofuels on a farm-scale basis using vacuum pyrolysis process. The pyrolysis process provided four products, biochar, bio-oil (oily liquid phase), aqueous phase and gas mixture. Three pyrolysis temperatures, 238, 403 and 586°C were studied. The optimal pyrolysis temperature with respect to bio-oil was 403°C, which resulted in a mass yield of 40, 27, 12 and 21%, respectively, for biochar, bio-oil, aqueous phase and gas mixture. The calorific values of the initial solid manure (80% w/w DM) and biochar were similar (≈ 20 MJ/kg), whereas bio-oil had calorific values of 30 MJ/kg and the aqueous phase contained excess water and could not be evaluated. A mass and energy balance performed has shown the feasibility to convert swine manure solids into biofuels (biochar and bio-oil).*

Keywords. Biofuel, bio-oil, calorific value, biochar, mass and energy balance, pig farm, solid manure, vacuum pyrolysis.

Introduction

The last decade has witnessed unprecedented increase in profitability of livestock industry due to technical and economic feasibility to handle intensified population of animals (Steinfeld et al., 2006; Appleford et al., 2005). This fact has also been translated into several environmental problems, such as surpluses of liquid manures, phosphorus, anti-microbial chemicals, metals and others. Therefore, several stringent regulations have been put in place to tackle increased pollution load. For example, the updated regulations in Quebec and Canada require increased surface area of farmland for manure spreading purpose. This has limited the use of liquid manures as fertilizers (Godbout et al., 2008). Currently, the pig production industry is under great deal of public pressure, which has rendered its viability highly vulnerable (Larose et al., 2007).

Manures, in addition of being a fertilizer source, also have energy potential. The growing concerns regarding depleting fossil fuel reserves and adverse changes in climatic conditions due to ever increasing greenhouse gases emissions made it essential to explore the potential renewable energy sources (Godbout et al., 2008).

According to He et al. (2000), the solid biomass in swine manure has high calorific value due to partial refinement during feed digestion process. Therefore, because swine manure solid has already been pre-digester, it may become a particularly source of biomass feedstock for renewable energy. In addition, several research projects on the swine manure treatment are currently under development phase. Among the various studied solutions, the in-barn separation techniques (Godbout et al., 2002) are efficient alternatives to remove solids from liquid swine manure. These in-barn separation techniques also have beneficial impacts on the environment, farm hygiene and reduction of harmful odor emissions (Jongebreur, 1981). Until now, several separation processes were developed, namely, belt conveyors (Ogink et al., 2000), gutters, mobile nets (Marchal, 2002; Kroodsmas, 1986; Jongebreur, 1981) and V-shape scraper (Von Bernuth, 2001; Voermans and Poppel, 1993). Nevertheless, all existing processes lead to the production of substantial quantities of biosolids which needs to be dealt with. The biosolids resulting from these newer separation techniques (e.g. V-shape scraper and belts) have distinct characteristics than the raw liquid manures and are also different (in terms of particle size, density, moisture content) from the biosolids resulting from the mechanical separation systems such as centrifugation and screw presses (Table 1). The solid content of biosolids separated using under slat technique is about double of that of the decanter-centrifugal separators or screw presses and is therefore, considered as not suitable for direct composting. However, an average content of dry matter of about 30% w/w and 1% w/w of ash renders it suitable for bioenergy production.

Table 1. Compilation of the characteristics of the biosolids resulting from separation systems commercially available in Quebec

Parameter	Unit	Mechanic separators			Under slat techniques	
		Decanter centrifuges ^{1,3}	Screw separator FAN ²	Rotary press ³	V-shape scraper ¹	Belts ¹
Density	kg/m ³	400 to 600 ³	400 to 600 ²	700 ⁴	1067 ⁵	1050 ^{1,6}
Dry matter	%	33 to 40 ⁴	25 to 35 ²	24	29	28
Organic matter	%	82	-	-	24	22
Organic carbon	%	-	-	-	12	11
Total Nitrogen	mg/kg	12104	-	-	15200	11361
Ammoniacal Nitrogen (N-NH ₄)	mg/kg	3298	3075	2525	3200	1852
Phosphorus (P)	mg/kg	7651	29161	6248	5000	7600
Assimilable phosphorus (P ₂ O ₅)	mg/kg	-	-	-	11000	17400
Potassium (K)	mg/kg	2492	4271	1690	5200	3280
Assimilable potassium (K ₂ O)	mg/kg	-	-	-	6300	3940
Calcium (Ca)	mg/kg	8993	68231	7008	4700	14020
Magnesium (Mg)	mg/kg	-	3116	3053	2700	1896
Aluminium (Al)	mg/kg	147	-	184	96	264
Boron (B)	mg/kg	11	-	17	7	3
Copper (Cu)	mg/kg	48	57	109	195	48
Iron (Fe)	mg/kg	532	-	799	424	560
Manganese (Mn)	mg/kg	144	430	176	125	107
Zinc (Zn)	mg/kg	158	497	477	251	337
Sodium (Na)	mg/kg	718	-	512	2	790
Ashes	%	-	-	-	-	21

¹Larose et al., 2007; ²Godbout et al., 2002; ³Martin et al., 2006; ⁴IRDA, unpublished data; ⁵Guimond et al., 2007; ⁶Dufour et al., 2005.

The energy from biomass can be produced using chemical, thermal, biological or combination processes. Demirbas, (2001) has reported pyrolysis, gasification, liquefaction and transesterification for production of energy from biomass, albeit with certain limitations. For example, transesterification can only be an economical option if the fat content is higher than 8% (Brodeur et al., 2008; Van Gerpen, 2005). Chang (2004) obtained 32 and 44.5% more energy via thermal gasification than with anaerobic digestion (biological process) of manures of beef cattle and pig, respectively. In general, the animal manure biosolids contain lignin and cellulose which can be most efficiently converted into biofuels via thermochemical treatment (He et al., 1999). Therefore, production of biofuels (biochar, bio-oil and combustible gases) via pyrolysis of animal manure biosolids has great potential to achieve the objectives of waste disposal and sustainable fuel source. Interestingly, the composition of the biomass has significant impact on the composition of the pyrolysis products (Girard and Napoli, 2005). Amongst others, the most important factors are the percentage composition of lignin, cellulose and hemicelluloses. The physical parameters, such as density and granulometry are also significant. Islam et al. (2004) reported that the pyrolysis of biomass of smaller particle-size will produce more liquid (bio-oil). In contrast, the larger particles favor the production of biochar and decreased yield of bio-oil. Since biomass has a very poor thermal conduction value, an effective pyrolysis would require particles of about a few millimeters (Bridgewater, 2003). Furthermore, the moisture content of biomass adversely affects the pyrolysis process by increasing the reaction time and the quality of the products obtained (Girard and Napoli, 2005).

Pyrolysis is a well known process; however, research in the area of biomass pyrolysis with competitive advantages over fossil fuels is a relatively newer domain. In particular, the production of bio-oil has inherent advantages of transportation, storage and compatibility with existing equipments (Singh, 2007; Bridgewater, 2003). During pyrolysis process, conditions of high temperatures and absence of oxygen lead to break-up of chemical bonds present in the organic molecules and produce gases, solid (biochar) and pyrolytic liquid/bio-oil (Cantrell et al., 2007). These biofuels are usable directly or via additional chemical unit operations, allowing the production of further value-added products (Girard and Napoli, 2005). Radlein (1998), proposed the possible reaction mechanisms which can take place during pyrolysis process. He suggested that the reaction rate constant was in the increasing order for solids (biochar), bio-oil and combustible gases. Hence, at low temperature, more biochar will be produced and on the other hand, higher temperatures will support the production of bio-oil and combustible gases. In particular, the temperature and heat transfer rate of any pyrolysis reaction are the most important parameters (Girard and Napoli, 2005). These parameters will dictate the degree of conversion of the biomass into the various phases, namely, biochar, bio-oil and combustible gases. Pyrolysis processes at $\leq 450^{\circ}\text{C}$ and reaction time in the range of few minutes to hours is categorized as slow pyrolysis. A slow pyrolysis led to the production of approximately equal quantities of biochar, bio-oil and gases. For temperatures $< 400^{\circ}\text{C}$, the conversion will be mainly into solids and often incomplete. Bridgewater (2003) suggested that the most significant factor to obtain bio-oil is to minimize the exposure of biomass to intermediate temperatures which will be favorable to biochar formation. Several researchers have explored high heating rates (in the range of $250\text{-}500^{\circ}\text{C/s}$) to favor the reaction towards bio-oil production (Girard and Napoli, 2005). The heating rate of the reaction is directly related to the production of homogeneous bio-

oil phase, whereas, at lower heating rate, two phases are formed, polymerized oil called tar and aqueous phase, containing water soluble chemicals.

For an effective pyrolysis process, the recommended moisture content is < 10% w/w. At low heating rates, pyrolysis must be carried out under high to moderate vacuum to obtain bio-oil in higher proportion (Chornet and Overend, 1985). In general, the bio-oil yields obtained by pyrolysis processes can reach percentages as high as 70-75% (Demirbas, 2001; Girard and Napoli, 2005). The color of the resulting bio-oil can vary from brown-red to dark green. The pyrolytic products obtained from reactions at very high temperature have a brown-red color, whereas those containing higher nitrogen concentration are dark green in color.

Therefore, the main objective of this study was to assess the viability of vacuum pyrolysis of swine manure solids for the production of biofuels at low heat transfer rates. This will possibly result in a potential biofuel production process which will have inherent advantages of transfer and handling (liquid phase) and simpler heat transfer mechanism for production (slower heating rate requirement).

Material and Methods

Vacuum Pyrolysis Reactor

The vacuum pyrolysis reactor consisted of a cylindrical pressure vessel with flat top and bottom heads (Fig. 1). The pyrolysis vapor was removed by suction through two glass condensers placed in series in a mix of water and ice (0°C) and in a slurry of dry ice and acetone (-78°C) using a vacuum pump in order to allow rapid condensation of evacuated vapor. A vacuum pressure gauge was installed on the top head of the reactor. The heating of the reactor was carried out using high-temperature electric heating elements in ceramic casing (working temperature capability up to 649°C). The installed heating unit provided high temperatures rapidly due to strong radiant energy directed inwards the reactor. The temperature was measured using thermocouples fixed on the reactor surface. Thus, the temperature was increased rapidly to the desired level and was maintained for required amount of time to obtain the desired temperature of the biomass. In order to perform the mass balance for each product, the reactor, the condensers and the connecting tubes were weighed before and after each test. The lowest possible pressure maintained at three reaction temperatures (200°C, 400°C and 600°C) were between 100 and 700 mm Hg.

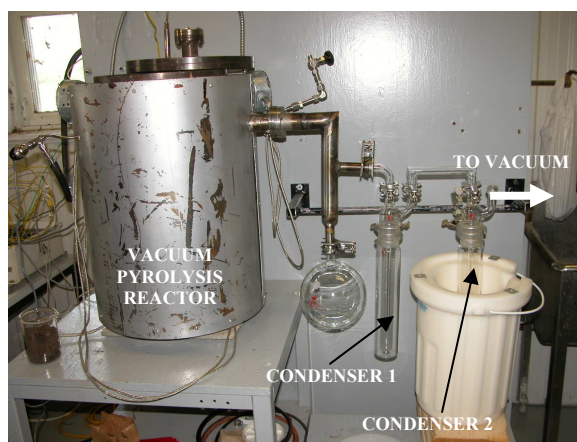


Figure 1. Photograph of the assembly used for pyrolysis

Physical Characteristics of Pyrolytic Liquids

The pyrolytic liquids were subjected to analyses of calorific value (method D4809-06 of American Society for Testing and Materials (ASTM), 2006) and Karl Fisher (KF) water (method E203-08 of ASTM, 2008).

Determination of Volatile Organic Compounds

In order to identify the volatile organic compounds (VOC), approximately 1 g of each sample was dissolved in 100 ml of dichloromethane and aliquot of the soluble fraction was directly injected into a gas chromatograph (HP 6890 with FID detector). The samples were analyzed on two different chromatographic columns (DB-XLB and DB-FFAP). The DB-XLB, is less polar adsorbent of type DB-5 (5% diphenyl, 95% dimethyl polysiloxane) designed to separate a broad range of non-polar or slightly polar compounds. On the other hand, the DB-FFAP, is a very polar adsorbent containing polyethyleneglycol designed to separate volatile fatty acids and phenols. The mass spectra of different compounds were obtained in E.I. mode (Electronic Impact) and were compared with the spectra of reference (~185 000) of the NIST05 data bank in order to obtain higher statistical confidence for chromatographic separation of the organic compounds. However, since the response of the mass spectrometer is not equal for all the detected compounds, the exact quantification of the identified compounds would be valid only if the response of each compound were measured. Thus, the volatile organic compounds profile were an estimate of the relative mass proportions of the identified compounds. The mass proportions were calculated as the ratio of the peak of the identified compound to the total surface of all the peaks detected, whether identified or not.

Determination of Carboxylic Acids

The carboxylic acids resulting from the fat content were measured via indirect method. The triglycerides content of a 0.5 g sample of pyrolytic juice was initially heated at 80°C for one hour in methanol in presence of 20% w/v of sulfuric acid as catalyst. The transesterification reaction thus produced glycerol and esters of the fatty acids released from triglycerides as well as derived in the form of volatile methyl esters, which allowed the analysis using gas chromatography. The volatile derivatives of the fatty acids were then extracted with hexane and injected into the

chromatograph for separation on a column DB-WAX and detection by mass spectroscopy in selective ions mode (SIM).

Results and Discussion

Reactor Operation

The high temperature heating of a fatty material (swine manure biosolids) resulted in great challenges to maintain vacuum conditions inside the reactor. In fact, the swine manure biosolids produced substantial amounts of foaming, which resulted in clogging of the tube connected to the vacuum pump. The gases generated by the thermal decomposition of the biosolids in the reactor were always very low in quantities. Table 2 represents the operating conditions of the reactor and Table 3 lists the % yield of pyrolysis products. The % change of the gas, liquid and solid phases of biofuels with increasing heating rate was in accordance with the literature (Radlein 1998), however, the lack of uniformity in variation at different process temperatures could be due to the technical limitation of maintaining equal vacuum pressure in all cases.

Table 2. Test parameters

Test	Heating rate (°C/min)	Final temperature (°C)	Maximum pressure (mm Hg)
1	7.5	586	396
2	5.4	403	782
3	4.2	238	183

Table 3. Test outputs (weight)

Temperature (°C)	Biochar (%)	Organic phase (%)	Aqueous phase (%)	Gas (%)
586	32.0	22.0	23.0	22.0
403	40.0	27.0	12.0	21.0
238	73.0	9.6	7.3	10.0

Characterization of the Pyrolytic Liquids

Since the obtained pyrolytic liquid had tendency to separate between solid and liquid phases at ambient temperature, the two phases were named organic phase and aqueous phase, respectively, and were analyzed separately. The physical characteristics, namely, calorific value and Karl Fisher (KF) water content were determined by KF reagent (Table 4). The analyses showed that the organic phases of the pyrolytic liquids had calorific value higher than those of the majority of the biomasses, but slightly lower than those of biochar and approximately halfway of the biomasses and fossil fuels as also reported earlier by other researchers (Girard and Napoli 2005; He et al. 2001). The aqueous phases were not combustible, which must be due to their high water content. The differences in calorific values and the KF water contents with respect to the final reaction temperature could be due to the non-homogeneity as a result of phase separation. The water content determination using Karl Fisher reagent showed that the pyrolytic reactions produced more water. In fact, the water content of the starting material was < 2 % w/w according to Karl Fisher titration and was < 4 % w/w according to drying method at 105°C.

Table 4. Physical characteristics of the pyrolytic liquids

Phase	Temperature (°C)	Calorific value (MJ/kg)	Karl Fisher water content (% weight)
Organic	586°C	27.6	15.2
	403°C	29.4	23.5
	238°C	30.2	34.2
Aqueous	586°C	did not burn	56.3
	403°C	did not burn	70.7
	238°C	did not burn	76.9

Volatile Organic Compounds

The GC/MS analyses resulted in the identification of about 115 organic compounds in the analyzed samples (Table 5). The aqueous phase contained a greater proportion of compounds first eluted of the chromatographic columns whereas the reverse was true for the organic fractions. This was mainly due to the increased number of interactions of organic molecules with the chromatographic column. This also suggested that these molecules were heavier and had longer carbon chains, more functional groups and substitutions on the carbon chains and higher boiling points.

Table 5. List of volatile organic compounds identified in samples

1	2-methyl butanal	40	2-pyrrolidinone	79	Hepadécane
2	acid acetic	41	3-pyridinol	80	acid tétradécanoïc
3	acétoxy propanone	42	1-méthyl-2,5-pyrrolidinedione	81	3-phénoxy phenol
4	Pyrazine	43	4-méthoxy phenol	82	3,5-diméthoxy-phenol
5	acid 2-hydroxy propanoïc methyl ester	44	acid benzoïc methyl ester	83	acid pentadécanoïc
6	Isopropanol	45	3-quinuclidine-3-ol	84	Heptadécaneone
7	Pyridine	46	Maltol	85	Hexadécanenitrile
8	acid propanoïc	47	Isopentyl pyrazine	86	acid hexadécanoïc methyl ester
9	acid butyric (butanoïc)	48	2,5-pyrrolidine-1-éthyl	87	acid hexadécanoïc
10	cyclopentanone	49	2-méthyl-4-éthyl-1H-imidazol	88	acid hexadécanoïc éthyl ester
11	2-méthyl pyridine	50	1-acétyl-pyrrolidine	89	Oléanitrile
12	méthyl pyrazine	51	2,5-pyrrolidinedione	90	Nonadécaneone
13	2-furanmethanol	52	acid benzoïc	91	Heptadécaneitrile
14	propane dithiol	53	4-éthyl phenol	92	acid heptadécanoïc
15	acétoxy propanone	54	2-piperidone	93	acid stearic méthyl ester
16	acid pentanoïc acid	55	3,5-diméthyl-4-éthyl-pyrazole	94	Octadécaneitrile
17	3-méthyl pyridine	56	4-méthyl benzaldéhyde	95	acid oleic
18	2-méthyl cyclopentenone	57	benzene propanenitrile	96	acid stearic
19	propanamide	58	2-méthoxy-4-éthyl phenol	97	acid stearic éthyl ester
20	2-(5H)-furanone	59	acid benzene ethanoïc	98	Hexadécaneamide
21	acétyl furan	60	5-méthyl-2,4-imidazolidinedione	99	acid linoleic
22	2,6-diméthyl pyrazine	61	5-méthyl-5-éthyl-2,4-imidazolidinedione	100	dodécanal-o-méthylloxime
23	éthyl pyrazine	62	Tridécanoïc	101	Cholestadiene
24	butyrolactone	63	5-éthyl hydantoin	102	N, N-diméthyl décanamide
25	Butanamide	64	Indol	103	Octadécaneamide
26	2,3-pentanedione	65	5-isopropyl-2,4-imidazolidinedione	104	acid stearic 4-hydroxy méthyl ester
27	1-acétoxy-2-méthyl ethyl ketone	66	acid benzene propanoïc	105	octadécaneamide (isomer)
28	3-éthyl pyridine	67	2-méthoxy-4-vinyl phenol	106	Octadécaneamide
29	acid hexanoïc	68	Tétradécane	107	tétradécaneal-o-méthylloxime
30	3-méthyl-2-cyclopentenone	69	Pentadécene	108	N, N-diméthyl dodécanamide
31	Phenol	70	Pentadécane	109	méthyl-cholestenone
32	2-méthyl phenol	71	5-(2-méthylpropyl)-2,4-imidazolidinedione	110	méthyl-cholestenone (isomer)
33	Hexanamide	72	benzene acetamide	111	méthyl-cholestenone (isomer)
34	2,4-diméthyl imidazol	73	Hydantoin	112	méthyl-cholestenone (isomer)
35	2-éthyl-6-méthyl pyrazine	74	2-dodécanol	113	méthyl-cholestenone (isomer)
36	Triméthyl pyrazine	75	-hexadécene	114	Cholestanol
37	5-éthyl-2-méthyl pyridine	76	Hexadécane	115	stigmastan-3,5-diene
38	3-méthyl-cyclopentanedione	77	Heptadécene		
39	4-méthyl phenol	78	isomer heptadécene		

Carboxylic Acids

Table 6 represents the types of carboxylic acids analyzed in all pyrolytic samples. Although various acids were present in all samples, only few acids were present in concentrations > 5,000 mg/kg. Except for the fractions of pyrolysis at 586°C, the aqueous phases contain few carboxylic acids whereas the organic fractions were very rich in carboxylic acids with long triglycerides carbon chains of fat content. The specific analyses of the carboxylic acids showed that the thermal decomposition under vacuum made it possible to extract more carboxylic acids from fat content of the solid fraction of the dried swine manure. In fact, stearic, palmitic and oleic acids accounted together for more than 80 % w/w of the total acids and were about 12 % w/w of the starting material (dried swine manure). The results also showed that at 400°C the fat content was completely extracted from the starting material. Moreover, the analyses carried out suggested that the temperature had little effect on the type of the products obtained. Finally, the analyses also confirmed that the separation of the organic and aqueous phases at 586°C were the most difficult to perform, since some of the characteristics of the organic phases were similar in the case of aqueous phase at 586°C.

Conclusion

Three tests were carried out comprising three final temperatures, 238, 403 and 586°C at heating rates of 4.2, 5.4 and 7.5°C/min. The best results were obtained at 403°C for bio-oil production with, 27, 40, 21 and 12%, respectively of organic phase, biochar, gases and aqueous phase. These results were in accordance with the literature that the increments of temperature increased the quantity of the gases produced. However, the bio-oil yields in this study (9.2 - 27% w/w) were lower than the average yield of around 34.0% reported in the literature. The maximum calorific value of the bio-oil obtained in this project was 30 MJ/kg, which is higher than that reported in the literature (about 25 MJ/kg). The composition of the organic phase was rather complex as the analysis by GC/MS detected about 115 compounds. The crucial compounds in bio-oil comprised of carboxylic acids with short and long carbon chain (C4 with C24) amongst other fat derivatives in the analyzed samples. The analyses showed that the larger mass of the carboxylic acids were present in the organic phase (bio-oil) which was obtained at the reaction temperature of 403°C. Thus, the results show that it was feasible to produce bio-oil with suitable calorific value using swine manure solids. However, further optimization of the reaction parameters and modification of reactor design are needed. Moreover, the higher impurity and the presence of water in the organic phase necessitate purification step(s) in order to achieve further value-addition of swinemanure biosolids.

Table 6. Determination of the carboxylic acids (mg/kg on basis such as receipt)

	Organic phase			Aqueous phase		
	586 °C	403 °C	238 °C	586 °C	403 °C	238 °C
Butyric (C4:0)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Hexanoic (C6:0)	3016	3598	5111	539	381	330
Octanoic (C8:0)	261	620	417	181	12	15
Decanoic (C10:0)	254	771	367	76	174	68
Undecanoic (C11:0)	< 1	587	539	< 1	118	29
Lauric (C12:0)	1058	1423	2533	228	< 1	< 1
tridecanoic (C13:0)	637	908	1391	135	< 1	< 1
Myristic(C14:0)	3517	3564	8033	476	< 1	< 1
Myristoleic (C14:1)	2471	2821	326	136	< 1	< 1
Pentadecanoic (C15:0)	8103	7592	17897	944	< 1	< 1
cis-10 pentadecenoic (C15:1)	105	191	112	56	< 1	< 1
Palmitic (C16:0)	94331	92357	185222	12138	< 1	< 1
Palmitoleic (C16:1)	1657	3282	2789	392	< 1	< 1
Heptadecanoic (C17:0)	8320	7420	14701	849	19	< 1
cis- 10 heptadecenoic (C17:1)	1045	1178	1350	139	< 1	< 1
Stearic (C18:0)	238584	218204	382656	29366	< 1	< 1
Oleic (C18:1)	58463	53565	81836	6217	< 1	< 1
Elaidic (C18:1)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Linoleic (C18:2)	25880	16644	38444	2227	< 1	< 1
Linolelaidic (C18:2, trans-9,12)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Linolenic (C18:3)	2509	1425	3023	133	< 1	< 1
gamma-linolenic (C18:3)	1229	1560	1981	150	< 1	< 1
Arachidic (C20:0)	5362	5618	6299	621	< 1	< 1
cis-11 eicosenoic (C20:1)	1416	2015	2104	120	< 1	< 1
cis-11, 14 eicosadienoic (C20:2)	222	520	433	< 1	< 1	< 1
cis-11, 14, 17 eicosatrienoic (C20:3)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
cis-8, 11, 14 eicosatrienoic (C20:3)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Arachidonic (C20:4)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
cis-5,8,11,14,17- eicosapentaenoic (C20:5)	173	394	445	< 1	< 1	< 1
Heneicosanoic (C21:0)	125	121	95	< 1	< 1	< 1
Behenic (C22:0)	2142	1871	1706	237	< 1	< 1
Erucic (C22:1)	278	< 1	227	< 1	< 1	< 1
cis-13,16 docosadienoic (C22:2)	1596	1380	1098	190	< 1	< 1
cis-4,7,10,13,16,19- docosahexanoic (C22:6)	< 1	< 1	790	< 1	< 1	< 1
tricosanoic (C23:0)	676	573	353	83	< 1	< 1
Lignoceric (C24:0)	3353	2968	2036	373	< 1	< 1
Nervonic (C24:1)	210	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Total	466992	433171	764314	56006	704	442

Acknowledgements

The authors would like to thank to the Fédération des producteurs de porcs du Québec (FPPQ), the Ministry of Agriculture, the National Science and Engineering Research Council (NSERC) and the IRDA inc. for their cash contribution. The authors also extend their thanks to the CDPQ, Oleotek, the University of Illinois and Fertior for their support. Last but not the least, the authors thank Michel Côté, Martin Gagnon, Christian Gauthier, Lise Potvin and Yesenia Consuelo-Baez for their collaboration.

References

- Appleford, J.M., K. S. Ocfemia, Y. Zhang, L. Christianson, T.L. Funk and R. Dong, 2005. Analysis and characterization of the product oil and other products of hydrothermal conversion of swine manure. In: ASAE annual meeting, paper no.054092, St-Joseph, Mich.: ASAE.
- ASTM Standard D4809, 2006, "Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method)," ASTM International, West Conshohocken, PA.

- ASTM Standard E203, 2008, "Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration," ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Bridgwater, A.V. 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* 91:87-102.
- Brodeur, C., J. Cloutier, D. Crowley, X. Desmeules, S. Pigeon and R-M. St-Arnaud, 2008. La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses. Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec. 16 pages.
- Cantrell, K.B., K.S. Ro and P.G. Hunt, 2007. Livestock waste-to-energy concepts. *International symposium on Air Quality and Waste Management for Agriculture*. ASABE publication number 701P0907cd.
- Chang, F. 2004. Energy and sustainability comparisons of anaerobic digestion and thermal technologies for processing animal waste. ASABE annual meeting, paper no.044025, St-Joseph, Michigan.
- Chornet, E., and R.P. Overend, 1985. Biomass liquefaction: an overview. *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*. eds. R. P. Overend, T. A.
- Demirbas, A. 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management* 42:1357-1378.
- Demirbas, A. 1998. Yield of oil products from thermochemical biomass conversion processes. *Energy Conversion Management*. 39(7):686-690.
- Dufour, V., F. Pouliot, B. Leclerc, S. Godbout, L.-A. Larose and M. Trahan, 2005. Évaluation technique et économique d'un système d'isolement des fèces avec courroie sous les lattes dans un bâtiment porcin commercial québécois. CDPQ. 43 pages et annexes.
- Girard, P. A. Napoli, 2005. Guide biomasse énergie – La pyrolyse. Institut de l'énergie et de l'environnement de la francophonie (IEPF). Québec, Canada. pp. 163-187.
- Godbout, S., F.Pelletier, L. Hamelin, S. P. Lemay, M. Belzile, M.R. Laverdière, C. Côté, M. Giroux, F.Pouliot and S. Quessy, 2008. Problématiques environnementales émergentes en production animale. Colloque en agroenvironnement. *Le respect de l'environnement : Tout simplement essentiel !*. IRDA-CRAAQ, Jeudi 27 novembre 2008, pp. 45 – 60.
- Godbout, S and M. Trudelle, 2002. Évaluation des performances techniques des séparateurs mécaniques à lisier et de leur rapport efficacité/coût. Rapport final no 458-14-010302. IRDA.
- Guimond, H., V. Dufour, F. Pelletier, A. Coulibaly, C. Giguère, S. Godbout, S. P. Lemay, D. I. Massé, F. Pouliot and N. Fortin, 2007. Évaluation technique et économique d'un système d'isolement des fèces avec grappe en «V» dans un engraissement commercial. Rapport final. Centre de développement du porc.
- He, B.J., Y. Zhang, Y. Yin, T.L. Funk and G.L. Riskowski, 2000. Operating temperature and retention time effects on the thermochemical conversion process of swine manure. *Transactions of the ASAE*. 43(6):1821-1825.
- He, B.J., Y. Zhang, Y. Yin, G.L. Riskowski and T.L. Funk, 1999. Thermochemical conversion of swine manure: a process to reduce waste and produce liquid fuel. ASABE annual meeting, paper no. 994062, St-Joseph, Michigan.
- He, B.J., Y. Zhang, Y. Yin, T.L. Funk and G.L. Riskowski, 2001. Preliminary characterization of raw oil products from the thermochemical conversion process of swine manure. *Transactions of the ASAE*. 44(6):1865-1871.

- Islam, M.N., M.N. Islam and M.R.A. Beg, 2004. The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh. *Bioresource Technology*. 92:171-186.
- Jongebreur, A.A. 1981. Housing system and their influence on the environment. *Environmental aspects of housing for animal production*, Butterworths, London, UK.: pp. 431-436.
- Kroodsma, W. 1986. Separation and removal of faeces and urine using filter nets under slatted floors in piggeries. *Journal of Agricultural Engineering Research*. 34:75-84.
- Larose, L-A., S. Godbout, M. Belzile, V. Dufour, M. Trahan, F. Pouliot G. Bellemarre and S. P. Lemay, 2007. Recherche exploratoire de filières alternatives de valorisation des solides issus des systèmes de séparation disponibles commercialement au Québec en regard des marchés au Québec. Rapport final présenté au CDAQ. FERTIOR, IRDA, CDPQ et CRIQ, Québec, QC, Canada. Projet CDAQ #704026. 94 pp.
- Marchal, P. 2002. Le système de séparation liquide-solide sous la queue: un choix technologique raisonnée. *3e Colloque sur les bâtiments porcins : Le bâtiment en évolution ! CRAAQ*, pp. 23-36.
- Martin, D.-Y. and F. Léveillé, 2006. Installation et essais à la ferme d'un système de séparation liquide-solide du lisier de porcs complété par la stabilisation et l'entreposage de la fraction solide. Rapport final. CORPAQ # 703015. Projet IRDA # 140127. IRDA. 99 pp.
- Ogink, N.W.M., H.C. Willers, A.J.A. Aarnink and I.H.G. Satter, 2000. Development of a new pig production system with integrated solutions for emission control, manure treatment and animal welfare demands. *Swine Housing, Proceeding of the 1st International Conference*, October 9-11. Des Moines, Iowa. ASAE, St.Joseph, Michigan. 253-259 pp.
- Radlein, D. 1998. The chemistry of part pyrolysis of biomass – PyNe workshop. Implementation and EHS–28th november–1st december 1998–De Lutte–The Netherlands.
- Singh, K. 2007. Energy and bio-oil production from poultry litter using fractionation and pyrolysis – A Quality Assurance Projet Plan (QAPP). ASABE annual meeting, paper no.078021, St-Joseph, Michigan.
- Voermans, J.A.M. and F. van Poppel, 1993. Scraper systems in pig houses. *Livestock environment IV*. Coventry, UK. Pp. 650-656.

BIOFUEL PRODUCTION FROM SWINE MANURE SOLIDS USING VACUUM PYROLYSIS: A PRELIMINARY STUDY

ASABE Annual International Meeting, June 21-24, 2009, Reno, Nevada

- S. Godbout¹, J. P. Larouche¹, M. Bazile¹, M. Verma¹, S. P. Lemay¹, O. Solomatnikov² and L. Hamelin³
 1. Institut de recherche et de développement en agroenvironnement inc. (IRDA), 2700 rue Einstein, Québec (Québec), G1P 3W8, Canada
 2. Centre de recherche industrielle du Québec CRIQ 333, rue Franquet Québec (Québec) G1P 4C7 CANADA
 3. Inst. of Chemical Eng., Biotechnology and Environmental Tech., University Southern Denmark Niels Bohr Alle 1, DK-5230 Odense M., Denmark



OBJECTIVES

- To assess the viability of vacuum pyrolysis of swine manure solids for the production of bio-fuels at low heat transfer rates
- Management of excess swine manure solids on farm-scale basis

LITERATURE REVIEW

- The solid biomass in swine manure has high calorific value due to partial refinement during feed digestion process. Therefore, value addition of swine manure solid phase seems particularly interesting source of biomass feedstock for renewable energy
- Furthermore, production of bio-fuels (biochar, bio-oil and combustible gases) via pyrolysis of animal manure biosolids has great potential to achieve the objectives of waste disposal and sustainable fuel source
- An average content of dry matter of about 30% w/w and 1% w/w of ash renders it suitable for bioenergy production

Compilation of the characteristics of the biosolids resulting from separation systems commercially available in Québec

Parameters	Unit	Sewage		Sewage		Sewage		Sewage	
		kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d
Energy	kJ/kg	400-500	400-500	500-600	500-600	500-600	500-600	500-600	500-600
Organic matter	%	75-85	75-85	75-85	75-85	75-85	75-85	75-85	75-85
Moisture	%	15-25	15-25	15-25	15-25	15-25	15-25	15-25	15-25
Chloride	mg/kg	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000
Ammonia Nitrogen	mg/kg	3200	3075	2525	3200	3200	3200	3200	3200
Ammonia Phosphorus	mg/kg	1051	2041	626	5000	5000	5000	5000	5000
Ammonia Potassium	mg/kg	2492	4271	1650	12000	12000	12000	12000	12000
Calcium	mg/kg	620	620	620	620	620	620	620	620
Magnesium	mg/kg	111	3116	3075	2700	1900	1900	1900	1900
Boron	mg/kg	11	11	11	11	11	11	11	11
Zinc	mg/kg	13	13	13	13	13	13	13	13
Copper	mg/kg	532	45	532	45	45	45	45	45
Zinc (Cu)	mg/kg	130	497	47	231	231	231	231	231
Aluminum	mg/kg	118	497	47	231	231	231	231	231

EXPERIMENTAL TECHNIQUES



Physical Characteristics of Pyrolytic products
 The pyrolytic products were subjected to analyses of calorific value (method D4809-06 of American Society for Testing and Materials (ASTM), 2006) and Karl Fisher (KF) water (method E203-08 of ASTM, 2008).

Determination of Volatile Organic Compounds

In order to identify the volatile organic compounds (VOC), approximately 1g of each sample was dissolved in 100 ml of dichloromethane and aliquot of the soluble fraction was directly injected into a gas chromatograph (HP 6890 Series II with FID detector).

Determination of Carboxylic Acids

The carboxylic acids resulting from the fat content were measured via indirect method of transesterification.

RESULTS

Reactor Operation

The high temperature heating of a fatty material (swine manure biosolids) resulted in great challenges to maintain vacuum conditions inside the reactor. In fact, the swine manure biosolids produced substantial amounts of foaming, which resulted in clogging of the tube connected to the vacuum pump.

RESULTS

Test	Heating rate (°C/min)	Final temperature (°C)	Minimum pressure (mm Hg)
1	7.5	586	196
2	5.4	403	732
3	4.2	253	133

Temperature	Biochar (%)	Organic phase (%)	Aqueous phase (%)	Gas (%)
586 °C	33	22	23	22
403 °C	40	27	12	21
253 °C	75	20	13	10

Bio-char

The swine manure used for pyrolysis process and resultant biochar at different temperatures were characterized with respect to dry matter, ash content, calorific value and Karl Fisher water content.

Swine Manure	Dry Matter (% w/w)	Ash Content (% w/w)	Calorific value (MJ/kg)	Karl Fisher water content (% w/w)
	96.6	150	19.7	1.65
	98.9	44.5	17.1	3.46
	99.0	37.1	19.9	1.9
Biochar	98.0	19.7	21.1	1.44

Pyrolytic Liquids

Since the obtained pyrolytic liquid had tendency to separate between solid and liquid phases at ambient temperature, the two phases were named organic phase and aqueous phase, respectively, and were analyzed separately.

Organic phase	Calorific value (MJ/kg)		Karl Fisher water content (%)	
	586°C	403°C	586°C	403°C
	27.6	21.6	15.2	21.5
	29.4	21.5	5.2	5.2
Aqueous phase	40.0	37.7	70.7	70.7
	40.0	37.7	70.7	70.7

Volatile Organic Compounds and Carboxylic Acids

The GC/MS analyses resulted in the identification of about 115 organic compounds in the analyzed samples, the majority of which identified to be carboxylic acids. The bifacial characteristics are largely affected by carboxylic acids such as high oxygen content, corrosive nature and high reactivity.

RESULTS

Carboxylic acids production at different temperatures

Temperature (°C)	Acetic acid (mg/kg)	Propionic acid (mg/kg)	Butyric acid (mg/kg)	Pentanoic acid (mg/kg)	Hexanoic acid (mg/kg)	Heptanoic acid (mg/kg)	Octanoic acid (mg/kg)	Nonanoic acid (mg/kg)	Decanoic acid (mg/kg)	Undecanoic acid (mg/kg)	Dodecanoic acid (mg/kg)	Tridecanoic acid (mg/kg)	Tetradecanoic acid (mg/kg)	Pentadecanoic acid (mg/kg)	Hexadecanoic acid (mg/kg)	Heptadecanoic acid (mg/kg)	Octadecanoic acid (mg/kg)	Nineteanoic acid (mg/kg)	Docosanoic acid (mg/kg)	Tricosanoic acid (mg/kg)	Tetracosanoic acid (mg/kg)	Pentacosanoic acid (mg/kg)	Hexacosanoic acid (mg/kg)	Heptacosanoic acid (mg/kg)	Octacosanoic acid (mg/kg)	Nonacosanoic acid (mg/kg)	triacontanoic acid (mg/kg)	triacontanoic acid (mg/kg)			
586	206	211	205	201	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206		
403	206	211	205	201	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	
253	206	211	205	201	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206	206

CONCLUSIONS

- The optimum temperature for bio-oil production was 403 °C with 27.40, 21 and 12%, respectively of organic phase, biochar, gases and aqueous phase
- The bio-oil yields in this study (9.2-27% w/w) were lower than the average yield of around 34.0% reported in the literature
- The maximum calorific value of the bio-oil obtained in this study was 30 MJ/kg, which is higher than that reported in the literature (about 23 MJ/kg)
- In case of bio-char production the best pyrolytic temperature was 238 °C with 9.6, 7.3, 10 and 7.3%, respectively of organic phase, biochar, gases and aqueous phase
- The maximum calorific value of the bio-oil obtained in this study was 21.1 MJ/kg
- The composition of the organic phase was rather complex as the analysis by GC/MS detected about 115 compounds
- The results show that it was feasible to produce bio-oil with suitable calorific value using swine manure solids



Article pour la revue Porc Québec

Titre : Solide de lisier de porc : de solide problématique à liquide énergétique

Stéphane Godbout, ing. P.Eng. agr Ph.D.

Jean-Pierre Larouche, chimiste

Collaborateurs

Stéphane P. Lemay, Frédéric Pelletier, Martin Belzile, Mausam Verma, Francis Pouliot

Des chercheurs du Québec ont démontré qu'il était possible de produire une biohuile à fort pouvoir calorifique à partir du solide de lisier de porc. Ce carburant pourrait être utilisé pour alimenter des moteurs ou des brûleurs. Malgré que plusieurs défis demeurent, les chercheurs ont bon espoir de rendre la technologie viable économiquement et applicable à la ferme dans un avenir rapproché.

Contexte de l'étude

Pour pallier au problème de surplus, plusieurs systèmes de traitements des lisiers ont été mis au point au cours des dernières années. Parmi les différentes solutions étudiées, la séparation solide-liquide semble être une alternative intéressante pour résoudre le problème de surplus de phosphore à la ferme. Cependant, les biosolides issus de ces systèmes de séparation doivent être convenablement disposés et la valorisation énergétique à la ferme est une avenue intéressante.

De façon générale, il existe deux groupes de technologies reconnues pouvant transformer en énergie la biomasse tel les biosolides issus de la séparation. Le premier groupe concerne les procédés de décomposition chimique tels que la combustion directe, l'incinération et la gazéification (Demirbas, 2001) alors que le deuxième concerne les procédés de digestion biologique tels que la biométhanisation et la production d'alcool par fermentation (Chang, 2004; Bridgewater et Shand, 1982).

Le projet

L'objectif principal du projet visait à produire, à l'échelle laboratoire de la biohuile à l'aide d'un procédé de conversion thermo-chimique et à réaliser une analyse technico-économique et environnementale du concept.

Le procédé utilisé dans le cadre du projet est un procédé de pyrolyse sous vide (figure 1). La pyrolyse est un principe connu et pratiqué depuis très longtemps. En effet, cette technique à la base de la fabrication de charbon de bois aurait été utilisée pour la première fois au début des années 1800. La pyrolyse consiste donc en une réaction de décomposition de la biomasse en absence d'oxygène (Bridgewater, 2003). Les hautes températures auxquelles la biomasse est exposée brisent alors les liens présents dans la matière organique et produisent des gaz, du solide (charbon) et du liquide pyrolytique (Cantrell et al., 2007). L'objectif de la pyrolyse est de convertir la biomasse en un ou des produits ayant une énergie supérieure au produit original. Ces

derniers sont utilisables directement ou transformés par l'entremise de réactions supplémentaires permettant la production de produits à valeur ajoutée (Girard et Napoli, 2005).



Figure 1. Photo du montage utilisé pour la pyrolyse

Des essais ont été réalisés à trois températures (200°C, 400°C et 600°C) tout en tentant de maintenir une pression la plus faible possible dans un réacteur (Figure 1), soit entre 100 et 700 mm de mercure.

Le solide de lisier provenait d'un système de séparation sous les lattes et avait une teneur en matière sèche de 30%. Par la suite, il était séché jusqu'à une teneur en matière sèche de plus de 95% (figure 2).

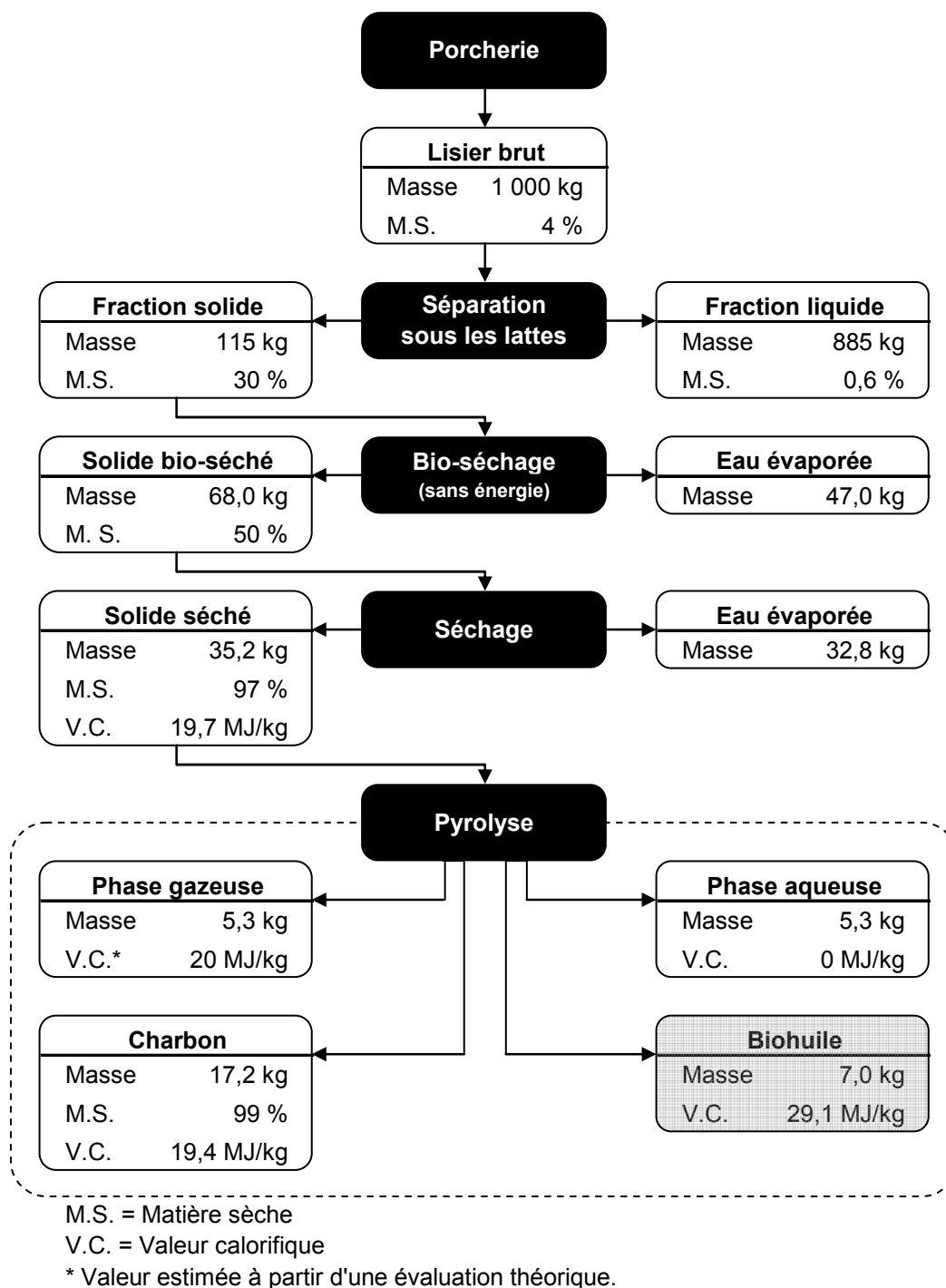


Figure 2. Schéma du procédé

Trois produits ont été obtenus, soit du charbon, des liquides (phases aqueuses et organiques) et des gaz. Les gaz n'ont pas été caractérisés dans le présent projet. La détermination du pouvoir calorifique effectuée sur les charbons montre que l'énergie contenue est environ semblable à celle retrouvée pour différentes biomasses comme le bois, les écorces et la cellulose. Plus le

charbon a été chauffé à haute température plus sa valeur calorifique était faible. Mis à part les bilans pour les matières sèches et l'azote total, la plupart des éléments associés aux cendres se retrouvaient dans le charbon (tableau 1).

En considérant que la production d'une phase liquide organique (biohuile) était la cible, les meilleurs rendements ont été obtenus à 403°C (tableau 2). En effet, lors de cet essai, 27% des produits représentaient la biohuile tandis que 40% était du charbon et 21% était sous forme gazeuse. Une phase aqueuse composée de près de 70% d'eau constituait le dernier 12%.

Le pouvoir calorifique de la biohuile atteignait près de 30 MJ/kg (cette valeur est plus de 40 MJ/kg pour un diesel) tandis que celle du charbon était de 19,4 MJ/kg. Le trop grand contenu en eau ne permettait pas à la phase aqueuse de brûler. Donc, il est possible de produire une biohuile ayant un pouvoir calorifique important, mais les rendements obtenus (ex. : modification des températures, du temps de résidence, des températures de condensation, etc.) devront être améliorés afin d'avoir une plus grande portion de biohuile.

L'aspect économique

Une analyse technico-économique préliminaire basée sur les données obtenues a été réalisée. Globalement, pour une ferme type finisseur de 1 300 places ayant un volume de 2 322 m³ par année à gérer (CRAAQ, 2008) et opérant un système de séparation sous les lattes pour résoudre une problématique de surplus, le coût de l'implantation de la technologie est d'environ 19\$ du mètre cube de lisier brut. En posant que le marché pour écouler le biocharbon et la biohuile (figure 3) soit en place et que la valeur soit basé sur le pouvoir calorifique, le coût par mètre cube pourrait être diminué à 10\$.

L'augmentation du coût de l'énergie, de l'acquisition des terres et l'optimisation ainsi que l'économie d'échelle potentielle de la technologie, pourrait rendre cette technologie attrayante pour le traitement des solides de séparation.

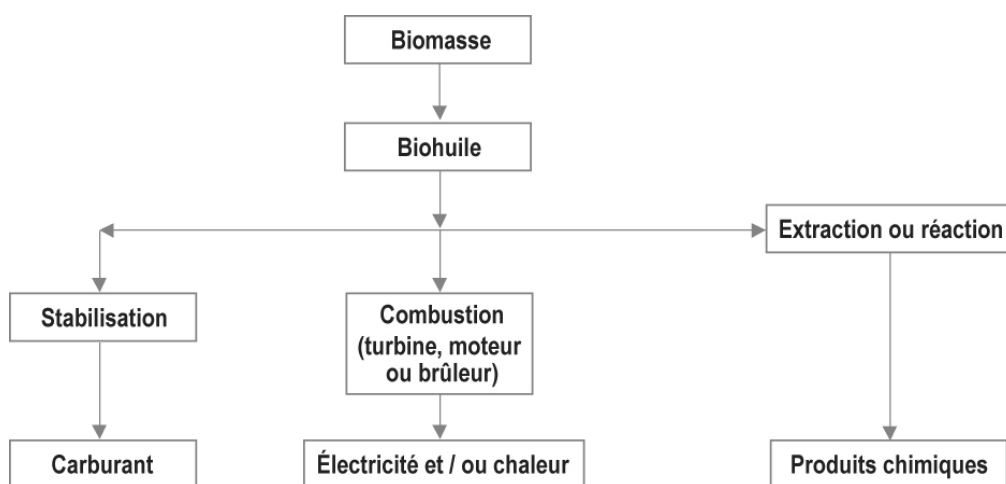


Figure 3. Avenues possibles de la biohuile

Conclusion

Le projet a démontré qu'il était possible de produire de la biohuile à partir de la phase solide de lisier de porc. Ce solide, une fois séché à une teneur en matière sèche de 95% permet d'obtenir, dans des conditions spécifiques, une biohuile représentant près de 30% de la masse de départ et d'un pouvoir calorifique atteignant 30 MJ/kg. Une fois optimisée et d'une taille adaptée à la ferme, cette technologie pourrait permettre de valoriser les solides de séparation de façon économique tout en respectant l'environnement.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier la Fédération des producteurs de porcs du Québec (FPPQ), le ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec (MAPAQ), le Conseil national des sciences naturelles et de génie (CRSNG) et l'Institut de recherche en agroenvironnement (IRDA) pour leur contribution monétaire sans laquelle ce projet n'aurait pu être réalisé. Les auteurs tiennent également à remercier le support du CDPQ, d'OLEOTEK, de l'IFIP, de l'Université de l'Illinois, de la ferme Viaporc inc. et de Fertior. Il y a également lieu de remercier la participation de Lota Dabio Tamini (IRDA), de Caroline Côté (IRDA) et de Patrick Chevillon (IFIP). Finalement, les auteurs remercient la collaboration de Roxanne Bernier d'OLEOTEK et de Michel Côté, Martin Gagnon, Christian Gauthier, Lise Potvin, Lorie Hamelin et Yesenia Consuelo-Baez de l'IRDA.

Références

- Bridgwater, A.V. 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* 91:87-102.
- Bridgwater, A.V., R.N. Shand. 1982. Process simulation for optimisation of fuel production by thermochemical processing of biomass. *Energy from biomass, 2nd E.C. Conference*. Applied Science Publishers. pp. 955-961.
- Cantrell, K.B., K.S. Ro, P.G. Hunt. 2007. Livestock waste-to-energy concepts. *International symposium on Air Quality and Waste Management for Agriculture*. ASABE publication number 701P0907cd.
- Chang, F. 2004. Energy and sustainability comparisons of anaerobic digestion and thermal technologies for processing animal waste. *ASABE annual meeting*, paper no.044025, St-Joseph, Michigan.
- Demirbas, A. 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management* 42:1357-1378.
- Girard, P. A. Napoli. 2005. *Guide biomasse énergie – La pyrolyse*. Institut de l'énergie et de l'environnement de la francophonie (IEPF). Québec, Canada. pp. 163 à 187.

Encadré

Tableau 1 : Valeur calorifique de quelques combustibles

Combustible	Valeur calorifique (MJ/kg)
Cellulose	15,9
Lignine	25,1
Carbone pur	33,7
Écorce	20,9
Bois (moyenne)	18,4
Charbon gras	31,6
Charbon maigre	32,0
Coke	30,6
Fuel lourd	40,4
Fuel léger	42,1

Source : Girard et Napoli, 2005.

Portes ouvertes à l'IRDA

– Édition 2008 –

Une occasion unique de venir rencontrer les chercheurs de l'IRDA et échanger avec eux sur des projets de recherche en cours !

Jeudi le 10 juillet 2008 à 13 h

Centre de recherche de Deschambault
120 A, chemin du Roy, Deschambault

Déroulement

13 h 00 : Accueil des participants

13 h 15 : Mot de bienvenue

13 h 30 : Début des visites

16 h 00 : Fin de l'activité

Le programme proposé

Nous vous proposons un programme composé de deux blocs distincts de cinq visites. Selon vos intérêts, vous aurez à choisir entre le bloc A (projets en production animale) et le bloc B (projets en production végétale).

Bloc A : Les projets en production animale

- Nouvel enclos porcin sans latte pour séparer les déjections à la source et réduire les émissions (S. P. Lemay);
- Le Polymair^{md} : un échangeur d'air récupérateur de chaleur conçu pour les bâtiments agricoles (D. Y. Martin);
- Système de traitement de l'air provenant des bâtiments porcins (S. P. Lemay);
- Mesure de l'acceptabilité sociale face à des pratiques agricoles (S. P. Lemay);
- Développement d'un procédé de production à la ferme de matières combustibles à partir de la fraction solide de lisier de porc (S. Godbout).

Bloc B : Les projets en production végétale

- Efficacité de différents indicateurs pour prédire la fertilité azotée des sols et ajuster les recommandations de fertilisation (A. N'Dayegamiye et M. Giroux);
- Efficacité fertilisante de la fraction solide de lisier de porc centrifugé dans la culture de pomme de terre (C. Landry);
- Impact de l'irrigation sur la dynamique de l'azote du sol, la nutrition, le rendement et la qualité du bleuets en corymbe (C. Landry et C. Boivin);
- Stade phénologique optimal pour amorcer l'irrigation de la pomme de terre et ajustement spatial de l'irrigation : impact sur le rendement et sur le lessivage des nitrates (C. Landry et C. Boivin);
- Engrais verts d'été et d'automne pour la culture de pomme de terre : bilan d'azote (A. N'Dayegamiye).

Inscription

Les participants sont invités à s'inscrire auprès de Mme Claudine Jomphe par courriel à : claudine.jomphe@irda.qc.ca ou par téléphone au **418 643-2334**, au plus tard le 8 juillet 2008 à 16 h 30. Lors de votre inscription, veuillez mentionner le bloc de visites de votre choix.

Coût

Aucun