

Les filières de valorisation du CO₂

Etat de l'art et avis d'experts



**LES FILIERES DE VALORISATION DU CO₂
ÉTAT DE L'ART ET AVIS D'EXPERTS**

**CAS DES ACTIVITES DE TRAITEMENT
ET VALORISATION DES DECHETS**

RAPPORT FINAL

septembre 2014

L. DUMERGUES, B. FAVIER, R. ALVARO CLAVER – APESA



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Les filières de valorisation du CO₂. Etat de l'art et avis d'experts. Cas des activités de traitement et valorisation des déchets, 2014, 246 p, n°12-0237/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2014

Remerciements

Nous souhaitons tout d'abord remercier les **membres du comité de suivi RECORD** pour leur disponibilité, leurs différentes contributions et leurs remarques pertinentes.

Ce comité de suivi était composé de :

- Gérard ANTONINI, Directeur de recherches, Université de Technologie de Compiègne (UTC), membre du directoire scientifique de RECORD
- Bénédicte COUFFIGNAL, Directrice de l'association RECORD
- Alain DAMIEN, Service Recherche et Développement, EDF
- Sylvain DURECU, Directeur de la Recherche, Trédi
- Aicha EL KHAMLICHI, Direction de la Recherche et de la Prospective, ADEME
- Alexandra LALET, Chargée de missions gaz à effet de serre, SITA
- Estelle OUDART, Ingénieur en environnement, groupe SOCOTEC

Nous tenons aussi à remercier l'ensemble des **experts scientifiques** ayant participé à cette étude, et notamment :

Récupération assistée de pétrole :

- Daniel BROSETA, Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs, UPPA (Pau)

Géothermie profonde

- Nicolas TONNET, Service Recherche et Technologies avancées, ADEME (Angers)

Synthèse organique :

- Michel AZEMAR, Fédération française pour les sciences de la chimie
- Danielle BALLIVET-TKATCHENKO, CNRS-Université de Bourgogne (Dijon)
- Robert GRESSER, Solvay (Aubervilliers)
- Gérard MIGNANI, Solvay SOLVAY (Aubervilliers)

Minéralisation :

- Françoise BODENAN, BRGM
- Florent BOURGEOIS, Laboratoire de Génie Chimique, INP-ENSIACET (Toulouse)
- Michel GIMENEZ, Groupe Lafarge (Saint-Quentin)

Hydrogénation :

- Nathalie COLLIGNON, AREVA (Paris)
- Robert GRESSER, Solvay (Aubervilliers)

Méthanation :

- Pierre BAURENS, CEA (Grenoble)
- Laurent BEDEL, CEA (Grenoble)
- Boris BENSMANN, Institut Max Planck (Magdeburg)
- Vincent BOULANGER, Journaliste spécialisé en énergies renouvelables (Hambourg)
- Stephan RIEKE, ETOGAS (Stuttgart)
- Oliver STROHBACH, Audi (Ingolstadt)
- Manfred Waidhas, Siemens (Erlangen)

Reformage :

- Chakib BOUALLOU, Mines Paris Tech (Paris)
- Mehrdad NIKRAVECH, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (Paris)

Electrolyse :

- Loïc ANTOINE, ADEME (Angers)
- Pierre BAURENS, CEA (Grenoble)
- Lucas BERTRAND, ITM Power (Paris)

Thermochimie

- Stéphane ABANADES, CNRS-Laboratoire PROMES (Font-Romeu)

Culture de microalgues :

- Pierre CALLEJA, Fermentalg (Libourne)
- Jean Paul CADORET, IFREMER (Nantes)
- Thomas LASSERRE, Compagnie du Vent
- Jack LEGRAND, Laboratoire GEPEA (Saint-Nazaire)
- Christophe LOMBARD, Cimenterie Ciment Calcia (Mantes la Jolie)
- Jean-Philippe STEYER, Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement INRA (Montpellier)

Biocatalyse :

- Joel BARRAULT, Laboratoire LACCO (Poitiers)
- Frédéric MONOT, IFP Energies Nouvelles (Rueil-Malmaison)
- Denis POMPON, Laboratoire LISBP, INSA (Toulouse)

Sans oublier les aimables **relecteurs de chapitres** que nous remercions tout particulièrement :

Récupération assistée de pétrole :

- Daniel BROSETA, Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs, UPPA (Pau)

Géothermie profonde

- Nicolas TONNET, Service Recherche et Technologies avancées, ADEME (Angers)

Synthèse organique :

- Danielle BALLIVET-TKATCHENKO, Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne – CNRS (Dijon)
- Robert GRESSER et Gérard MIGNANI, Solvay Research & Innovation - SOLVAY RHODIA (Aubervilliers)

Minéralisation :

- Florent BOURGEOIS, ENSIACET - Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse)
- Michel GIMENEZ, Directeur Projets CO₂ & Innovation Industrielle chez Lafarge (Saint-Quentin)

Hydrogénation :

- Robert GRESSER et Gérard MIGNANI, Solvay Research & Innovation - SOLVAY RHODIA (Aubervilliers)

Méthanation :

- Pierre BAURENS et Laurent BEDEL, LITEN-DTBH, CEA (Grenoble),
- Vincent BOULANGER, Journaliste spécialisé en énergies renouvelables (Hambourg).

Reformage :

- Chakib BOUALLOU, Centre Energétique et Procédés (CEP), MINES ParisTech (Paris)
- Mehrdad NIKRAVECH, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, Université Paris 13 - CNRS (Paris)

Electrolyse :

- Loïc ANTOINE, Direction de l'air, du bruit et de l'efficacité énergétique –ADEME (Angers)

Thermochimie

- Stéphane ABANADES, CNRS-Laboratoire PROMES

Culture de microalgues :

- Jean Paul CADORET, Laboratoire Physiologie et Biotechnologie des Algues - IFREMER (Nantes)
- Jean-Baptiste BERARD, Laboratoire Physiologie et Biotechnologie des Algues - IFREMER (Nantes)

PREAMBULE

La présente étude traite des différentes voies de valorisation du CO₂ issu des activités de traitement et de valorisation des déchets.

Ce rapport à été réalisé en intégrant différents avis d'experts contactés lors de journées professionnelles ou par entretiens téléphoniques. L'ensemble des échanges est répertoriable via les références bibliographiques.

Les retours d'experts spécifiques à un point particulier sont mentionnés en italiques dans le présent rapport

Compte tenu de l'ensemble des sujets traités et du nombre de voies de valorisations du CO₂, les résultats présentés ici restent non exhaustifs.

D'autres gaz à effet de serre tels que méthane (CH₄) ou le protoxyde d'azote (N₂O), sont émis de façon représentative par la filière de valorisation des déchets mais ne font pas l'objet de cette étude.

En effet, l'étude s'est focalisée sur le CO₂, gaz à effet de serre émis en plus grande quantité et qui présente un large éventail de possibilités d'utilisations.

RESUME

La présente étude s'appuie sur l'avis d'experts pour présenter différentes filières de valorisation du CO₂ issu des activités de traitement et de valorisation des déchets.

Emettre du CO₂, principal gaz à effet de serre d'origine anthropique, est essentiellement perçu comme une contrainte dans une activité industrielle, contrainte qui se traduit par des taxes, des réglementations environnementales,... Pourtant, si on se place dans une logique d'économie circulaire, il est possible de transformer la contrainte en atout grâce à la valorisation de ce produit fatal qu'est le CO₂. Actuellement, au niveau mondial, plus de 150Mt de CO₂ seraient ainsi utilisées par l'industrie. En France, les estimations d'émissions de CO₂ liées à l'activité de traitement de déchets atteignent jusqu'à plusieurs dizaines de millions de tonnes selon les inventaires.

Le CO₂ peut être valorisé de différentes façons.

L'utilisation directe, sans transformation, constitue sans doute une des voies les plus utilisées actuellement par l'industrie et la filière pétrolière. L'emploi du CO₂ dans ces secteurs est réel depuis de nombreuses années mais présente un potentiel de développement quantitatif limité.

L'utilisation du CO₂ comme matière première et « réactif » en chimie, est réalisable par différentes techniques: minéralisation, synthèse organique, hydrogénation, reformage sec, électrolyse, thermochimie... Les produits obtenus trouvent des applications comme vecteurs énergétiques, composés chimiques, matériaux de construction, ... Les développements de certaines de ces techniques sont particulièrement suivies par la communauté scientifique et industrielle. C'est le cas de la méthanation qui permet potentiellement de valoriser directement le CO₂ en sortie d'une ISDND et de le transformer en méthane « renouvelable ».

La valorisation biologique qui consiste à utiliser le CO₂ comme nutriment auprès d'organismes qui réalisent la photosynthèse (ex : algues), présente plusieurs intérêts dont celui de pouvoir utiliser directement du CO₂ contenu dans les fumées d'incinérateurs.

MOTS CLES

CO₂, Déchets, valorisation, économie circulaire, Inventaire d'émission, Récupération Assistée des Hydrocarbures, Géothermie profonde, Minéralisation ex-situ, Synthèse organique, Hydrogénation, Méthanation, Reformage sec, Electrolyse, Thermochimie, Culture de microalgues, Biocatalyse

SUMMARY

CO₂ emitted from anthropic activities, is perceived as a weakness (e.g. taxes, environmental regulations, impact on global warming ...). However, in a perspective of circular economy, to re use CO₂ appears to be obvious. Currently, more than about 150 millions of tones of CO₂ are used by industry worldwide. In France, estimates of CO₂ emissions related to the activity "waste treatment" are up to several tens of millions of tonnes according to emission inventories.

The CO₂ can be used in many ways.

The direct use without transformation is undoubtedly one of the most currently applied by the industry and the oil activities for many years. However, the potential development is limited.

The chemical conversion of CO₂ used as a "chemical reactive" is achievable by different techniques: mineralization, organic synthesis, hydrogenation, dry reforming, electrolysis, thermolysis ... The products obtained have applications such as energy products, chemicals, building materials, ... The developments of some of these techniques are particularly followed by the scientific and industrial community. This is the case of "méthanation" or "power to gas" allowing potentially use the CO₂ directly out of landfill sites and convert it in "renewable" methane.

The biological use of CO₂ as a nutrient to organisms that perform photosynthesis (eg algae), has several advantages including the possibility to use directly the "poor CO₂ quality" from the incinerator exhaust.

KEY WORDS

CO₂ uses, waste, recycling, circular economy, emission inventory, Enhanced Oil Recovery, deep geothermal, ex-situ mineralization, chemical synthesis, hydrogenation, méthanation, power to gas, dry reforming, electrolysis, thermochemistry, microalgae, Biocatalysis

SOMMAIRE

1 Emissions nationales de CO₂ provenant de l'activité de traitement et valorisation des déchets	10
1.1 Quantité de déchets produits et valorisés en France	10
1.2 Filières de traitement et valorisation en France	12
1.3 Emissions de CO ₂ liées aux déchets.....	16
1.3.1 Principes de comptabilité carbone.....	17
1.3.2 Inventaire Européen : Agence Européenne de l'environnement (EEA)	27
1.3.3 Inventaire CITEPA	28
1.3.4 France Incinération - CNIID	29
1.3.5 Registre français des émissions polluantes (IREP)	29
1.3.6 Estimation Bilan Carbone®	30
1.4 Bilan	33
2 Etat de l'art des voies de valorisations du CO₂	35
Valorisation sans transformation	
2.1 Récupération Assistée des Hydrocarbures	38
2.1.1 Présentation générale	38
2.1.2 Etat des lieux technologique.....	41
2.2 Géothermie profonde.....	49
2.2.1 Présentation générale	49
2.2.2 Etat des lieux technologique.....	51
2.3 Utilisation industrielle	56
2.3.1 Présentation générale	56
2.3.2 Etat des lieux technologique.....	61
Valorisation avec transformation chimique	
2.4 Synthèse organique.....	65
2.4.1 Présentation générale	65
2.4.2 Etat des lieux technologique.....	70
2.5 Minéralisation ex-situ	78
2.5.1 Etat des lieux technologique.....	82
2.6 Hydrogénation	91
2.6.1 Présentation générale	91
2.6.2 Etat des lieux technologique.....	93
2.7 Méthanation	106
2.7.1 Présentation générale	106
2.7.2 Etat des lieux technologique.....	110
2.8 Reformage sec	125
2.8.1 Présentation générale	125
2.8.2 Etat des lieux technologique.....	127
2.9 Electrolyse	135
2.9.1 Présentation générale	135

2.9.2	Etat des lieux technologique.....	137
2.10	Thermochimie.....	151
2.10.1	Présentation générale	151
2.10.2	Etat des lieux technologique.....	154
Valorisation avec transformation biologique		
2.11	Culture de microalgues.....	160
2.11.1	Présentation générale	160
2.5.2.	Quelques applications des algues	161
2.12	Microalgues en bassins ouverts	166
2.12.1	La production de microalgues en bassins ouverts	166
2.12.2	Etat des lieux technologique.....	167
2.13	Culture d'algues en photobioréacteurs.....	180
2.13.1	Présentation générale	180
2.13.2	Etat des lieux technologique.....	181
2.14	Biocatalyse	193
2.14.1	Présentation générale	193
2.14.2	Etat des lieux technologique.....	194
3	Bilan	199
3.1	Conditionnement du CO ₂ (capture, stockage et transport du CO ₂).....	201
3.2	Synthèse de l'état de l'art des voies de valorisation du CO ₂	204
3.2.1	Maturité technologique des voies étudiées	204
3.2.2	Potentiels de valorisation du CO ₂ à l'horizon 2050	207
3.2.3	Pureté du gaz entrant et teneur en CO ₂	208
3.2.4	Conditions opératoires des procédés	209
3.2.5	Récapitulatif des intrants nécessaires pour l'ensemble des voies considérées	211
3.2.6	Emissions de gaz à effet de serre : réalisation de bilans CO ₂	213
3.2.7	Comparaison des coûts des technologies envisagées	213
3.2.8	Prise en compte de l'acceptabilité sociale (points positifs et aspects négatifs)	216
3.3	Utilisation du CO ₂ dans la filière de traitement des déchets	217
4	Bibliographie	228
5	Annexes	242
5.1	Synthèses de données utilisées pour les estimations d'émissions de CO ₂ générées par la filière déchet en France	242
5.2	Résultat de Bilan Carbone® national de la filière « déchets » en France.....	245

Introduction

Le modèle économique actuel s'appuie très largement sur l'utilisation de ressources fossiles, non renouvelables. Ces ressources telles que le pétrole, le gaz naturel ou le charbon sont abondamment exploitées dans des secteurs variés tels que l'énergie, le transport, la chimie, ... pour aboutir, en fin de cycle, à la production d'un gaz, le dioxyde de carbone (CO₂), principal gaz à effet de serre (GES) d'origine anthropique.

Le secteur de traitement des déchets ne fait pas exception à la règle puisque les divers procédés de traitement thermique ou biologique de déchets aboutissent à la génération de CO₂. Quels que soient en amont les efforts de réduction des quantités de déchets, d'éco conception, d'optimisation des traitements, ... du dioxyde de carbone est fatalement émis ce qui impliquera, de plus en plus, de prendre des mesures de réduction en aval compte tenu des impacts sur le réchauffement climatique, d'une fiscalité environnementale de plus en plus importante, etc ...

Dans cette optique de limitation des émissions et dans une vision générale d'économie circulaire, le CO₂ peut être considéré comme un gaz d'intérêt industriel et/ou, comme une nouvelle source de carbone pour l'élaboration de composés minéraux ou organiques, d'intérêt commercial. Les débouchés et les surcoûts, associés à ces différents types de valorisations, restent, cependant, des sujets en discussion.

L'objectif de cette étude est de réaliser, sur la base d'un état de l'art, un **avis d'experts sur les voies de valorisation du CO₂**, sur les procédés de transformation associés ainsi que sur le potentiel d'émergence des différentes techniques.

Une première partie de ce rapport présente la filière déchet en termes de potentiel de production de CO₂. Plusieurs résultats d'inventaire d'émissions seront proposés et comparés à un inventaire réalisé sur un périmètre exhaustif.

Dans la deuxième partie du rapport, les différentes voies d'utilisation du CO₂ sont décrites en s'appuyant sur les retours de différents spécialistes du domaine. Ils mettront en lumière l'état des connaissances actuelles sur des voies de valorisation du CO₂ qui s'articulent en trois catégories : soit directement sans transformation, soit modifié chimiquement, soit transformé biologiquement.

Enfin, la troisième partie propose succinctement un bilan sur les techniques de valorisation du CO₂ et leurs potentiels.

1 Emissions nationales de CO₂ provenant de l'activité de traitement et valorisation des déchets

1.1 Quantité de déchets produits et valorisés en France

En France, la production de déchets atteint selon l'ADEME près de 770 millions de tonnes en 2009 (1). Les déchets produits sont répartis en plusieurs catégories telles que les déchets ménagers et assimilés (DMA), les déchets industriels ou d'activités, les déchets de l'agriculture et de la sylviculture et les déchets de la construction et du secteur des bâtiments et travaux publics (BTP). La Figure 1 donne des ordres de grandeur des quantités produites par type de déchets.

En millions de tonnes						
Déchets des collectivités	Déchets des ménages		Déchets d'activités		Déchets de l'agriculture et sylviculture	Déchets de la construction et du BTP
5,3	31,9		106		374	253
Voirie et marchés 3,0	Déchèteries et encombrants ⁽¹⁾ 12,5	Ordures Ménagères strictes ⁽²⁾ 19,3	Déchets non dangereux ⁽³⁾ 98			
Boues de stations d'épuration (STEP) 1,3	Déchets dangereux 0,1		Dont collectés en ordures ménagères 4,8	Dont collectés privées 93,2	Déchets dangereux 8	
Déchets verts 1,0						
Déchets municipaux			42			
	Déchets ménagers et assimilés		37			
		Ordures ménagères et assimilées (OMA)	26			

(1) Y compris des déchets d'activités économiques

(2) En provenance des seuls ménages. Comprend les ordures ménagères résiduelles et les produits des collectes séparées

(3) Y compris déchets organiques des IAA (44 Mt)

Données issues d'enquêtes, d'études ou estimations produites entre 1995 et 2010

Figure 1 : Répartition de la production de déchets en France estimée pour 2009 (1)

■ Déchets ménagers et assimilés (DMA)

Les DMA (Déchets Ménagers et Assimilés), sont composés à la fois de déchets produits par les ménages (ordures ménagères et apports directs en déchetterie) et de déchets assimilés (de même nature, en quantité comparable, collectés dans les mêmes conditions) produits par les professionnels : industrie, artisans, commerçants, écoles, services publics, hôpitaux, services tertiaires.

En 2009, les DMA représentaient 37 millions de tonnes de déchets en France.

■ Déchets industriels ou déchets d'activités

Les déchets industriels sont ceux produits par l'industrie, le commerce, l'artisanat et les transports. Ils se divisent en deux catégories : les déchets industriels « non dangereux » et ceux dangereux. La première catégorie représente 98 millions de tonnes en 2009, alors que les déchets dangereux sont de 8 millions de tonnes.

- Les déchets non dangereux sont en partie collectés avec les DMA, et ne présentent pas de toxicité (mêmes modalités de traitement que les DMA). L'industrie agro-alimentaire (IAA) produit environ 45 millions de tonnes de déchets par an (matières organiques et terres). Le bois, les papiers et cartons ainsi que les métaux représentent les plus gros volumes de déchets industriels après l'IAA. On retrouve ensuite les plastiques, le verre, le caoutchouc et les textiles.

La Figure 2 présente les quantités produites par type de déchets industriels non dangereux pour les entreprises de 20 salariés ou plus en France en 2008.

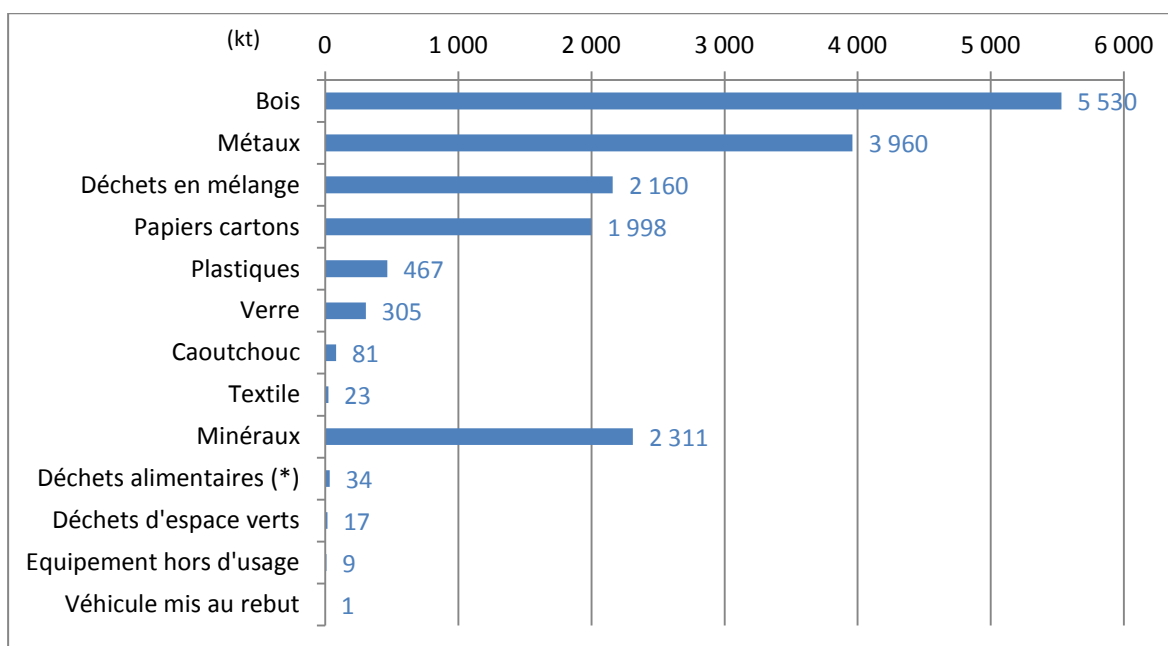


Figure 2 : Enquête sur la production de déchets non dangereux dans l'industrie manufacturière, établissements de 20 salariés ou plus (hors agroalimentaire) en 2008 (2)

- Les déchets dangereux sont composés d'huiles usagées, de piles, d'amiante, de produits phytosanitaires, d'emballages ou encore de déchets toxiques. Ils nécessitent des traitements particuliers pour éviter toute pollution de l'environnement. Environ la moitié de ces déchets est ensuite directement traitée par le producteur.

■ Déchets de l'agriculture et de la sylviculture

Les déchets issus des activités d'agriculture et de sylviculture sont estimés à environ 375 millions de tonnes par an. On retrouve différents types de déchets au sein de cette catégorie. Les principaux sont les biodéchets (déchets verts de récoltes et déjections animales), les plastiques agricoles usagés, les emballages vides de produits phytosanitaires ainsi que les cadavres d'animaux (3).

Le Tableau 1 présente la répartition des quantités produites par type de déchets issus de l'agriculture et de la sylviculture (hors déchets verts). Certaines sous-catégories ne sont pas mentionnées dans ce tableau, les données n'étant pas connues et/ou les quantités insignifiantes.

Tableau 1 : Quantités de déchets de l'agriculture et de la sylviculture en France en 2005 (3)

Type de déchet	Quantité (tonnes/an)
Déjections animales	47 720 000
Résidus organiques d'origine animale	847 187
Plastiques agricoles usagés	203 400
Pneus hors d'usage	56 000
Huiles moteur	27 082
Lubrifiants usagés	26 803
Batteries	21 030
Déchets vétérinaires	10 070
Emballages produits phytosanitaires	7 400
Résidus organiques d'origine végétale	1 278

■ Déchets de la construction et du BTP

En 2008, le secteur de la construction et du BTP a produit 254 millions de tonnes de déchets, dont 38,2 millions proviennent des activités du bâtiment (4). Au sein de celles-ci, les déchets sont répartis en trois principales catégories : les déchets inertes, les déchets non dangereux et les déchets dangereux.

Tableau 2 présente les déchets produits par le bâtiment en France en 2008 (4).

Tableau 2 : Déchets issus des activités du bâtiment et quantités produites en 2008 (4)

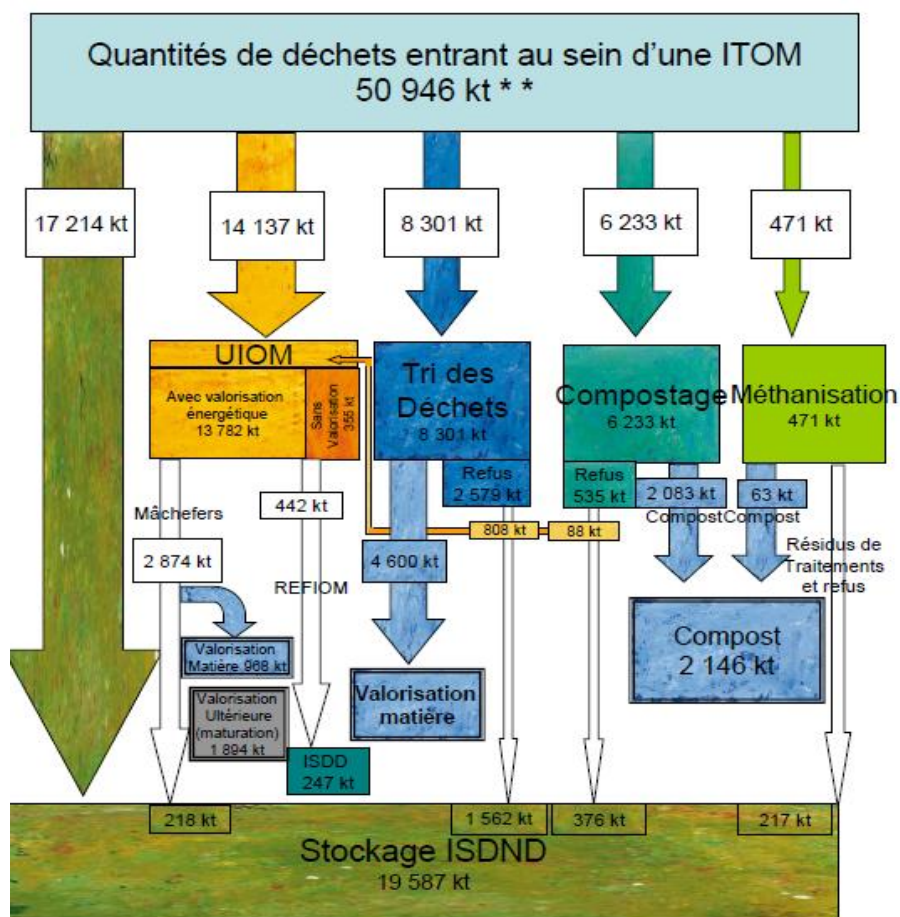
Catégorie	Descriptif des déchets	Quantités
Déchets inertes	Bétons, briques, tuiles, céramiques, verre, terre, pierres et matériaux bitumeux sans goudron	27,6 Mt
Déchets non dangereux	Métaux et leurs alliages, bois bruts, papiers, cartons, plâtre, plastiques, laines minérales, peintures, vernis, colles, cartouches et déchets d'équipements électriques et électroniques ne contenant pas de substances dangereuses	10 Mt
Déchets dangereux	Amiante, aérosols, bois traité, produits avec goudron, boues de séparateur d'hydrocarbures et tous produits contenant des substances dangereuses (piles, accumulateurs, peintures, colles, pinceaux, solvants, etc.)	0,6 Mt

1.2 Filières de traitement et valorisation en France

Tous les déchets ne représentent pas les mêmes enjeux. Certains, produits en grande quantité comme certains déchets agricoles ne font pas l'objet de traitement particulier ou même de transport. D'autres, au contraire doivent être transformés afin de limiter leurs effets néfastes sur l'environnement (1).

■ Déchets ménagers et assimilés (DMA)

Les installations de traitement des déchets ménagers et assimilés (DMA) font l'objet d'un recensement spécifique de l'ADEME, au travers des enquêtes bisannuelles « ITOM » (Installations de Traitement des Ordures Ménagères). Les quantités de DMA traitées par filière en 2010 sont présentées dans le graphique suivant sur la base des données collectées auprès des ITOM (5).



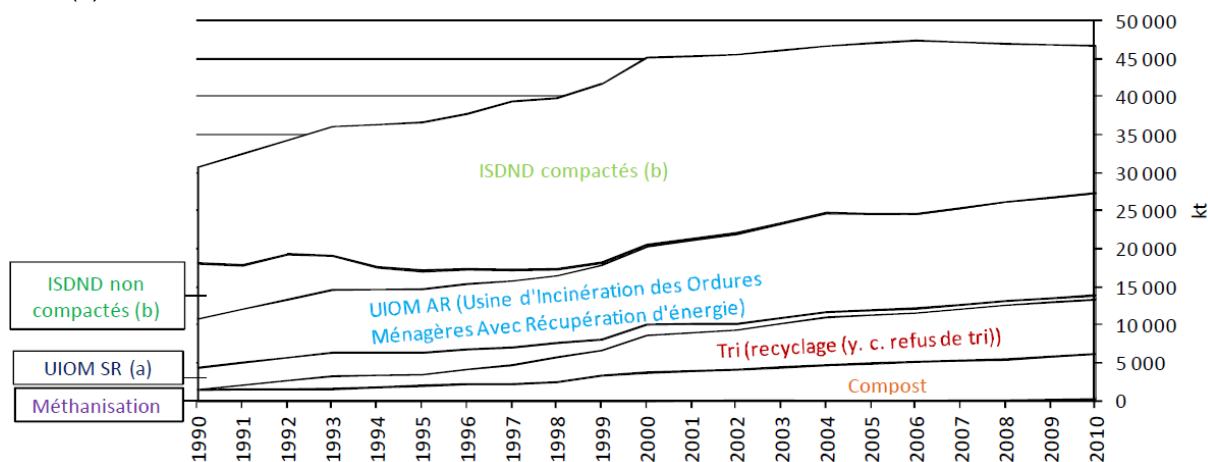
ITOM : Installations de Traitement des Ordures Ménagères

* Ne sont indiquées ici que les principales filières de valorisation ou de traitement des déchets sortants.

** Comprend les tonnages des déchets secondaires (refus, mâchefers,...) allant en incinération et stockage soit près de 4 millions de tonnes.

Figure 3 : Synoptique des principaux flux de déchets* en 2010 (ADEME, 2012).

La part des DMA traités par filière de traitement a évolué depuis 1990 comme le montre le graphique suivant. Le stockage a diminué passant de 65% en 1990 à 42% en 2010. La part de l'incinération est restée stable sur la période (30% en 1990 et en 2010), l'incinération sans récupération d'énergie disparaissant peu à peu au profit de l'incinération avec récupération d'énergie. La part des procédés biologiques, en particulier du compostage, a augmenté régulièrement pour atteindre plus de 13% en 2010 (6).



(a) Usine d'Incinération des Ordures Ménagères Sans Récupération d'Énergie

(b) ISDND = Installations de Stockage des Déchets Non Dangereux

Figure 4 : Evolution des filières traitements de DMA depuis 1990 (6)

Les bases de données SINOE permettent une analyse plus fine de ces résultats, par type de déchets, par région, etc.

Les cartes suivantes (figures 5 à 7) montrent la diversité de traitement des déchets en fonction de leur type et des régions. Trois types de déchets sont considérés ci-dessous : les ordures ménagères résiduelles, les déchets collectés en déchetterie et les déchets ménagers et assimilés. On peut observer la complexité de cette filière de traitement des déchets.

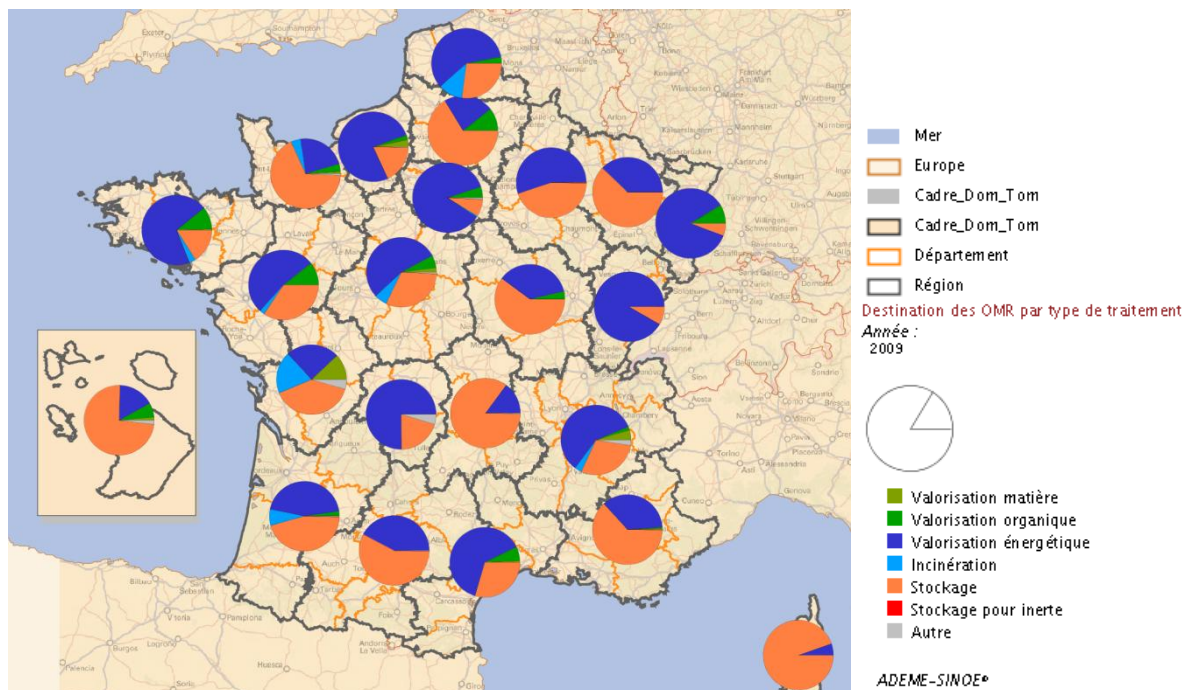


Figure 5 : Destination des Ordures Ménagères Résiduelles (OMR) par type de traitement en 2009 (7)

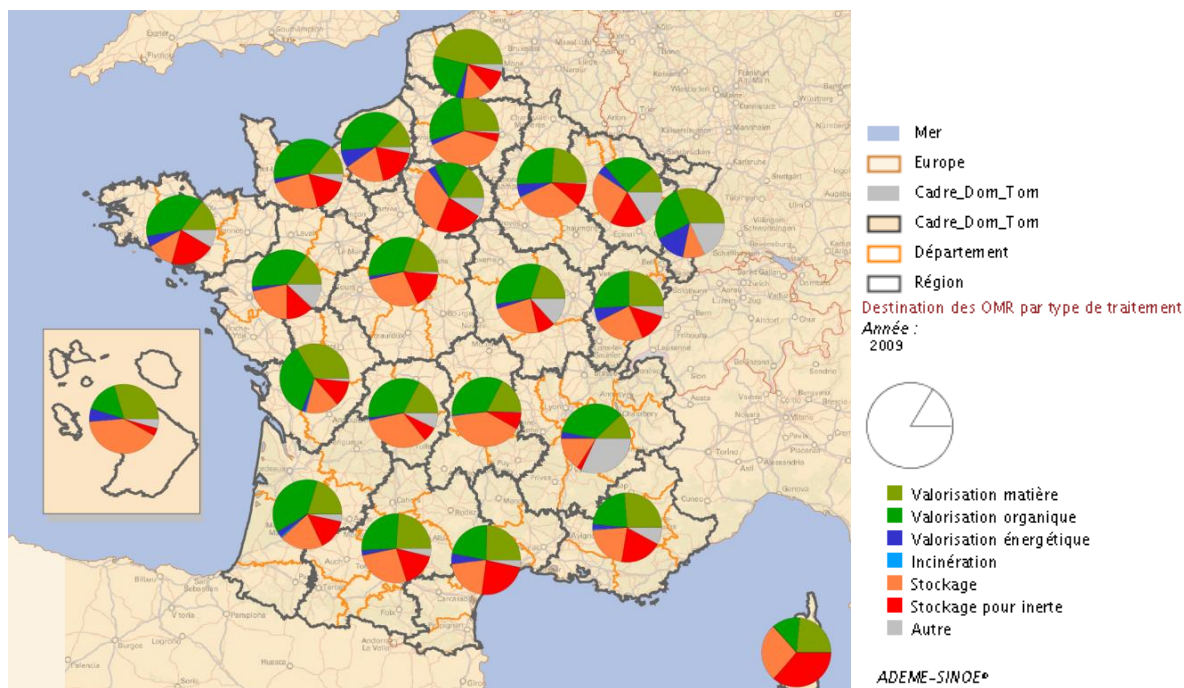


Figure 6 : Destination des déchets collectés en déchetterie par type de traitement en 2009 (7)

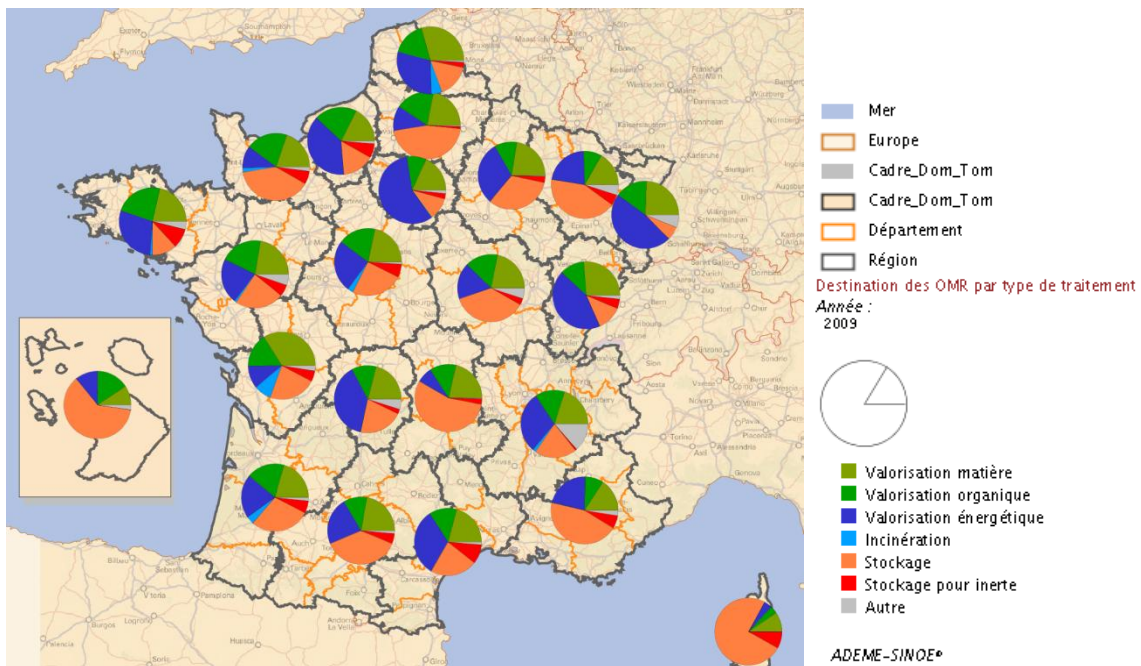


Figure 7 : Destination des Déchets Ménagers et Assimilés (DMA) par type de traitement en 2009 (7)

■ Déchets hors DMA

Les autres déchets (hors DMA) sont traités dans des installations dédiées (incinérateurs de déchets dangereux, incinérateurs de déchets de soins, incinérateurs de boues, installations de stockage de déchets de BTP, etc.).

Bilan

Des statistiques nationales ADEME reprises par la méthodologie Bilan Carbone® proposent une répartition des traitements de déchets par type de filière :

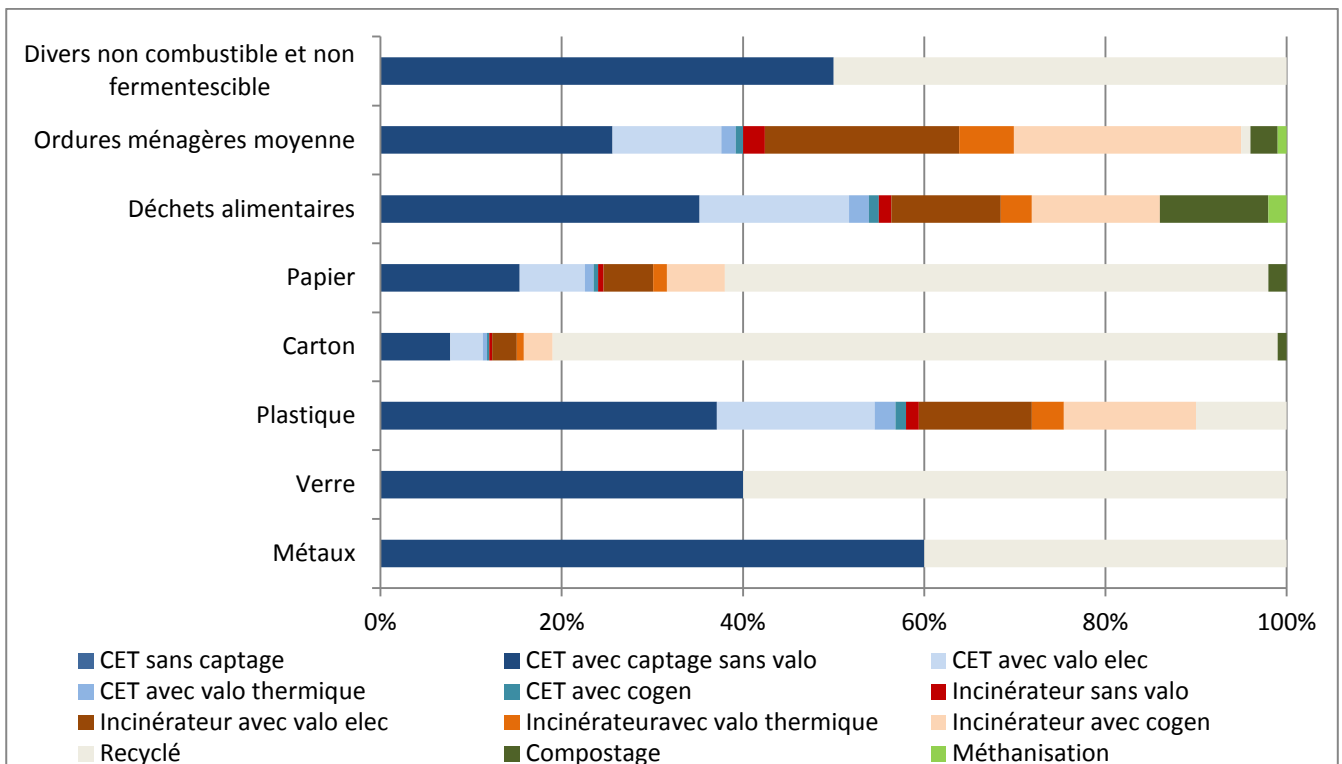
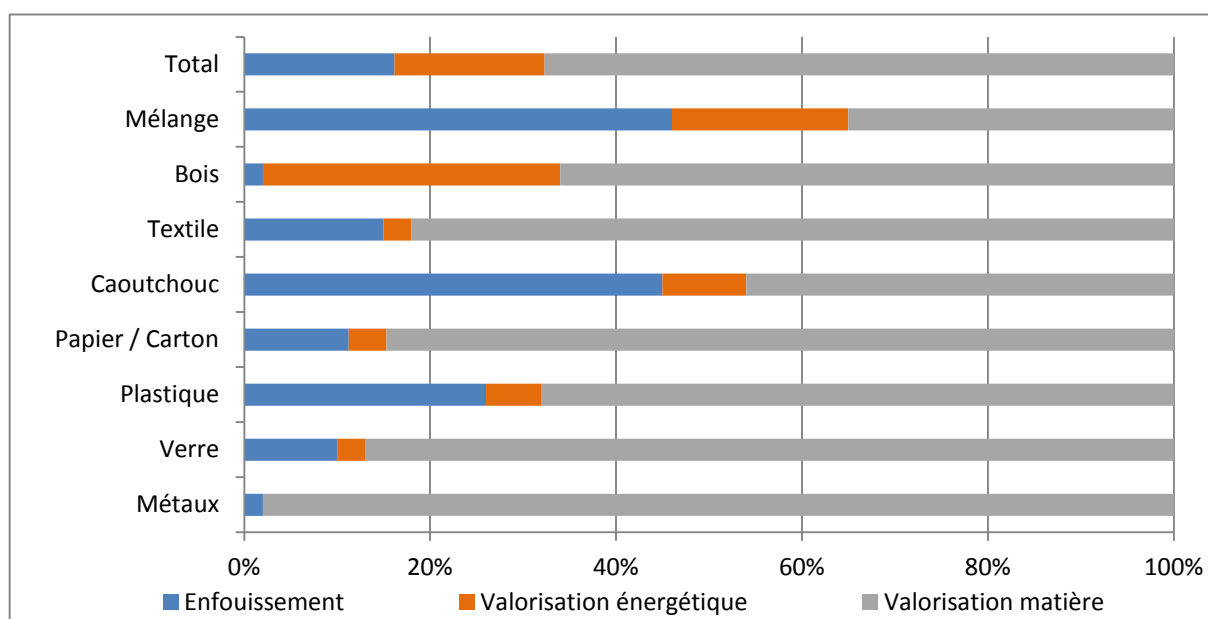


Figure 8 : Répartition des filières de traitement de fin de vie des déchets en France métropolitaine (8)

Au niveau des déchets d'entreprises, une estimation réalisée par RECORD (9) donne une répartition des traitements spécifique aux déchets industriels en France :



Estimation prenant en compte à la fois les déchets directement évacués vers la filière de traitement appropriée et les déchets passant par un centre de tri. Ne sont pas inclus les filières 'autres' ou 'inconnues' qui représentent 7% du total des exutoires.

Figure 9 : Répartition des filières de traitement de fin de vie des déchets industriels (9)

1.3 Emissions de CO₂ liées aux déchets

La présente section a pour but de proposer différentes estimations d'émissions directes et indirectes de CO₂ provenant de l'activité de traitement des déchets en vue de potentielles valorisations. Remarque : le CO₂ est le gaz à effet de serre émis en plus grande quantité. Les autres émissions de gaz à effet de serre tels que le méthane (CH₄) ou le protoxyde d'azote (N₂O) sont représentatives mais ne font pas l'objet de cette étude. Les renseignements sur ces gaz ne sont fournis qu'à titre informatif.

Le processus de décomposition d'un déchet en présence d'oxygène aboutit à la formation de CO₂ généré à partir du carbone contenu dans le déchet. Ces émissions proviennent de processus thermique (incinération) ou bactériens (méthanisation, compostage, Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux, etc.).

Ces émissions de CO₂ peuvent être comptabilisées dans des inventaires d'émissions à partir de règles de calcul simples faisant appel à des facteurs d'émissions caractéristiques de la quantité de CO₂ émise par type de déchet et par type de traitement.

Un inventaire « classique » évaluera la quantité de gaz à effet de serre additionnelle ajoutée dans l'atmosphère correspondant à l'activité humaine (origine fossile). Il ne comptabilisera pas le carbone préalablement absorbé par le vivant et rapidement ré émis sous forme de CO₂ lors d'une dégradation (origine biogénique).

Dans le cas de cette étude, ce sont les quantités réelles de CO₂ potentiellement utilisables qui seront estimées (Cf. Figure 10).

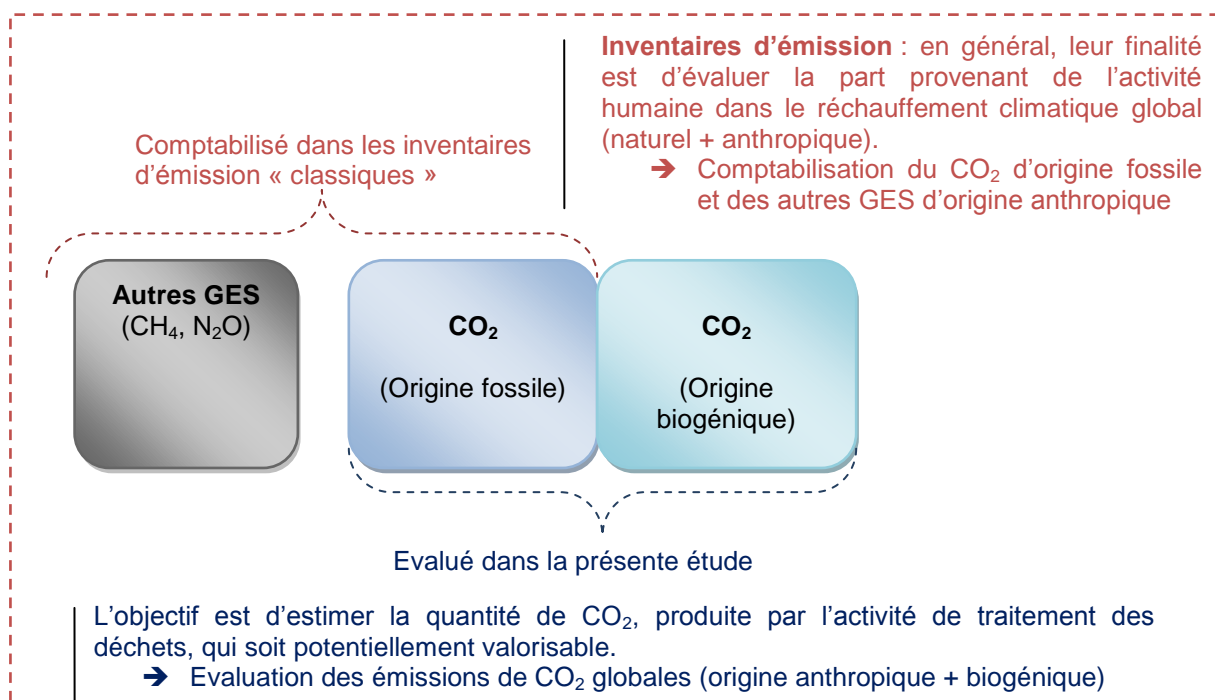


Figure 10 : Différents périmètres de comptabilisations d'émission de CO₂ selon la finalité

1.3.1 PRINCIPES DE COMPTABILITE CARBONE

■ Carbone biogénique / fossile

Le carbone **d'origine fossile** provient de réserves formées à des échelles de temps géologiques (plusieurs millions d'années). A la vue de la lenteur de fossilisation de ce carbone et des faibles échanges naturels entre les réservoirs fossiles et l'atmosphère, le carbone fossile est quasiment définitivement piégé. L'homme, de par son activité, prélève ce carbone fossile sous forme de pétrole, gaz naturel ou charbon et le réémet, après son utilisation, dans l'atmosphère en fin de cycle, sous forme de CO₂. Ainsi, la combustion de carburants fossiles (ou de composés dont le carbone est d'origine fossile) perturbe le cycle du carbone et contribue à l'augmentation de l'effet de serre en déséquilibrant trop rapidement le contenu en carbone des différents réservoirs de la planète.

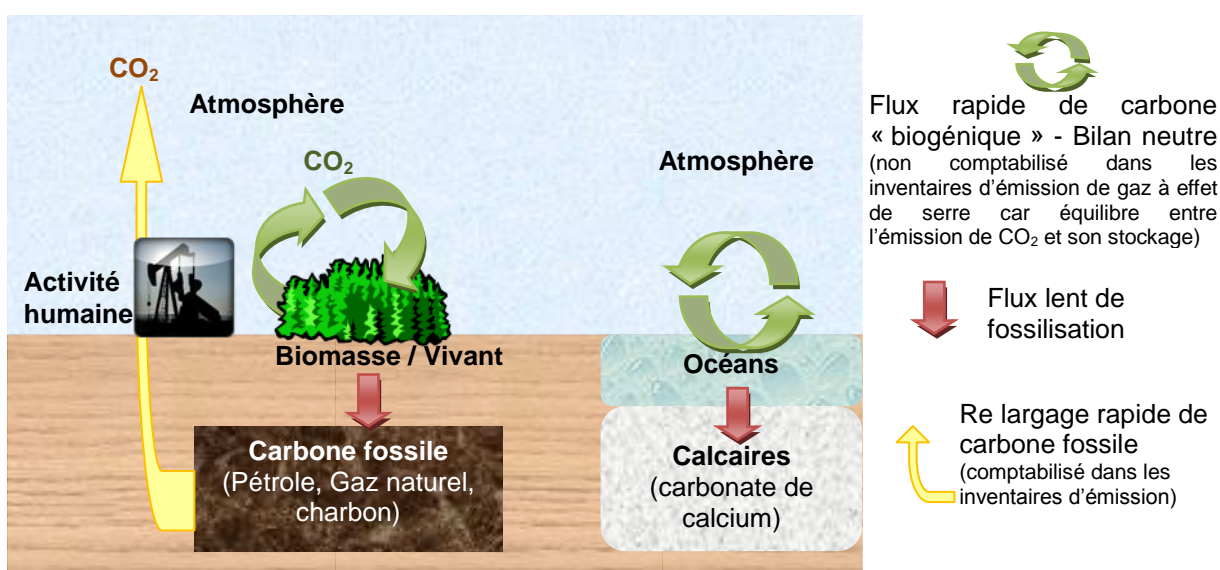


Figure 11 : Aperçu schématisé du cycle du carbone à destination des inventaires d'émission

Les émissions de **carbone d'origine biogénique** se retrouvent sous forme de CO₂ provenant des réactions de respiration, digestion, décomposition d'organismes morts, combustion de végétaux, etc.

Le Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) préconise, jusqu'à aujourd'hui, de ne comptabiliser que les émissions de CO₂ fossile dans les inventaires de gaz à effet de serre, considérant que les émissions de CO₂ biogénique ne perturbent pas le cycle naturel du carbone en équilibre quasi-stationnaire¹. En revanche, si le carbone issu de la biomasse est émis sous forme de méthane en raison des activités humaines, il convient de comptabiliser ces émissions compte tenu du fort pouvoir réchauffant de ce gaz (Pouvoir de Réchauffement Global (PRG) du méthane = 25 x PRG du CO₂) (10)(9). La plupart des méthodes d'inventaire, tel que la méthode Bilan Carbone[®], utilisent les mêmes hypothèses que celles du GIEC.

Dans le cas de la filière de traitement des déchets, les émissions de gaz à effet de serre se composent de dioxyde de carbone (CO₂) d'origine fossile ou biogénique et d'autres gaz à effet de serre tels que le méthane (CH₄) ou le protoxyde d'azote (N₂O). Ces émissions interviennent lors de différentes étapes de fin de vie et de transformation du déchet (Cf. Figure 12).

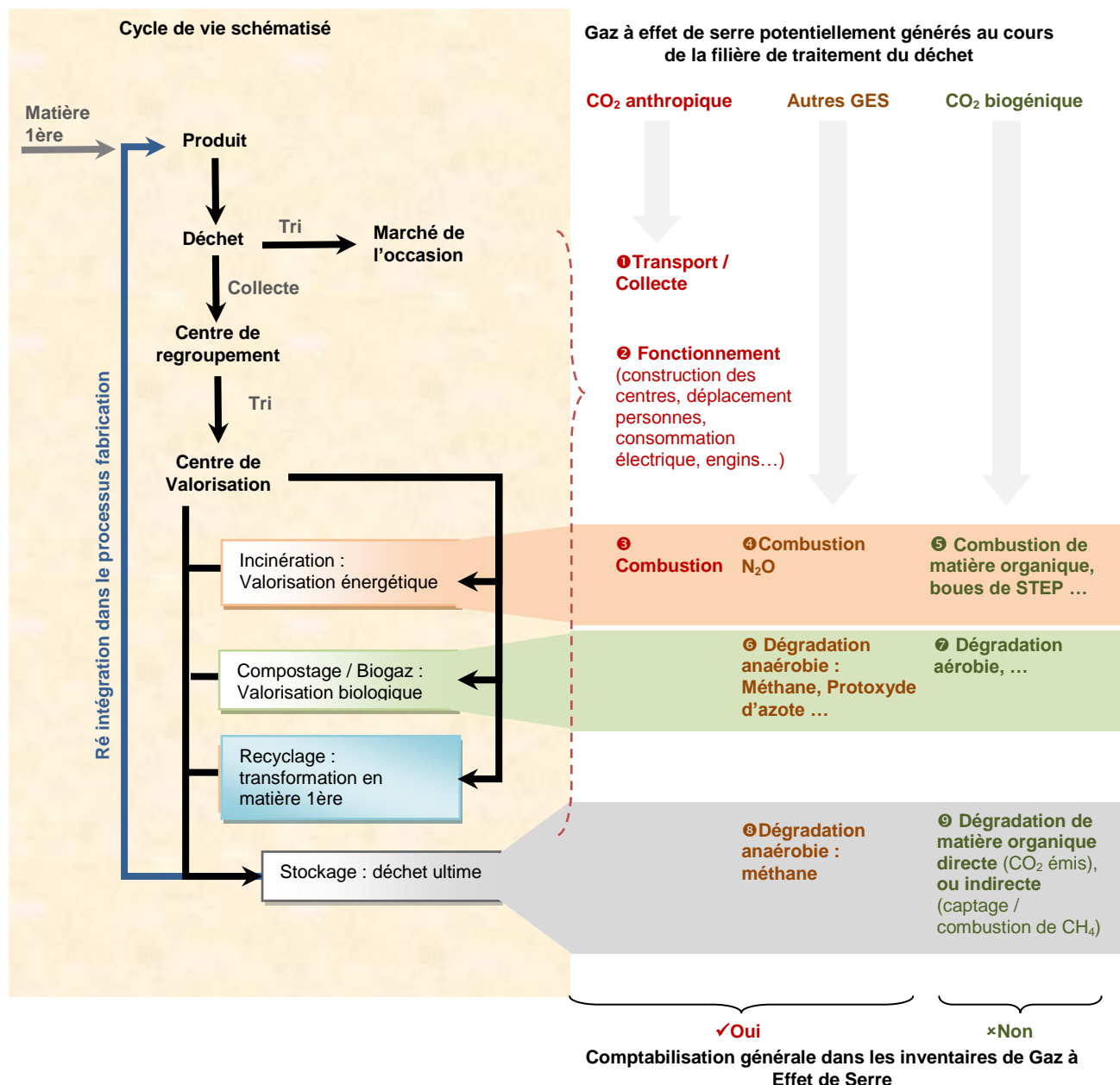


Figure 12 : Principaux gaz à effet de serre générés par la filière de traitement de déchets (Compilation APESA) (9) (8) (10)

¹ Dans la littérature récente, un nombre croissant d'études critiquent l'utilisation de ce principe de neutralité en montrant ses limites et les conséquences sur les résultats type ACV et les conclusions qui en découlent. Deux principaux aspects font l'objet de ces critiques : 1) les erreurs de comptabilisation et 2) l'absence de considération pour les aspects temporels.

Un descriptif succinct de ces émissions et des valeurs retenues dans les inventaires est proposé ci-dessous :

❶ **Transport / Collecte** : Estimé à 18 kgeqCO₂/t déchets dans la méthodologie Bilan Carbone[®], cette valeur représente aussi bien la collecte de l'essentiel des déchets ménagers en France métropolitaine qui se fait avec des bennes à ordures ménagères (consommation de 60,5 litres de gasoil aux 100 km²; distance moyenne de 11,4 km pour collecter une tonne d'ordures ménagères), qu'au cas des déchets industriels (distance moyenne lieu d'émission des déchets au lieu de traitement de 100 km – collecte avec un camion de 20 tonnes de PTAC) (11).

❷ **Fonctionnement des centres de valorisation** : Ces émissions concernent l'électricité consommée, l'activité d'engins sur site, la production des réactifs et autres consommables, ou encore la construction des sites. Dans le cas de l'incinération, une étude réalisée pour la Fédération Nationale des Déchets aboutit à des émissions d'environ 18,3 kgeqCO₂/t déchets traités (12). Pour une installation de stockage, la valeur moyenne est de 14,7 kgeqCO₂/t déchets traités.

❸ **Emission de CO₂ liée à la combustion** : Lorsque des composés combustibles sont incinérés, le carbone qu'ils contiennent est pour l'essentiel libéré par la combustion sous forme de CO₂. Dans les inventaires d'émissions, ne sont comptabilisées que les émissions de carbone d'origine fossile (principalement du plastique). A l'inverse, les déchets non combustibles tels que les métaux, le verre, les minéraux (pierres, gravats, etc.) n'émettent pas de CO₂ lorsqu'ils sont portés à haute température en présence d'oxygène. Ils ne contribuent donc pas aux émissions directes.

Remarque : dans certaines méthodologies d'inventaire, l'émission de CO₂ liée à la combustion de carbone fossile peut être réajustée en prenant en compte le gain de CO₂ généré par un service rendu de « valorisation thermique ». La valorisation consiste à utiliser l'énergie de combustion, soit pour faire de l'électricité, soit pour produire de la vapeur. La manière conventionnelle de prendre en compte cette valorisation est d'estimer les quantités de CO₂ que l'on aurait dû émettre pour obtenir le même service (chaleur ou électricité) avec des modes « traditionnels » (réseau électrique français, réseau de chaleur urbain « moyen ») que ce qui a été produit avec l'incinérateur (11).

Tableau 3 : Facteurs d'émissions utilisés dans la méthode Bilan Carbone[®] pour l'incinération de déchets (8)

kg CO ₂ e par tonne de déchet	❶ Transport / Collecte des déchets	❷• Fonctionnement du centre de traitement (Incinération)	Emission spécifique liée à l'incinération du déchet		Emissions évitées			
			❸ Z CO ₂ (carbone fossile)	❹ N ₂ O	Valorisation électrique	Valorisation thermique	Cogénération	Valeur moyenne
Métaux	18	18	0	0	0	0	0	0
Verre	18	18	0	0	0	0	0	0
Plastique	18	18	2633	11	-136	-1356	-1228	-762
Carton	18	18	0	11	-51	-511	-462	-287
Papier	18	18	0	11	-47	-472	-427	-265
Déchets alimentaires	18	18	0	11	-17	-172	-156	-97
Ordures ménagères moyenne	18	18	315	11	-29	-289	-262	-163
Divers non combustible et non fermentescible	18	18	0	0	0	0	0	0

❹ **Emission de N₂O liée à la combustion** : elle est estimée à 11 kgeqCO₂ pour tous les déchets combustibles et/ou fermentescibles (8).

☉ **Combustion de matière organique** : les émissions de CO₂ issues de carbone d'origine non fossile (pétrole, gaz naturel, charbon) ne sont pas comptabilisées dans les inventaires d'émission. Il s'agit généralement de CO₂ initialement soustrait de l'atmosphère par photosynthèse et qui se retrouve restitué sur un cycle de temps relativement limité soit par des processus biologiques (digestion, fermentation) soit par des processus thermiques (combustion de biocombustibles, Incinération de déchets d'origine organiques, etc.). Le bilan entre le CO₂ initialement capté et le CO₂ libéré en fin de cycle est donc neutre.

Il s'agit par exemple de l'incinération de (11):

- Déchets alimentaires (la production de végétaux pour l'alimentation absorbe du carbone qui est recyclé dans l'atmosphère dans l'année ou à peu près ; avec la viande le cycle est un peu plus long dans la chaîne alimentaire, mais pas beaucoup plus).
- Papiers, cartons, tissus en cotons ... qui sont confectionnés à partir de plantes ou d'arbres.
- Végétaux, bois ...
- Boues de stations d'épurations, constituées de matière organique.

Théoriquement, tout le carbone présent dans la matière organique va se transformer en CO₂ lors de la combustion. Cette proportion de carbone est variable selon les substrats organiques mais varie de l'ordre de 22 % Ms (boues urbaines) à 50 % MS (bois).

Tableau 4 : Exemples de composition élémentaire pour différents types de substrats organiques (13)

	Matière minérale*	C**	H	O	N	S	P	C/MO** *	
	(% MS)	(% MS)	(% MS)	(% MS)	(% MS)	(% MS)	(% MS)	(%)	
Fientes de poule	27,0	37,7	4,2	26,2	4,3	0,6		52%	Cité par (Tan et Lagerkvist, 2011)
Bouse de vache	13,7	43,1	5,5	33,5	3,0	0,5		50%	(Sanchez et al, 2009)
Boues urbaines	20,1	33,6	4,8	34,5	4,8	0,7	1,4	42%	Cité par (Tan et Lagerkvist, 2011)
Boues urbaines	31,2	38,2	4,3	20,9	4,5	0,9		56%	Cité par (Tan et Lagerkvist, 2011)
Boues urbaines	53,8	22,7	3,3	15,5	3,1	1,6		49%	Cité par (Tan et Lagerkvist, 2011)
Boues urbaines digérées	32,4	37,4	5,3	17,3	6,6	0,9		55%	(Sanchez et al, 2009)
Boues papetières	21,6	41,7	5,4	30,9	0,4	0,1		53%	(Saade et Koziński, 1998)
Bois	2,4	49,4	5,7	42,3	0,2	0,0		51%	(Cherubini et al, 2008)
Fraction putrescible des ordures ménagères	7,7	48,3	6,0	35,4	2,5	0,3		52%	(Sanchez et al, 2009)
Déchets de cuisine	5,0	48,0	6,4	37,6	2,6	0,4		51%	(Cherubini et al, 2008)

* cendres hors carbone fixé

** y inclus le carbone fixé

*** rapport carbone sur matière organique (définie comme la matière sèche non minérale)

En fonction de la quantité de carbone contenue dans le substrat, des ordres de grandeur de quantité rejetée de CO₂ sont proposées :

Tableau 5 : Ordre d'idées d'émissions de CO₂ d'origine biogénique par type de déchet incinéré (14) (15)

Déchet incinéré	Emission de CO ₂ provenant de carbone d'origine biogénique (kg eqCO ₂ /tonne)	Source
Métaux	0	(14)
Verre	0	(14)
Plastique	0	(14)
Carton	1393	(14)
Papier	1393	(14)
Déchets alimentaires	523	(14)
Ordures ménagères moyenne	444	(14)
Divers non combustible et non fermentescible	0	(14)
Végétaux	491	(15)*
Boues de STEP	211	(15)*

(*) : Calcul APESA à partir de mesures internes en laboratoire de carbone organique / tonne de déchet brut

⑥ Dégradation anaérobie en compostage / méthanisation

➤ Compostage : cas du méthane (CH₄)

Le compostage vise à fournir des amendements à partir de matière organique (déchets verts et alimentaires, papiers, carton), par dégradation sous forme de fermentation aérobie. Lors de la fabrication du compost, il peut exister des zones encombrées. L'oxygène n'y pénètre pas suffisamment du fait d'une perméabilité de la matière en compostage globalement ou localement insuffisante au regard des conditions de retournement ou d'aération: la dégradation du carbone se déroule en condition anaérobie et aboutit à la création de méthane et de dioxyde de carbone en proportions sensiblement égales (13). Ces émissions « accidentelles » de méthane concernent de l'ordre de 0,5% du carbone initial selon la littérature (environ 23,8 kgeqCO₂/tonne de matière brute compostée) (11).

➤ Compostage : Cas du protoxyde d'azote (N₂O)

Les mécanismes d'émission de N₂O font l'objet d'une abondante littérature en raison de leur complexité. Cette complexité se reflète dans les facteurs d'émission relevés qui diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. Il est à noter que le protoxyde d'azote peut être émis à la fois dans des conditions aérobies et anaérobies.

En conditions aérobies, le N₂O est un sous-produit marginal des processus d'oxydation de l'ammoniac en nitrate (nitrification). Des faibles teneurs en O₂ ou d'importantes concentrations en ammonium (NH₄⁺) peuvent favoriser sa formation. En conditions anaérobies, le N₂O est produit en quantité variable lors de la réduction des nitrates (NO₃⁻) en diazote (dénitrification). D'importantes concentrations en nitrates peuvent favoriser la génération de N₂O en conditions anaérobies (13).

Le protoxyde d'azote (N₂O) est généralement formé à hauteur de 48 kgeqCO₂/tonne de matière brute compostée) (9) (11) (6).

➤ Méthanisation : cas du méthane (CH₄)

La méthanisation correspond à la production de biogaz à partir de déchets dans des conditions où il est bien plus facile de le récupérer qu'en installation de stockage. Ces émissions proviennent de fuites (estimées à 0,5%) et sont de l'ordre de 6,7 kgeqCO₂/tonne de déchet méthanisé (11).

⑦ Dégradation aérobie de déchets en CO₂ en compostage / méthanisation

➤ Compostage

La vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont les principaux gaz émis, en masse. Ils proviennent directement de la biodégradation de la matière organique. En conditions suffisamment aérobies, donc hors production conséquente de méthane, le CO₂ constitue l'essentiel des pertes en carbone de la matière compostée, quelques pourcents des pertes pouvant être liés aux autres espèces gazeuses ou à de la lixiviation. Le CO₂ émis est donc un bon indicateur de l'étendue de la biodégradation subie au cours du compostage, le carbone constituant une part relativement constante de la matière organique (13). Le carbone émis sous forme de CO₂, étant d'origine biogénique, n'est pas comptabilisé dans les bilans d'émission de gaz à effet de serre provenant du compostage (9).

Les émissions de CO₂ sont liées à la dégradation aérobie de la matière et donc, la majorité de dioxyde de carbone est émis pendant les premières semaines de compostage. Des facteurs d'émission à 6-8 semaines sont, en général, des bons indicateurs de l'émission globale. Les flux émis pendant les premières semaines, permettent de connaître la cinétique du procédé. L'émission de ce gaz est liée à la nature du déchet et sa cinétique à la gestion du procédé. Les facteurs d'émission retenus par la dernière étude bibliographique de l'ADEME sont recensés dans le tableau suivant.

Tableau 6 : Emissions de CO₂ en compostage en fonction de la matrice organique (13)

Type de matrice	Intervalle de valeurs (kgCO ₂ /tMSO).	Commentaires
Biodéchets	900 à 1 800	Peu de données disponibles.
Déchets verts	140 à 800	Peu de données disponibles.
Boues	580 à 760	Peu de données disponibles. La plupart des données compilées ne prennent pas en compte la maturation.
Elevage	300 à 750	
Ordures ménagères résiduelles	110 à 220	Peu de données disponibles

Par défaut, la méthodologie Bilan carbone[®] estime l'émission de carbone d'origine biogénique à 532 kgeqCO₂ / tonne de déchets composés (8).

➤ Méthanisation

La méthanisation est basée sur la dégradation par des micro-organismes de la matière organique, en conditions contrôlées et en l'absence d'oxygène (réaction en milieu anaérobie, contrairement au compostage qui est une réaction aérobie). Cette dégradation aboutit à la production de biogaz, mélange gazeux saturé en eau à la sortie du digesteur et composé d'environ 50 % à 70 % de méthane (CH₄), de 20 % à 50 % de gaz carbonique (CO₂) et de quelques gaz traces (NH₃, N₂, H₂S).

Des ordres de grandeur de quantité de CO₂ potentiellement formé après méthanisation sont donnés par type de substrat :

Tableau 7 : Ordre de grandeurs de potentiels de production de CO₂ (15)

Substrat	Nombre de substrats traités		MS (%PB)	MSV (%PB)	Corg (calcul) (g/kg PB)	Corg (calcul) (g/kg MS)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	kg CO ₂ /t PB	kg CO ₂ /t MO	kg CO ₂ /t MS
Carton - Emballages	3	Moyenne	78,67%	64,83%	324	405	56%	44%	213	313	255
		Ecart type	28%	26%	132	35	2%	2%	116	80	74
Ordures ménagères (procédés Divers : Tri mécano biologique, criblage, pressage ou absence)	11	Moyenne	47,35%	22,29%	111	267	64%	36%	75	340	183
		Ecart type	19,15%	8,20%	41	107	7%	7%	46	134	112
Biodéchets (Déchets alimentaires)	35	Moyenne	42,50%	36,67%	183	445	64%	36%	190	488	433
		Ecart type	25,76%	23,35%	117	80	7%	7%	161	134	148
Déchets verts, tontes...	14	Moyenne	27,78%	26,81%	134	384	63%	37%	45	216	183
		Ecart type	10,73%	18,65%	93	96	6%	6%	16	91	72
Boues de STEP industrielles (Agro alimentaire, papeterie, abattoir...)	46	Moyenne	13,23%	9,54%	48	368	72%	28%	21	192	150
		Ecart type	14,65%	10,59%	53	89	9%	9%	34	144	131
Boues de STEP municipales (Pré traitement par dégraissage / dégrillage. Centrifugation)	7	Moyenne	17,93%	13,49%	67	378	73%	27%	20	125	96
		Ecart type	6,86%	5,27%	26	22	8%	8%	15	80	64

Remarque : le méthane produit sera utilisé principalement comme source d'énergie (chauffage, électricité, carburant pour bus, ...) et se transformera, après combustion en CO₂. Ces émissions 'indirectes' de CO₂ ne sont pas prises en compte dans cette étude car elles ne proviennent pas directement d'une activité de traitement de déchets.

⑥ Dégradation anaérobie en Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux (ISDND) : Méthane

Lorsque ces matières sont enfouies, elles sont digérées par des bactéries, d'abord essentiellement aérobies au moment de l'enfouissement (car de l'air est également enfoui avec les déchets), avec émission de CO₂, puis anaérobies ensuite, avec émissions de méthane.

Ces déchets comportent du carbone mobilisable par des bactéries (aérobies ou non). Il s'agit en pratique essentiellement (11):

- des déchets alimentaires, déchets verts, déchets de jardin, ...
- des papiers et cartons (fabriqués avec du bois, donc contenant du carbone biogénique),
- des textiles naturels.

La quantité du principal gaz à effet de serre formé, le méthane, est proportionnelle au carbone mobilisable résiduel(10).

Le tableau ci-après résume, pour chaque type de déchet, les valeurs que l'on peut trouver dans la littérature pour :

- la fraction de carbone biodégradable du déchet (le reste n'est donc pas disponible pour engendrer du méthane)
- la fraction de ce carbone biodégradable qui méthanise, en moyenne.

Tableau 8 : Paramètres gouvernant l'émission de méthane lors de l'enfouissement de divers déchets (11) (9)

Type de déchet	Source	Intitulé du déchet dans la source	% (en poids) de C Biodégradable	% du Cbiodégradable devenant du C-CH4	CH ₄ émis, kg equ C par tonne	% de CH4 dans le biogaz	C séquestré, kg par tonne
Papier	USEPA	Journal	47%	8%	342	50%	391
		Papier de bureau	40%	44%	1 600	50%	46
		Magazines	32%	12%	349	50%	245
		Mix papier de bureau	38%	24%	829	50%	200
	IPCC	Papiers/cartons	40%		0		
	ERM	Papier	32%	27%	785	50%	147
	AEA	Papier	33%	18%	540	50%	214
	Fridriksson	Journaux/magazines	37%	48%	1 615	48%	0
		Autres papier	38%	48%	1 658	48%	0
	Lobo et al.	Papier	39%	20%	709	50%	235
Carton	USEPA	Carton ondulé	44%	22%	880	50%	245
		IPCC	Papiers/cartons	40%	-	-	
	Fridriksson	Mix carton	37%	48%	1 615	48%	
	Finnveden	Carton ondulé	44%	26%	1 040	50%	207
		Mix carton	40%	30%	1 091	50%	161
	Lobo et al.	Carton	40%	21%	764	50%	234
	Déchets alimentaires	USEPA	Déchets alimentaires	15%	42%	573	50%
IPCC			Déchets alimentaires	15%		0	
ERM		Déchets de cuisine	14%	27%	344	50%	64
AEA		Déchets de cuisine	15%	38%	518	50%	38
Fridriksson		Déchets verts et alimentaire	15%	50%	682	50%	0
Lobo et al.		Déchets alimentaires	19%	32%	553	50%	69

Les données en bleu sont les hypothèses et résultats tirés des publications

Au sein de ces publications, il y a une relativement bonne concordance sur les valeurs telles que le taux de méthane dans le biogaz (50%), la fraction de carbone biodégradable pour le papier (32% à 47%), la fraction de carbone biodégradable pour le carton (de l'ordre de 40%), la fraction de carbone biodégradable pour les déchets alimentaires (15%).

Remarque : Une partie du méthane formé par dégradation, de l'ordre de 10%², est considérée comme oxydée en CO₂ avant de regagner la surface. Les émissions nettes en méthane comptabilisées dans les facteurs d'émission de méthodologies d'inventaires telles que le Bilan Carbone[®] prennent en compte cette « perte ».

➤ La « compensation du carbone stocké »

La partie de carbone non transformée en méthane va se retrouver stockée sous terre : il s'agit d'un puits de carbone d'origine biogénique.

Tableau 9 : Méthodologie Bilan Carbone[®] : Emissions et séquestration résultant de l'enfouissement (11)

Type de déchet	% (en poids) de C Biodégradable	Taux de méthanisation du C biodégradable	Emissions de CH ₄ , en kg equ C par tonne	% de CH ₄ dans le biogaz	Kg de C séquestré par tonne
Carton	40%	22%	800	50%	224
Papier	38%	24%	829	50%	198
Déchets alimentaires	15%	38%	518	50%	38
OM brutes moyennes	13%	30%	343	50%	52

Par convention, comme les inventaires d'émissions ne prennent pas en compte les émissions de CO₂ d'origine biogénique, ce stockage de carbone est considéré comme un « bénéfice » pour le bilan de CO₂ atmosphérique. Les facteurs d'émissions utilisés peuvent alors enlever aux émissions nettes de méthane l'équivalent du carbone séquestré dans le sol. C'était le cas dans la méthodologie « Bilan Carbone[®] v6.1 » qui sous-estime les émissions physiques et réelles de méthane mais ce n'est plus le cas dans la méthodologie actuelle « Bilan Carbone[®] V7.1.041 »

Tableau 10 : Méthodologie Bilan Carbone[®] V6.1 - Facteurs d'émission pour les installations de stockage sans captage (11)

Type de déchet	Emissions brutes de CH ₄ , en kg equ C par tonne	% d'oxydation	Emissions nettes de CH ₄ , en kg equ C par tonne	A déduire, kg de C séquestré par tonne	Collecte des déchets	Fonctionnement du CET	Kg equ C total
Carton	800	10%	720	-224	5	4	505
Papier	829	10%	746	-198	5	4	558
Déchets alimentaires	518	10%	466	-38	5	4	437
OM brutes moyennes	343	10%	309	-52	5	4	266

➤ Le taux de captage et de transformation en CO₂

En France, la captation du biogaz et la transformation du méthane en CO₂ (par combustion avec ou sans récupération de l'énergie) est une obligation réglementaire (arrêté du 9 septembre 1997 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux).

Même si près de 100% des installations de stockage (ISDND) sont désormais équipées de dispositif de captage du CO₂, la proportion de méthane capté dépend de l'état d'exploitation du casier et du type de couverture appliqué en fin d'exploitation :

² Valeur recommandée par le GIEC et préconisée dans la méthode Bilan Carbone[®]

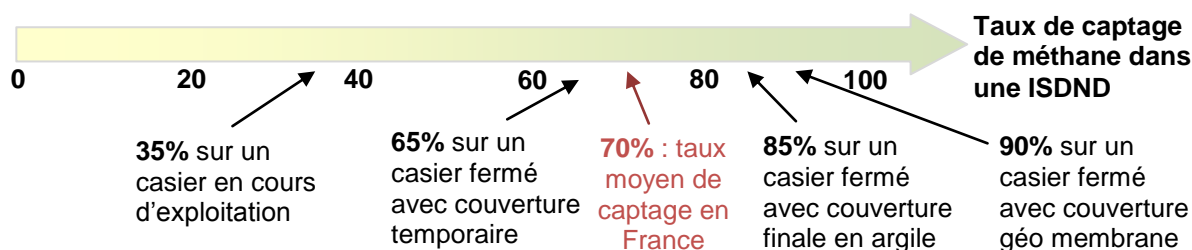


Figure 13 : Taux de captage de méthane dans les ISDND équipées (16) (11)

Dans les inventaires d'émission comme le Bilan Carbone[®], la valeur moyenne de 70% est retenue.

⑨ Dégradation aérobie en ISDND de déchets fermentescibles

Le CO₂ généré va provenir soit directement de la dégradation du carbone biodégradable, soit indirectement de la transformation du méthane après captage et combustion.

➤ Bilan (⑧ et ⑨) des émissions de CH₄ et de CO₂. Cas du carton :

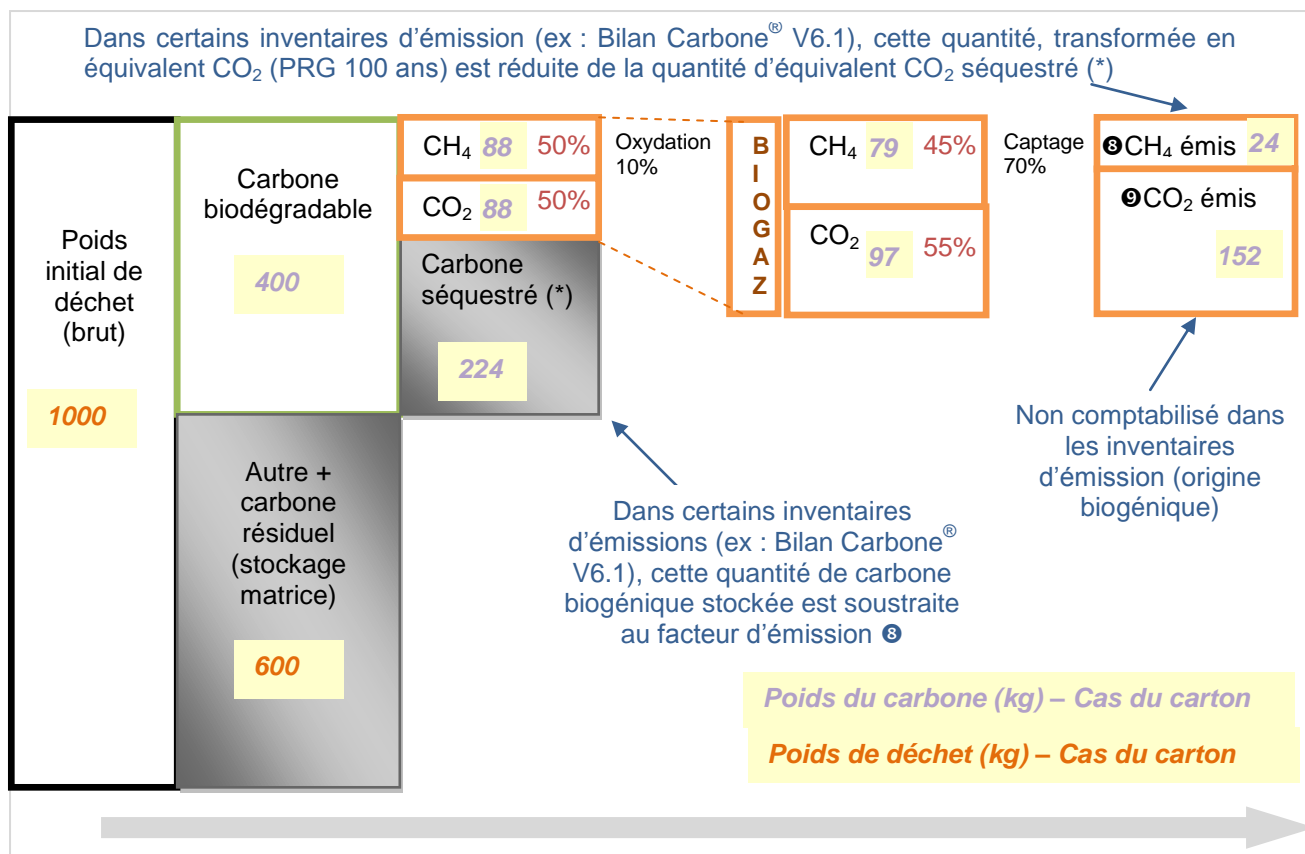


Figure 14 : Aperçu de la répartition du carbone (contenu dans du carton) au cours de ses transformations suite à la mise en ISDND

Des valeurs moyennes utilisées pour d'autres types de déchets fermentescibles sont synthétisées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 11 : Bilan des émissions réelles et comptabilisées dans les inventaires d'émissions pour différents types de déchets dans les installations de stockage (9) (11)

	Carton	Papier	Déchets alimentaires	Ordures ménagères brutes moyenne
Contenu de carbone biodégradable (kg C / 1000 kg de déchets bruts)	400	380	150	130
(A) Carbone séquestré (kg C)	224	198	38	52
Carbone méthanisé (kg C sous forme de CH ₄)	88	91,2	57	39
⑧ Carbone émis sous forme de CH ₄ après oxydation et captage (kg C)	23,8	24,6	15,4	10,5
Cas du Bilan Carbone® v7.1.041				
(B) Equivalent carbone émis sous forme de CH ₄ après oxydation, captage et après prise en compte du PRG (kg eqC)	216	224	140	96
⑨ Carbone émis sous forme de CO ₂ après oxydation et captage (kg C)	152,2	157,8	98,6	67,5
Cas du Bilan Carbone® v6.11				
Emission de carbone sous forme de CH ₄ comptabilisée dans les inventaires après prise en compte du PRG et du carbone séquestré (kg eqC) = (B-A)	-8	26	102	44
Emission de carbone sous forme de CO ₂ comptabilisée dans les inventaires (kg C) - hors transport et fonctionnement de l'installation	0	0	0	0

(Hypothèses : taux d'oxydation du méthane en CO₂ de 10%, taux de captage de méthane de 70%)

■ Conclusion :

Plusieurs activités de traitement de déchets sont émettrices de CO₂, fossile et/ou biogénique : les unités d'incinération, les installations de stockage de déchets non dangereux, les unités de compostage et les unités de méthanisation.

Ces activités ne génèrent pas un effluent gazeux composé à 100% de CO₂. Nous l'avons vu, d'autres gaz à effet de serre sont générées (CH₄ ou N₂O) en même temps, sans compter la présence d'autres polluants spécifiques à la nature des déchets traités et au type de traitement appliqué (ex : CO dans le cas de l'incinération).

Enfin ces émissions, selon le type de traitement, peuvent être diffuses et/ou canalisées.

Obtenir un ordre de grandeur à l'échelle nationale du gisement de CO₂ susceptible d'être valorisé est complexe. Les quantités de CO₂ réellement émises sont très variables selon le type de déchet, ses caractéristiques, selon la technologie utilisée, les conditions réelles d'émission, etc. Une estimation à l'échelle nationale des émissions de CO₂, à partir de facteurs d'émissions moyens, est forcément empreinte d'incertitudes plus ou moins conséquentes. A cela, s'ajoutent des subtilités de comptabilisation (déduction des émissions évitées par la valorisation ou la séquestration carbone par exemple) et de définition des périmètres de calculs spécifiques à chaque inventaire d'émissions auxquelles il faut être attentifs afin de bien appréhender et éventuellement comparer les valeurs publiées dans ces inventaires. .

Afin d'estimer en ordre de grandeur les émissions de CO₂ liées aux activités de traitement de déchets, un recensement de résultats d'inventaires d'émission est proposé ci-dessous. Il comprend aussi bien les données officielles à l'échelle européenne (17), nationale (6), que les résultats issus d'organismes indépendants (18), de la déclaration d'industriels de la filière déchet (19), ou de calculs estimatifs à partir des informations listées dans les pages précédentes (7)(11)(2)(9).

1.3.2 INVENTAIRE EUROPEEN : AGENCE EUROPEENNE DE L'ENVIRONNEMENT (EEA)

D'après les inventaires nationaux disponibles auprès de l'Agence Européenne de l'Environnement (EEA), les émissions de CO₂ liées aux déchets représenteraient en France 1436 kt en 2010, soit une part insignifiante par rapport au total global de 382 507 kt émis par la France.

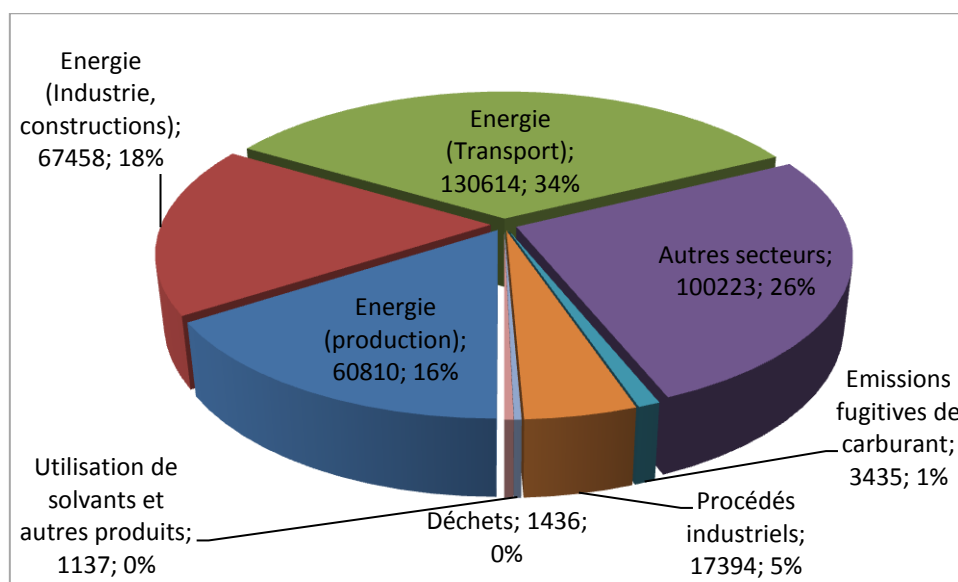


Figure 15 : Répartition des émissions de CO₂ en France en 2010 (17)

Ces 1436 kt représentatives de l'émission de CO₂ de la rubrique « traitement des déchets » en France constituent d'après l'EEA une baisse de 17% par rapport aux émissions liées aux déchets de 1990.

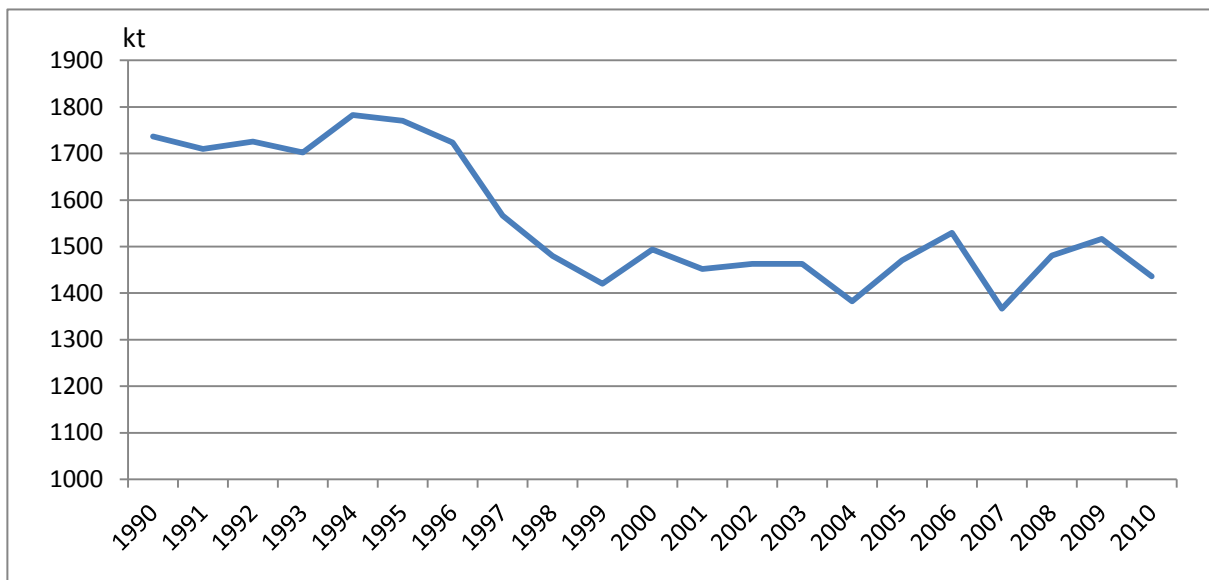


Figure 16 : Evolution des émissions de CO₂ provenant de l'incinération des déchets en France (17)

Ces données, fournies par le CITEPA pour être agrégées au niveau européen, constituent un inventaire « macroscopique » donnant un ordre de grandeur comparatif entre pays mais qui reste relativement incomplet. En effet, les émissions de CO₂ liées à la filière de « traitement des déchets » sont réparties par convention dans différents secteurs. On ne retrouve dans la catégorie « traitement des déchets » que les émissions de carbone fossile provenant de l'incinération ... hors valorisation énergétique !

1.3.3 INVENTAIRE CITEPA

Le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), association créée en 1961, identifie, analyse et diffuse des données et des méthodes sur la pollution atmosphérique - notamment les émissions dans l'air - et le changement climatique. Dans le cadre de la mission qui lui est confiée par le Ministère chargé de l'Ecologie, le CITEPA assure la réalisation des inventaires nationaux d'émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre conformément aux engagements internationaux de la France, notamment vis-à-vis de l'Union européenne (UE) et des Nations Unies (CEE-NU)(20).

L'ensemble des méthodologies d'inventaire utilisées par le CITEPA sont répertoriées dans le rapport OMINEA(6). Il constitue le document de référence, d'une part, pour la description du système national d'inventaires des émissions atmosphériques et de gaz à effet de serre et, d'autre part, pour les méthodologies utilisées dans les différents inventaires d'émissions CEE-NU/NEC, CCNUCC, GIC, SECTEN, etc.

■ CCNUCC

La Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) comporte les dispositions relatives à la communication des informations portant sur les émissions dans l'air ; à savoir, les émissions de gaz à effet de serre direct (CO₂, CH₄, N₂O, HFC, PFC, SF₆) et à effet indirect (NO_x, CO, COVNM, SO₂). Le Protocole de Kyoto, adopté le 11 décembre 1997 et entré en vigueur le 16 février 2005, précise les engagements assignés à chaque état signataire. La France et l'Union européenne l'ont approuvé le 31 mai 2002.

Un rapport national d'inventaire fournit annuellement pour la France, sur toute la période depuis 1990, les données d'émissions des différentes substances impliquées dans l'accroissement de l'effet de serre retenues au titre (21) :

- de la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) d'une part,
- de la 1ère période d'engagement au Protocole de Kyoto (2008-2012), d'autre part.

Les résultats proposent des émissions de CO₂ par secteur d'activités. Les émissions de CO₂ d'origine biogénique lors du traitement des déchets ne sont pas retenues telles que celles provenant de l'incinération des boues issues du traitement des eaux, de l'épandage des boues, des ISDND, de la fabrication de compost et de la production de biogaz. La part qui revient aux **activités d'incinération de déchets est de 1436 kt de CO₂ en 2010**. Les émissions de CO₂ liées à la valorisation thermique de déchets dans les UIOM sont comptabilisées dans les activités « énergie » et représentent 5,2 Mt en 2010 (21).

■ SECTEN

Le format "SECTEN" (SECTeurs économiques et ENergie) a été développé par le CITEPA afin de disposer de séries mettant en évidence les contributions des différents acteurs économiques et des différentes énergies fossiles ou de la biomasse. Le format "SECTEN" diffère des formats "CCNUCC" et "CEE-NU/NEC" qui sont adaptés aux besoins et exigences spécifiques des conventions relatives respectivement aux changements climatiques et à la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance. Ces deux derniers formats couvrent les mêmes sources au plan national que "SECTEN" mais ne permettent pas une identification aisée des acteurs économiques usuellement considérés. Ainsi, les émissions du résidentiel/tertiaire, de l'industrie, de l'agriculture, etc., se trouvent souvent disséminées parmi différentes catégories empêchant une vision directe de ces entités(20).

En 2010 les émissions de CO₂ d'origine fossile liées aux déchets se retrouvent sur les postes (22):

- Industrie - Traitement des déchets dans l'industrie manufacturière : 0,5Mt
- Energie - Déchets industriels solides : 1,2 Mt
 - Déchets municipaux fossiles : 5,2 Mt
- Déchets - incinération (hors incinération des déchets avec récupération d'énergie) : 1,436 Mt

1.3.4 FRANCE INCINERATION - CNIID

La France de l'incinération est un portail d'information du Centre national d'information indépendante sur les déchets (Cniid). A l'année, ce sont près de 12189 k tonnes de CO₂ / an émis par les 128 incinérateurs qui sont comptabilisés (CNIID, 2012).

Les estimations prennent en compte l'intégralité du CO₂ (biogénique + fossile) en sortie d'incinérateur et sont basées sur un calcul théorique des émissions de CO₂ pour une tonne brûlée.

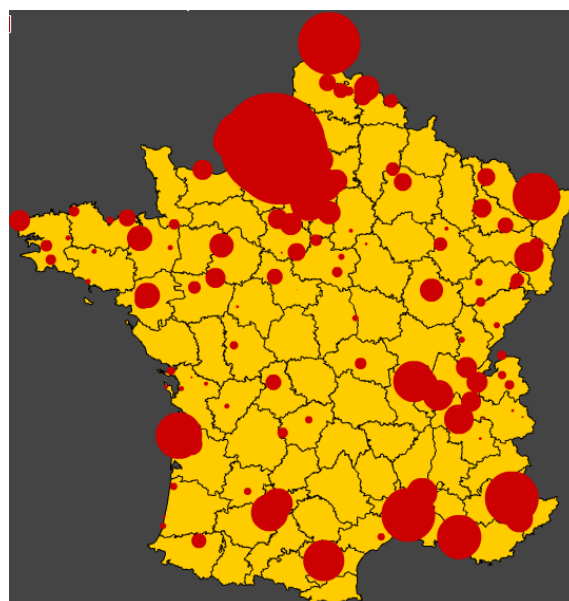


Figure 17 : Emissions de CO₂ par installation d'incinération (18)

1.3.5 REGISTRE FRANÇAIS DES EMISSIONS POLLUANTES (IREP)

La Direction Générale de la Prévention des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, et de l'Energie recense les principales émissions polluantes industrielles dans un registre spécifique accessible au grand public.

Ce registre, non exhaustif, est constitué des données déclarées chaque année par les exploitants des installations classées soumises à autorisation préfectorale (couvertes par le champ de l'annexe I de l'arrêté du 31/01/2008 modifié) et plus particulièrement des installations relevant de la directive IPPC (directive 96/61/CE relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution), et des stations d'épuration urbaines de plus de 100 000 équivalents habitants.

Ces données sont notamment utilisées par l'administration dans les diverses actions de réduction des pollutions qui sont engagées par l'inspection des installations classées. Elles permettent de réaliser les synthèses nationales sur la qualité de l'air, de justifier du respect par la France de ses engagements internationaux, de la mise en œuvre des directives européennes, d'alimenter le registre national CO₂ créé pour la mise en œuvre de la directive du 13 octobre 2003 établissant un système d'échange de quotas d'émissions de gaz à effet de serre dans la communauté (19).

En 2011, ce sont 175 industriels de la filière « déchets et traitement » qui ont déclarés avoir émis dans l'atmosphère 20,627 Mt de CO₂ (origine biogénique et fossile). En 2010, ce chiffre se porte à 479Mt (suite à la déclaration de 435 Mt d'Ecoval à Guichainville (27930) dans l'Eure).

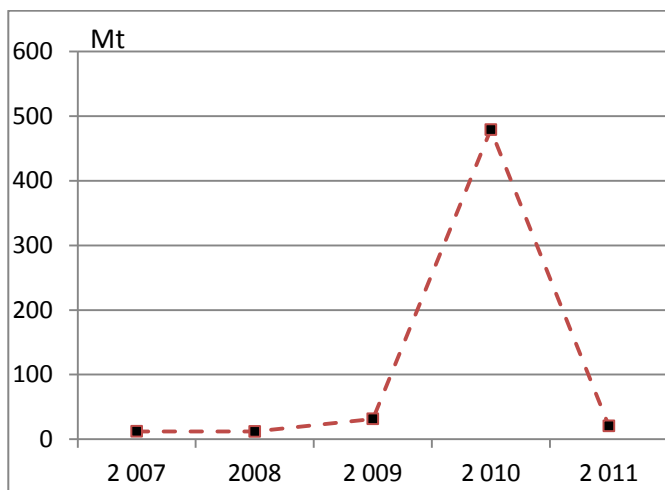


Figure 18 : Evolution des émissions de CO₂ déclarées par les industriels de la filière « déchet et traitement » (19)

Version des données 2007 à 2011. - Polluant : CO₂
Total - Activités : Déchets et traitements

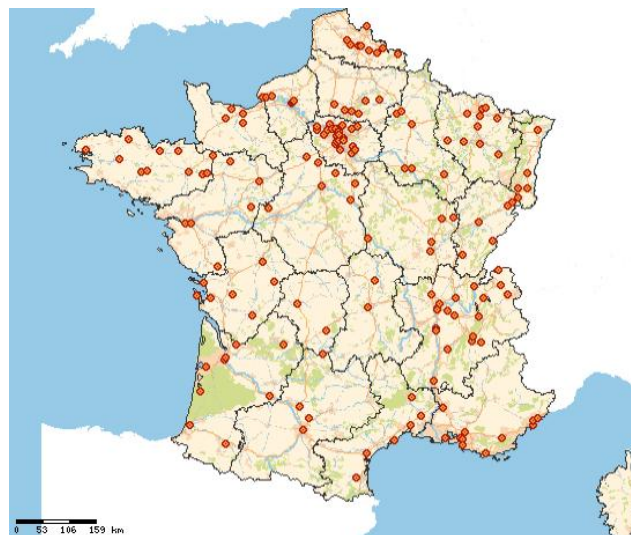


Figure 19 : Localisation des industriels de la filière « déchet et traitement » ayant déclaré avoir émis du CO₂ en 2011 (19)

1.3.6 ESTIMATION BILAN CARBONE®

La méthodologie Bilan Carbone® comptabilise l'ensemble des émissions de gaz à effet de serre d'origine anthropique. Même si les émissions de CO₂ d'origine biogénique ne sont pas comptabilisées directement, des facteurs d'émissions sont disponibles dans la version v7.04 (8).

En se servant de diverses informations collectées sur les quantités de déchets produites (1) (7) (2) sur les facteurs d'émissions (9)(11) (15) et sur la répartition des filières de traitement (8), des estimations ont été réalisées³.

■ Quantité et répartition de traitement des déchets municipaux (collectivités et déchets ménagers et assimilés)

Sur un total d'émission de CO₂ de 30,51 millions de tonnes (pour 39,3 Mt de déchets traités), la quantité de CO₂ d'origine biogénique représenterait approximativement 72% des émissions de CO₂.

³ Détail des données utilisées et résultats en annexe 1

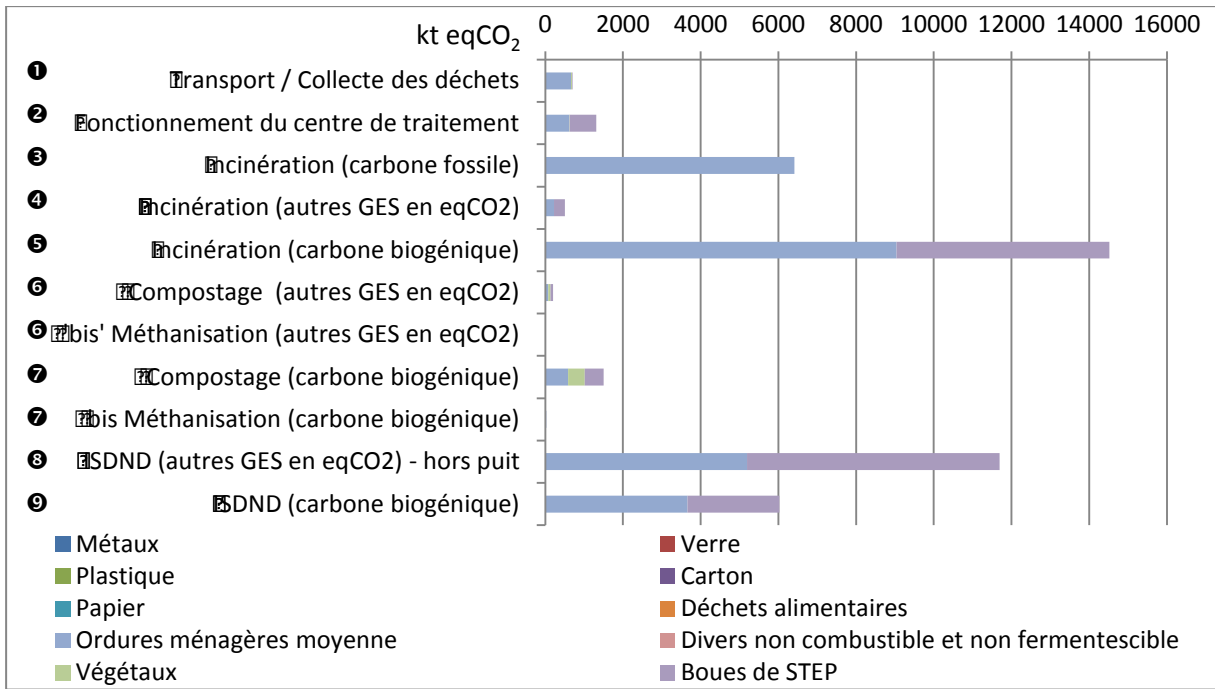


Figure 20 : Répartition des émissions de gaz à effet de serre de la filière « traitement des déchets industriels » (Compilation RECORD/APESA) (1) (7) (2) (9)(11)(15) (8)

Près de 88% de cette émission totale se retrouve canalisée : 20,94 Mt pour le CO₂ en sortie d'incinérateur et 6,1 Mt pour le CO₂ en sortie d'Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux.

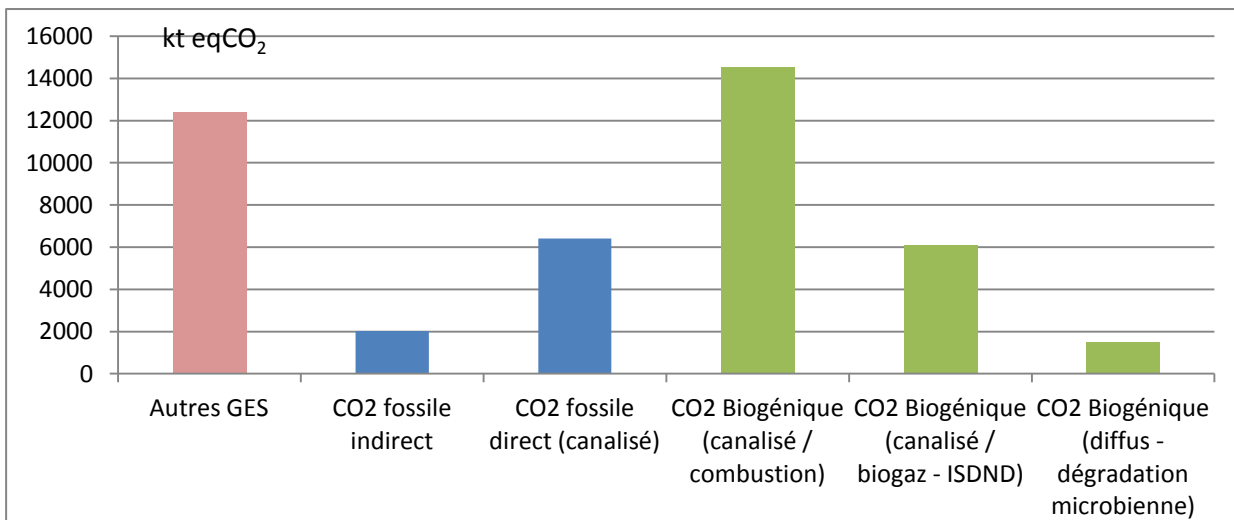


Figure 21 : Répartition des émissions de gaz à effet de serre de la filière « traitement des déchets industriels » (Compilation RECORD/APESA) (1) (7) (2) (9)(11)(15) (8)

■ Quantité et répartition de traitement des déchets d'activités (hors agriculture, sylviculture, BTP et construction)

Sur un total d'émission de CO₂ de 4,95 millions de tonnes (pour 16,9 Mt de déchets traités), la quantité de CO₂ d'origine biogénique représenterait approximativement 80% des émissions de CO₂.

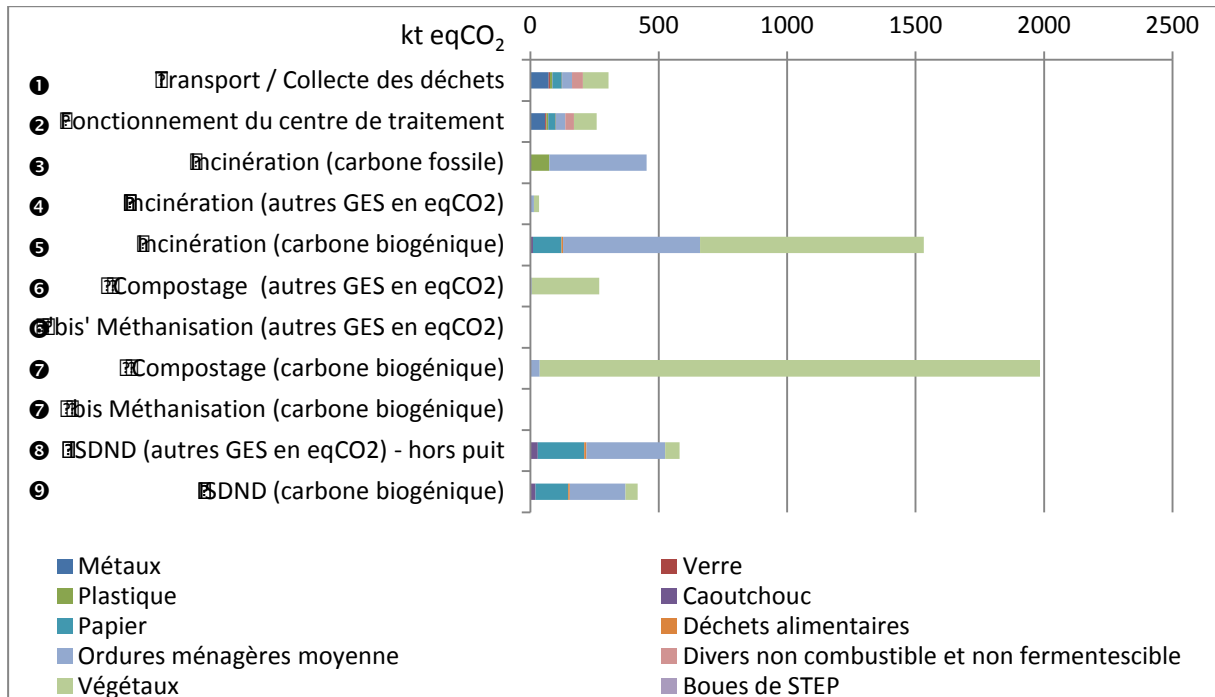


Figure 22 : Répartition des émissions de gaz à effet de serre de la filière « traitement des déchets ménagers et municipaux » (Compilation RECORD/APESA) (1) (7) (2) (9)(11)(15) (8)

Près de 49% de cette émission totale se retrouve canalisée : 1,99 Mt pour le CO₂ en sortie d'incinérateur et 0,42 Mt pour le CO₂ en sortie d'Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux.

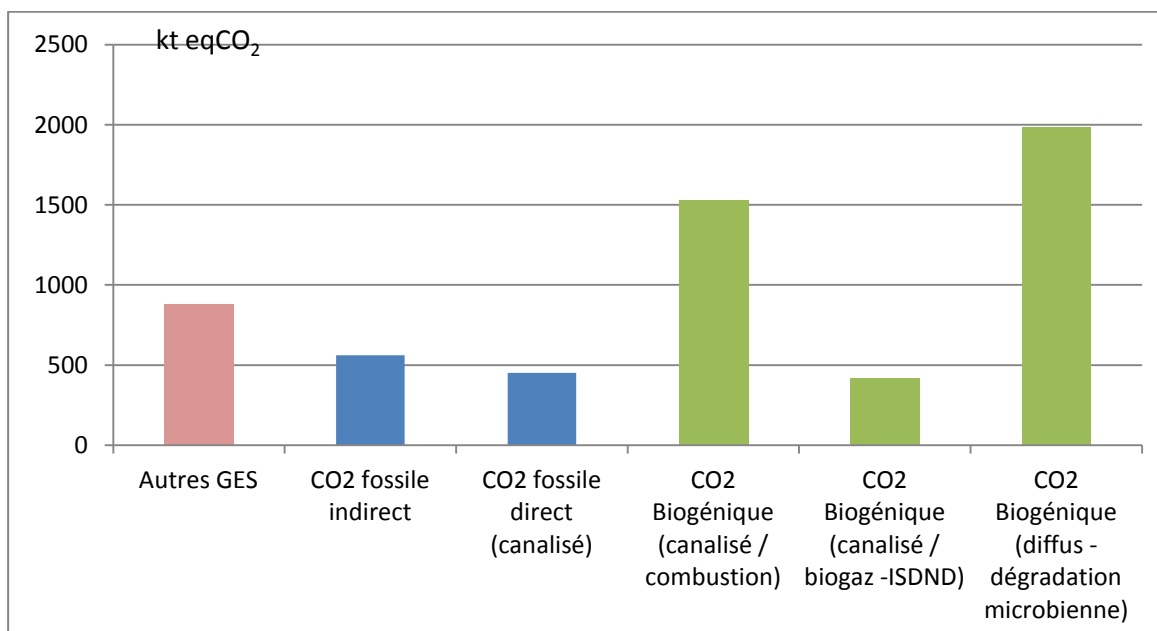


Figure 23 : Répartition des émissions de gaz à effet de serre de la filière « traitement des déchets ménagers et municipaux » (Compilation RECORD/APESA) (1) (7) (2) (9)(11) (15) (8)

■ Quantité et répartition de traitement des déchets d'activités « agriculture, sylviculture, BTP et construction »

D'après l'inventaire ADEME (1), il y a 374MT de déchets générés par les secteurs de l'agriculture / sylviculture et 253 MT sous forme de déchets de construction et de BTP.

Malgré le fait que ces déchets vont générer du CO₂ au cours de leur décomposition ou de leur éventuel transport, ils ne sont pas pris en compte dans cet inventaire car ils ne se retrouvent pas aujourd'hui concernés par la filière de traitement des déchets. Il s'agit par exemple des déjections animales (48Mt), des gravats, des déchets brûlés par les particuliers, etc...

1.4 Bilan

Les différents inventaires d'émissions proposent des valeurs d'émission de CO₂ variant de 1 à 35 millions de tonnes pour l'activité « traitement des déchets » selon les périmètres comptabilisés.

Tableau 12 : Résultats d'inventaires d'émissions CO₂ liés à la filière déchets en France proposés par différents organismes.

Source	Quantité de CO ₂ (Mt)	Année	% canal.	% biog.	Remarque
EEA	1,4	2010	100	0	Périmètre incomplet : seule l'incinération (hors valorisation énergétique) est prise en compte. Emissions biogéniques non incluses. Voir remarque « CITEPA »
CITEPA (rapports SECTEN / CCNUCC)	8,3	2010	94	0	Les résultats liés aux traitements des déchets sont répartis dans plusieurs sections pour des raisons de définition de référentiels (par exemple, l'incinération des déchets ménagers avec récupération d'énergie est traitée en section "énergie" à l'inverse de l'incinération sans revalorisation traitée dans la partie "déchets". on a donc : - Industrie - Traitement des déchets dans l'industrie manufacturière : 0,5Mt - Energie - Déchets industriels solides : 1,2 Mt et Déchets municipaux fossiles : 5,2 Mt - Déchets - incinération (hors incinération des déchets avec récupération d'énergie) : 1,436 Mt
Bilan Carbone [®] estimatif (activité « déchet » nationale)	9,4	2009	72,7	0	Se base sur les données ADEME, INSEE, SINOE, Bilan Carbone [®] . Contient les émissions de CO ₂ provenant de carbone d'origine fossile seulement.
France incinération	12,2	2012	100	NP	Emissions cumulées des rejets en CO ₂ des incinérateurs français. Périmètre de comptabilisation non précisé (prise en compte du CO ₂ d'origine biogénique?)
IREP	20,6	2011	NP	NP	Registre des ICPE sur déclaration (non exhaustif) ⁴ . Inclus le CO ₂ d'origine fossile et biogénique.
Bilan Carbone [®] 'complet' (activité « déchet » nationale + émissions biogéniques)	35,5	2009	82,9	73,4	Se base sur les données ADEME, INSEE, SINOE, Bilan Carbone [®] . Inclus le carbone d'origine biogénique.

NP : Non précisé - % canal : pourcentage du CO₂ qui se retrouve canalisé - % biog : pourcentage du CO₂ provenant d'origine biogénique.

Les inventaires nationaux (type SECTEN et CCNUCC du CITEPA) sont utilisés par des organismes tels que l'EEA au niveau Européen selon un formalisme bien particulier.

Les émissions de CO₂ liées à l'activité de traitement de déchets y sont réparties dans plusieurs rubriques différentes : celle nommée « traitement de déchet » (1,4 Mt) mais aussi les afférentes telles que « énergie » (6,4Mt) ou « industrie manufacturière » (0,5Mt).

Ces inventaires ne sont pas adaptés à la filière déchets à proprement parler dans la mesure où les limites et la définition de la filière de « management de déchets » ne sont pas clairement harmonisées

⁴ Pour les ICPE, les émissions de CO₂ ne sont déclarées que si elles dépassent le seuil de déclaration fixé à 10 000 t/an (biomasse + fossile). Cf Arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions et de transferts de polluants et de déchets.

(23). Dans la mesure où les émissions de type biogénique ne sont pas comptabilisées dans ces inventaires, les émissions nationales proposées pour l'ensemble de la filière de traitement des déchets sont inférieures aux émissions liées à la seule incinération proposée par le CNIID (12,2 Mt CO₂) ou aux déclarations des industriels classés ICPE (20,6Mt déclarées sur l'IREP).

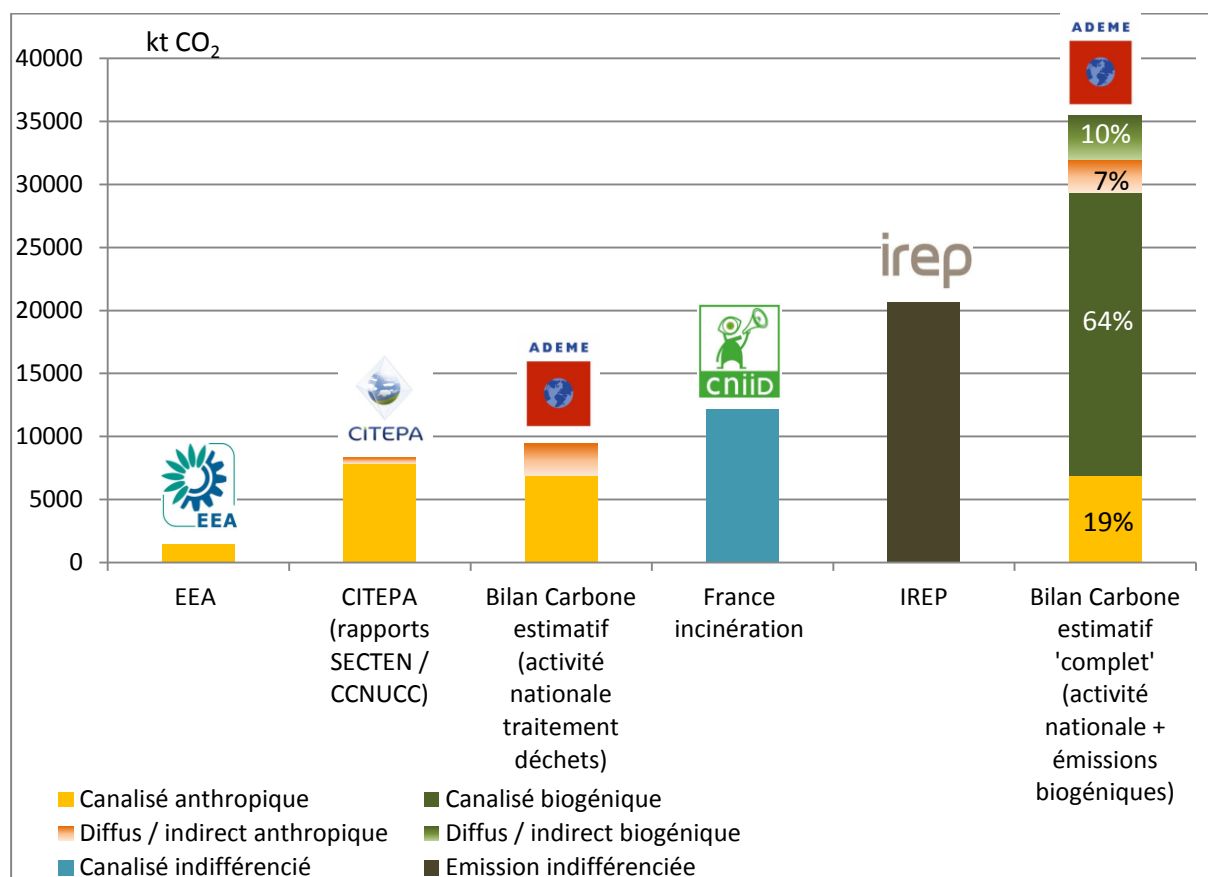


Figure 24 : Résultats d'inventaires d'émissions CO₂ liés à la filière déchets proposés par différents organismes.

Les estimations du Bilan Carbone[®] calculées à partir des quantités de déchets produites et traitées en France donnent des émissions de CO₂ près de **25 fois** supérieures aux estimations de la rubrique « management de déchets » des inventaires officiels (EEA, CITEPA). Cet écart pourrait encore être bien supérieur dans le cas de la prise en compte dans les inventaires de déchets non traités par la filière professionnelle de valorisation des déchets tels que les 374Mt de déchets de l'agriculture et sylviculture, les 253Mt de déchets de la construction et du BTP ou les 3Mt de déchets de voiries et marchés de collectivités.

Comme le calcul « Bilan Carbone[®] complet » intègre à la fois les émissions de CO₂ canalisées ou pas, d'origine anthropique ou biogénique, ... et ce, sur un périmètre exhaustif, les résultats obtenus restent cohérents avec les quantités déclarées par les industriels ICPE de la filière, et avec celles déclarées par la CNIID pour la seule incinération des déchets.

Sur les 35Mt CO₂ estimées, 74% des émissions totales sont d'origine biogénique. La revue bibliographique RECORD de 2013 donne, pour les déchets municipaux traités par incinération, des ordres de grandeur de contenu carbone biogénique variant de 50 à 70% (24).

De l'ordre de 83% des émissions totales sont canalisées, soit près de 30Mt de CO₂. Cette quantité de carbone est particulièrement intéressante puisqu'elle peut faire l'objet de potentielle valorisation directement, ou après transformation chimique ou biologique.

Actuellement, au niveau mondial, plus de 150Mt CO₂ sont utilisés par l'industrie (25).

























Afin d'envisager des voies de valorisation du CO₂ produit par la filière de traitement de déchets, un état de l'art des différentes techniques est proposé dans la section suivante.

2 Etat de l'art des voies de valorisation du CO₂

Dans cette partie vont être décrites les différentes voies généralement envisagées pour valoriser le CO₂ : Il s'agit de valorisations **sans transformation**, avec **transformation chimique** ou avec **transformation biologique** (Figure 25).

Les principaux domaines d'applications concernent la **chimie** (ex : synthèse organique), l'**énergie** (ex : amélioration de rendements d'extraction thermique ou synthèse de molécules à valeur énergétique), ou l'**alimentaire** (Tableau 13).

Tableau 13 : Principales voies de valorisation du CO₂

Voies de Valorisation / Utilisation du CO ₂	Techniques	Application principale				
		Chimie	Energie	Alimentaire	Construction	Autre / Divers
Sans Transformation 	1- Utilisation industrielle : - Traitement de l'eau - Utilisation alimentaire - CO ₂ supercritique - Utilisation hydrates de CO ₂					 
	2- Récupération assistée d'hydrocarbures					
	3- Géothermie profonde					
Transformation Chimique 	4- Synthèse organique					
	5- Minéralisation					
	6- Hydrogénation (méthanol) 7- Méthanation		 			
	8- Reformage - Sec (CO ₂) - Vaporeformage (CO ₂ +H ₂ O) - Trireformage (CO ₂ +H ₂ O+O ₂)		  			
	9-Electrolyse (haute T et T ambiante) Photoélectrolyse		 			
	10-Thermochimie					
Transformation Biologique 	11-Microalgues					
	12-Biocatalyse					

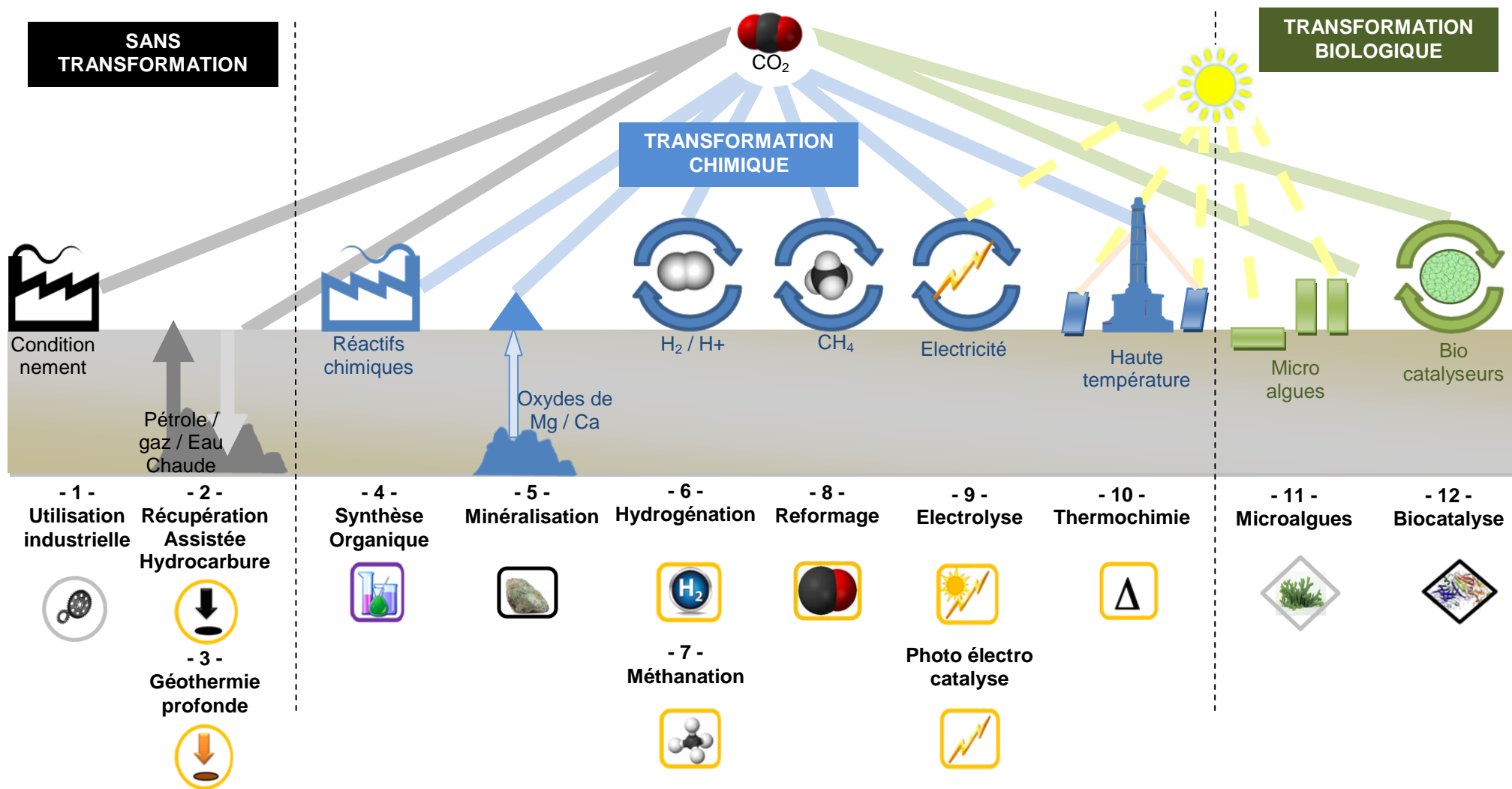


Figure 25 : Principales voies de valorisation du CO₂

Dans la suite du présent rapport, chacune des techniques proposées sera caractérisée selon différents critères sous réserve de disponibilité de l'information (Figure 26). Les avis d'experts spécifiques à un point particulier sont mentionnés en italiques.

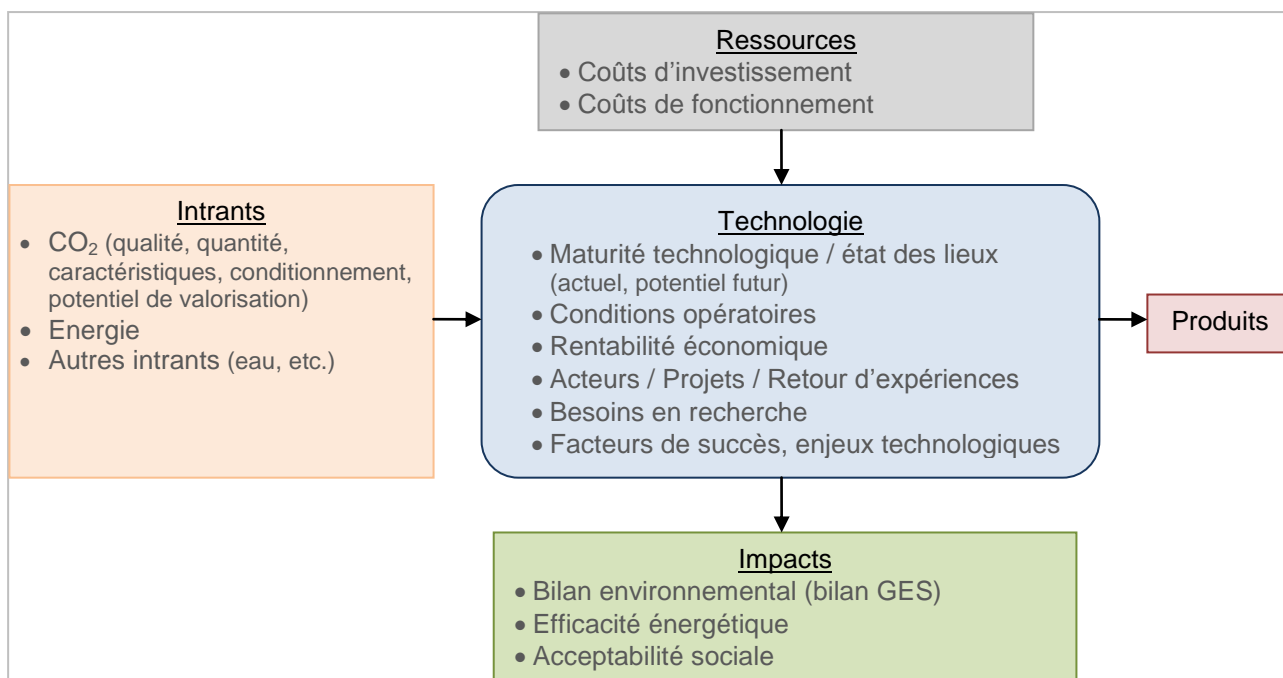


Figure 26 : Caractéristiques des technologies de valorisation du CO₂



2.1.1 PRESENTATION GENERALE

■ Principe

La récupération Assistée des Hydrocarbures ou RAH consiste à injecter du CO₂ à l'état supercritique dans les réservoirs de pétrole ou de gaz pour améliorer leur extraction. On estime que la RAH permet d'augmenter la récupération d'hydrocarbures de 7 à 23 %, ce qui en fait une opération rentable (26).

La RAH comprend la récupération de pétrole (EOR en anglais pour Enhanced Oil Recovery), de gaz (EGR) et de méthane dans les veines de charbon (ECBM) ou dans les hydrates sédimentaires (EGHR) (27).

Hydrocarbures dits « Conventionnels »			Hydrocarbures dits « non Conventionnels »		
Pétrole	Gaz naturel	...	Gaz naturel dans les veines de charbon	Gaz naturel dans hydrates sédimentaires	...
E.O.R (Enhanced Oil Recovery)	E.G.R (Enhanced Gas Recovery)		E.C.B.M (Enhanced Coal Bed Methane Recovery)	E.G.H.R (Enhanced Gas Hydrate Recovery)	

Récupération assistée des hydrocarbures

Figure 27 : types de récupérations assistées d'hydrocarbures utilisant du CO₂

La technologie la plus mature est la récupération assistée de pétrole (E.O.R). Cette utilisation du CO₂ existe déjà depuis cinq décennies aux Etats-Unis. L'amélioration de la récupération des hydrocarbures est due à l'injection sous pression du CO₂ mais aussi aux propriétés physico-chimiques du CO₂ supercritique. Celui-ci, puissant solvant, permet de diminuer la viscosité du pétrole brut et facilite sa récupération. Le CO₂ forme une solution miscible avec le pétrole qui revient vers la surface tandis qu'une partie du CO₂ est stockée dans les « pores vidées » du gisement. Le CO₂, contenu dans le pétrole brut extrait peut être réinjectée dans le système (Figure 28).

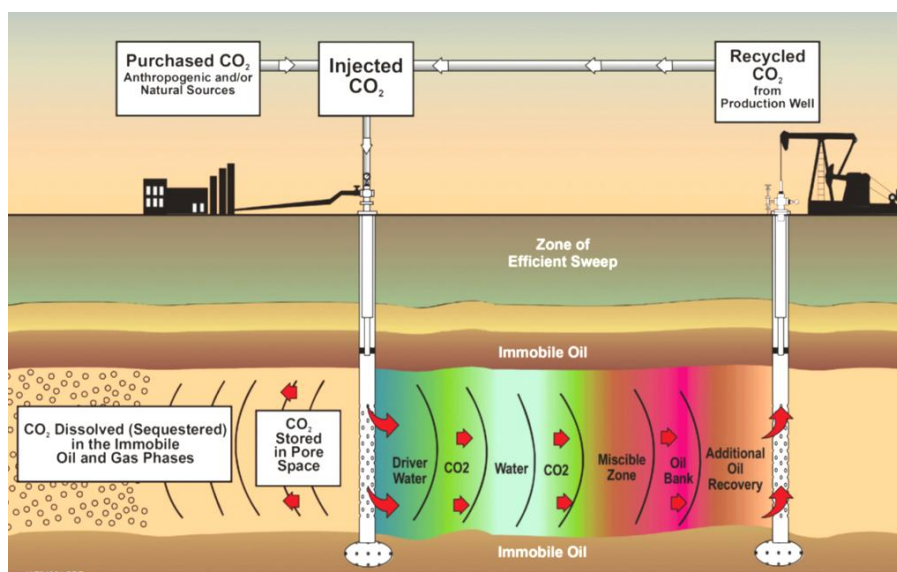


Figure 28 : Principe d'injection de CO₂ en EOR (28)

Le CO₂ utilisé peut provenir de gisements naturels (majorité des cas aux Etats-Unis⁵) (29) ou de source anthropique.

La RAH peut donc être considérée à la fois comme une voie de stockage et de valorisation, dans la mesure où l'hydrocarbure extrait supplémentaire est revendu (30) et où une partie du CO₂ injecté reste séquestré. Même si le stockage du CO₂ n'est pas considéré comme une voie de valorisation réelle, cela permet à la fois de diminuer les émissions de CO₂ dans l'atmosphère et cela offre une possibilité d'utilisation future du CO₂ stocké.

Actuellement l'injection de CO₂ pour l'EOR peut se diviser en trois catégories :

- Alternance Eau-Gaz (WAG en anglais pour Water Alternating Gas) : Le rapport entre l'eau et le CO₂ injecté et utilisé est égal à 1, mais il peut varier entre 0,5 et 4 selon les conditions.
- Injection continue de CO₂ : Cette méthode fonctionne mieux dans les formations homogènes et son potentiel de stockage est presque le double que celui de la méthode WAG.
- « Trapered WAG » : Le CO₂ est injecté initialement en continu avant que le rapport eau/CO₂ ne soit augmenté pour améliorer le rendement de production d'hydrocarbures.

La récupération assistée de gaz (EGR) est une opération analogue à la récupération assistée de pétrole (EOR) même si certaines différences existent au niveau du mécanisme. La récupération de gaz s'appuie sur le déplacement physique du gaz naturel avec du CO₂ sous pression. Ce déplacement est possible puisque le gaz naturel est plus léger que le CO₂ (26).

Dans le cas de la récupération de méthane dans des gisements de charbon (ECBM), le mécanisme de récupération est différent. Le CO₂ est adsorbé préférentiellement sur le charbon à la place du CH₄, ce qui déplace le méthane vers la surface (26).

■ Caractéristiques du CO₂ requis

Qualité du CO₂ requis

Pour l'utilisation en EOR, les gaz utilisés ont au moins des concentrations en CO₂ de 95 % et des concentrations en H₂S inférieures à 100 ppm. Le H₂S n'est pas considéré comme une impureté mais comme un gaz acide contribuant à la diminution de la viscosité du pétrole à extraire (30).

Il existe des valeurs limites pour certains composés qui sont basées sur des recommandations et les résultats d'unités opérationnelles d'EOR. Certaines valeurs limites dépendent de la qualité des hydrocarbures à récupérer et d'autres sont déterminées pour des raisons de sécurité et de protection sanitaire (31). De plus, la composition du gaz doit respecter certaines normes pour être transporté dans un pipeline.

Aux Etats-Unis, l'US département of Energy (NETL) propose des teneurs limites pour plus de 40 composés concernant le transport et l'EOR (extrait proposé dans le Tableau 14).

⁵ Exemple de sources naturelles aux Etats-Unis : McElmo Dome au Nouveau Mexique et Jackson Dome au Mississippi

Tableau 14 : Teneurs limites de certains constituants dans le gaz injecté dans un pipeline et pour l'ÉOR (31)

Constituant	Unités	Pipeline		RAH	
		Recommandé	Littérature	Recommandé	Littérature
CO ₂	vol% (min)	95	90-99,8	95	90-99,8
N ₂	vol%	4	0,01-7	1	0,01-2
CH ₄	vol%	4	0,01-4	1	0,01-2
H ₂ O	ppm _{wt}	300	20-650	300	20-650
O ₂	vol%	4	0,01-4	0,01	0,001-1,3
H ₂ S	vol%	0,01	0,002-1,3	0,01	0,002-1,3
CO	ppm _v	35	10-5000	35	10-5000
H ₂	vol%	4	0,01-4	1	0,01-1
Ar	vol%	4	0,01-5	1	0,01-2
SO ₂	ppm _v	100	10-50000	100	10-50000
NO _x	ppm _v	100	20-2500	100	20-2500

Il existe toutefois des projets qui envisagent l'utilisation de gaz avec des compositions très différentes de celles recommandées. Par exemple, pour le projet Zama à Alberta (Canada), le gaz injecté a une composition de 80 % en CO₂ et de 20 % en H₂S (32).

Concernant la récupération de méthane dans les gisements de charbon (ECBM), une étude de l'« Alberta Research Council » montre la possibilité d'utiliser des fumées industrielles (composées principalement de CO₂ et de N₂) comme fluide injecté pour la récupération du méthane. Dans ce cas, la présence d'azote dans le mélange semble améliorer l'efficacité de production de méthane par rapport à l'utilisation d'un fluide composé exclusivement de CO₂ purifié. Cette option est plus attractive d'un point de vue économique, mais permet un stockage moindre de CO₂ (26).

Conditionnement

Le CO₂ est injecté sous forme supercritique⁶, ce qui nécessite des pressions et températures respectivement supérieures à **74 bars et 31°C**.

La raison de l'utilisation du CO₂ supercritique est que les fluides supercritiques ne présentent pas de tension superficielle, ce qui leur permet de se déplacer plus facilement à travers les formations géologiques. De plus, la densité et la viscosité du CO₂ supercritique sont inférieures à celles de l'eau ce qui entraîne un pompage du CO₂ facilité (33).

Quantité de CO₂ utilisée

Le taux d'injection de CO₂ nécessaire varie entre 0,24 et 0,42 tonne de CO₂ par baril récupéré, ce qui correspond à 1,7 - 3,0 tonnes de CO₂ par tonne de pétrole (34).

Actuellement, la consommation de CO₂ pour la RAH est de l'ordre de 65 à 72 millions de tonnes par an (35) (36). Environ 76 % de ce CO₂ provient de ressources naturelles (36).

Dans le cas de la « récupération assistée de méthane au sein de gisement de charbon » (ECBM), c'est de l'ordre de 0,122 tonne de méthane qui est récupéré par tonne de CO₂ utilisé (26).

⁶ Un état supercritique est atteint lorsqu'un fluide est chauffé au-delà de sa température critique et lorsqu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique. Les propriétés physiques d'un fluide supercritique (densité, viscosité, diffusivité) sont intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz.

2.1.2 ETAT DES LIEUX TECHNOLOGIQUE

■ Etat des lieux

Maturité technologique

Les débuts de la récupération assistée de pétrole remontent aux Etats Unis en 1960 avec une première exploitation industrielle développée au Texas au cours des années 70 (37).

A l'heure actuelle, la récupération assistée de pétrole avec du CO₂ est une technologie industrialisée. Elle est utilisée dans plus de 129 puits dans le monde (38). La plupart de ces puits sont destinés à la récupération de pétrole cependant il existe aussi des unités destinées à la récupération du gaz naturel ou à la récupération conjointe de pétrole et de gaz naturel.

En revanche, les technologies de récupération assistée de méthane au sein de « gisement de charbon » (ECBM), de « gisement de gaz conventionnel » (EGR), ou « de gaz dans les hydrates sédimentaires » (EGHR) sont encore en phase de recherche et développement. Il n'existerait à ce jour que des projets pilotes (27) (26).

Futur potentiel

Le potentiel d'utilisation du CO₂ en 2050 au niveau mondial est estimé entre 16 et 22 milliards de tonnes pour la récupération de pétrole (EOR), de 160 à 390 milliards de tonnes pour la récupération de gaz naturel (EGS). Aux Etats-Unis, le potentiel s'élève aux alentours de 60 à 117 milliards de tonnes pour la récupération de méthane (ECBM) (39). En Chine, 29 sites ont été identifiés pour l'ECBM ce qui représente un potentiel de stockage de CO₂ d'environ 143 milliards de tonnes supplémentaires (26).

Il est estimé qu'avec les technologies « Next generation » décrites ci-dessous, le potentiel de récupération de pétrole atteindra 67 à 137 milliards de barils et celui du CO₂ capté et stocké de l'ordre de 20 à 45 millions de tonnes métriques (36).

Besoin en recherche

Les besoins en recherche pour améliorer la RAH sont divers (40). Les options « Next génération » incluent :

- L'augmentation du volume injecté de CO₂
- L'optimisation des technologies des puits et de leurs emplacements par une modification de l'alignement des puits d'injection et de production et en les situant dans des intervalles plus petits.
L'optimisation se traduit aussi par une application de matériels physiques ou chimiques afin d'améliorer le contact du CO₂ avec certaines zones du réservoir difficiles d'accès, une isolation des intervalles du réservoir mal exploités avec du pétrole résiduel plus dense pour l'injection ciblée de CO₂, etc.
- L'amélioration du rapport de mobilité du fluide d'injection. Cela se traduit par une augmentation de la viscosité du CO₂ ou de l'eau injectée comportant du CO₂. La viscosité de l'eau peut être augmentée par un ajout de polymères. En ECBM, l'injectivité pose un problème technique particulier, car le CO₂ injecté s'adsorbe sur le charbon et provoque un « gonflement » de celui-ci : les fractures se ferment perturbant l'écoulement du fluide.(29)
- L'extension de la miscibilité du fluide d'injection pour faciliter l'interaction avec des hydrocarbures et favoriser la récupération. Pour augmenter la miscibilité, il est possible d'ajouter certaines substances au CO₂ tels que le H₂S ou des gaz liquéfiés du pétrole.
- Le RAH avec CO₂ pour les zones de gisements avec une saturation partielle en pétrole (ROZs en anglais pour Residual Oil Zones) qui ne sont pas commercialement exploitables par récupération directe.

De plus, plusieurs domaines de recherche ont été identifiés afin de mieux comprendre l'impact des contaminants dans le fluide CO₂ en état supercritique et leurs effets sur les systèmes de transport et stockage. Il existe beaucoup d'informations sur le CO₂ supercritique pur, mais il manque des données et des études sur les mélanges comportant des contaminants (31).

Une équipe de recherche canadienne composée de chercheurs des universités d'Alberta et de Calgary travaille sur le développement de « microbulles » de CO₂ stables, qui seront capables de remplir doucement les pores et fractures des réservoirs pour séquestrer le CO₂ dans le réservoir, en toute sécurité et en diminuant les risques de fuite. Les techniques d'imagerie microscopique seront utilisées pour observer la capacité des microbulles à être stockées dans les pores (41).

■ Coût

Investissement

Pour un projet d'EOR en mer du Nord, l'investissement est d'environ 3,8 milliards d'euros. En prenant en compte le captage (1,75 milliard d'euros) et le transport du CO₂ (1,3 milliard d'euros), l'investissement total serait d'environ 7,5 milliards d'euros (42). Ce projet prévoit la récupération de 100 millions barils de pétrole supplémentaires grâce à l'injection de CO₂.

Dans d'autres projet, les investissements sont moindre comme pour le champ de pétrole léger dans le bassin de San Joaquin en Californie (12 millions de barils de pétrole /an) qui a nécessité un investissement de 320 millions d'euros (40).

Coût de fonctionnement

D'après les données de NETL/ESPA de 2011, le coût d'utilisation du CO₂ est estimé entre 11 et 17 % du coût du pétrole brut récupéré (39). Le coût de fonctionnement dépend du pétrole récupéré et se situe aux alentours de 102 à 180 € par tonne de pétrole récupéré (en envisageant 60 €/tonne de CO₂ stocké).

Dans le cas du champ de pétrole léger du bassin de San Joaquin, il est prévu la récupération de 381 millions de barils de pétrole pendant 31 ans d'opération de RAH avec l'injection de près de 74,22 milliards de mètres cubes de CO₂. Les coûts d'approvisionnement et d'injection du CO₂ sont de l'ordre de 7 700 millions d'euros (dont 4 700 correspondent au coût d'achat) (40). Le coût global d'approvisionnement et d'achat du CO₂ est d'environ 0,11 €/m³ de CO₂.

Les coûts d'exploitation et de maintenance durant 31 ans sont estimés à 1 200 millions d'euros, soit 38 millions d'euros par an. Cette quantité représente 11,9 % de l'investissement initial par année de fonctionnement (40).

Rentabilité économique

L'ensemble des acteurs reconnaissent une rentabilité positive de l'utilisation de CO₂ pour la Récupération Assistée des Hydrocarbures. Cependant, le CO₂ n'a commencé à être utilisé qu'à partir d'un prix du baril de pétrole supérieur à 60 \$ (30).

En considérant un prix du baril de pétrole de 85 \$ et un prix de CO₂ de 40 €/tonne, il est estimé un bénéfice net pour la RAH de 167 à 243 €/tonne de CO₂. Par ailleurs le bénéfice net nominal pour la récupération assistée de méthane est d'environ 4,4 €/tonne de CO₂ injecté (39).

Les facteurs à prendre en compte pour atteindre la rentabilité économique sont :

- Le prix du CO₂
- La proximité entre la source de CO₂ et le puits d'exploitation (transport)
- La quantité de CO₂ disponible
- Le coût du procédé d'exploitation
- Le prix de revient de l'hydrocarbure extrait (pétrole, gaz naturel ou méthane)
- La quantité d'hydrocarbures présente dans le gisement pour justifier sa récupération

Coût de traitement d'une tonne de CO₂

Pour les projets qui envisagent d'utiliser du CO₂ provenant des fumées de centrales ou d'industries, le coût de la filière complète du captage et du stockage pour la récupération assistée d'hydrocarbures (a, b et c dans la Figure 29) est généralement évalué à 60 € par tonne de CO₂ stocké, c'est-à-dire « non émis » dans l'atmosphère.

Ce coût pourrait diminuer jusqu'à 15 € par tonne de CO₂ évitée dans un scénario futur (a', b' et c' dans la Figure 29) avec l'amélioration des technologies.

Cette valeur est néanmoins extrêmement dépendante des caractéristiques du projet industriel (43). De ce fait, plus la pureté visée est élevée, plus les coûts de captage et de traitement seront élevés. L'objectif est donc de rechercher le meilleur compromis (24).

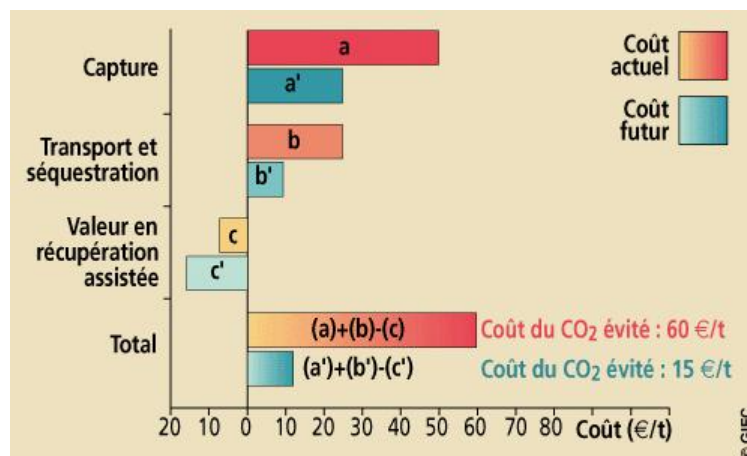


Figure 29 : Bilan économique actuel et futur sur le captage et stockage de CO₂ pour l'EOR (43)

■ Bilan environnemental / Energétique

Bilan carbone

L'enjeu prioritaire de la RAH est de faire fonctionner le système avec un bilan CO₂ neutre. Il faut donc consommer autant de CO₂ anthropique que de CO₂ émis lorsque le pétrole supplémentaire récupéré sera brûlé (30).

Différentes études ont été menées sur le bilan carbone. Les résultats diffèrent selon le champ de l'étude, notamment si on considère ou non les émissions causées par la combustion des hydrocarbures récupérés.

- D'après un bilan carbone réalisé par Edge Environment, 0,51 tonne de CO₂ est émise par tonne de CO₂ utilisée pendant la RAH. Cette étude ne prend pas en compte les émissions dues à la combustion des hydrocarbures récupérés. Elle envisage le captage du CO₂ dans une centrale électrique à charbon à Dakota, le transport du CO₂ sous pression via pipeline, l'injection du CO₂ dans le champ pétrolière de Weyburn pour la RAH, la séparation du CO₂ des hydrocarbures extraits et le recyclage de ce CO₂ (26).

Près de 94 % des émissions sont dues aux activités opératoires, les 6 % restants étant liés aux équipements nécessaires. Concernant les émissions liées au fonctionnement, 66 % sont dus à l'étape de captage et de compression (à 200 bars) du CO₂. 28 % proviennent des opérations de séparation du CO₂ et du pétrole extrait ainsi que de la réinjection du CO₂ (26).

- Certains projets montrent un impact neutre ou positif sur le bilan carbone, comme l'exemple de champs pétroliers au Mississippi où le CO₂ est injecté en continu (sans eau). Dans ces champs, entre 0,52 et 0,64 tonne de CO₂ sont injectés par baril de pétrole extrait. Comme un baril relarguera 0,42 tonne métriques de CO₂ lors de son utilisation, Denbury, l'exploitant, estime qu'il est stocké entre 24 % et 52 % de plus de CO₂ que le CO₂ émis (44).

- Une Analyse de Cycle de Vie (ACV) a été réalisée par Jaramillo P. et al pour les projets SACROC et Weyburn de captage et stockage de CO₂ pour la RAH. L'étude envisage les émissions de CO₂ dues aux opérations de captage dans une usine de combustion de charbon, le transport du CO₂, les opérations réalisées pour la RAH, le transport des hydrocarbures, le raffinage des hydrocarbures et la combustion des hydrocarbures (principale source d'émissions). Les résultats du bilan montrent que (45) :
 - Entre 3,7 et 4,7 tonnes métriques de CO₂ sont émis pour chaque tonne de CO₂ stockée.
 - Moins de 0,2 tonne métrique de CO₂ est stockée par baril de pétrole extrait.

La principale source d'émissions carbone est la combustion de produits pétroliers, comme le montre la Figure 30 pour chacune des deux unités (SACROC et Weyburn).

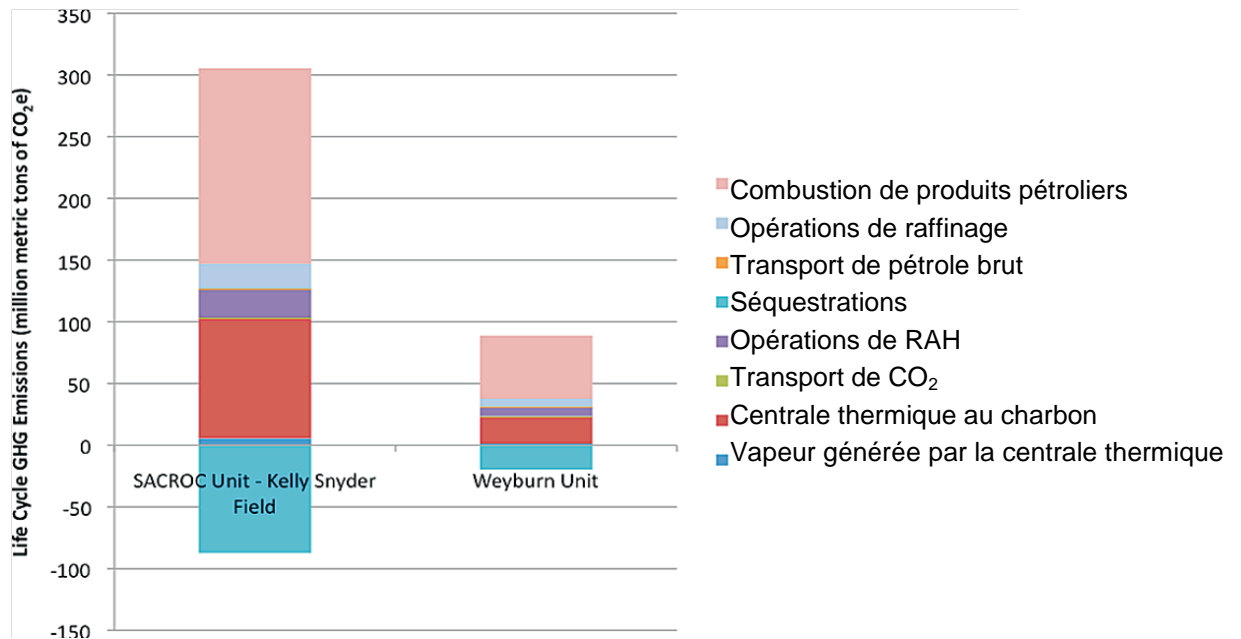


Figure 30 : Bilan CO₂ concernant à la RAH avec captage et transport de CO₂ (45)

- Concernant la récupération du méthane dans des gisements de charbon, l'étude d'Edge Environment, estime qu'il est émis 0,44 tonne de CO₂ par tonne de CO₂ utilisé. Cette étude prend le cas d'un captage de CO₂ dans une centrale électrique de charbon en Yancheng (Chine) et d'un transport de CO₂ par pipeline jusqu'au bassin de South Quinshui à 50 km de distance. 94 % des émissions correspondent aux procédés de captage, transport, compression (150 bars) et injection du CO₂ (26).

Principales pollutions

Avec la RAH, le CO₂ stocké dans le sous-sol peut s'échapper du gisement avec rejet vers l'atmosphère ou dans la mer. Ce risque est cependant considéré comme faible (46), dès lors que les gisements d'hydrocarbures sont bien isolés.

Toutefois si une fuite du gisement se produisait, il y aurait des conséquences :

- A l'échelle mondiale, la pérennité du stockage de CO₂ doit être vérifiée parce qu'un rejet rapide de CO₂ dans l'atmosphère provoquerait une augmentation de la teneur en CO₂ annulant les bénéfices du captage (24).
- A échelle locale, les fuites peuvent être dangereuses pour les écosystèmes et les populations (24). En cas de gisement marin, il se produirait une acidification des eaux affectant l'équilibre écologique marin (46). Le stockage dans les zones actives sismiquement présente de grands risques en cas de séisme (47).

Un avantage de la RAH utilisant du CO₂ est le non-recours aux produits toxiques, comme des catalyseurs ou des solvants (sauf pendant la phase de captage du CO₂) et la non-utilisation de matières premières rares (30).

Efficacité énergétique

La consommation énergétique externe liée à l'utilisation de CO₂ pour la RAH consiste à comprimer le CO₂ et à le monter en température pour atteindre l'état supercritique. Ces consommations énergétiques sont plus faibles que pour l'injection d'air ou d'azote car les pressions nécessaires sont moins importantes (30).

Ainsi comme pour le bilan économique, le bilan énergétique est compensé par l'énergie des hydrocarbures supplémentaires extraits.

■ Retours d'Expériences – Acteurs – Programmes de recherche

Unités opérationnelles

L'utilisation de CO₂ pour la RAH est une technologie déjà industrialisée et rentable avec de nombreux projets utilisant pour la majorité du CO₂ de sources naturelles. Néanmoins, il existe quelques projets utilisant le CO₂ capté des fumées industrielles. Les principaux projets au niveau mondial répertoriés de RAH avec captage de CO₂ sont identifiés dans le Tableau 15 et les projets sans captage de CO₂ sont dans le Tableau 16.

Tableau 15 : Projets de RAH avec captage de CO₂ issu de fumées industrielles (48)

Projet	Pays	Meneur	Lancement	CO ₂ capté puis injecté	Capacité de l'unité industrielle (MW)	Captage	Type
Schwarze Pumpe	Allemagne	Vattenfall	2008	n.d.	30	Oxy	EOR
Boundary Dam	Canada	SaskPower	2015	1 Mt/an	100	Oxy	EOR
Bow City	Canada	BCPL, Luscar Ltd.	2014	n.d.	1000	Post	EOR
Polygen	Canada	TransCanada	n.d.	n.d.	500	Pré	EOR
GreenGen	Chine	CHNG	2011	1 Mt/an	250	Pré	EOR
Masdar	Em. Arabes Unis	Masdar, BP, Rio Tinto	2014	1,7 Mt/an	420	Pré	EOR
Antelope Valley	Etats-Unis	Basin Electric	2012	1 Mt/an	120	Post	EOR
California Project	Etats-Unis	BP, Rio Tinto	2012	4 Mt/an	500	Pré	EOR
ZENG Worsham-Steed	Etats-Unis	CO2-Global, Falcon Gas	n.d.	870 t/j	70	Oxy	EOR
Pernis	Pays-Bas	Shell	2011	0,38 Mt/an	127	Pré	ECBM
ZEPP	Pays-Bas	SEQ N BV, ENECO, Tu Delf	2009	0,175 Mt/an	60	Oxy	EGR
Teeside	Royaume-Uni	Coastal Energy	2013	4,2 Mt/an	800	Post	EOR

Tableau 16 : Projets de RAH avec injection de CO₂ de ressources naturelles (48)

Projet	Pays	Meneur	Lancement	CO ₂ injecté	Type
In Salah	Algérie	BP, Sonatrach, Statoil	2004	1,2 Mt/an	EOR
Miranga	Australie	Petrobas	2009	370 t/j	EOR
Enhanced Clive Field	Canada	Enhanced	n.d.	14 Mt/an	EOR/EGR
Pembina	Canada	PWET, ARC	2005	0,05 Mt	EOR
Quest CCS Project	Canada	Shell, Chevron, Marathon Oil Sands	n.d.	1 Mt/an	EOR/EGR
Weyburn	Canada	Pan Canadian	2000	2,7-3,2 Mt/an	EOR
Zama	Canada	PCOR Partnership	2006	0,067 Mt/an	EOR
Daqing oil field	Chine	CNPC, RITE, Toyota, JGC	2008	3 Mt/an	EOR
Black Warrior Basin	Etats-Unis	SECARB	2009	0,001 Mt	ECBM
Central Appalachian	Etats-Unis	SECARB	2009	0,001 Mt	ECBM
ECBM Pilot Test	Etats-Unis	MGSC	2009	0,00075 Mt	ECBM
Gulf Coast Stacked Storage	Etats-Unis	SECARB	2008	0,05 Mt	EOR
Paradox EOR	Etats-Unis	SWP	2009	0,3 Mt	EOR
Permian Basin SACROC	Etats-Unis	SWP	2008	0,35 Mt	EOR
Rosetta Resources: Stacked Gas	Etats-Unis	WESTCARB	2008	0,002 Mt	EGR
Salt Creek	Etats-Unis	Anadarko	2004	27 Mt	EOR
San Juan Basin	Etats-Unis	SWP	2008	0,35 Mt	ECBM
Teapot Dome	Etats-Unis	US Doe	2006	2,6 Mt/an	EOR
Williston Basin Demonstration	Etats-Unis	PCOR Partnership	2011	1 Mt/an	EOR
K12-B	Pays-Bas	GDF Suez	2004	0,02 Mt/an	EGR

Seuls quelques projets dans le monde envisagent l'intégration des activités de captage et stockage de CO₂ pour la RAH comme les projets Weyburn, Sleipner ou K12-B :

- Projet Weyburn-Midale (Canada)

Ce projet d'injection de CO₂ pour la RAH utilise le CO₂ issu des fumées industrielles capté d'une usine de gazéification en Dakota du Nord et transporté en état supercritique dans un pipeline jusqu'à Weyburn à 320 km.

Entre 2000 et 2010, 17 Mt de CO₂ ont été stockées à Weyburn et 2,1 Mt à Midale. Grâce à la RAH, ce sont près de 30 Mt qui seront stockées jusqu'en 2035. Cette activité aura permis l'extraction de 220 millions de barils supplémentaires (49). De plus, le potentiel de stockage de CO₂ total, une fois que la RAH sera finie, est estimé à environ 55 millions de tonnes de CO₂ (50).

- Projet Sleipner (Norvège)

Il s'agit du premier projet de captage et stockage de CO₂ situé dans la mer du Nord, le gaz naturel est extrait à 2 500 m de profondeur. Le CO₂ naturellement contenu dans le gisement de gaz naturel est séparé puis réinjecté à proximité du site. Près de 10 millions de tonnes ont été stockées depuis 1996.

- Projet de récupération de gaz naturel dans le gisement K12-B (Pays-Bas)

Gaz de France a mené une usine pilote pour la récupération de gaz naturel dans le gisement de gaz K12-B au la mer du Nord. Il s'agit du premier lieu depuis 2004 pour lequel le CO₂ est réinjecté dans le même gisement que le lieu de sa production. Le contenu de CO₂ dans le gaz naturel est de 13 %. La capacité d'utilisation de CO₂ est d'environ 30 000 Nm³ par jour et jusqu'en 2010 (51), environ 80 000 tonnes de CO₂ ont été injectées (52).

Programmes de recherche

- Projet CeNSEOR-CO₂ (Ecosse)

Le but du programme "Centre for North Sea Enhanced Oil Recovery with CO₂" lancé en 2012 en Écosse est de mettre en œuvre l'injection de CO₂ pour les projets de RAH en utilisant le CO₂ capté d'usines à combustibles fossiles. L'objectif est de récupérer environ 3 millions de barils supplémentaires de pétrole dans la mer du Nord (53).

- Pilote d'EGHR (Alaska)

Afin d'améliorer la connaissance sur l'extraction d'hydrocarbures non conventionnels, le D.O.E (Département of Energie) américain finance un pilote d'injection de CO₂ dans des hydrates sédimentaires afin d'en extraire le méthane (29).

Principaux acteurs sur le sol français

Sur le sol français, les possibilités de réaliser la RAH sont très limitées. Néanmoins le projet Vasco envisage l'exportation du CO₂ capté pour la RAH :

- Projet VASCO

Le projet VASCO (2011 à 2012) a regroupé des partenaires financeurs (Ademe, Air Liquide, Arcelor Mittal, EDF, EON, Ciments Calcia, Grand port de Marseille, Suez, San Ouest) et des partenaires experts (Air Liquide, Brgm, IFPEN, Ifremer). Ce projet mené par le Pôle Risques et Geogreen a bénéficié d'un investissement de 907 000 € (212 500 € par l'ADEME). Son but est d'étudier les différentes solutions techniques d'utilisation mutualisée de CO₂ dans le bassin industriel de la zone de Fos-Berre-Lavéra-Gardanne-Beaucaire. Ce projet envisage de valoriser le CO₂ sous forme de RAH et prévoit la création d'un terminal de liquéfaction du CO₂ à Fos pour son exportation par voie maritime (54).

L'IFP EN et Air Liquide sont les responsables du dimensionnement du terminal de liquéfaction et de l'évaluation de la RAH (55).

- Autres projets.

Par ailleurs, il existe des projets de recherche sur des technologies comparables à la RAH permettant d'utiliser, de valoriser ou de stocker du CO₂ en sous-sol tels que (*non exhaustif*) :

- La première chaîne complète de captage-transport-stockage de CO₂ industriel en Europe a été testée par Total à Lacq entre 2010 et 2013. Pendant cette période, près de 51 000 tonnes de CO₂ provenant d'une chaudière de 30MW_{th} fonctionnant en oxy combustion, ont été stockées. Maintenant le projet est entré dans la phase post-injection avec surveillance du site de stockage.
- Le projet C2A2, mené par EDF et Alstom et financé en partie par l'ADEME, est un projet démonstrateur de captage de CO₂ en post combustion sur une chaudière charbon. L'inauguration du démonstrateur a eu lieu le 11 octobre 2013.
- Le projet ULCOS pour le captage, le transport et stockage de CO₂ sur le site sidérurgique de Florange a été arrêté en 2012 à cause de « difficultés techniques ». Une possible reprise du projet est envisageable.
- Des acteurs tels que le BRGM s'intéressent à l'écologie microbienne des réservoirs et à la transformation du CO₂ qui peut aboutir, par génèse abiotique à des hydrocarbures et autres molécules organiques

■ Facteurs de succès

Les points forts de la RAH avec CO₂ sont (56) :

- Maturité de la technique
- Augmentation de la récupération d'hydrocarbures à partir des ressources existantes.
- Extension de la durée de vie utile des gisements d'hydrocarbures.
- Possibilité de stockage permanent du CO₂.
- Rentabilité économique grâce à la valeur des hydrocarbures supplémentaires extraits.
- Possibilité de profiter de puits de pétrole déjà existants (y compris ceux mis en « stand by »).

■ Inconvénients

Les points faibles de la RAH avec CO₂ sont (26):

- L'incertitude sur la quantité d'hydrocarbure récupérée
- L'investissement élevé en raison des coûts d'exploitation et de la mise en œuvre
- L'incertitude des prix futurs du pétrole et donc des bénéfices.
- Le risque de rejet vers l'atmosphère du CO₂ lorsque celui-ci est stocké dans le sous-sol. Toutefois, ce risque est considéré comme faible par les experts (46).
- Les contraintes logistiques : proximité entre la source de CO₂ et le puits d'exploitation, la quantité de CO₂ disponible, le prix d'achat, la quantité d'hydrocarbures présente dans le gisement pour justifier la récupération....



2.2.1 PRESENTATION GENERALE

■ Principe

La chaleur contenue dans le sous-sol de la Terre permet une production peu carbonée de chaleur et/ou d'électricité.

Pour les sites à moyenne et haute énergie (au-delà de 90°C), différentes applications sont envisageables : utilisation de la chaleur pour des procédés industriels (séchage notamment), cogénération (production simultanée de chaleur et d'électricité) et production d'électricité. Cette dernière peut se faire soit directement comme à Bouillante en Guadeloupe, soit via une technique de stimulation du sous-sol, comme à Soultz-sous-Forêts en Alsace, en géothermie profonde.

La récupération assistée de la chaleur géothermique en géothermie profonde ($T > 150^{\circ}\text{C}$) est la technologie connue sous le nom d'**EGS (Enhanced Geothermal System)**. Dans les très anciennes zones d'activité volcanique comme le Bassin rhénan ou la Limagne en France, la roche fracturée par les mouvements tectoniques s'est transformée en un piège à eau de pluie. Au fil des périodes géologiques, les précipitations ont rempli le sous-sol et l'eau circule depuis des millénaires en décrivant de grandes boucles de convections ramenant la chaleur des profondeurs vers la surface. Mais en circulant dans le sous-sol, l'eau déplace des particules sédimentaires qui, au fil du temps, colmatent partiellement les failles existantes. La technologie EGS consiste à réactiver cette circulation souterraine par des techniques de stimulation du sous-sol, comme l'injection d'eau froide à haute pression dans la formation géologique afin d'assurer une sorte de détartrage des failles qui permet à l'eau de retrouver de nouveaux chemins.

L'utilisation du CO₂ comme fluide de travail en remplacement de l'eau pour une opération d'EGS a été proposée pour la première fois par Brown D. du laboratoire « Los Alamos National Laboratory » aux Etats-Unis en 2000. Depuis, cette possibilité a été étudiée par d'autres unités de recherches. Le CO₂ montre une capacité supérieure, par rapport à l'eau, de récupération de chaleur géothermique des roches chaudes et fracturées. Le CO₂ a une plus grande capacité de compressibilité et de dilatation que l'eau, lui permettant d'augmenter les forces de flottation et de réduire la consommation de fluide. Les aspects thermiques et hydrauliques de l'utilisation du CO₂ sont très prometteurs. Toutefois, il existe encore des incertitudes concernant les interactions chimiques entre le fluide et les roches, qui font l'objet de recherches (57).

Le concept de « **CO₂-Plum Geothermal** » (CPG) par Randolph et Saar a ensuite été défini. Il est similaire au procédé EGS, mais utilise du CO₂ qui est injecté dans des formations géologiques poreuses et perméables sans réalisation de « stimulation hydraulique ».

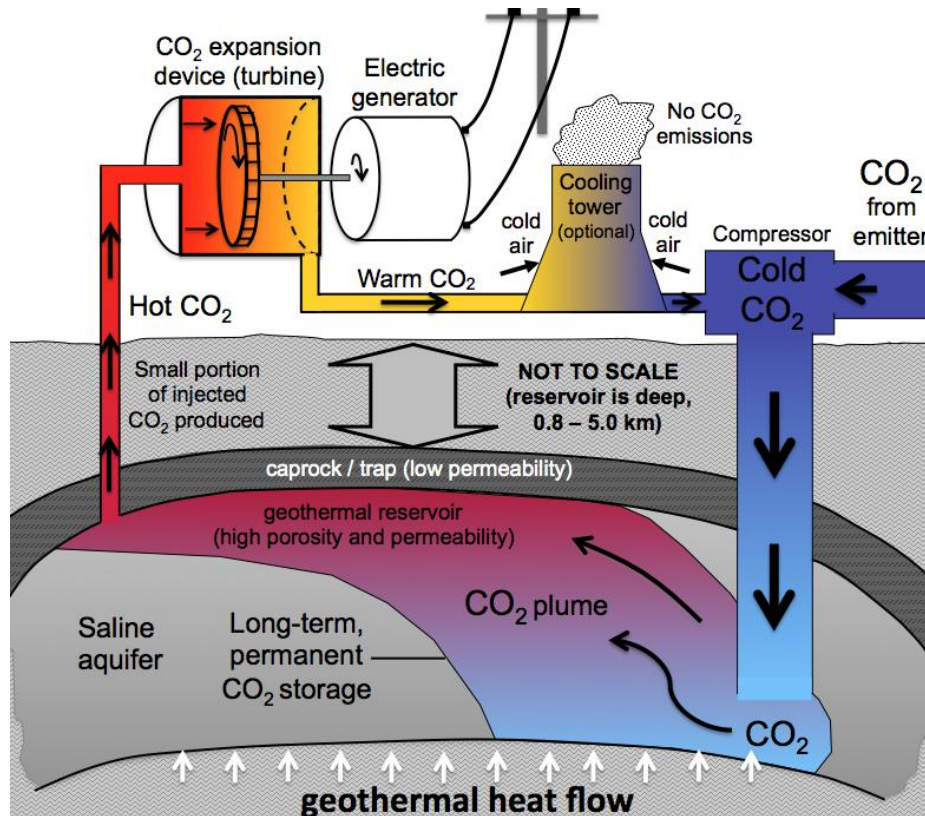


Figure 31 : Principe de la récupération géothermique de chaleur avec du CO₂ (58)

Le CO₂ injecté est généralement capté en sortie de cheminées d'usines industrielles ou de production d'énergie (centrales charbon en exemple).

Dans ces formations, le CO₂ supercritique déplace le fluide dans le réservoir d'origine. Ensuite, une partie du CO₂ chauffé dans le sous-sol est canalisée vers la surface et sert pour la production d'électricité ou pour l'utilisation directe de la chaleur avant d'être réinjecté dans le sous-sol. Le CO₂ qui ne remonte pas à la surface est stocké dans la structure poreuse de la formation géologique.

■ Caractéristiques du CO₂ requis

Qualité du CO₂ requis

Dans le cas de l'unité de démonstration menée par GreenFire Energy et Enhanced Oil Resources Joint Venture aux Etats-Unis, l'**utilisation de CO₂ de haute pureté d'environ 95 %** est envisagée (59).

Il existe des teneurs limites de certains constituants dans le gaz injecté dans un pipeline (Cf. Tableau 14 de la partie « Récupération Assistée d'Hydrocarbures »).

Quantité nécessaire

D'après certaines études, la capacité **de stockage du CO₂ serait de l'ordre de 24 tonnes par jour et par MW_e produit par EGS avec du CO₂** (26). Ces quantités restent des estimations et dépendent fortement du site considéré, aucun test pilote n'ayant été réalisé à ce jour. Le potentiel d'utilisation du CO₂ par cette technique est considéré comme important.

L'entreprise Geodynamics Ltd envisage une production d'une capacité de 500 MW d'ici 2018, représentant un stockage potentiel de 4,4 Mt de CO₂ par an (60).

Conditionnement (33)

Le CO₂ utilisé comme fluide de travail pour la récupération de l'énergie géothermique est injecté sous forme supercritique. Le stade supercritique est obtenu dans des conditions de pressions et de températures respectivement supérieures à **74 bars et 31°C** (58). Quant au stade

critique de l'eau, il correspond à des pressions et températures de 218 bars et 369,1 °C respectivement.

Les fluides supercritiques ne présentent pas de tension superficielle, leur permettant de se déplacer plus facilement dans les formations géologiques.

2.2.2 ETAT DES LIEUX TECHNOLOGIQUE

■ Etat des lieux

Maturité technologique (26)

L'utilisation du CO₂ comme liquide de travail pour la récupération de la chaleur géothermique est une technologie qui se trouve encore dans une **phase amont de recherche et développement**. Cette technique n'a pas encore été testée. Cependant, certains projets pilotes de démonstrateurs envisagent la réalisation de tests d'injection de CO₂. Cette technologie pourrait atteindre le stade industriel à l'horizon 2030.

A ce jour, la production commerciale d'énergie géothermique est limitée à l'utilisation de l'eau comme fluide de travail. La technologie EGS avec de l'eau est une technique relativement nouvelle, qui fait l'objet de tests au sein de différentes unités, comme en Allemagne, aux Etats-Unis, en Australie, au Japon et en France.

Potentiel de développement (26)

Le marché potentiel d'utilisation du CO₂ dépend du nombre de sites disponibles pour la géothermie profonde. Toutefois, il est envisagé à long terme un **potentiel d'utilisation mondial de CO₂ de 5 à 30 millions de tonnes par an**.

Enjeux de la technologie (61)

- Le CO₂ doit être disponible à un coût acceptable.
- Concernant les infrastructures, le réseau électrique ainsi que la source émettrice de CO₂ doivent se trouver à proximité du site de géothermie profonde.
- Le CO₂ doit rester confiné dans la structure sédimentaire (et on doit s'en assurer)

Besoins en recherche

Les recherches se concentrent à ce jour sur différents points :

- Modélisation et étude des effets de l'interaction entre le CO₂, les minéraux et l'eau dans les formations géologiques sur une période de temps longue (61). Les besoins en R&D sur ces sujet sont similaires à ceux de la technique de stockage géologique du CO₂.
- Conception et optimisation des turbines et des échangeurs de chaleur capables d'opérer avec du CO₂ en stade supercritique (26).

■ Coût

Coût d'investissement

L'investissement pour une unité de géothermie profonde en utilisant l'eau comme fluide de travail est de l'ordre de 4 millions de dollars par MW d'électricité installé (26). L'investissement en utilisant le CO₂ comme fluide de travail est du même ordre de grandeur.

Coût de fonctionnement

D'après l'entreprise GreenFire Energy, le coût de production d'énergie par la récupération géothermique de chaleur avec du CO₂ (CO₂GTM) est de **65 \$/MWh**. Ce coût est plus faible que pour d'autres technologies faiblement émettrices de carbone (Cf. Figure 32). Le bleu foncé correspond au

« Coût moyen actualisé de l'énergie » (LCOE en anglais pour Levelized Cost of Energy) et le bleu clair correspond aux coûts supplémentaires pour éliminer les émissions de CO₂ ou pour convertir l'énergie (62).

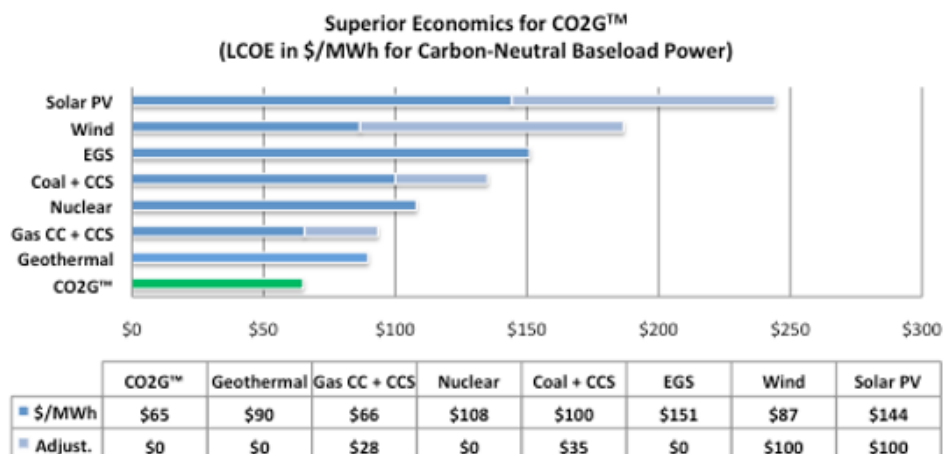


Figure 32 : Coût du MWh produit par différentes technologies décarbonées (62)

***Solar PV** : Energie solaire photovoltaïque. **Wind** : Energie éolienne. **EGS** (Enhanced Geothermal Systems) : Géothermie profonde avec stimulation hydraulique. **Coal + CCS** : Energie charbon + captage et stockage du CO₂. **Nuclear** : Energie nucléaire. **Gas CC + CCS** : Energie gaz + captage et stockage du CO₂. **Geothermal**: Energie géothermique. **CO2G™** : Géothermie profonde avec du CO₂ (Technologie de GreenFire Energy)

Rentabilité économique

Que ce soit avec de l'eau ou du CO₂, Pour que le process soit viable au niveau économique, il est nécessaire d'obtenir un débit de fluide et une température suffisants suite au forage du ou des puits. Cette inconnue, ou risque géologique, doit être prise en compte dans les études de faisabilité de projets de géothermie profonde. D'autres facteurs sont à prendre en compte pour atteindre la rentabilité économique comme la proximité de la source du CO₂, le coût du CO₂ et la proximité du réseau électrique (63).

■ Bilan environnemental / Energétique

Bilan carbone

D'après une étude menée par Edge Environment, **0,58 tonne de CO₂ est émise par tonne de CO₂ utilisée**. Cette étude envisage le captage du CO₂ dans une centrale électrique au charbon à SEQLD en Australie et le transport du CO₂ jusqu'au « Copper Basin », où est réalisée la géothermie profonde à une distance de 970 km⁷ (26).

Pour ce procédé, 96 % des émissions correspondent aux étapes d'opération (le captage, la compression et l'injection du CO₂ à une pression de 200 bars). L'acier, le béton et les compresseurs utilisés dans le transport du CO₂ par pipeline représentent 3 % des émissions. Quant au dernier pourcent, il s'explique par l'installation de la turbine électrique de surface et le puits (26).

Principales pollutions

Dans le cadre de la géothermie profonde avec du CO₂, une partie importante du CO₂ est stockée dans les formations géologiques. Lorsque le CO₂ est stocké dans le sous-sol, un risque de rejet vers l'atmosphère du CO₂ s'échappant des gisements existe. Néanmoins, ce risque est considéré faible par les experts (46). *Il y a cependant et à l'heure actuelle nombre de projets de R&D pour suivre le*

⁷ Résultats basés sur une unité de 500MW avec 500t/h de CO₂ séquestré, et prenant en compte les besoins énergétiques (estimés à 100 MW) nécessaires au captage, à la compression et au transport du CO₂.

confinement du CO₂ dans les couches géologiques, son impact sur les roches notamment et sur sa dynamique une fois injecté (64).

Efficacité énergétique

Dans le cas particulier de l'unité pilote de Geodynamics Ltd en Australie, les besoins énergétiques pour le procédé de traitement d'une tonne de CO₂ capturé sont de 108 MJ (=30kWh) sous forme de gaz naturel pour le transport du CO₂ par pipeline, de 20 kWh pour la compression et l'injection du CO₂ et 36,3 MJ (=10kWh) pour le fonctionnement d'une turbine électrique (26). Cela fait un total d'énergie nécessaire de 60,08 kWh. Par ailleurs, la quantité d'énergie produite est de 1 000 kWh (plus de 16 fois l'énergie requise). Le rendement énergétique du procédé est supérieur à 1 600 %.

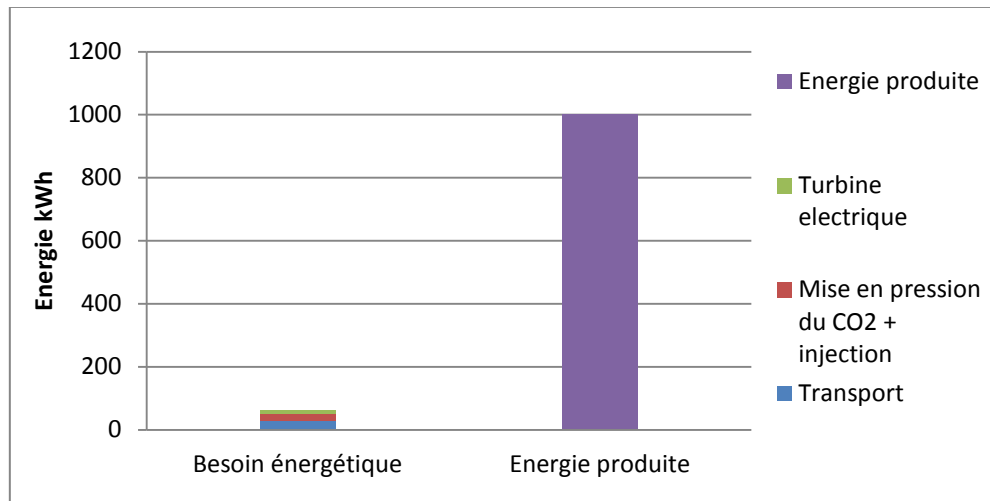


Figure 33 : Besoin énergétique et énergie produite pour un procédé de géothermie profonde avec du CO₂ (Synthèse RECORD / APESA)

Selon Green Fire, en utilisant le CO₂ comme fluide de travail, le taux de récupération de chaleur est supérieur à celui d'utilisation de l'eau. L'énergie thermique est extraite 50 % plus rapidement qu'avec l'eau (62). Cela s'explique par la meilleure capacité de déplacement du CO₂ supercritique dans les formations géologiques puisque les fluides supercritiques ne présentent pas de tension superficielle (33).

■ Retours d'Expériences – Acteurs – Programmes de recherche

Acteurs

Les Etats-Unis, le Japon et l'Australie se sont intéressés au développement de cette technologie et mettent en place différents programmes de recherche et de tests expérimentaux.

Aux Etats-Unis, le DOE (Department of Energy) finance la recherche et le développement de cette technologie. Quant aux entreprises, les principaux acteurs sont GreenFire Energy, Enhanced Oil Resources Joint Venture, Symyx Technologies Inc. (actuellement appelé Accelrys) aux Etats-Unis et Geodynamics Ltd en Australie.

Des laboratoires sont aussi impliqués au niveau recherche tels que le LBNL (Lawrence Berkeley National Laboratory) et le LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) aux Etats-Unis.

Projets pilotes et démonstrateurs

Projet d'Ogachi HDR (Japon) (65)

Les premiers puits dans le site d'Ogachi ont été forés entre 1982 et 1984. En 2010, un projet pour évaluer la faisabilité de l'utilisation du CO₂ comme fluide de travail en géothermie profonde a été mis en place compte tenu des caractéristiques du site : haute température et faible productivité. Dans le cadre de ce projet, des recherches sont menées sur l'injection d'un mélange de saumure et de CO₂ pour récupérer la chaleur géothermique sous des conditions de pression et température de 100 bars et 210 °C respectivement.

Ce projet regroupe plusieurs collaborateurs tels que LBNL (Pruess), UC Berkeley (Glaser), le « Central Research Institute of the Electric Power Industry », CRIEPI et l'Université de Kyoto. Le laboratoire Berkeley des Etats-Unis dans la cadre du projet « CO₂ as fluid » est en charge des tests sur la capacité de récupération de chaleur du CO₂ supercritique. Le DOE finance la partie américaine du projet avec un investissement de 246 000 dollars. Les objectifs du projet sont l'obtention de données sur la performance de la géothermie profonde avec du CO₂ et la réalisation d'études de modélisation des interactions chimiques entre le mélange de CO₂ et saumure et les roches de la formation géothermique.

Projet de GreenFire Energy et Enhanced Oil Resources Joint Venture (Etats-Unis)

Les entreprises GreenFire Energy et Enhanced Oil Resources Joint Venture ont reçu en 2010 une subvention du DOE de 10 millions de dollars pour développer un projet de récupération de la chaleur géothermique avec du CO₂ supercritique (66). Le CO₂ utilisé est obtenu du réservoir naturel de St. Johns-Springerville Dome, au sein duquel 450 milliards de tonnes de CO₂ sont potentiellement récupérables de gisements peu profonds (33).

Le but de ce projet est la construction d'une unité de 1 à 2 MW nécessitant 5 millions de feet cubiques (~ 141 584 m³) de CO₂ d'une pureté de 95 %. Par la suite, le développement d'unités industrielles d'un total de 50 MW est envisagé. Les prédictions tablent sur la possibilité d'installer une unité de 800 MW avec un potentiel d'utilisation d'environ 500 millions de feet cubiques (~14 158 423 m³) de CO₂ par jour (59).

Projet de Geodynamics Ltd (Australie)

Geodynamics Ltd a mis en service en 2013 l'unité pilote de 1 MWe de l'Habanero, la première unité productrice d'énergie par EGS en Australie (67). La réalisation de tests d'utilisation du CO₂ en stade supercritique comme fluide de travail pour l'opération d'EGS est prévue. Il est attendu une production de 500 MW en 2018, représentant un stockage potentiel de 4,4 Mt de CO₂ par an (26).

Programmes de recherche

Projet de Symyx Technologies Inc. (Etats-Unis)

Ce projet de recherche démarré en 2009 pour une durée de 4 ans a un coût total d'environ 4 millions de dollars, dont 3 millions sont un investissement du DOE. Le projet est mené par l'entreprise Symyx en collaboration avec le LBNL (Lawrence Berkeley National Laboratory). Le but est de développer un modèle géochimique capable de simuler le fonctionnement d'une opération de géothermie profonde en utilisant le CO₂ supercritique comme fluide de travail. Dans le cadre du projet, les interactions du CO₂ supercritique avec de l'eau et certains minéraux présents dans les formations géothermiques sont étudiées (68).

Situation en France

Aucun projet d'utilisation du CO₂ en tant que fluide de travail pour la géothermie profonde en France n'est étudié. Toutefois, la géothermie profonde ou EGS est réfléchi depuis plus de 20 ans. En 2008, les premiers kWh d'énergie par cette technologie ont été obtenus.

Projet de Géothermie à Soultz-sous-Forêts

Le projet expérimental de Soultz-sous-Forêts a débuté en 1987 avec des études de faisabilité de l'exploitation géothermique, le forage de puits, et le développement de techniques de stimulation de la perméabilité des milieux fracturés profonds. En 2008, les premiers kWh d'énergie renouvelable avec la construction d'une centrale de production électrique de 1,5 MWe ont été produits. Le principe de fonctionnement pour la récupération de chaleur est basé sur l'ORC (« Organic Rankine Cycle »), cycle thermodynamique utilisant un fluide organique dans un circuit fermé. Dans cette unité, l'eau est remontée à une température de 200 °C circulant à 5 000 m de profondeur dans un réseau de roches fracturées. Un verrou important est le rendement thermodynamique faible : 1,5 MW par an d'électricité sont produits pour 13 MW de chaleur extraits. Cette unité pilote a déjà rempli sa mission de valider les technologies à leur niveau de difficulté le plus élevé et identifier les avancées prometteuses pour une exploitation généralisée (69) (70).

D'après les projections de Karsten Pruess (hydrogéologue du Lawrence Berkeley National Laboratory), le projet de Soultz-sous-Forêts pourrait produire 50% d'énergie en plus si l'on remplaçait l'eau par du dioxyde de carbone (57).

■ Facteurs de succès

- Diminution de l'utilisation de l'eau en comparaison avec la géothermie profonde (EGS) en utilisant du CO₂ comme fluide de travail (26).
- Cette technique permet de récupérer la chaleur géothermique et de stocker du CO₂ (26).
- La technologie et les équipements nécessaires pour la géothermie profonde avec du CO₂ sont déjà connus et disponibles dans le commerce (62).
- La densité et la viscosité du CO₂ sont inférieures à celles de l'eau, le pompage du CO₂ est donc plus facile. De plus, les variations de densité du CO₂ supercritique avec la pression et la température permettent d'éliminer ou de diminuer le recours aux pompes pour déplacer le CO₂. La différence de densité entre le CO₂ froid et dense, injecté dans le puits, et le CO₂ chauffé dans la formation géologique avec une densité faible, rend possible une circulation du CO₂ sans pompage (33).
- Le CO₂ est un meilleur fluide caloporteur que l'eau : l'efficacité énergétique du transfert de chaleur est améliorée.
- Le CO₂ supercritique n'est pas capable de dissoudre et de transporter des espèces minérales présentes dans le réservoir géothermique. Ceci est un point positif pour les équipements, notamment les canalisations pour le transport du CO₂ et les échangeurs de chaleur (71). De plus, le CO₂ est moins réactif que l'eau avec les roches de la formation géothermique (33).
- Si le CO₂ est chauffé jusqu'à 2 400 °C, il se décompose en oxygène et CO. Il est ensuite possible de convertir ce CO en hydrocarbures via la réaction de Fischer-Tropsch (26).

■ Inconvénients

- La durée de vie des systèmes géothermiques est un paramètre difficile à estimer (26).
- Il faut prendre en compte la proximité de la source de CO₂ et du réseau électrique, afin d'envisager la rentabilité du procédé (61).
- Au niveau des conséquences environnementales, il existe un risque de rejet vers l'atmosphère du CO₂ lorsque celui-ci est stocké dans le sous-sol. Le confinement du CO₂ dans les couches géologiques, son impact sur les roches notamment et sur sa dynamique une fois injecté sont étudiés dans de nombreux projets de R&D (46),(64).



2.3.1 PRESENTATION GENERALE

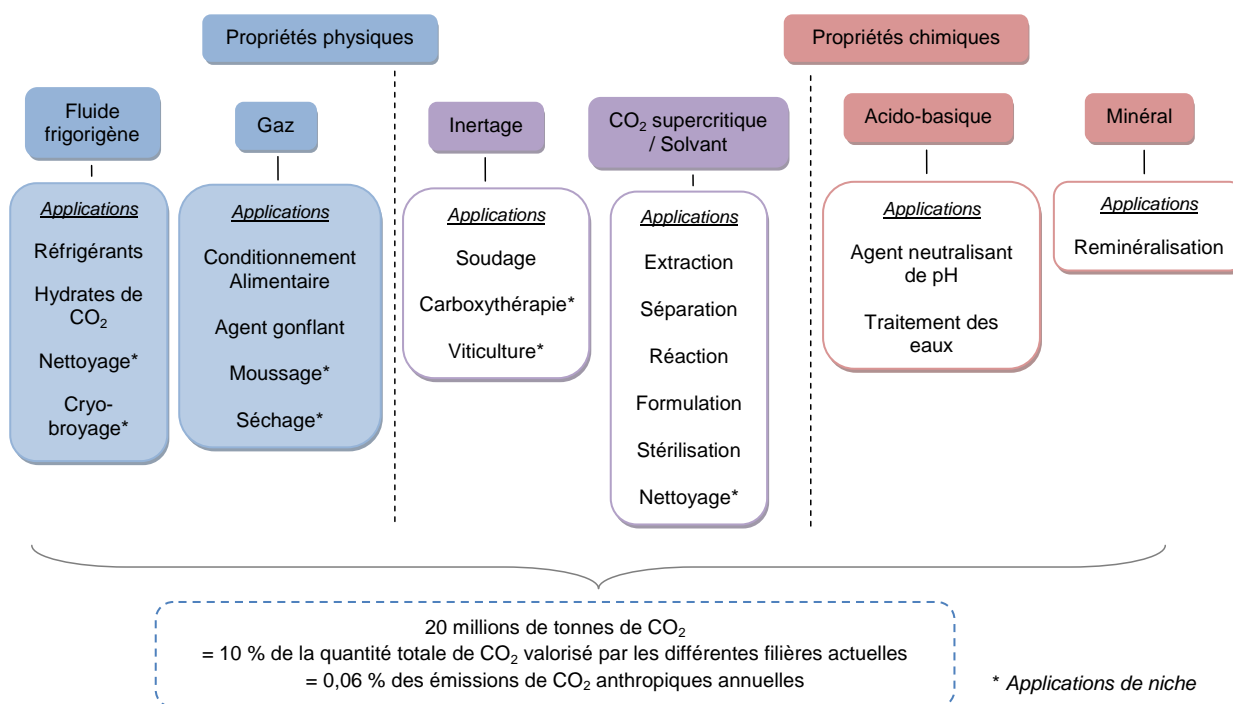
■ Principe

Dans cette partie seront présentées les techniques de valorisation et les applications du CO₂ lorsqu'il n'est pas utilisé comme réactif. En effet, le CO₂ peut être exploité pour ses **propriétés physiques** (ex : à l'état supercritique) ou pour ses **propriétés chimiques** (ex : composé jouant le rôle d'acide). On parle alors de « CO₂ marchand ». Il est vendu par les acteurs des gaz industriels et il provient principalement des usines de fabrication d'ammoniac ou de gisements naturels de CO₂ (30).

Applications

Les applications industrielles du CO₂ sont très diverses. On distingue les applications "classiques" déjà commercialisées en relative grande quantité (millions de tonnes) des applications de niche. Ces dernières représentent des quantités moindres à ce jour mais sont susceptibles de représenter des volumes de CO₂ valorisables plus importants à l'avenir.

La Figure 34 présente les différentes utilisations industrielles du CO₂ selon les propriétés du gaz :



Remarque : les applications du CO₂ comme intermédiaire réactionnel chimique sont traitées dans les paragraphes correspondant : synthèse organique, électrolyse, thermochimie, etc....

Figure 34 : Classification des applications du CO₂ selon ses propriétés (Compilation RECORD /APESA)

Cas du CO₂ supercritique / Solvant

• Utilisation du CO₂ supercritique

Le CO₂ est un solvant naturel représentant une alternative aux solvants toxiques. L'état supercritique du CO₂ correspond à des conditions physiques de 74 bars et 31 °C. Ces propriétés caractéristiques sont une faible viscosité, une grande capacité de diffusion, une absence de tension superficielle et une densité remarquable (72). Il constitue un solvant intéressant, avec une facilité de transport et

d'extraction. Son utilisation est en hausse. En effet, il est relativement peu coûteux et l'élimination ne représente aucune dépense en comparaison avec d'autres solvants. Environ 300 usines l'utilisent dans le monde, dont une centaine est localisée en Chine (73) (30).

Les applications du CO₂ supercritique sont nombreuses (74) (72) :

- **Extraction** : il est notamment utilisé pour l'extraction de composés dans les industries alimentaire et pharmaceutique. L'exemple le plus connu est l'extraction de la caféine dans le café. Ce procédé d'extraction par CO₂ supercritique est ainsi mis en place dans près de 200 unités industrielles dans le monde. L'extraction peut aussi servir à retirer des impuretés : des pesticides contenus dans le ginseng ou des restes de solvants dans les médicaments par exemple.
- **Séparation** : le CO₂ supercritique a un réel intérêt dans la séparation de liquides tels que les arômes ou les lipides.
- **Réaction** : le CO₂ supercritique présente une bonne sélectivité et une bonne vitesse de réaction en comparaison avec d'autres solvants.
- **Formulation** : Utilisation dans les industries pharmaceutique, nanomatériaux, aérogels, ...
- **Stérilisation** : le CO₂ possède un effet antiseptique et insecticide
- **Synthèse organique** : comme solvant, le CO₂ supercritique peut être utilisé dans différentes réactions telles que l'oxydation de la cystéine en sulfoxydes, l'hydrogénation catalytique de l'acide benzoïque, la réaction de Friedel-Crafts pour la synthèse de l'acide acétique, les réactions de polymérisation et de synthèse de polyamides, etc.
- **Autres applications** : imprégnation pour peinture, expansion pour les mousses, fabrication de poudres, ...

- **Nettoyage des puits de forage (73)**

Ce procédé de nettoyage a été établi par Wilson Denis Ray et le brevet a été déposé en 2006. Du CO₂ liquide sous haute pression est utilisé afin de nettoyer un puits de forage et la zone adjacente souillée par la récupération d'hydrocarbures, de méthane ou de houille. Un maintien des parois du sous-sol est aussi assuré grâce au nettoyage du cuvelage utilisé dans le puits.

Ce procédé peut se faire avec du CO₂ liquide pur ou en mélange. L'étape de purification du CO₂ représente un coût souvent élevé.

D'après une étude de Wilson Denis Ray, l'utilisation de près de 86 000 litres de CO₂ liquide par puits de forage serait le meilleur compromis entre le coût et la qualité du nettoyage.

- **Nettoyage de précision par CO₂ liquide**

L'entreprise Amsonic-Hamo (Chaponnay / Lyon) développe depuis 2006 un procédé de nettoyage pour des applications spécifiques (médicales et autres) grâce au CO₂ liquide (75).

- **Teinture de textile à l'aide de CO₂ liquide**

DyeCoo, société néerlandaise créée en 2007, a mis au point un procédé qui permet de teindre à grande échelle du textile à l'aide de CO₂ liquide (Pression de 250 bar) utilisé comme dissolvant du colorant. Le CO₂ qui a servi à l'opération est récupéré à 95 % pour être réutilisé. Ce procédé n'utilise pas d'eau (traditionnellement, pour teindre un kilo de textile, il faut en moyenne 100 à 150 litres d'eau selon le type de tissu) et serait deux fois plus rapide que le procédé classique.

Le CO₂ utilisé en tant que fluide frigorigène

- **Réfrigérants**

Via ses propriétés, le CO₂ est un bon réfrigérant et représente une bonne alternative aux autres gaz réfrigérants. En effet, les HFC (Hydrofluorocarbone) et CFC (chlorofluorocarbone) sont respectivement des gaz à fort potentiel de réchauffement climatique et de dégradation de la couche d'ozone. Le CO₂ est un gaz inerte, stable, inoffensif pour la nourriture et non corrosif.

Le CO₂ est utilisé pour produire du froid pour la surgélation ou dans les camions réfrigérés. Il est en concurrence directe avec les systèmes mécaniques de production de froid.

Le R404A est le fluide frigorigène utilisé pour des applications de froid négatif, il s'agit d'un mélange de fluoroéthanés. Ce mélange présente un potentiel de réchauffement global de 3 260 kg éq CO₂. Couplé au R404A, le CO₂ permet d'obtenir un fluide réfrigérant plus efficace et moins polluant que le mélange de fluoroéthanés pris seul (76) (30).

En Europe, la réglementation automobile impose pour tout véhicule mis sur le marché à partir de 2017 l'utilisation d'un fluide frigorigène dont le pouvoir de réchauffement global (PRG) soit inférieur à 150. Cette nouvelle réglementation sur les fluides réfrigérants pourrait permettre d'augmenter le recours au CO₂, puisque son PRG de 1 est intéressant. Dans le secteur automobile, le CO₂ paraît aujourd'hui être une alternative intéressante (77).

Aujourd'hui, les hydrates de dioxyde de carbone (CO₂,nH₂O ; n ≥ 5,75) sont étudiés afin de les utiliser en tant que réfrigérants. Les propriétés de ces hydrates, ainsi que les points d'intérêt sont présentés dans le paragraphe « état des lieux technologique ».

- **Nettoyage cryogénique par glace carbonique**

La glace composée de CO₂ (-78.5°C) est envoyée via un pistolet sur la surface à nettoyer sous une pression de 2 à 15 bars. Ce procédé est très efficace grâce à l'impact de la glace sous pression et au phénomène de sublimation qui se produit (73). Ce type de nettoyage est favorisé dans les activités où l'eau peut poser des problèmes d'électrocution (équipement électrique), de corrosion (machine outil), sanitaire (agroalimentaire), etc.

- **Cryo-broyage (73)**

Du CO₂ liquide est utilisé dans les techniques de cryo-broyage. Il s'agit d'une méthode de broyage par refroidissement de la matrice. Une poudre fine est obtenue, avec une distribution très régulière. Le cryo-broyage est utilisé dans les secteurs alimentaire et pharmaceutique autant pour la fabrication des produits que pour leur recyclage.

Le CO₂ gaz

- **Gazéification des boissons**

L'utilisation actuelle est estimée à 8 Mt/an (78). Le CO₂ utilisé doit être de pureté alimentaire (pur à 99,99%).

- **Technique du moussage (73)**

Le CO₂ peut être exploité en tant qu'agent gonflant lors de la synthèse de polystyrène expansé, de mousses de polyoléfines ou de polyuréthane. Le moussage au CO₂ présente de nombreux avantages : faible coût, poids réduit des pièces, faible risque d'incendie et disponibilité élevée.

- **Utilisation du CO₂ pour le développement de bioprocédés**

Le groupe allemand RWE a établi un procédé de séchage de la lignite avec du CO₂ issu de centrale. Il s'agit d'un procédé cinq fois plus efficace que celui utilisant de l'air chauffé à 120-150 °C (30).

Utilisation du CO₂ pour ses propriétés acido-basiques

- **Agent neutralisant du pH (73)**

Certaines industries utilisent des acides forts afin de neutraliser leurs effluents basiques. Le CO₂ peut alors être utilisé dans ce sens puisqu'il forme l'acide faible H₂CO₃ dans l'eau. Contrairement aux

acides forts classiques (acide chlorhydrique ou acide sulfurique), il n'est pas corrosif, ne provoque pas une salinité trop importante de l'eau et représente un danger moindre lors de la manipulation.

- **Traitement des eaux**

Il s'agit dans ce cas d'un exemple d'utilisation du CO₂ en tant qu'agent neutralisant du pH. Le recours à ce gaz simplifie les étapes de maintenance, évite des étapes de dosage et présente d'autres intérêts en comparaison avec les techniques chimiques.

On peut citer comme avantages du CO₂ dans le traitement de l'eau (79) :

- Technique douce et non corrosive pour la tuyauterie
- Traitement du colmatage
- Bon pouvoir de diffusion
- Technique écologique : pas de rejet toxique dans l'environnement

Utilisation du CO₂ pour ses propriétés minérales

- **Reminéralisation de l'eau**

Certaines eaux sont déminéralisées, les rendant corrosives pour les canalisations et autres installations. Il s'agit notamment des eaux provenant des usines de dessalement d'eau de mer ou de massifs granitiques. Afin de diminuer l'aspect corrosif de ces eaux, il est nécessaire de réaliser un rééquilibrage calco-carbonique. Une des possibilités est donc d'utiliser la chaux et le CO₂. Les quantités nécessaires de CO₂ sont de l'ordre de 8,8 g par m³ et par degré de pureté à corriger (73).

A ce jour, plusieurs usines de dessalement sont en projet face aux problèmes d'eau potable, comme en Vendée. Le recours au CO₂ pour cette application pourrait augmenter au cours des prochaines décennies.

Utilisation du CO₂ pour ses propriétés d'inertage

- **Soudage**

Le CO₂ peut être utilisé dans les faisceaux laser pour les activités de soudage (30).

- **Carboxythérapie**

La carboxythérapie s'adresse aux patients atteints d'arthrite, pour les pathologies vasculaires et pour traitement de la peau du visage. La carboxythérapie consiste en une injection sous-cutanée ou par inhalation de CO₂ médical et stérile (30).

- **Application en viticulture**

Le CO₂ est utilisé en viticulture pour l'inertage des cuves, et pour protéger les moûts, le raisin et les jus lors des transferts. Cette utilisation représente par exemple en Aquitaine un volume potentiel de 1 000 à 2 000 tonnes de CO₂. Ce procédé nécessite du CO₂ pur pour des raisons sanitaires (73).

Dans le cadre du projet ANR PYROCAPT, une étude technico-économique a été réalisée sur les filières de valorisation du CO₂ en Aquitaine en 2011. Le total des utilisations industrielles du CO₂ est de 4 550 tonnes pour la région considérée. La Figure 35 représente les besoins en CO₂ (exprimés en pourcentages) pour les différentes applications industrielles du CO₂.

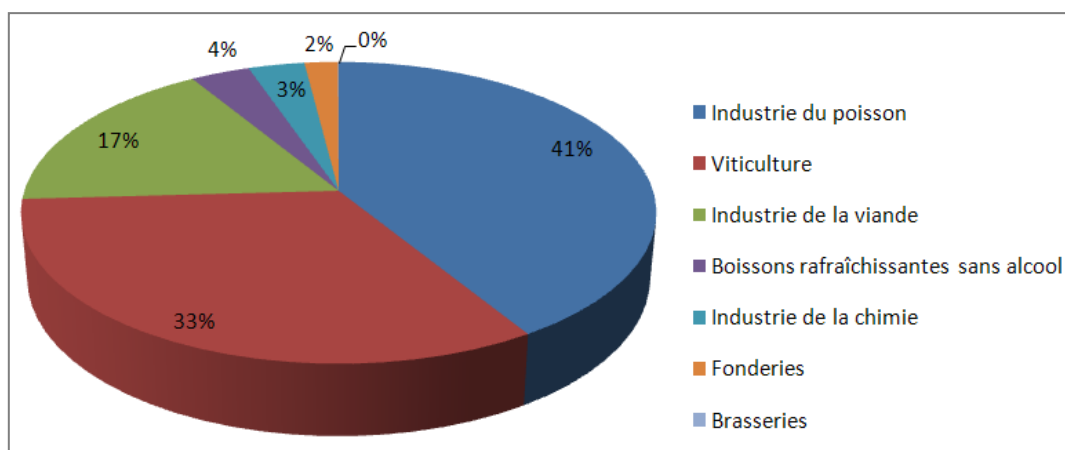


Figure 35 : Besoins en CO₂ par filière pour la région Aquitaine en 2011 (73)

■ Caractéristiques du CO₂ requis

Ces applications ont des obligations de traçabilité du gaz, notamment dans les secteurs pharmaceutique et agroalimentaire. Elles utilisent donc du CO₂ pur à 99,99 %.

Volumes valorisables aujourd'hui et demain

A ce jour, les utilisations industrielles décrites concernent **18 millions de tonnes de CO₂ par an** au niveau mondial, représentant environ 0,06% des émissions de CO₂ anthropiques annuelles et 10% de la quantité totale de CO₂ valorisé (30).

Pour ces applications déjà bien développées, le potentiel de croissance est limité. De plus, les nouvelles utilisations ne représentent qu'un faible volume de CO₂ valorisable. A l'avenir, les experts pensent donc que les utilisations industrielles devraient permettre de capter une quantité de CO₂ sensiblement égale à celle actuelle.

Une étude réalisée aux Etats-Unis a quantifié les demandes de CO₂ actuelles et prévisionnelles à l'horizon 2020 au niveau international pour différentes utilisations industrielles (Tableau 17) (78).

Tableau 17 : Demandes mondiales en CO₂ actuelles et à l'horizon 2020 pour différentes applications industrielles (en million de tonnes par an) (78)

Application	Demande actuelle (Mt/an)	Demande à l'horizon 2020 (Mt/an)
Industrie agro-alimentaire	~ 8,5	~ 15
Gazéification des boissons	~ 8	~ 14
Extraction de la caféine	-	1 < demande < 5
Traitement de l'eau	1 < demande < 5	1 < demande < 5
Inertage au CO ₂	< 1	< 1
CO ₂ supercritique	< 1	< 1
Gaz réfrigérant	< 1	< 1
Viticulture	< 1	< 1
Industrie des pneumatiques	< 1	< 1
Soudage	< 1	< 1

Même s'il y a un potentiel de doublement de la demande de CO₂ en 2020, les données issues de cette étude confirment la relative faible quantité globale d'utilisation industrielle du CO₂.

2.3.2 ETAT DES LIEUX TECHNOLOGIQUE

Concernant les diverses applications précédemment citées, elles sont déjà bien connues et industrialisées pour la plupart. Il y a, de ce fait, peu de laboratoires travaillant sur l'utilisation industrielle du CO₂ (30).

Quelques recherches sont réalisées pour la production de froid à partir d'hydrates de dioxyde de carbone ainsi que les nombreuses applications du CO₂ supercritique.

Enjeux technologiques liés aux hydrates de dioxyde de carbone

Un sujet d'étude important actuellement concerne **les hydrates de dioxyde de carbone**. Ce sont des composés cristallins (molécules d'eau liées entre elles et entourant une molécule de CO₂). Initialement, les hydrates de dioxyde de carbone ont été étudiés dans le secteur de l'industrie pétrolière afin de limiter leur formation dans les pipelines. Ils se forment sous des conditions de pression de 10 à 20 bars et pour des températures positives. La valeur énergétique de ces composés est comparable, voire supérieure à celle de la glace. Les hydrates de CO₂ se présentent sous forme de cristaux ou sous forme de « coulis » lorsque le CO₂ est dissous dans l'eau.

Il est envisagé d'utiliser les hydrates de CO₂ en tant que **fluides frigoporteurs** sous leur forme de coulis (80). Une autre application est celle du **transport et du stockage du froid et de l'énergie**, via le piégeage de molécules au sein de la maille cristalline. L'utilisation d'hydrates en milieux aqueux à partir d'hydrates de sels est déjà industrialisée au Japon pour le transport et le stockage du froid. De plus, les hydrates représentent une importante source d'énergie : ils contiennent 5 fois plus d'énergie qu'un même volume de gaz naturel (81).

L'inconvénient principal des hydrates de CO₂ et impactant le bilan environnemental est leur pouvoir de réchauffement global, 30 fois supérieur à celui du CO₂ (81).

A ce jour, des recherches sont en cours afin de comprendre le mécanisme de formation des hydrates de CO₂, leur comportement, d'améliorer leur stabilité et d'optimiser les écoulements. La qualité du CO₂ entrant est aussi un point d'étude puisque les impuretés modifieraient les propriétés des hydrates quant à leurs écoulements. Toutefois, l'utilisation de CO₂ capté de fumées industrielles est envisagée à long terme (30).

Les recherches sont menées au sein des centres de recherche de l'industrie pétrolière et de laboratoires principalement japonais et français. Parmi les acteurs français, on peut citer l'**IRSTEA** qui étudie les écoulements des hydrates de CO₂ en milieu aqueux. Très peu d'équipes sont donc mobilisées sur les hydrates de CO₂, en comparaison avec d'autres voies de valorisation du CO₂ (80).

Le développement d'un démonstrateur de ces hydrates de CO₂ appliqués au transport du froid devrait être en cours dans 5 à 10 ans (30).

■ Coût

Les applications étant pour la plupart industrialisées, il s'agit d'un système rentable.

Concernant les hydrates de carbone, le coût de la technologie n'est pas encore connu. Toutefois, le changement des installations existantes pour un nouveau système de fluide réfrigérant représenterait un coût important.

■ Bilan environnemental / Energétique

L'utilisation de CO₂ au niveau industriel présente un réel intérêt environnemental. En effet, le CO₂ peut remplacer des produits toxiques.

L'utilisation de CO₂ supercritique en substitution à d'autres solvants liquides permet une économie d'énergie, et le non-recours à des solvants reconnus toxiques tels que le phosgène. Le remplacement des solvants organiques (avec un marché mondial de l'ordre de 35 Mt/an) par du CO₂ supercritique aurait pour conséquence une réduction nette des émissions de CO₂ de l'ordre de 3 tonnes par tonne de solvant (82).

Quant aux hydrates de CO₂, ils sont moins toxiques que d'autres composés réfrigérants (HFC et CFC) mais présentent un impact important en termes de pouvoir de réchauffement global (81).

Retour d'expérience : bilan environnemental par Messer France (83)

Messer France produit et distribue des gaz industriels en France tels que l'azote, l'oxygène, le CO₂, l'argon, l'hélium et de nombreux autres gaz. **En 2011**, l'entreprise s'est intéressée à son **bilan carbone** et plus spécifiquement aux impacts relatifs aux gaz réfrigérants utilisés.

- Une comparaison entre la surgélation mécanique à la surgélation cryogénique par l'azote ou le CO₂ a été effectuée. Les conclusions de cette étude montrent le **froid cryogénique est deux fois moins impactant**. Ce résultat s'explique en partie par le fait que Messer France possède son propre réseau de production d'azote et de CO₂. La surgélation mécanique, quant à elle, fait appel aux fluides frigoporteurs halogénés (HFC et CFC) reconnus comme forts polluants atmosphériques et nécessitant une importante consommation électrique.

- L'entreprise s'est aussi intéressée à la **neutralisation des effluents alcalins**, en comparant l'utilisation d'acides chimiques forts au CO₂. Les acides forts, tels que l'acide chlorhydrique, sont plus gourmands en électricité que le CO₂. Ce dernier étant fourni par Messer France, il est recyclé et valorisé. Au final, le bilan carbone de la neutralisation des effluents alcalins par utilisation du CO₂ est favorable d'un **facteur 10** en comparaison au recours aux acides chimiques forts.

- Un dernier point a été l'étude du **maintien au froid des denrées périssables**. Les techniques de cryogénie sont toutes favorables d'un point de vue environnemental à celles utilisant des groupes frigorifiques ou des plaques eutectiques.

■ Facteurs de succès

Les utilisations industrielles du CO₂ sont déjà bien développées dans le monde. Les propriétés du CO₂ ont été très étudiées, permettant une bonne connaissance de cette molécule. Les filières d'applications sont stables et les procédés sont rentables.

Toutefois, il existe quelques opportunités de développement telles que les applications de niche ou encore les hydrates de dioxyde de carbone. Concernant ces derniers, des laboratoires étudient leurs propriétés afin de les exploiter par la suite.

Tableau 18 : Les forces et les opportunités de développement des utilisations industrielles du CO₂

Forces	Opportunités
- Nombreuses applications	- Applications de niche
- Remplacement des produits toxiques	- Utilisation des hydrates de dioxyde de carbone
- Propriétés physiques et chimiques du CO ₂ : non toxique, stable, non corrosif, ...	- Développement de nouvelles filières ou applications avec le CO ₂ supercritique
- Procédés rentables	
- Procédés de purification du CO ₂ bien étudiés et connus	

■ Inconvénients

Les applications industrielles exigent une qualité de CO₂ pur, puisque la plupart des marchés concernés touchent le secteur agro-alimentaire.

Les utilisations industrielles du CO₂ sont pour la plupart à l'état industriel depuis plusieurs années déjà. Les perspectives de développement sont faibles, et peu d'innovations sont envisagées.

A ce jour, on estime que le potentiel de croissance de valorisation du CO₂ par utilisations industrielles est faible.

Tableau 19 : Les faiblesses et les verrous identifiés des utilisations industrielles du CO₂

Faiblesses	Verrous
- Contrainte importante sur le CO ₂ entrant : pur à 99,99 %	- Potentiel de croissance de cette voie de valorisation très faible
- Peu d'innovations envisagées	
- Limitation du marché mondial	



Il existe plusieurs voies permettant d'obtenir des produits chimiques à partir de CO₂ (Figure 36). Ces voies font appel à différentes techniques qui consistent à soit **insérer une molécule de CO₂ dans une chaîne carbonée** (carboxylation) **ou une chaîne minérale** (minéralisation), soit au contraire à **réduire ce CO₂** en y ajoutant de l'hydrogène par exemple. Ces dernières voies de réduction prennent différentes formes selon les réactifs employés et les spécificités techniques : utilisation de très haute température (thermochimie), d'électricité (électrolyse), de méthane (reformage), d'hydrogène (hydrogénation)....

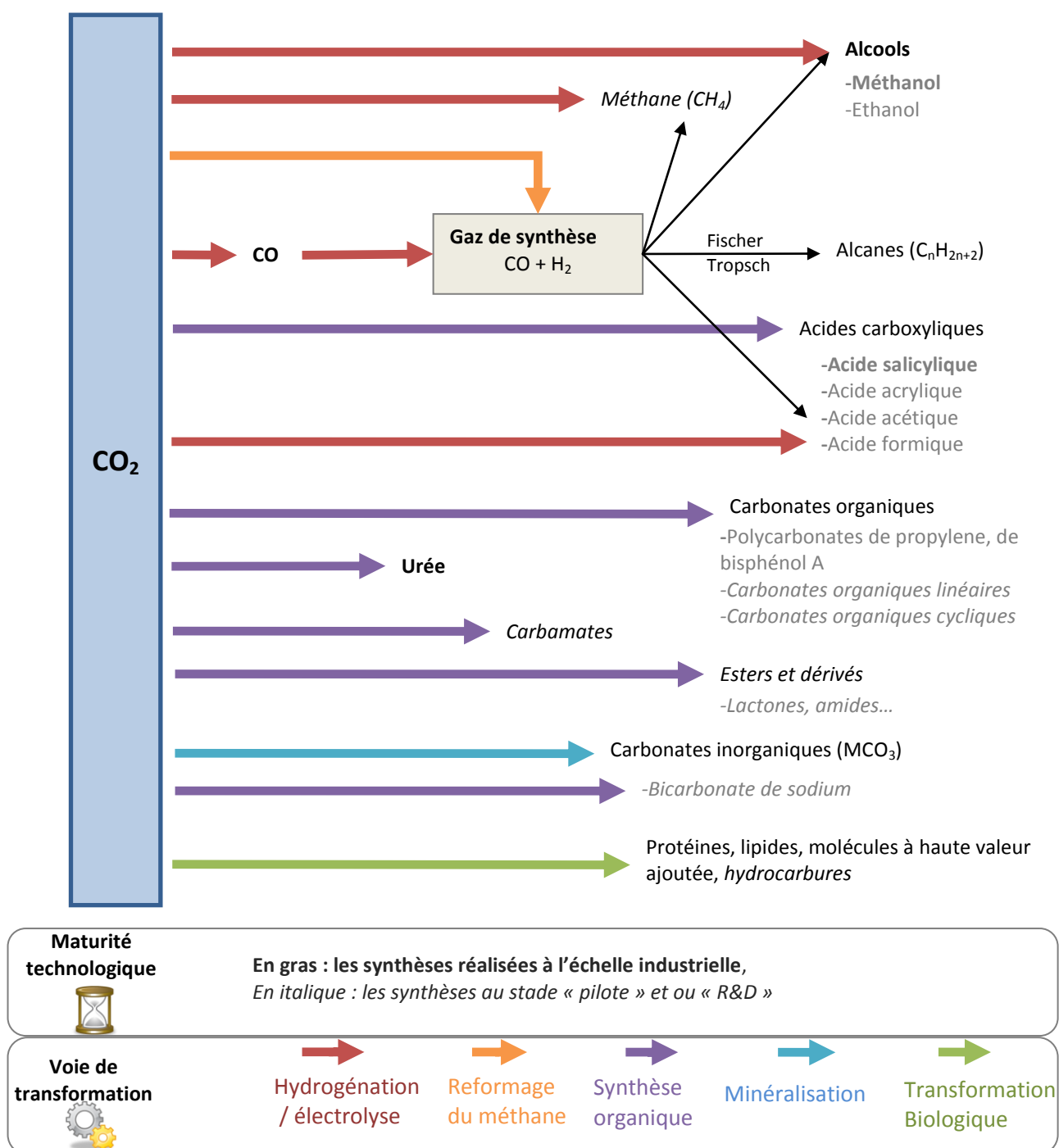


Figure 36 : Principaux produits chimiques obtenus à partir de CO₂ (Source : compilation RECORD / APESA)

Chacune de ces voies va être décrite dans les différents chapitres suivants.



2.4.1 PRESENTATION GENERALE

■ Principe

Le CO₂ est une ressource abondante et non toxique à l'état naturel, et notamment dans l'atmosphère. La transformation du CO₂ en produits chimiques organiques à valeur ajoutée présente un intérêt croissant. Le CO₂ utilisé en tant que matière première dans les synthèses en chimie organique peut remplacer les ressources fossiles et rentrer dans la composition de nouveaux matériaux tels que certains polymères (84) (85) (86).

La synthèse chimique utilisant du CO₂ présente deux types de réactions : celles de réduction et celles de carboxylation (85). Cette partie se concentre surtout sur les réactions de carboxylation tandis que les réactions de réduction sont étudiées en détails dans les fiches « Hydrogénation », « Electrolyse » et « Photoélectrocatalyse ».

- a) **Réactions de réduction** : Le CO₂ est réduit en molécules C₁ ou C_n qui sont caractérisées par un rapport O/C faible ou un rapport H/C élevé. Pour réduire la molécule de CO₂, une quantité importante d'énergie est nécessaire. Ce type de réactions aboutit par exemple à la production de produits à valeur énergétique et d'intermédiaires (oxygénés) (85).
- b) **Réactions de carboxylation** : Le CO₂ est incorporé dans un substrat organique. Dans ce type de réactions, il n'y a pas besoin de « casser » entièrement la molécule stable qu'est le CO₂. L'apport d'énergie nécessaire est globalement plus faible que pour les réactions de réduction et se traduit par des conditions de pression et de température requises « modérées ». Les réactions de carboxylation conduisent à la formation de liaisons C-C (ex. acide 2(ou 4)-hydroxybenzoïque, lactones, esters linéaires...), C-N (ex. dérivés de l'acide carbamique, carbamates...), O-C (carbonates linéaires et cycliques) (85).

La molécule de CO₂ est stable thermodynamiquement et présente une faible réactivité. De ce fait, les réactions de conversion du CO₂ en composés organiques sont endothermiques. Il y a nécessité d'utiliser des catalyseurs, des molécules suffisamment réactives, et de travailler dans des conditions optimales. Pour rendre possible le développement à l'échelle industrielle des procédés de synthèse organique à partir du CO₂, il faut mettre au point des catalyseurs stables, peu coûteux et facilement régénérables (30) (85).

Toutefois, le CO₂ a une forte affinité vers les nucléophiles et les donneurs d'électrons en raison de l'électronégativité des atomes d'oxygène qui rend le carbone central électrophile. Il s'agit de l'anhydride de l'acide carbonique attractif envers les bases. De plus, la réaction du CO₂ avec des composés insaturés et complexes métalliques à faible valence permet la formation de cycles à cinq chaînons de type métallalactones. De ce fait, les réactions de synthèse organique à partir du CO₂ peuvent être classées en deux groupes principaux : la formation d'un groupe carboxylique par l'attaque d'un nucléophile (a dans la Figure 37) et la formation d'un métallacycle à cinq éléments par cycloaddition oxydante (b dans la Figure 37).

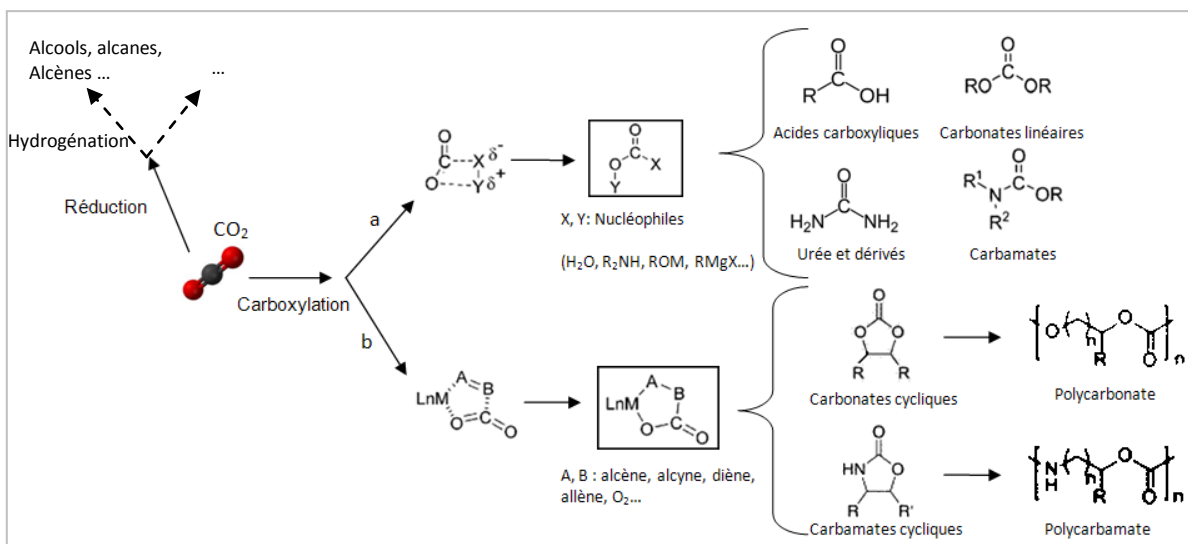


Figure 37 : Principales transformations du CO₂ par synthèse organique.

Les utilisations du CO₂ envisagées dans la synthèse organique à l'heure actuelle sont nombreuses et leur stade de développement varie entre la recherche fondamentale et la commercialisation pour certains produits tels que l'urée ou l'acide salicylique.

Synthèses industrialisées

- **Urée** : l'urée est synthétisée commercialement à partir de CO₂ et d'ammoniac (0,77 tonne d'ammoniac par tonne de CO₂ traité) via la formation de carbamate d'ammonium, ensuite déshydraté pour obtenir l'urée. Les applications de l'urée sont la production de fertilisants à base d'azote et la production de plastiques.

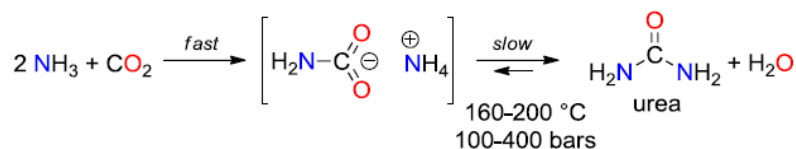


Figure 38 : Mécanisme de synthèse de l'urée

- **Acide salicylique et acide 4-hydroxybenzoïque** : Il s'agit d'acides carboxyliques déjà industrialisés à partir du CO₂. Ils sont produits par carboxylation du phénol via la réaction de Kolbe-Schmitt. L'acide salicylique est un intermédiaire dans la formation de l'acide acétylsalicylique (plus connu sous la marque déposée « aspirine »).

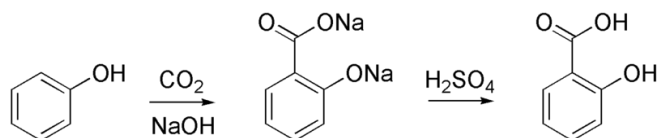
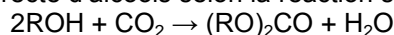


Figure 39 : Réaction de Kolbe-Schmitt

- **Carbonates cycliques** : Ils sont obtenus principalement par réaction catalytique du CO₂ avec des époxydes (85). Ils peuvent aussi être obtenus par réaction du CO₂ avec des alcools, des oléfines ou un céta cyclique (87). Il s'agit du carbonate d'Éthylène (EC), du Carbonate de Propylène (PC), du Carbonate de Cyclohexène (CC) et du Carbonate de Styène (SC). Ces carbonates sont utilisés comme monomères pour l'obtention de polymères, pour la synthèse de hydroxyesters et hydroxylamines, comme composants de matériaux spéciaux et comme solvants (85).

Synthèses en développement

- **Carbonates linéaires** : La voie la plus intéressante pour produire des carbonates linéaires est celle de la carboxylation directe d'alcools selon la réaction suivante (85) :



Les carbonates linéaires sont le diméthyle carbonate (DMC), le dialkyle carbonate (DAC), le diéthyle carbonate (DEC) et le diphenyle carbonate (DPC). Les applications des carbonates linéaires sont multiples, comme solvants, comme réactifs pour les réactions d'alkylation ou acylation et comme additifs pour l'essence ou le diesel (85). Le DMC peut être utilisé comme réactif en remplacement du phosgène (COCl_2) pour la production de polycarbonates et polyuréthanes.

- **Polycarbonates** : Les carbonates cycliques peuvent être ouverts pour donner un acide hydroxy carboxylique qui ensuite est polymérisé pour produire des polycarbonates. Les polycarbonates sont largement utilisés comme matériaux de construction, produits de sécurité et de protection personnelle grâce à leurs propriétés de haute résistance et de légèreté (88). D'autres propriétés de ces matériaux sont la transparence, la résistance à la lumière, l'isolation électrique, etc.(30).
- **Carbamates (uréthanes)** (88) : La réaction entre certains N-nucléophiles comme les amines et le CO_2 a comme résultat la formation des composés N-carbonylés, y compris les carbamates ou uréthanes. Les carbamates ont plusieurs applications par exemple comme pesticides en agriculture ou comme précurseurs de la synthèse d'isocyanates qui sont utilisés pour produire des polyuréthanes. L'ester carbamique peut remplacer le phosgène comme réactif en synthèse organique.

Synthèses en recherche

- **Acides carboxyliques (autres que l'acide salicylique et l'acide 4-hydroxybenzoïque déjà industrialisés)** : Les nucléophiles carbonés tels que les réactifs de Grignard, les organolithiens, les composés à méthylène actifs ou les énolates métalliques sont capables d'attaquer le CO_2 pour produire les acides carboxyliques sous des conditions de réaction modérées. Les réactions pour produire les acides carboxyliques tels que l'acide acrylique à partir du CO_2 sont multiples : à partir d'éthylène, par complexation métallique (complexe du molybdène), à partir d'allènes sur des catalyseurs à base de Ni et à partir de composés aromatiques (87). Les acrylates sont des esters et des sels dérivés de l'acide acrylique (39). Leur obtention à partir de la réaction catalytique du CO_2 et de l'éthylène suscite l'intérêt de chercheurs dans le but de trouver des catalyseurs performants (39) (89).
- **Esters et lactones** : La combinaison catalytique du CO_2 avec divers composés insaturés conduit à la formation d'esters et de lactones. Ces composés insaturés sont les diènes (ex. 1,3-butadiène) et les allènes en présence de palladium comme catalyseur, l'acétylène en utilisant un catalyseur à base de nickel et les arynes entre autres (87). Les lactones peuvent être les précurseurs de plusieurs produits tels que des acides, alcools ou diols, amino acides, amines... (90). De plus, les esters et les lactones peuvent être utilisés pour donner du goût et une odeur.

■ Caractéristiques du CO_2 requis

Qualité du CO_2 requis

Actuellement, la grande majorité des procédés de synthèse organique déjà industrialisés utilisent du **CO_2 liquéfié ou gazeux pur à 99,99 %**. Une haute pureté du CO_2 est demandée, puisque certains catalyseurs sont sensibles aux impuretés. Ces dernières peuvent impacter la cinétique de la réaction (30) (91).

Toutefois, la possible utilisation d'une source de CO_2 de plus faible concentration est un point d'intérêt et un axe d'amélioration de cette voie. Des études sont en cours pour étudier la faisabilité du procédé de synthèse de carbonates cycliques à partir de fumées industrielles. Il est nécessaire de développer

des catalyseurs aptes à travailler avec de faibles concentrations de CO₂ et en présence d'impuretés (91).

- **Synthèse d'Urée** : Il semble que le procédé de synthèse d'urée puisse accepter des concentrations faibles de CO₂ et la présence d'impuretés; cette synthèse ne nécessitant pas de catalyseurs (30). Actuellement, du CO₂ provenant de la combustion de chaudière à gaz peut être utilisé pour produire de l'urée. C'est le cas de l'unité de Fertil à Abu Dhabi qui utilise du CO₂ provenant de Mitsubishi Heavy Industries après refroidissement, retrait de SO_x et captage aux amines) (92).
- **Synthèse d'acides carboxyliques** : Des chercheurs coréens⁸ ont testés l'utilisation de CO₂ capté aux amines provenant de fumées de combustion sur plusieurs réactions chimiques (93).
 - Pour la carboxylation de l'acétylène utilisant du CO₂ capté issu de fumées de combustion, le rendement obtenu de 82% de conversion chimique est identique à celui obtenu avec l'utilisation de CO₂ hyper pur (>99,999%).
 - Les résultats sont similaires pour la carboxylation d'autres alcynes et la synthèse de carbonates cycliques qui ne nécessitent pas l'utilisation de CO₂ hyper pur.
 - Après plus de 50 utilisations de la solution de captage (MEA) recyclée, il n'y a pas eu de baisse de rendement significative.
 - l'utilisation directe de fumées de combustion (sans captage aux amines) reste par contre un échec.
- **Synthèse de carbonates cycliques** : Les chercheurs de l'université de Newcastle ont développé un catalyseur bimétallique à base d'aluminium capable de travailler avec des faibles concentrations de CO₂ (de l'ordre de 20 %) et en présence d'impuretés pour synthétiser des carbonates cycliques (91) (94).

Quantité nécessaire de CO₂

La capacité de valorisation du CO₂ par les différentes voies de synthèse organique est fonction du marché du produit obtenu et du besoin en CO₂. A ce jour, la **quantité de CO₂ valorisé par synthèse organique est inférieure à 140 millions de tonnes par an**. La synthèse d'urée est la plus importante consommatrice de CO₂.

- Dans le cas de la production d'urée, **la consommation de CO₂ est comprise entre 0,735 et 0,75 tonne par tonne d'urée**. La capacité de production mondiale d'urée est de 184 millions de tonnes par an, représentant une **quantité de CO₂ valorisé de l'ordre de 135-138 millions de tonnes par an** (26) (95) (96).
- Les marchés de l'acide salicylique et l'acide 4-hydroxybenzoïque représentant environ 0,4 Mt par an avec une **consommation de CO₂ d'environ 0,1 Mt par an. L'utilisation du CO₂ est de 0,25 tonne par tonne d'acide** (95).
- La production de carbonates nécessite **0,1 tonne de CO₂ par tonne de carbonate produit**. Le marché actuel de production de polymères de carbonates est d'environ 2 millions de tonnes, ce qui porte à une consommation de CO₂ de l'ordre de 0,2 million de tonnes par an (95). *En 2012-2013 la production de poly(carbonate de bisphénol A) est de 3,5 Mt dont 0,5 Mt produits par un "procédé CO₂"(91).*
- Les marchés actuels du polyéthylène et du polypropylène sont d'environ 80 Mt et 45 Mt respectivement. La voie classique de synthèse des polymères utilise des hydrocarbures. L'entreprise Novomer utilise du CO₂ pour produire des polymères à hauteur de 40 - 50 % en poids (soit **entre 0,4 et 0,5 tonne de CO₂ par tonne de polymère**). Dans l'optique d'un remplacement des hydrocarbures par du CO₂ comme réactif, le potentiel d'utilisation de CO₂ serait de l'ordre de 62,5 Mt (97) (26).

⁸ Institute for Basic Science, Korea Carbon Capture Sequestration R&D Center, College of Natural Sciences Seoul National University

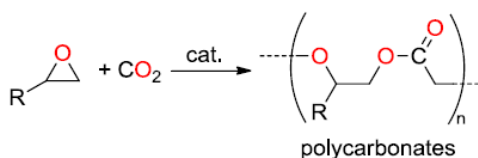


Figure 40 : Synthèse de polycarbonates par Novomer (97)

- La production d'acide acrylique à partir de CO₂ pourrait valoriser **0,61 tonne de CO₂ par tonne d'acide acrylique** (39).

Potentiel

*L'utilisation future du CO₂ en synthèse organique (sans considérer les produits à valeur énergétique) pourrait atteindre **500 millions de tonnes par an** (98).*

La valorisation du CO₂ par synthèse de produits chimiques est limitée par rapport aux produits à valeur énergétique. En effet, seuls 6 à 7 % du pétrole extrait est utilisé pour la pétrochimie (30). Le potentiel d'utilisation du CO₂ pour le secteur chimique est estimé entre 1 à 7 % du potentiel total d'utilisation contre 10 % pour les produits énergétiques (85) (99). Il est évident que le CO₂ potentiellement valorisable par cette voie ne peut pas suffire à fournir une solution globale à la réduction des émissions anthropiques (100).

Conditions opératoires

Les conditions de réaction sont différentes pour chaque type de synthèse et dépendent des performances des catalyseurs (91) (Cf. Figure 41). Avec l'utilisation de catalyseurs adéquats, les conditions d'opération sont plus modérées.

- *L'urée est synthétisée industriellement en deux étapes. Tout d'abord, le CO₂ réagit avec l'ammoniac pour produire le carbamate d'ammonium qui est transformé ensuite en urée par déshydratation. Le procédé est réalisé sans catalyseur et sous forte pression (100-400 bars) et à des températures relativement hautes (160-200 °C) (101) (102).*
- *L'acide salicylique est synthétisé par carboxylation du phénolate de sodium sous une pression de 10 bars et à une température de 150 °C environ (30).*
- *Pour la synthèse des carbonates cycliques, les conditions de réaction peuvent être extrêmement douces, voisines de la température ambiante et d'une pression de 10 bars (91). Des synthèses à pression ambiante sont actuellement testées dans plusieurs laboratoires (93).*
- *Pour la synthèse du carbonate de diméthyle (DMC), la température optimale est voisine de 150 °C et la pression autour de 200 bars (91).*
- *La synthèse de polymères tels que le PPC (carbonate de polypropylène) et le PEC (carbonate de polyéthylène) en utilisant un catalyseur à base de zinc peut être réalisée avec un bon rendement à de faibles pressions et températures (faible quantité d'énergie consommée) (26).*

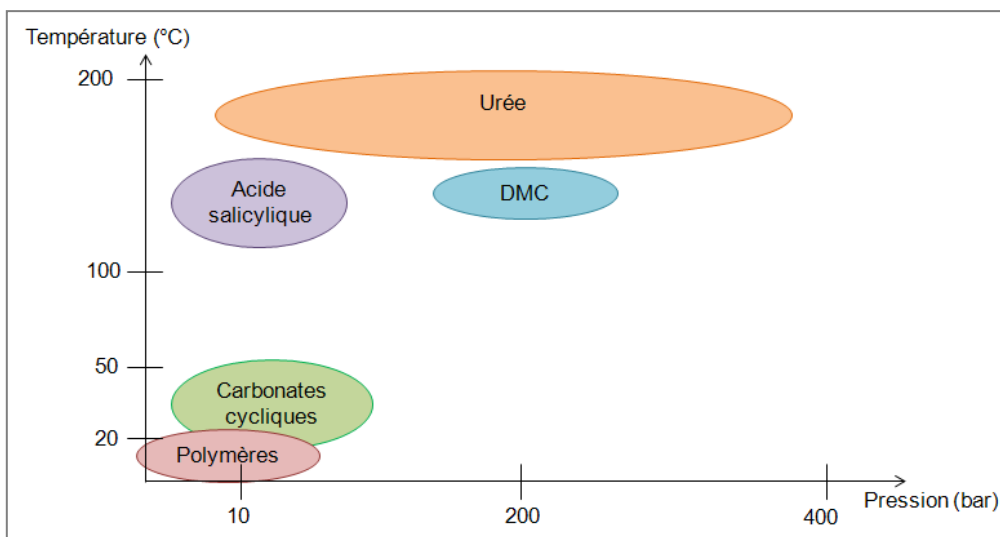


Figure 41 : Conditions opératoires (pression et température) pour différentes synthèses organiques à partir du CO₂ (Compilation RECORD /APESA)

Remarque : la Figure 41 donne des ordres de grandeurs de pression et températures utilisées dans les synthèses actuelles avec les catalyseurs courants. L'utilisation de nouveaux catalyseurs pourra modifier ces conditions opératoires.

2.4.2 ETAT DES LIEUX TECHNOLOGIQUE

■ Etat des lieux

Maturité technologique

L'émergence des procédés de synthèse organique dépend des produits obtenus et des besoins identifiés (91). La maturité technologique est différente en fonction du produit envisagé. Il existe des procédés de synthèse déjà industrialisés et d'autres en phase de développement ou de recherche.

- La production d'urée à partir du CO₂ et de l'ammoniac est un procédé déjà industrialisé depuis près de 40 ans. La capacité de production mondiale d'urée est d'environ 184 millions de tonnes par an en 2012 (96).
- La synthèse de l'acide salicylique par carboxylation du phénol avec du CO₂ est un procédé déjà industrialisé.
- *Les carbonates cycliques sont déjà sur le marché car les réactions sont bien connues, et les besoins existants. Ce marché est en expansion, grâce notamment aux batteries lithium-ion (91).*
- *Pour les polymères à partir d'époxydes et de CO₂, le stade industriel devrait être atteint d'ici peu (91).* A l'heure actuelle, il existe déjà des unités pilotes ou de démonstration comme celles de Novomer ou Bayer (97) (103). Bayer envisage la construction d'une unité de production de polyuréthane en 2015 à Dormagen en Allemagne. Cependant, la viabilité commerciale de cette technologie va dépendre de l'acceptation des produits par le marché existant (26).
- La synthèse d'acides carboxyliques à partir de CO₂ est au stade recherche. L'intérêt de cette voie est très élevé. En effet, actuellement il existe plusieurs programmes de recherche sur le développement de catalyseurs performants et économiques pour ce type de réaction (104). Le devenir industriel dépendra en partie de la réussite de ces programmes.
- La synthèse d'acrylates à partir de CO₂ et d'éthylène est au stade de recherche fondamentale. Le devenir industriel de cette réaction dépend du développement de catalyseurs performants afin d'aboutir à des voies de synthèse à partir de CO₂ et d'éthylène

plus économiques que la synthèse commerciale actuelle (par chauffage du propylène). Le développement de cette réaction bénéficie de recherches de l'Université de Brown sur l'utilisation d'un catalyseur à base de nickel pour produire un cycle pentagonal précurseur de l'acrylate qui ensuite est cassé par action d'un acide de Lewis pour produire l'acrylate (89).

Besoins en recherche

Pour les voies de synthèse non industrialisées, l'enjeu principal est le **développement et l'amélioration des catalyseurs** (30) (91) (105) (106) (107). A ce jour, les recherches sont orientées vers le développement de **catalyseurs performants, simples de conception, stables, peu coûteux et facilement recyclables** (106). L'utilisation de catalyseurs permet de diminuer l'apport d'énergie d'activation nécessaire pour les réactions de synthèse organique à partir du CO₂ (Cf. Figure 42).

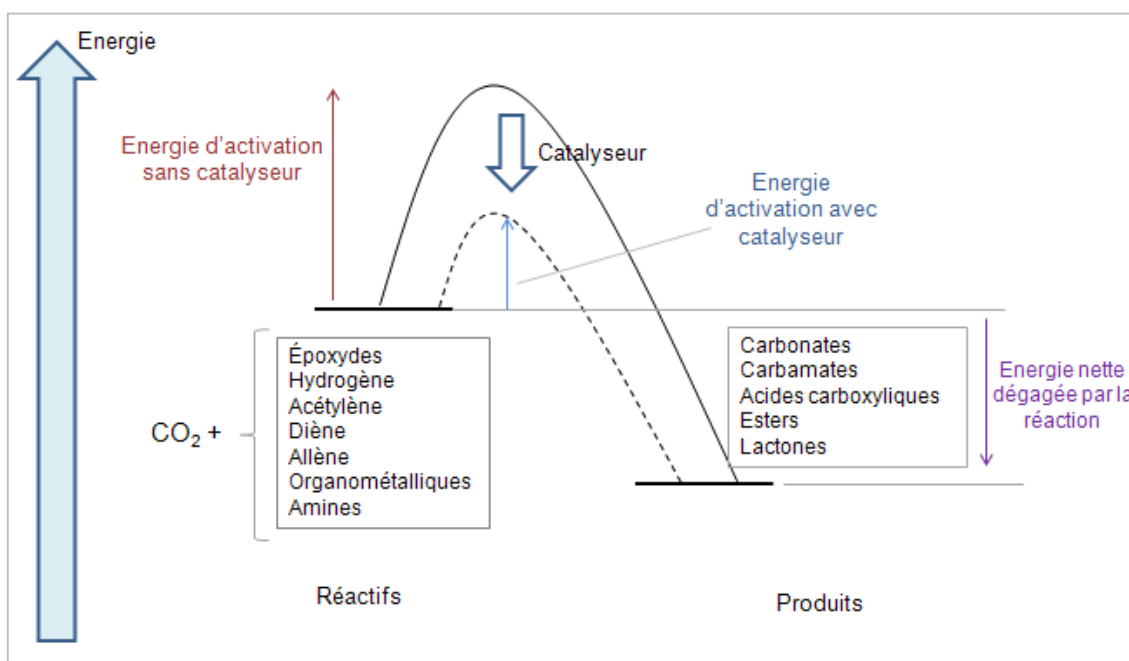


Figure 42 : Synthèses organiques catalytiques à partir du CO₂ (87)

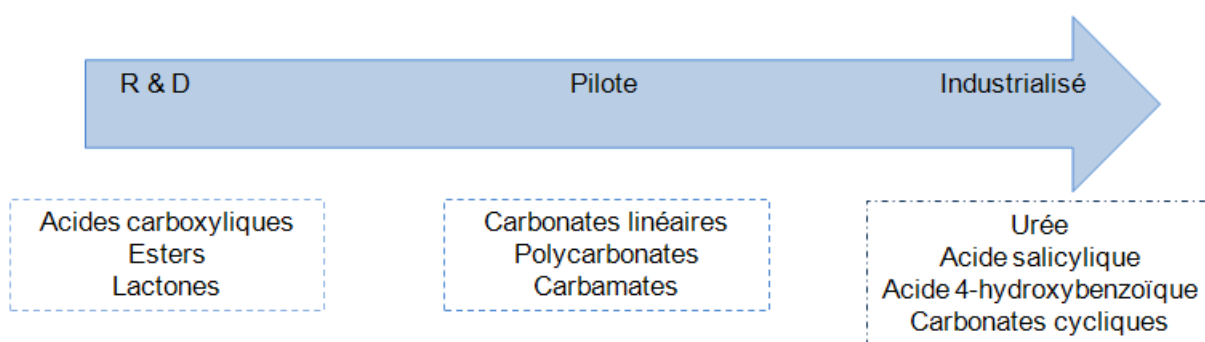


Figure 43 : Maturité des synthèses organiques catalytiques à partir du CO₂ (Compilation RECORD/APESA)

Un autre point d'intérêt est la compréhension des mécanismes de nouvelles réactions dans le but de les améliorer. Il s'agit notamment de la carboxylation directe des liaisons C-H avec du CO₂ (87) et la création des liaisons C-C (108).

En parallèle, des recherches sont menées pour **utiliser les fumées industrielles comme source de CO₂**. Pour cela, il est nécessaire de développer des catalyseurs performants opérant en présence d'impuretés telles que les NO_x ou les SO_x et à de faibles concentrations en CO₂.

- L'équipe de recherche de l'Université de Newcastle a développé un catalyseur bimétallique à base d'aluminium capable de travailler à de faibles concentrations en CO₂ et en présence d'impuretés pour le procédé d'obtention de carbonates cycliques à partir d'époxydes. Ce catalyseur a montré une haute activité durant les tests effectués avec un gaz d'une concentration en CO₂ de 20 % et en utilisant l'air atmosphérique (~390 ppm de CO₂) comprimé à 25 bars et 50 °C. Cependant, le taux d'obtention des carbonates cycliques est proportionnel à la concentration en CO₂ (94).

■ Coût

Coût d'investissement

Aucune information n'a pu être trouvée sur les coûts d'investissements relatifs aux technologies en phase de développement, les paramètres de procédés n'étant pas connus.

Le Carbon Sequestration Leadership Forum propose en 2012 une approche économique basée sur les coûts des produits entrants et le prix des produits vendus (39). Leurs résultats sont repris dans les deux parties ci-dessous :

Coût de traitement d'une tonne de CO₂ (39)

Les voies déjà industrialisées (synthèse d'urée ou de certains carbonates) peuvent être utilisées pour consommer du CO₂. Dans ce cas, le seul coût des matières premières nécessaires pour traiter une tonne de CO₂ varie de 400 à 1 000 euros.

- Dans le cas de la **synthèse d'urée**, le coût des matières premières est de 385 € par tonne de CO₂ valorisé. Cette valeur considère les coûts de 30 €/tonne de CO₂ et de 355 €/tonne d'ammoniac.
- Pour le **carbonate de polyéthylène (PEC)**, le coût des matières premières est de 938 € par tonne de CO₂ valorisé. Ce coût comprend les prix de 30 €/tonne de CO₂ et de 908 €/tonne d'oxyde d'éthylène.
- Pour la synthèse **d'acide acrylique** à partir de CO₂ et d'éthylène, le coût des matières premières est de 600 € par tonne de CO₂ valorisé. Ce coût intègre les prix de 30 €/tonne de CO₂ et de 530 €/tonne d'éthylène.

Il faut noter que les coûts indiqués sont des estimations, ne prenant qu'en compte le coût des matières premières. Pour avoir une estimation plus précise du coût, il faudrait considérer le coût des catalyseurs et de leur fabrication, le coût des procédés, etc.

Rentabilité économique (39)

Les procédés déjà commercialisés depuis plusieurs années comme la synthèse d'urée ou d'acide salicylique sont logiquement rentables.

La synthèse de certains polycarbonates à partir d'époxydes et d'oxydes d'éthylène commence à apparaître comme une alternative compétitive par rapport aux voies classiques de synthèse, même si les structures des polymères finaux ne sont pas forcément les mêmes.

En revanche, les procédés de synthèse en phase de recherche et développement nécessitent encore des améliorations au niveau des procédés pour atteindre un seuil compétitif par rapport aux voies de synthèse classiques.

- Dans le cas de la production d'urée et considérant un prix de vente de 325 €/tonne et les coûts des matières premières, le bénéfice de la production d'urée est de 138 € par tonne de CO₂ valorisé.
- La synthèse du carbonate de polyéthylène (PEC) apparaît comme un procédé rentable. Le prix de vente du PEC de 760 €/tonne, permettant un bénéfice de 575 € par tonne de CO₂ valorisé.
- Pour un prix de vente de l'acide acrylique de 1 690 € par tonne, sa production à partir de CO₂ et d'éthylène peut être envisagée comme un procédé rentable. Le bénéfice sur le coût des matières premières est de 1 280 € par tonne de CO₂ valorisé. Cependant, cette réaction est encore au stade recherche.

Ces données sur la rentabilité économique des réactions restent approximatives, ne prenant pas compte le coût des catalyseurs, de la maintenance et de l'équipement.

■ Bilan environnemental / Energétique

Bilan carbone (26)

Des bilans carbone sont disponibles pour certains procédés, notamment ceux de la synthèse industrielle d'urée et de carbonate de propylène par Novomer. Une étude menée par Michele Aresta s'est intéressée aux émissions de CO₂ pendant la synthèse de carbonate d'éthylène en comparant avec les données des voies classiques. Quant aux synthèses au stade de recherche fondamentale, aucun bilan environnemental n'a été effectué à ce jour.

- D'après une étude réalisée par Edge Environment, **2,27 tonnes de CO₂ sont émises par tonne de CO₂ utilisée lors de la synthèse d'urée**. Cette étude considère le captage du CO₂ dans une centrale à charbon en Chine et le transport du CO₂ jusqu'à une unité de production d'urée, située à une distance de 9 km. Les résultats montrent que 68 % des émissions correspondent à la production et la compression de l'ammoniac (à 175 bars). Le captage et la compression du CO₂ à 200 bars représentent 19 % des émissions ; les 13 % restants sont liés à la production d'urée. Les émissions causées par les équipements et la construction de l'unité sont considérées comme négligeables (26).
- Dans le bilan carbone effectué par Edge Environment, ce sont **5,52 tonnes de CO₂ qui sont émises par tonne de CO₂ valorisé lors de la synthèse de polymères par le procédé Novomer**. Cette étude prend en compte le captage du CO₂ d'une centrale à charbon et le transport du CO₂ sur une distance de 9 km jusqu'à l'unité de production de carbonate de polypropylène. L'obtention de l'oxyde de propylène comme matière première pour le procédé est responsable de 94 % des émissions, le captage et le transport du CO₂ ne comptant que pour les 6 % restants. Les émissions causées par la construction de l'usine et incluant les matériaux utilisés sont jugées négligeables (26).
- Une ACV a été réalisée afin de comparer différents procédés de production de carbonate d'éthylène (EC). Les **émissions de CO₂ par carboxylation directe de l'oxyde d'éthylène (utilisation de CO₂) sont de 0,92 tonne par tonne de produit obtenu** (Cf. (a) Figure 44). Ces émissions sont faibles par rapport aux voies classiques de production de carbonate d'éthylène à partir de l'éthylène glycol et de phosgène (Cf. voies (b) et (c)). La production d'EC à partir de l'époxyde (Cf. (b) Figure 44) émet 6,62 tonnes de CO₂ par tonne de carbonate et à partir de chlorhydrine d'éthylène (Cf. (c) Figure 44) 9,89 tonnes de CO₂ par tonne de carbonate (95).

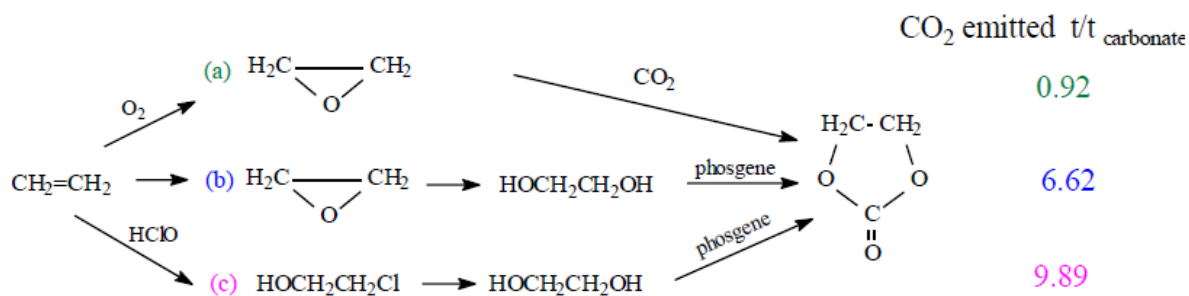


Figure 44 : Emissions de CO₂ de trois procédés de production de carbonate d'éthylène (95)

Principales pollutions

Des pollutions significatives peuvent être engendrées en cas d'utilisation ou de fin de vie défectueuse de catalyseurs métalliques et de solvants. Un point positif de cette voie est la possibilité d'utiliser du CO₂ dans la synthèse organique en remplacement de certains réactifs ou solvants toxiques tels que le phosgène (30).

Efficacité énergétique

Les réactions de carboxylation - au cours desquels le groupe carboxyle « -COO » est incorporé dans un produit - peuvent être exothermiques. Ces réactions ne demandent pas de casser les liaisons fortes et stables (type sigma) de la molécule de CO₂.

Plusieurs réactions peuvent avoir lieu à température ambiante comme les réactions de couplage avec des oléfines, des diènes, des amines ou des groupes hydroxyle (95). Cependant, il est parfois nécessaire de travailler à de hautes températures pour avoir une vitesse de réaction appréciable.

■ Retours d'Expériences – Acteurs – Programmes de recherche

Au cours des dernières années, les industriels ont montré un intérêt croissant pour la production de polymères à partir de CO₂. Il s'agit par exemple des entreprises Asahi au Japon avec la production de polycarbonates ou Empower Materials pour le polycarbonate d'alkylène à partir de CO₂ et d'époxydes. Ce type de synthèse est étudié dans certaines unités pilotes ou préindustrielles.

- Unité pilote de SK Greenpol (109)

Depuis 2008, l'entreprise de Corée du Sud produit des carbonates de propylène (PPC) à partir de CO₂ et d'oxyde de propylène au sein d'une unité pilote. Cette unité est capable d'opérer en continu en utilisant son propre catalyseur de haute activité à base de cobalt.

- Usine pilote Bayer de production de plastiques (103) (110)

Une unité pilote de production de polyuréthanes à partir de CO₂ a été démarrée en 2011 par Bayer Material Science à Leverkusen avec un investissement de 9 millions d'euros (dont 5 provenant du gouvernement allemand). La capacité de production de l'usine est de l'ordre de quelques kilogrammes par jour. Après 2 ans de tests, la construction d'une unité de production industrielle sur le site Bayer de Dormagen, en Allemagne devrait permettre d'atteindre les objectifs fixés, c'est à dire « produire dès 2015 de grandes quantités de cette matière pour des entreprises de transformation ».

Le procédé de production consiste en l'utilisation de leur propre catalyseur à base de zinc. Ce catalyseur a été développé par le Catalytic Center (CAT) dans le cadre du projet Dream Reactions initié en 2009. Le CAT est géré conjointement par Bayer Material Science (BMS), Bayer Technologie Service et l'Université d'Aachen (RWTH).

Le CO₂ utilisé est capté d'une centrale électrique à lignite de RWE Power à Niederaussem. Ce CO₂ est utilisé comme matière première pour produire le polycarbonate de polyéther polyols (PPPs), précurseur de polyuréthane. Le polyuréthane est utilisé en tant qu'isolant thermique des bâtiments, et permet des économies d'énergie.

- Novomer Inc. (97)

Novomer Inc. est une entreprise pionnière dans la synthèse de produits chimiques comme les polymères à partir de CO₂. En 2013, ils ont annoncé le démarrage de la première unité mondiale à grande échelle de production de carbonate de propylène polyol (PPC) à partir de CO₂ pouvant provenir aussi bien de sous produit de fermentation de l'éthanol, de reformage, de puits de gaz naturels, ou de gaz de combustion de centrales thermiques au charbon. Le PPC est produit en collaboration avec Albemarle Corporation dans l'usine Novomer sur le site d'Orangeburg S.C. Ce projet a été financé à hauteur de 19 millions d'euros par le DOE.

Les polymères produits sont capables de remplacer certains polyéther, polyester et polycarbonates produits à base de pétrole. Le procédé est basé sur la co-polymérisation du CO₂ et des époxydes pour obtenir des produits avec un contenu de CO₂ de plus de 40 % en poids. Un catalyseur exclusif de Novomer permet au CO₂ de réagir avec les époxydes comme l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène sous des conditions modérées de pression et de température de manière efficace pour obtenir le carbonate de polypropylène (PPC) et le carbonate de polyéthylène (PEC) comme produits.

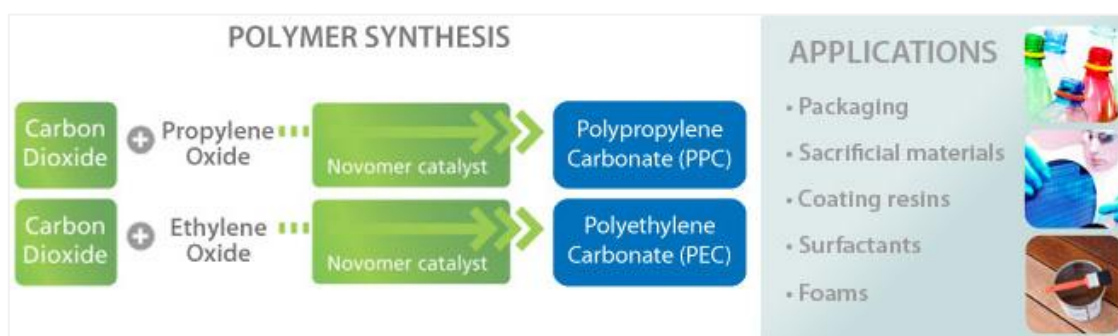


Figure 45 : Procédé de Novomer de synthèse de polymères à partir de CO₂ et leurs applications (97)

L'énergie nécessaire au procédé d'obtention du carbonate de polypropylène est de 33,6 kWh par tonne de CO₂ utilisé (26).

- Projet de Cardia Bioplastics (111)

En 2010, Cardia Bioplastics a lancé le premier sac plastique biodégradable au monde obtenu à partir d'un mélange physique d'une résine de carbonate de polypropylène (PPC) et d'amidon. Le PPC est obtenu par copolymérisation du CO₂ (issu des fumées industrielles) et d'oxyde de propylène sur un catalyseur à base de zinc.

Cette résine de PPC obtenue à partir du CO₂ capté présente un taux important de métaux toxiques tels que le zinc. Cela l'empêche d'obtenir l'Accréditation Internationale pour le Compostage (« International Accreditation for Composting »). Cardia Bioplastics travaille sur cet enjeu et a annoncé en 2013 un accord avec l'ARC (Australian Research Council) et l'Université de Sydney. L'objectif est de développer un procédé de production de PPC à partir de CO₂ en une seule étape et avec un contenu pauvre en métaux lourds. Si les recherches aboutissent, une résine de PPC pure et biodégradable pourrait ouvrir de nombreuses perspectives commerciales.

Projets de recherche

- Projet CO₂UTIL

Ce projet a été mené par différents organismes (Université de Bourgogne, CNRS, Université d'Oulu,...) de 2007 à 2010, avec un investissement de 608 730 €. L'objectif était de développer des procédés durables de production de méthanol et de carbonate de diméthyle en utilisant du CO₂ comme matière première. Ce projet a permis d'identifier des catalyseurs efficaces (112).

- Projet SUSE

Le projet ANR « SUSE » (2008 – 2011) s'est aussi porté sur l'amélioration de catalyseurs, et notamment sur les performances d'une catalyse hybride pour la synthèse des carbonates organiques à partir du dioxyde de carbone et d'alcools, ces derniers pouvant être issus de la biomasse. L'approche chimique allant de la conception du catalyseur à la compréhension des mécanismes réactionnels, fut couplée à celle du réacteur catalytique pour la mise en oeuvre du catalyseur immobilisé soit dans une phase liquide (liquides ioniques) soit sur un solide. Coût total du projet : 608 730€ (113), (114).

- Projet FUNCBONDS (104)

Ce projet a été initié en 2011 par l'ICIQ (Institut Catala d'Investigacio Quimica), avec un financement de l'Union Européenne de 1 423 800 euros, pour une durée de 60 mois.

L'activation catalytique des liaisons chimiques C-C et du CO₂ est le principal point d'intérêt du projet. Le but est de trouver des catalyseurs performants, non toxiques et d'un faible coût capables d'activer les liaisons chimiques C-C pour l'insertion du CO₂ avec l'objectif de produire des acides carboxyliques et ses dérivés.

- Projet CyclicCO2R (115)

Ce projet européen, démarré en 2013 et pour une durée de 4 ans, regroupe plusieurs partenaires tels que Carbon Recycling International, TNO, l'Université de Twente, SINTEF, le RWTH d'Aachen, Feyecon, l'Université de Newcastle et Evonic Industries AG. Il bénéficie du financement de l'Union Européenne. L'objectif est de développer deux procédés de production de carbonates cycliques, particulièrement le carbonate de glycérol qui est un coproduit de la production de biodiesel.

- Production directe de carbonate de glycérol à partir de glycérol. Les utilisations de glycérol pur et non pur issu de la production de biodiesel sont envisagées.
- Production de carbonate de glycérol à partir de glycérol via la formation d'époxyde.

Différents axes de recherche constituent ce projet :

- Développement de catalyseurs optimaux pour les deux procédés, de voies de recyclage, et de possibilité d'utilisation de CO₂ et de glycérol non purifiés.
- Amélioration de la performance des réactions dans un réacteur à flux continu.
- Construction d'une unité pilote pour évaluer la faisabilité de l'extension à l'échelle industrielle.
- Réalisation d'une étude technico-économique des deux procédés pour prouver leur faisabilité économique et environnementale.

- Projet ALCO2HOL (104)

Ce projet est mené par l'ICIQ (Institut Catala d'Investigacio Quimica) depuis 2013 et pour une durée de deux ans. Il est financé par l'Union Européenne avec un investissement de 166 336 euros.

Le projet ALCO2OH est orienté vers la recherche au niveau catalytique sur la possible activation des liaisons chimiques du type C-O et C-OH (présentes dans les époxydes et les alcools aliphatiques simples). L'objectif est de développer des voies innovantes de production d'acides carboxyliques à partir d'alcools et en utilisant du CO₂. Les chercheurs sont confrontés au problème d'activation d'un point de vue scientifique, tout en considérant les implications environnementales et économiques.

Situation en France

En France il existe différents laboratoires de recherche et entreprises chimiques qui sont intéressés par la recherche et le développement de l'utilisation du CO₂ comme matière première pour la synthèse de composés organiques. Les principaux acteurs dans ce domaine sont (91) :

- L'Institut de Chimie Moléculaire de l'université de Bourgogne (ICMuB).
- L'Institut de Recherches sur la catalyse et l'Environnement à Lyon (IRCELyon).
- Le CEA.
- Le Département de Chimie Moléculaire à Grenoble (DCM).
- Le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques à Bordeaux (LCPO).
- L'Institut Charles Gerhart à Montpellier (ICGM).
- *L'entreprise Solvay qui s'intéresse à la formation de composés d'insertion (carbonates d'alkyle, polycarbonates, nouveaux plastiques, etc.) et à la création de liaisons C-C à partir de CO₂ (108).*

■ Facteurs de succès

- L'utilisation du CO₂ (composé non toxique) permet la substitution de quelques produits toxiques (ex : phosgène, solvants) utilisés dans certains procédés (30) (105).
- Possibilité de production de produits biodégradables en remplacement des produits classiques non biodégradables (30) (111).
- Les infrastructures existantes de l'industrie chimique traditionnelle peuvent être utilisées pour certains procédés de synthèse tels que la production de polymères (26).
- L'utilisation de carbone recyclé dans certains produits utilisés quotidiennement (par exemple des produits à base de polymères tels que les sacs plastique ou les emballages alimentaires) pourrait favoriser l'acceptabilité sociale de ce procédé (26).
- Capacité de stockage du CO₂ dans les polymères pendant une durée de temps élevée (26), supérieure à celle des produits à valeur énergétique.

■ Inconvénients

- Le volume de CO₂ valorisable par synthèse organique est limité (30). Il ne peut pas fournir une solution globale à la réduction des émissions anthropiques et reste incertain compte tenu de la variabilité du marché du produit obtenu (100).
- Pour la synthèse de polymères à partir de CO₂, difficulté de pénétrer dans un marché à la fois existant et fortement soumis à la volatilité des prix des produits pétroliers (26).

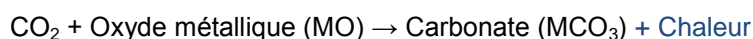


2.5.1 PRESENTATION GENERALE

■ Principe

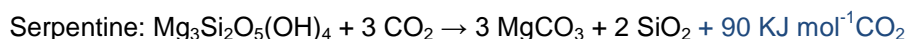
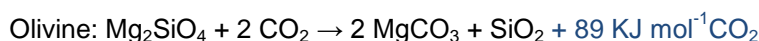
La minéralisation du CO₂ consiste en une réaction entre le CO₂ et des oxydes de magnésium ou de calcium pour produire des carbonates (MCO₃). Les **carbonates**, qui sont la forme thermodynamique la plus stable du CO₂, sont des **produits inertes et très stables**. Leur formation permet donc le piégeage du CO₂ pendant de longues périodes de temps. La formation des carbonates est un procédé exothermique qui se produit naturellement mais lentement, et qui doit par conséquent être accéléré pour une application à l'échelle industrielle.

La réaction de minéralisation pour le cas général des oxydes de magnésium et de calcium est (M contient du Mg, du Ca, du Fe, etc.):



Le calcium et le magnésium sont rarement disponibles sous forme d'oxydes purs dans la nature. Ils sont contenus dans certains minéraux tels que les silicates (olivine, serpentine, wollastonite) (116). Ces silicates sont présents sur la terre en très grande quantité (>1 000 000 milliards de tonnes) (117).

Les réactions globales de carbonatation des silicates sont, pour l'olivine et la serpentine (118) :



La première étape du mécanisme de réaction de minéralisation pour piéger le CO₂ consiste en la lixiviation des silicates dans l'eau, entraînant l'extraction des cations Ca²⁺, Mg²⁺ ou Fe²⁺ en solution. Une fois les cations passés en solution, des conditions favorables permettent la précipitation de carbonates en présence de CO₂ dissous (119).

Au sein de la technique de la minéralisation, on distingue deux procédés principaux :

- **Minéralisation *in-situ*** : Le CO₂ est injecté dans des **formations géologiques** riches en silicates ou dans des aquifères alcalins : la minéralisation se produit alors dans le sous-sol. La minéralisation *in-situ* est plus une méthode de stockage que de valorisation du CO₂. En effet, la minéralisation *in-situ* s'apparente à une opération similaire au stockage géologique classique.
- **Minéralisation *ex-situ*** : La minéralisation se produit hors-sol dans une **usine de transformation** dédiée, où le CO₂ réagit avec la roche porteuse de cations métalliques comme le Mg ou le Ca. La cinétique de la réaction de minéralisation dépend de la surface de contact entre la roche et la phase aqueuse, si bien qu'il est nécessaire de broyer le minerai finement pour accélérer le processus. Cette étape de préparation des réactifs solides représente un coût économique. Cependant, les produits obtenus peuvent être valorisés. La minéralisation *ex-situ* peut ainsi être considérée comme une **voie de valorisation du CO₂**.

La Figure 46 présente les principales différences entre les deux types de minéralisation identifiés précédemment.

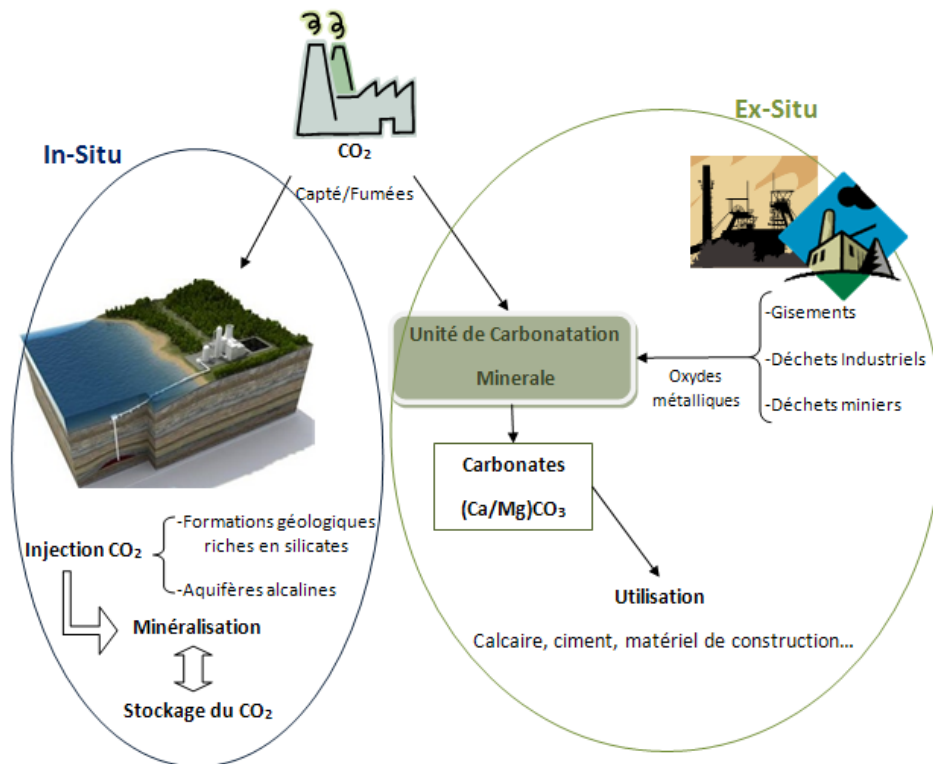


Figure 46 : Principales différences entre les minéralisations *in-situ* et *ex-situ* (Compilation RECORD/APESA)

La minéralisation *ex-situ* peut utiliser des réactifs solides d'origines différentes tels que des roches et minéraux issus de gisements naturels ou des déchets industriels. Dans le cas d'utilisation de **minéraux issus des gisements naturels**, la préparation des réactifs solides est nécessaire. Cette étape comprend l'extraction minière des roches, le transport et le broyage. Une activation thermique des roches peut s'avérer nécessaire selon les voies de minéralisation utilisées (118).

Outre la pérennité du stockage du CO_2 et l'inocuité des carbonates produits, la minéralisation *ex-situ* présente comme avantage la possible **valorisation des déchets industriels** (production de ciment, d'acier et d'énergie) qui peuvent aussi être carbonés (118) (117). Ces déchets ont souvent l'avantage d'être produits près de sources de CO_2 et de nécessiter peu de traitement (25).

Il faut noter qu'il existe plusieurs options de mise en oeuvre de la minéralisation *ex-situ*. La minéralisation peut s'effectuer en voie sèche ou aqueuse, et en **une ou plusieurs étapes** (117).

- **Minéralisation en voie sèche (solide - gaz) :**
 - **Mono-étape :** Thermodynamiquement, ce procédé est très efficace pour de hautes températures, mais lent à température ambiante (25).
 - **Multi-étapes :** Ce procédé n'est pas considéré comme prometteur puisque la vitesse de réaction est très faible (25).
- **Minéralisation en voie aqueuse :** La minéralisation en phase aqueuse se déroule en deux étapes : la dissolution du minéral puis la précipitation du carbonate. La cinétique de la minéralisation est plus rapide en voie aqueuse qu'en voie sèche et requiert des températures plus faibles (120).
 - **Mono-étape :** La minéralisation se produit dans un unique réacteur, au sein duquel les réactions susmentionnées de dissolution et de précipitation se déroulent de manière concomitante. De nombreux paramètres peuvent influencer sur la performance du procédé, qui se mesure en termes de cinétique et de taux de carbonatation des

réactifs. Les principaux paramètres sont la finesse des réactifs, la température, la pression partielle de CO_2 et l'ajout de certains additifs chimiques (30).

- **Multi-étapes** : La dissolution du minéral et la précipitation ont lieu dans des réacteurs différents, se différenciant notamment par une différence de pH, pour favoriser soit la dissolution des réactifs (pH acide), soit la précipitation de carbonates (pH alcalin) (30). L'ajout d'acides est fréquent puisque la serpentine et l'olivine sont solubles dans des solutions de pH acide à neutre (120), même si cela n'est pas forcément nécessaire dans la mesure où des pressions partielles élevées de CO_2 induisent la formation d'acide carbonique par dissolution du CO_2 dans l'eau, d'où l'acidification du milieu aqueux (comme dans les océans)

La Figure 47 résume les différents procédés possibles pour la minéralisation *ex-situ*.

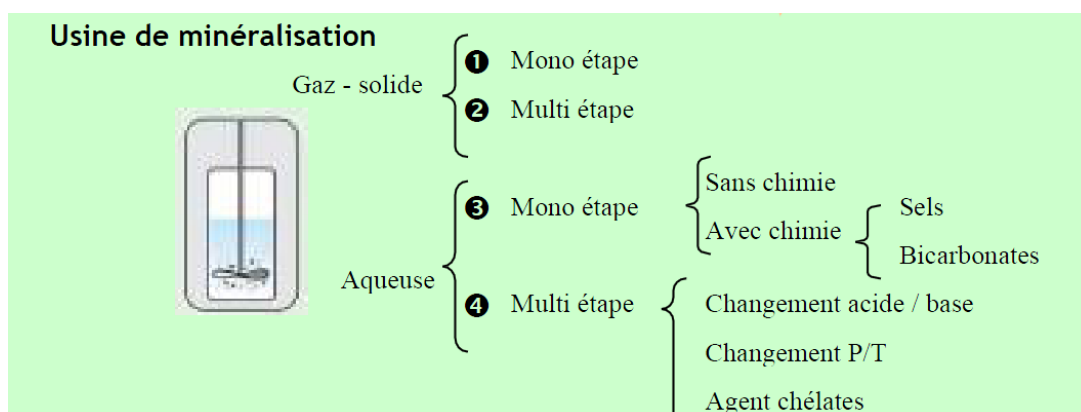


Figure 47 : Différentes chaînes de procédés pour la minéralisation *ex-situ* (25).

La principale application de la minéralisation *ex-situ* est la formation de calcaire obtenu par réaction entre le CO_2 et la chaux éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) avec de l'eau comme coproduit. La chaux éteinte est un déchet de l'industrie cimentière. D'autres carbonates comme le MgCO_3 sont potentiellement utilisables comme matériaux de construction (30), mais des études demeurent nécessaires pour le développement et la validation de matériaux de construction à partir de carbonates de magnésium.

■ Caractéristiques du CO_2 requis

Qualité du CO_2 requis

La minéralisation ne peut être appliquée qu'aux émetteurs ponctuels de CO_2 , c'est-à-dire les émetteurs industriels. La qualité du CO_2 varie en fonction de l'émetteur industriel d'origine.

- **CO_2 issu de fumées industrielles :**
La composition des fumées varie en fonction de la nature des émetteurs industriels. Pour le secteur de l'énergie, une centrale thermique de combustion de gaz produit des fumées dont la concentration en CO_2 est de 2-5 %, alors qu'elle est de 10-15 % pour une centrale de combustion de charbon. Les autres composants des fumées sont l'azote, la vapeur d'eau, les oxydes d'azote de soufre, etc. (120). En théorie, sans utilisation de catalyseur, la présence d'impuretés ne devrait pas gêner les réactions (30). D'autres émetteurs industriels comme les cimenteries ou les haut-fourneaux peuvent produire des fumées plus concentrées en CO_2 , entre 15% et 30%, et certaines productions industrielles, celle de l'ammoniaque par exemple, produit des fumées quasiment pures en CO_2 .
- **CO_2 capté en postcombustion :**
La concentration en CO_2 après purification par un procédé de captage, comme par exemple le procédé de captage aux amines est de 99,5 % (120).
- **CO_2 capté en précombustion :**
La concentration en CO_2 dans les fumées produites est de 85-95 % (120).

Normalement les fumées utilisées pour la minéralisation ex-situ sont concentrées en CO₂, et correspondent aux conditions de sortie des unités de captage du CO₂. En effet, à ce jour, la minéralisation du CO₂ est généralement considérée comme une étape aval possible du captage (121).

Pendant il est envisagé que le CO₂ utilisé pour la carbonatation minérale puisse provenir directement de fumées industrielles, ce qui permettrait dans les cas favorables de s'affranchir de l'étape amont de captage et de la pénalité énergétique induite (120). *Toutefois le rendement du procédé est directement lié à la pression partielle en CO₂ (121).* Des efforts de recherche et de développement actuels portent sur l'utilisation directe de CO₂ issu de combustions industrielles avec une composition en CO₂ de l'ordre de 10-15% (39). *Le verrou est essentiellement d'ordre cinétique (temps de carbonatation très longs) (122).* Selon le CO₂ utilisé, le rendement du procédé et la qualité des produits finaux diffèrent (30). *Concernant les impuretés contenues dans les fumées et leur incidence possible sur la performance de la minéralisation ex-situ, aucune donnée n'existe à ce jour (121).*

Quantité nécessaire

L'utilisation potentielle de CO₂ est estimée à plus de 300 Mt par an (26). La **quantité de roches nécessaires pour la minéralisation d'une tonne de CO₂ est de 4 à 6 tonnes** (123). La quantité de CO₂ nécessaire est alors de 0,17 à 0,25 tonne par tonne de roche.

Quelques données sur l'utilisation du CO₂ dans différentes unités sont connues :

- L'usine commerciale de Skyonic, en opération en 2014, prévoit une utilisation de 75 000 tonnes de CO₂ par an pour produire près de 157 000 tonnes de bicarbonate (124). Il faut donc environ 0,40 tonne de CO₂ par tonne de produit (bicarbonate).
- Le procédé Calera utilise 30 000 tonnes de CO₂ par an dans une unité aux Etats-Unis. Dans une future unité à l'échelle industrielle, il est envisagé d'utiliser 300 000 tonnes de CO₂ par an pour produire 1 million de tonnes de matériau industriel (125). *Le procédé en question reste controversé, tant sur sa réelle efficacité que sur sa capacité de transposition à grande échelle (121).* Pour ce procédé, il est annoncé une séquestration de 500 Kg de CO₂ par tonne de ciment produite (30) (26). Il faut 0,5 tonne de CO₂ par tonne de produit.
- Le groupe GreenMag a prévu la construction d'un démonstrateur pour valoriser 100 000 tonnes de CO₂ par an. Par la suite, une unité à l'échelle industrielle pourrait utiliser jusqu'à 20 Mt / an de CO₂ à l'horizon 2020 (126).

D'après ces données, il est requis entre **0,4 et 0,5 tonne de CO₂ pour produire une tonne de produit.**

Conditionnement

Les conditions d'opération de la minéralisation *ex-situ* sont variables en fonction du procédé envisagé.

- **Minéralisation en voie sèche :**

La cinétique de la réaction étant très lente, un apport de chaleur est nécessaire pour favoriser la réaction. Les températures sont alors comprises entre **300 et 500 °C** (120).

- **Minéralisation en voie aqueuse :**

Dans ce cas, la cinétique de la réaction est plus rapide et les conditions optimales de température se situent entre vers **180 °C** (120).

- En mono-étape :

Le procédé a été étudié à la fois sans additif et en présence d'additifs inorganiques (NaCl, NaHCO₃) ou organiques (agents complexants) (120).

Aux Etats-Unis, un procédé prometteur se développe. Il s'agit de faire réagir du silicate de calcium et de magnésium en présence d'additifs inorganiques à des températures de 100-145 °C et des pressions de 40-150 bars (127). En France, un procédé de minéralisation en une seule étape apparaît aussi prometteur, et capable d'opérer à une pression partielle inférieure à 20 bars de CO₂. Le procédé ne requiert pas d'additif chimique, mais nécessite un traitement physique particulier des réactifs (112).

- En multi-étapes :

Il est nécessaire d'ajuster le pH pour séparer les coproduits gênants (30).

Généralement, des acides forts (HCl, H₂SO₄, HNO₃) ou faibles (acide acétique) sont utilisés pour l'extraction du Ca ou du Mg. En effet, l'olivine (Mg,Fe)₂[SiO₄] et la serpentine (Mg,Fe,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄ sont solubles dans des solutions de pH acide à neutre (120).

Il est ainsi possible d'utiliser de l'acide acétique pour diluer le minéral à 60 °C avant la précipitation du carbonate à 40-80 °C (30).

2.5.2 ETAT DES LIEUX TECHNOLOGIQUE

■ Etat des lieux

Maturité technologique

Cette technologie est encore au stade pilote. Le déploiement à l'échelle industrielle n'est pas encore prêt. (118) Cependant, la minéralisation du CO₂ pourrait atteindre le **stade commercial dans moins de 5 ans** (128) (26). C'est ce que prévoient les acteurs tels que le GreenMag Group ou Calera.

Potentiel

Potentiellement la capacité de stockage minérale du CO₂ est très largement supérieure aux émissions anthropiques (121). La capacité de stockage réelle est limitée par les contraintes logistiques (nécessité de proximité entre les minéraux et le CO₂, ainsi que la disponibilité de grandes quantités). L'utilisation potentielle de CO₂ à moyen terme est estimée à **environ 300 Mt par an** (26).

D'après Calera, la demande actuelle des produits de construction au niveau mondial est d'environ 32 milliards de tonnes par an. Théoriquement, en s'affranchissant des contraintes logistiques, le procédé utilisant 500 kg de CO₂ par tonne de ciment produit pourrait aboutir à une consommation de CO₂ de 16 milliards de tonnes par an⁹ (26).

Besoin en recherche

Actuellement, l'intérêt est croissant pour les thématiques suivantes de recherche :

- Développement de **procédés capables d'accélérer la cinétique** de la minéralisation et de **maximiser les quantités des matériaux** obtenues tout en minimisant les coûts de production et les impacts environnementaux (129).
- **Travail en mode continu du procédé avec des fumées industrielles diluées en CO₂** (flux d'émission directe) et étude des effets des impuretés (130). Ces travaux doivent déboucher sur une importante diminution de la consommation énergétique et donc du coût du procédé (39). Shell a développé un procédé en plusieurs étapes pour démontrer la faisabilité technique d'utilisation directe du gaz de combustion (10 % de CO₂ en volume) pour la minéralisation de serpentine activée (activation thermique de la serpentine, mise en contact en suspension entre le gaz de combustion et le minéral à température ambiante dans un broyeur et lixiviation

⁹ Il s'agit d'une consommation « brute de CO₂ » n'intégrant pas le CO₂ généré et émis lors de la production de ciment.

et précipitation dans un autoclave à plus de 140 °C). Ce procédé a ensuite été intégré dans une seule opération en continu (131).

- **Minéralisation des déchets** ou de coproduits de l'industrie (30). *Les résidus de procédés industriels opérant à haute température, comme les procédés sidérurgiques, sont riches en chaux et/ou minéraux des ciments et sont facilement carbonatables (laitiers, scories, mâchefers). Ils peuvent venir en complément de ressources minières mais ne sont produits qu'en faible quantité par rapport au besoin de stockage du CO₂ émis (émissions anthropogéniques de l'ordre de 30 GT de CO₂ par an) (130).*

Enjeux

La **contrainte logistique** est très forte puisqu'il faut que les minéraux et le CO₂ se trouvent en très grandes quantités sur le même site. La problématique est donc d'amener le CO₂ là où on en a besoin et réciproquement (122). Des sites ont été repérés pour la minéralisation ex-situ dans la cadre du projet CARMEX. Il s'agit de sites miniers déjà en exploitation, sur lesquels se trouvent de vastes quantités de déchets miniers déjà finement broyés et pour lesquels du CO₂ serait disponible à proximité. Par ailleurs l'ouverture de nouvelles mines serait compliquée et impacterait négativement le bilan environnemental (130).

Au niveau des coûts, les facteurs limitants sont le captage du CO₂ en amont de l'opération de minéralisation, le transport du CO₂ ou le transport des minéraux carbonatables jusqu'à la source de CO₂ (122). Les principaux coûts associés au procédé de minéralisation à proprement parler, sont liés au broyage amont des réactifs et au chauffage nécessaire du milieu réactionnel.

■ Coût

Coût d'investissement

Pour l'usine de Calera en Australie, le coût d'investissement est compris entre **1 100 et 1 400 €** (pour traiter le CO₂ d'une centrale thermique au charbon) **par MWe** installé. Pour le développement de l'usine commerciale avec une capacité de 200 MWe, l'investissement est estimé entre 225 000 et 290 000 € (26). Dans le procédé Calera, le CO₂ est issu directement de fumées industrielles sans aucun traitement préalable.

Coût de fonctionnement

Le **coût de production varie entre 20 et 65 € par tonne de carbonate**. Ce coût intègre le coût de traitement de CO₂ (entre 50 et 130 € par tonne de CO₂ sachant qu'il faut 0,4 à 0,5 tonne de CO₂ pour produire une tonne de carbonate). Les coûts de captage et de transport du CO₂ ne sont pas intégrés.

Coût de traitement d'une tonne de CO₂

Les différents retours montrent des coûts variables selon les conditions de 20 à 130 €/tCO₂ traité :

*Le coût minimum de la valorisation sans considérer le captage du CO₂ est estimé à environ **50 € par tonne de CO₂** (132) (121). Cette estimation a été faite pour une unité à grande échelle en considérant les coûts d'investissement et d'opération.*

Une autre étude (126) estime le coût de traitement d'une tonne de CO₂ hors captage entre **70 et 130 € par tonne** de CO₂ valorisé. En tenant compte des coûts de captage (40 €/tCO₂), le coût total de traitement est de l'ordre de 105 à 165 €/tCO₂.

Le **procédé ICS** est une nouvelle technique de minéralisation, pour laquelle le coût de traitement de la tonne de CO₂ est de l'ordre de **19 € la tonne** (133). En intégrant les étapes de captage du CO₂ (9€/tCO₂) et de transport des minéraux (200km par rail depuis la carrière) (9€/tCO₂), le coût total de traitement est estimé à **37€/tonneCO₂**. Ce procédé intègre les étapes de captage du CO₂ et de minéralisation mais ne comprend pas l'étape de traitement et de compression du CO₂ pur. Les détails de ce procédé restent confidentiels et le coût du traitement devrait être confirmé par d'autres experts

(126). Cependant ce projet qui vise un démonstrateur commercial à l'horizon 2020, montre qu'une optimisation du procédé de minéralisation doit permettre de diminuer considérablement les coûts.

La fourchette importante de coûts annoncés traduit l'état de développement dans lequel se trouve la minéralisation à ce jour, certaines solutions étant encore à l'étude au laboratoire, avec des coûts difficiles à appréhender, tandis que d'autres sont au stade de pilote avec des coûts en baisse.

Rentabilité économique

Le stade de développement encore non mature de la minéralisation, les inconnues qui pèsent encore sur la valeur et l'utilisation des produits et leur acceptation dans le milieu de la construction notamment, couplé à la stagnation mondiale du déploiement du captage et stockage du CO₂, ne permettent pas encore de juger de la possible rentabilité économique de la minéralisation ex-situ. Parmi les raisons évoquées comme frein au développement de la minéralisation, on trouve notamment la faible valeur ajoutée des produits obtenus, comme par exemple le prix du calcaire de 4 à 5 € par tonne (30). *De plus, il est compliqué de connaître la composition finale du produit, que l'on ne peut pas toujours utiliser comme coproduits ou produits d'ajouts dans d'autres formulations pour des raisons normatives et de qualité insuffisante* (122).

Si le pessimisme est aujourd'hui de mise sur la minéralisation ex-situ, comme il l'est sur l'ensemble de la chaîne du captage et du stockage du CO₂, il n'en demeure pas moins que la minéralisation est la seule solution industrielle en mesure de suppléer le stockage géologique, là où ce dernier ne pourrait pas être mis en œuvre (121).

Le coût du procédé, même dans les cas favorables, reste élevé puisqu'il faut considérer le prétraitement des réactifs solides et l'énergie à apporter pour accélérer la réaction de minéralisation. *Le principal facteur concernant la rentabilité économique de la minéralisation reste la valeur économique de la tonne de CO₂* (121). Pour que la minéralisation soit compétitive, il serait nécessaire d'éviter les étapes de captage et de transport du CO₂, et pour cela utiliser directement les fumées industrielles comme intrant. Le procédé doit donc être adapté pour de faibles concentrations de CO₂ (134).

■ Bilan environnemental / Energétique

Résultats d'ACV

D'après une ACV qui intègre les activités d'extraction des minéraux, de transport en bateau (entre 4000 et 7000 km) et de captage du CO₂ d'une centrale électrique, la quantité de CO₂ évitée est de 106,9 à 175,9 kg/MWh en comparaison aux émissions d'une centrale électrique sans captage de CO₂ (380 kg/MWh) (135), soit une baisse de 28 à 46 % du bilan carbone initial.

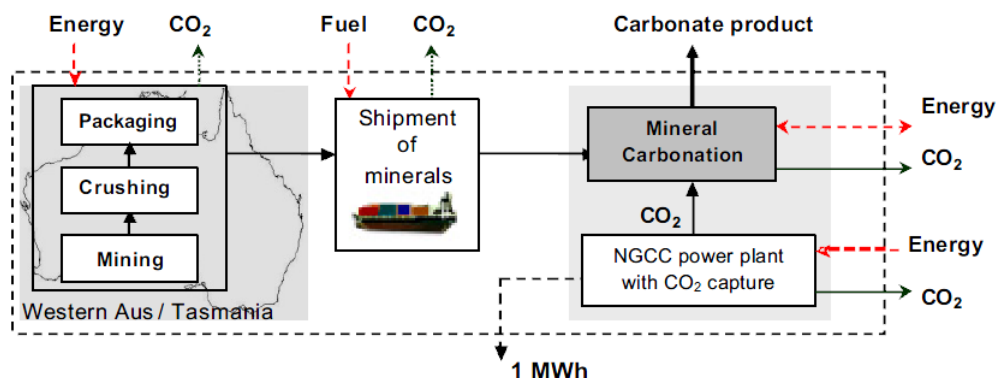


Figure 48 : Procédé considéré dans le cadre de l'ACV (135)

L'efficacité de séquestration du CO₂ varie entre 32,9 et 49,7 % (calculée selon le rapport suivant) (135).

$$\frac{\text{Quantité de CO}_2 \text{ séquestré}}{\text{Quantité de CO}_2 \text{ total (séquestré + généré lors des opérations)}} \times 100$$

Des bilans carbone ont été réalisés par « Edge Environment » pour les différentes voies de minéralisation. Les procédés Calera où le CO₂ provient directement des fumées industrielles et le cas de Alcoa pour la carbonatation des déchets de bauxite avec du CO₂ purifié ont été étudiés.

- Dans le cas du procédé Calera de minéralisation en « Eastern Australia », les émissions sont de l'ordre de **0,32 tonne de CO₂ par tonne de CO₂ utilisée** (26). L'étude envisage le captage du CO₂ d'une centrale alimentée en lignite à Victoria (Australie) sans nécessité de transporter les minéraux alcalins.
- Dans le cas d'Alcoa, les émissions sont de l'ordre de **0,53 tonne de CO₂ par tonne de déchet de bauxite utilisée**. Pour ce procédé, le CO₂ doit avoir une pureté de 85 %. Il est capté d'une centrale électrique au charbon avant d'être transporté par pipeline vers une raffinerie d'alumine située à 9 km pour la carbonatation des déchets de bauxite. 95 % des émissions dans ce cas correspondent au captage du CO₂ et à sa compression jusqu'à 200 bars.

Principales pollutions

Dans le cas de la minéralisation en voie aqueuse, différents additifs peuvent être utilisés (acide acétique ou HCl). Ces composés peuvent être toxiques (30).

Une attention doit être portée au chrysotile (ou amiante blanc), variété de serpentine amiantée pour laquelle la réglementation interdit toute utilisation ou transformation (Décret n°96-1133 du 24 décembre 1996 relatif à l'interdiction de l'amiante, pris en application du code du travail et du code de la consommation).

Efficacité énergétique

L'énergie nécessaire pour la minéralisation dépend de la **matière première à minéraliser** :

- En cas d'utilisation de minéraux provenant de gisements naturels : les étapes de traitement des minéraux sont nécessaires tels que l'extraction des gisements, le transport, le broyage et l'activation thermique, même si cette dernière étape n'est pas forcément nécessaire. Ces étapes de traitement, notamment celle du broyage, impliquent une importante consommation énergétique (118). Des possibilités d'amélioration importantes existent cependant pour réduire ce poste de consommation d'énergie, et sont au cœur de programmes de recherche actuels.
- Dans le cas de la minéralisation des déchets industriels, l'avantage est que le prétraitement ne représente qu'une petite étape dans la mesure où les déchets sont généralement finement broyés, d'où une consommation énergétique moindre (25).

Dans les deux situations, de l'énergie est nécessaire pour les étapes de transformation chimique avec utilisation éventuelle d'additifs (recyclage et pertes) ainsi que la séparation des carbonates et des co-produits de réaction (118). On note que ces co-produits sont essentiellement de la silice, qui peut elle-aussi trouver des voies de valorisation.

De plus, la **qualité du CO₂** à atteindre impacte directement la consommation énergétique du procédé de minéralisation :

- L'utilisation de CO₂ de haute pureté requiert des procédés de captage du CO₂ comme le captage par postcombustion ou précombustion. La consommation énergétique est dans ce cas supérieure à celle d'utilisation directe du gaz de combustion.
- *En utilisant directement le gaz de combustion avec une faible concentration du CO₂ il n'y a pas besoin de dépense d'énergie pour le captage du CO₂. Par contre le taux de conversion est normalement faible. Il faut alors apporter de l'énergie pour améliorer ce taux* (120) (121).

■ Retours d'Expériences – Acteurs – Programmes de recherche

A l'heure actuelle, il n'existe pas encore d'unité d'échelle industrielle. Cependant le développement d'unités pilotes ou de démonstrateurs a commencé au cours des dernières années notamment en Australie ou aux Etats-Unis en bénéficiant d'un soutien financier au niveau de l'état. Les principaux acteurs impliqués sont Alcoa, Calera, Skyonic et GreenMag.

Principales unités au niveau de démonstrateurs préindustriels

Procédé d'Alcoa pour la carbonatation de déchets industriels (Etats-Unis / Australie) (26)

Alcoa a mis en place en 2007 un procédé de carbonatation des déchets industriels dans une raffinerie d'aluminium à Kwinana (Australie). Il s'agit d'un procédé de carbonatation des déchets de bauxite. Le CO₂ de haute pureté (85 %), capté depuis l'usine d'ammoniac CSBP, réagit avec les composants alcalins des déchets pour produire les carbonates. La consommation de CO₂ est seulement de 30 à 35 kg par tonne de déchets, ce qui permet d'utiliser à l'année un total de 70 000 tonnes de CO₂ (136). Le produit obtenu n'est pas d'une grande utilité mais est peu toxique et plus facile à stocker que les déchets de bauxite. Le coût supplémentaire de l'opération de carbonatation (transport par pipeline pendant 8 km du CO₂) incluant le coût d'investissement, d'exploitation et de maintenance est estimé à 7 € par tonne de CO₂ équivalent.

En parallèle, Alcoa a construit une unité pilote pour démontrer la faisabilité de la conversion, avec une haute efficacité, du gaz de combustion en carbonates et bicarbonates à l'aide d'un système d'épuration comportant un catalyseur enzymatique. Pour la construction de cette unité dans une raffinerie d'aluminium au Texas, le département de l'énergie des Etats-Unis (DOE) a investi 12 millions de dollars.

Projet Calera (Etats-Unis / Australie)

La technologie utilisée par Calera permet de transformer le CO₂ en carbonate qui peut, dans certaines limites, rentrer dans la composition de certains ciments.

Les propriétés du ciment composé, obtenu avec ce carbonate, restent à démontrer, tout comme son intérêt économique par rapport au ciment obtenu avec le calcaire moulu de carrière, actuellement utilisé et bien moins cher (122).

Une plate-forme électrochimique innovante a été installée pour obtenir un produit alcalin requis comme matière première (137).

Le procédé développé par Calera est capable de minéraliser directement le CO₂ contenu dans le gaz de combustion en carbonates pour produire des matériaux de construction tels que du ciment en utilisant 500 kg de CO₂ par tonne de ciment produit (30) (26). Aujourd'hui, une unité de démonstration en Californie a été installée, afin de capturer 30 000 tonnes de CO₂ par an (équivalent à une centrale de gaz de 10 MWe), pour un investissement de 13 millions d'euros par le DOE (125) (26).

En 2010, Calera a démarré un autre démonstrateur à Victoria en Australie. Il est envisagé d'utiliser 300 000 tonnes de CO₂ par an, issu d'une centrale à charbon pour produire environ 1 million de tonnes de matériaux de construction à une échelle de 200 MW (125) (26). La quantité d'eau nécessaire au procédé de minéralisation aqueuse est de 7,5 tonnes par tonne de CO₂ utilisé et l'énergie requise est de 0,176 MWh (26). L'investissement pour cette usine de Calera en Australie est de 82 millions d'euros.

Partenariat Solidia Technologies – Lafarge (Etats-Unis) : le CO₂ valorisé dans le béton

Le groupe Lafarge a signé avec la société américaine Solidia Technologies un accord de partenariat qui vise à industrialiser une technique innovante pouvant réduire l'empreinte environnementale du béton préfabriqué. Cette technique limite les émissions de CO₂ dans le processus de fabrication du ciment mais utilise surtout le CO₂ dans la production de béton préfabriqué en l'injectant dans le matériau, apportant alors des propriétés renforcées au béton par une modification de sa microstructure. Le bilan carbone de la filière pourrait ainsi diminuer de 70 %. L'objectif du partenariat

est de démontrer la faisabilité d'une production commerciale au cours du 1er semestre 2014, l'idée étant ensuite de commercialiser conjointement la solution auprès des entreprises de préfabrication.

Projet de Skyonic (Etats-Unis)

Ce projet de 125 millions de dollars (124) a reçu un financement de 25 millions de dollars par le DOE et 35 millions par BP, Conoco Philips et PVS Chemicals entre autres (138) (124). Le but est de développer une unité industrielle au Texas pour capter le CO₂ de la cimenterie Capitol Granulats Inc. à San Antonio, et de l'utiliser pour produire du bicarbonate de sodium ou de soude grâce au procédé de minéralisation.

La construction de cette usine a démarrée en 2012 et la production commencera au cours de l'année 2014. Cette usine devrait capturer 75 000 tonnes de CO₂ par an pour produire 157 000 tonnes de bicarbonate (124). Il est aussi envisagé d'utiliser 150 000 tonnes de CO₂ pour produire d'autres produits chimiques tels que l'acide chlorhydrique (138).

D'après le directeur de Skyonic, le coût envisagé du captage de CO₂ et de la transformation en bicarbonate est d'environ 45 \$ par tonne de CO₂ (124).

GreenMag Group (Australie)

Le GreenMag Group et l'Université de Newcastle (NSW) ont reçu une subvention de 3 millions de dollars par le Coal Innovation NSW pour développer en 2012 une unité pilote de carbonatation minérale. L'objectif est d'optimiser le procédé de carbonatation en utilisant le CO₂ capté des centrales électriques au charbon de NSW (139).

Une équipe de chercheurs est en charge d'optimiser et de démontrer la faisabilité technico-économique du procédé de carbonatation ainsi que d'accélérer la réaction chimique entre le CO₂ et la roche.

Si les résultats du pilote sont positifs, il est prévu de développer une usine de démonstration à l'échelle industrielle (100 000 tonnes par an de CO₂) avec un coût d'investissement d'environ 85 millions de dollars à l'horizon 2016. Il serait ensuite envisagé de construire en 2020 une usine utilisant environ 20 Mt/an de CO₂ pour un coût de 0,7 à 1,5 milliard d'euros (126).

Carbon 8 (Angleterre)

En Angleterre, au moins 2 usines de carbonatation utilisant les résidus de déchets urbains traités par incinération fonctionnent déjà et fabriquent des granulats. Elles sont opérées par la société Carbon8 dirigée par Mme Paula Carey, adossée à l'Université de Greenwich (122).

Carbon 8 utilise une solution brevetée appelée « Accelerated Carbonation Technology (ACT) » qui permet d'accélérer le processus naturel de carbonatation de sols et de déchets. D'après les concepteurs, la technologie permet d'utiliser les émissions de CO₂ issus des déchets à partir de sources locales, de capturer d'importants volumes de CO₂, et de valoriser le produit final obtenu (140).

Programmes de recherche

Projet ALCATRAP (Allemagne)

Ce projet, qui s'est déroulé de 2008 à 2011 à Nuremberg, avait pour objectif l'optimisation du procédé ALCATRAP (Alcaline Carbon Traping). Les étapes du projet ont été de développer et comprendre le procédé puis de le tester au sein d'une unité pilote. Il regroupe deux instituts de recherche universitaire, le « Department of Hydrology » de l'Université de Bayreuth et le « Department of Clay and Interface Mineralogy » de RWTH Aachen avec l'investissement du Ministère allemand de la science et de la recherche (141).

Le procédé ALCATRAP consiste en une minéralisation aqueuse en mono-étape. Elle permet de piéger le CO₂ directement sous forme de calcite, ou indirectement dans une solution alcaline qui peut être injectée dans un aquifère pour un piégeage minéral. Le réacteur de carbonatation est placé suite

à la sortie du gaz de combustion d'une usine de gazéification de biomasse. Il s'agit d'un enjeu pour le procédé puisque la composition du gaz varie selon la biomasse (142).

Situation en France

En France les activités sur la minéralisation *ex-situ* sont à ce jour limitées et il n'existe pas de projets pilotes ou de démonstration. Cependant, il existe des projets de recherche multipartenaires.

Projet ANR CARMEX (France)

Ce projet, financé par l'ANR, entre 2009 et 2012, regroupe des partenaires industriels tels que TOTAL, des bureaux d'études (Bio-Intelligence Service), des partenaires publics tels que le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), l'Institut de Physique du Globe de Paris et des chercheurs du Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503) basé à l'Institut National Polytechnique (INP) de Toulouse (143).

Le but du projet fut d'évaluer la carbonatation minérale *ex-situ* dans sa globalité via la réalisation d'une analyse de cycle de vie. L'étude s'est focalisée sur des situations favorables : la minéralisation de résidus miniers broyés de composition appropriée et disponibles à proximité des centres d'émission de CO₂. Dans la cadre du projet, une évaluation des ressources minérales disponibles, une évaluation et une optimisation des étapes de précipitation des carbonates et une étude des mécanismes mis en jeu ont été effectuées. Ces études avaient pour objectif d'optimiser la carbonatation accélérée en une étape (123).

Les faits marquants concernant le projet sont (130) :

- *La réalisation d'un système d'information géographique (SIG), à l'échelle mondiale, pour croiser les ressources en résidus miniers, de roches mafiques et ultramafiques, et les émissions de CO₂. Cela a permis d'identifier des zones favorables au développement de la filière, notamment en Nouvelle-Calédonie.*
- *L'obtention de rendements très prometteurs (70-90% de conversion), à des conditions de pression assez modérées, sans additif chimique avec le développement d'un procédé innovant de minéralisation en mono-étape. Le procédé en question a démontré sa capacité à traiter des roches naturelles d'origine diverse, ce que les procédés qui utilisent des additifs chimiques ne permettent pas. Le procédé a vocation à opérer en mode continu, et sa transposition à l'échelle industrielle, de par son principe de fonctionnement qui permet de surmonter des freins cinétiques importants, ne fait pas de doute. Le développement du procédé vers l'échelle pilote nécessite des développements supplémentaires. Le Centre National de Recherche Technologique (CNRT) « Nickel et son environnement » de Nouvelle Calédonie a alloué en 2014 un financement de 18 mois portant sur l'étude de la minéralisation dans le contexte néo-calédonien, qui contribuera en partie au développement de la technologie.*
- *Le développement d'un outil de calcul pour comparer les bilans environnementaux de scénarios de stockage par carbonatation minérale et stockage géologique d'une centrale à charbon, en fonction des procédés et des indicateurs d'impact étudiés. La viabilité de cette filière se situe principalement au niveau de l'optimisation des conditions opératoires du procédé.*

Projet SAPICO2 (France / Angleterre)

Ce projet, d'un montant de 860k€ financé en partie par des fonds INTERREG, est planifié sur la période 2011 – 2015. Il regroupe des partenaires anglais (University of Greenwich, Carbon8 Systems Ltd) et français (Université de Picardie - Jules Verne).

SAPICO2 vise à créer des éco-matériaux avec du ciment-carbonate pour réduire le volume des déchets et favoriser la réutilisation du CO₂ émis par des petites et moyennes entreprises.

Ce projet commun s'appuie sur la réaction rapide du gaz carbonique (CO₂) avec des résidus solides conduisant à la formation de granulats carbonatés. S'intégrant dans la démarche de l'éco-construction, SAPICO2 a pour objectif de montrer l'intérêt économique de cette technologie innovante

de part et d'autre de la Manche et de poser les bases pour la création d'un futur centre de transfert transfrontalier(144).

- Autres projets.

Par ailleurs, il existe des projets sur des technologies comparables à minéralisation décrite ci-dessus, utilisant du CO₂ pour aboutir à un carbonate.

Des sociétés comme SOLVAY par exemple ont étudié la minéralisation de saumures industriels, pour produire du carbonate de sodium (122). Le projet DECALCO (2006-2007), soutenu par l'ANR, et piloté par le BRGM étudiait la carbonatation des saumures résiduelles issues de la production du carbonate de soude. L'objectif était de réduire les émissions de CO₂ tout en neutralisant les résidus alcalins pour pouvoir les recycler comme matière première secondaire.

■ Facteurs de succès

- Voie de valorisation avec un très fort potentiel d'utilisation du CO₂ car il existe une très grande quantité de ressources minérales nécessaires pour la carbonatation (126). *Cette solution répond à l'échelle du problème, puisque la capacité de stockage minérale du CO₂ est très largement supérieure aux émissions anthropiques (121).*
- *Il n'y a pas besoin de mobilisation de terres agricoles de par l'abondance et la localisation géographique des matériaux carbonatables. Cette technique n'aurait pas d'incidence sur la sécurité alimentaire (121).*
- La réaction de carbonatation est un procédé exothermique qui produit de l'énergie, par la suite valorisable (126).
- Certains produits de la carbonatation du CO₂ peuvent être utilisés comme matériaux de construction (126).
- Les produits issus de la carbonatation du CO₂ sont très stables, il n'y a pas de risque de réémission du CO₂ sauf en cas d'exposition à de très hautes températures.
- *La durée de séquestration du CO₂ est importante (30) (121). Comme toute solution de stockage du CO₂, son acceptation sociale est un point important à éclaircir. Compte tenu de la pérennité et de l'inocuité des produits de réaction, la minéralisation ne devrait a priori cacher ni coût ni risque sur le long terme. (121).*
- Il est possible d'utiliser des matières premières à faible coût tels que les déchets de l'industrie minière (30).
- Possibilité d'utilisation de fumées industrielles directement sans besoin de capter le CO₂ et donc sans utilisation de catalyseurs (30).

■ Inconvénients

- La réaction de carbonatation du CO₂ est un procédé lent qui doit être accéléré pour toute application industrielle (126) (145).
- Le besoin énergétique et le coût économique sont importants dus aux étapes de préparation des réactifs solides (exploitation des gisements, transport, broyage et activation si nécessaire), de conditionnement et d'élimination des carbonates et des sous produits (126) (145). Des développements en cours laissent cependant entrevoir des marges significatives d'amélioration. Il demeure que l'apport d'énergie nécessaire ne peut qu'être très partiellement compensé par l'énergie libérée par la réaction de carbonatation (145).
- Pour chaque tonne de CO₂ valorisée, 2 à 3 tonnes de carbonates sont générées ainsi que de l'eau. Il est nécessaire de traiter cette eau par la suite (129) (146).

- Peu d'unités pilotes en raison des investissements importants, et du manque général de soutien et d'engagement dans le domaine du stockage du CO₂, que reflète le cours trop bas de la tonne de CO₂ (30).
- Le marché potentiel des produits est limité et l'acceptabilité sociale des produits n'est pas acquise (30).
- *La contrainte logistique est très forte puisqu'il faut que les minéraux et le CO₂ se trouvent en très grandes quantités sur le même site (122).*



2.6.1 PRESENTATION GENERALE

■ Principe

Il existe différentes voies de conversion du CO₂ par addition d'hydrogène : l'**hydrogénation** (réaction avec une molécule de dihydrogène), l'**électrolyse** (Réaction avec du H₂ provenant généralement de la dissociation électrique d'eau), l'**électrocatalyse** et la **photoélectrolyse** (réaction avec des protons et des électrons obtenus à partir de composés hydrogénés dissociés par apport d'énergie électrique, solaire ...). L'électrolyse, l'électrocatalyse et la photoélectrolyse seront étudiées en détails dans la suite du rapport (§ 2.9.).

L'hydrogénation du CO₂ est le procédé le plus étudié. Il consiste en l'addition d'une molécule de dihydrogène à une molécule de CO₂. Ce procédé a besoin d'une quantité d'énergie suffisante afin de « casser » les liaisons stables de la molécule de CO₂, et de produire le réactif H₂ de la réaction. L'hydrogénation du CO₂ sera d'autant plus intéressante commercialement que les produits obtenus seront valorisables et que l'énergie utilisée proviendra de ressources renouvelables (énergie solaire ou éolienne par exemple). Dans ce cas, cette réaction ne produit pas de CO₂ supplémentaire.

L'hydrogénation du CO₂ permet d'obtenir plusieurs produits à valeur énergétique ainsi que des produits chimiques. Afin d'améliorer le rendement et les conditions de réaction, différents catalyseurs sont utilisés.

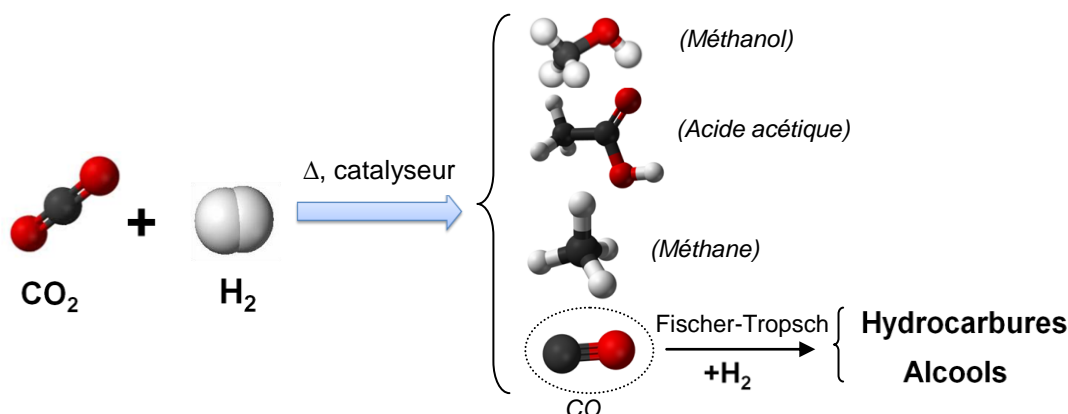
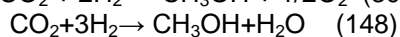
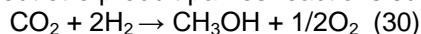


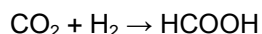
Figure 49 : Hydrogénation du CO₂

Principaux produits générés par hydrogénation du CO₂

Méthanol : L'intérêt du méthanol est qu'il est à la fois un intermédiaire pour l'industrie chimique et un produit à valeur énergétique (additif dans les carburants), malgré sa toxicité. De nombreux composés dérivent du méthanol, comme les oléfines (éthylène, propylène, butène). Par ailleurs, le DME (Diméthyle éther), est également synthétisé à partir de méthanol, et pourrait être utilisé comme diesel de substitution (30). Pour cette transformation, un catalyseur à base de Cu/Zn/Al₂O₃ est utilisé (147). Le méthanol par hydrogénation peut être produit par les réactions suivantes :

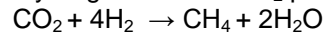


Acide formique : Il s'agit du plus simple des acides carboxyliques. Il a plusieurs applications industrielles.



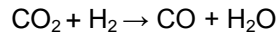
Des voies permettant à l'acide formique de stocker de l'hydrogène pour fournir du H₂ aux piles à combustible via la décomposition catalytique sans émission de CO sont étudiées (149).

Méthane : Le méthane est obtenu par hydrogénation du CO₂ par la réaction de Sabatier :

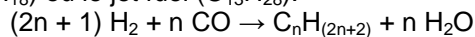


Cette réaction intégrée avec l'électrolyse de l'eau pour produire de l'hydrogène à partir d'énergie renouvelable est le procédé connu comme la méthanation. Ce procédé se développe actuellement, notamment comme voie de stockage d'énergie. La méthanation est décrit plus en détails dans la suite du rapport (Cf. partie « Méthanation »).

Monoxyde de carbone : Le CO₂ est converti en CO par la réaction RWGS (Reverse Water-Gas Shift) :



Hydrocarbures : Le CO peut ensuite être converti par la réaction de Fischer-Tropsch. Il s'agit d'une hydrogénation permettant l'obtention d'hydrocarbures tels que le méthane, le diesel (C₁₆H₃₄), l'essence (C₈H₁₈) ou le jet fuel (C₁₃H₂₈).



Ethanol : L'éthanol est généralement préféré au méthanol car il est plus simple à manipuler, à transporter, pas toxique, et il se combine mieux avec le gasoil (150). Il entre par exemple dans la composition des carburants E10 et E85. La conversion en éthanol par la réaction Fischer-Tropsch est d'environ 25 % avec l'utilisation de catalyseurs tels que K₂CO₃, β-Mo₂C et K/Zr/Zn/Mn (151). Il peut aussi être obtenu par hydrogénation directe du CO₂. Il est aussi possible de produire d'autres alcools plus complexes comme le propanol ou le butanol.

De nombreux travaux sont réalisés sur des thèmes complémentaires permettant à l'hydrogénation du CO₂ de se développer. Il s'agit principalement de la production d'hydrogène de manière décarbonée, enjeu principal de cette voie, et la conversion du gaz de synthèse en carburant de synthèse (par réaction Fischer-Tropsch) (30).

■ Caractéristiques du CO₂ requis

Qualité du CO₂ requis

*Les réactions d'hydrogénation du CO₂ sont des **réactions catalytiques sensibles à certains composés** pouvant agir comme inhibiteurs. De ce fait, **le gaz de combustion utilisé doit être purifié**. Le gaz issu des cheminées de cimenterie par exemple présente une concentration en CO₂ de l'ordre de 20%, le procédé doit alors être capable de traiter les 80% restants. Dans ce cas, les installations seraient surdimensionnées et les investissements très lourds (152). Néanmoins les recherches continuent pour trouver les catalyseurs capables d'opérer avec du CO₂ non purifié présentant des impuretés industrielles (30).*

- Au CRI en Islande, la concentration en CO₂ est comprise entre 70 et 95 % en fonction des sources de CO₂ pour la production de méthanol. Toutefois, les fumées sont entièrement désulfurisées (30).

Conditionnement

❖ Hydrogénation du CO₂ directe en méthanol

- Dans l'usine « George Olah » dirigée par le CRI en Islande, le méthanol est produit grâce au procédé Luigi d'hydrogénation du CO₂ à une pression de 50 bars et une température d'environ 225 °C (147).
- La réaction d'hydrogénation du CO₂ dans l'usine pilote à l'Université de Northern Arizona est réalisée à 260 °C et 83 bars. De ce fait, le gaz entrant doit être préchauffé et comprimé jusqu'à 83 bars (153).

❖ Réaction RWGS

Les analyses thermodynamiques montrent qu'à pression atmosphérique, la production de CO et de H₂O nécessite une température de 850 °C (154). Couramment, la réaction peut se produire à plus faible température en présence de catalyseurs. Normalement le catalyseur utilisé est à base de cuivre et de nickel (106). Pour améliorer la conversion du CO₂, l'eau doit être retirée à l'aide d'une membrane. La conversion du CO₂ en CO est d'environ 80 % (155).

❖ Synthèse Fischer-Tropsch

Le procédé « Fischer-Tropsch » pour produire des hydrocarbures est une réaction catalytique qui est réalisée à des températures comprises entre 200 et 350 °C, et des pressions élevées de 10 à 60 bars (156) (157). Cependant, il existe un autre procédé pour produire les cires de haute masse molaire à des températures plus faibles (200 à 240 °C) sur un catalyseur à base de cobalt (157).

Quantité de CO₂ utilisée

Malgré quelques cas industriels, l'hydrogénation est une technologie qui reste au stade de développement. A l'heure actuelle la quantité de CO₂ utilisé par cette voie est négligeable. Cependant, il existe certaines données sur la production de méthanol, voie la plus avancée à ce jour. Dans l'usine du CRI en Islande, la capacité de production envisagée est de 5 millions de litres par an pour une consommation de CO₂ de 4 500 tonnes par an (158).

D'après le procédé utilisé dans une usine pilote à l'Université de Northern Arizona, pour produire du méthanol par hydrogénation du CO₂, le rapport molaire H₂/CO₂ est de 3/1 (153), ce qui correspond au ratio stœchiométrique de la réaction.

2.6.2 ETAT DES LIEUX TECHNOLOGIQUE

■ Etat des lieux

Maturité technologique

Il s'agit d'une technologie au **stade de recherche**. Toutefois, il existe des **unités au stade préindustriel sur la production de méthanol** telles que l'usine George Olah en Islande ou celle de Mitsui Chemicals au Japon.

En France, d'après les experts du projet VitESSE2, la production de méthanol par hydrogénation du CO₂ avec l'hydrogène obtenu par électrolyse (effectuée avec de l'énergie renouvelable) pourrait arriver au stade industriel d'ici 10 ans (108) (152). Cette étape ne pourrait voir le jour qu'avec le développement d'unités pilotes et de démonstrateurs (108). Actuellement en France, les conditions de marché, les conditions règlementaires et le niveau de maturité de cette filière ne sont pas réunis pour inciter les industriels à se lancer dans ce procédé, d'autant plus que les défis technologiques sont encore nombreux (152).

Potentiel d'émergence

La quantité de CO₂ valorisable par cette voie dépend des caractéristiques des produits obtenus. Le potentiel d'utilisation des carburants (méthanol, DME, éthanol) est important en comparaison avec le potentiel d'utilisation des produits chimiques comme l'acide formique (159).

Le remplacement de 10 % de la consommation mondiale de pétrole par du méthanol renouvelable et/ou du diméthyléther représenterait une utilisation de CO₂ de plus de 1 GT par an (26). Cependant, la voie la plus réaliste pour l'utilisation du méthanol renouvelable à grande échelle est de le mélanger avec de l'essence traditionnelle.

Aux Etats-Unis, les quantités de CO₂ requises pour la production d'un million de tonnes de produits issus de l'hydrogénation ainsi que les potentiels d'utilisation de CO₂ par an sont présentés au sein du Tableau 20 pour différents produits (39).

Tableau 20 : Potentiels d'utilisation du CO₂ pour l'obtention de différents produits (39)

	Consommation de CO ₂	
	MT CO ₂ / MT produit	MT CO ₂ / an
Essence	3,14	1229*
Diesel	3,14	416*
Méthanol	1,375	11*
Acide formique	0,95	0,5

(*) Les valeurs sont spécifiques aux Etats-Unis.

Au niveau mondial, le potentiel d'utilisation de CO₂ pour produire du méthanol par hydrogénation est estimé supérieur à 300 MT par an (26).

Besoins en recherche

L'hydrogénation du CO₂ est une des voies de valorisation du CO₂ les plus étudiées. L'objectif est d'améliorer les étapes du procédé telles que la production de dihydrogène de manière décarbonée, la réaction RWGS, la synthèse Fischer-Tropsch ou la conversion de méthanol en oléfines.

- L'hydrogénation nécessite une grande quantité de H₂. La production de dihydrogène est donc le principal verrou pour cette voie puisque la consommation énergétique représente un coût très élevé. Il s'agit alors du principal besoin en recherche dans le but de produire du H₂ de manière décarbonée et de diminuer au maximum le coût (30) (160).
- Les recherches sur les catalyseurs sont nécessaires afin d'augmenter les rendements de conversion, et travailler avec du CO₂ non pur comportant des impuretés industrielles.

Enjeux technologiques

La production d'hydrogène

La production d'hydrogène est la clé technologique et économique de cette voie car environ 80 % de l'énergie totale requise pour l'hydrogénation du CO₂ correspond à la production d'hydrogène (147). Les coûts de production restent notamment très élevés, ce qui est un obstacle pour des utilisations à grande échelle. De nouvelles voies prometteuses sont en cours d'élaboration (161).

- A partir des énergies fossiles : cette voie représente actuellement 95 % de la production de dihydrogène. Les molécules d'hydrocarbures sont cassées par la réaction de reformage sous l'action de la chaleur : du dihydrogène est libéré. Le procédé le plus courant et le moins cher est le vaporeformage de gaz naturel. Cependant, son prix de revient est égal au triple de celui correspondant au gaz naturel. Cette méthode a l'inconvénient de rejeter environ 10 kg de CO₂ dans l'atmosphère par kilogramme de H₂ produit (162).
- La décomposition de l'eau : cette méthode consiste à scinder la molécule d'eau et à obtenir des atomes de dihydrogène et de dioxygène selon la réaction : $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$
L'intérêt est d'utiliser des énergies renouvelables pour la dissociation. Les procédés les plus intéressants actuellement sont :
 - L'électrolyse : Il s'agit de la décomposition de l'eau par action d'un courant électrique. Le coût de cette voie est élevé (3 à 4 fois plus cher que le reformage de gaz naturel) et le rendement global est faible. Il y a besoin d'un courant électrique à très faible coût pour être rentable et de hautes températures pour améliorer le rendement global.
 - Les cycles thermochimiques : La scission se produit à des températures comprises entre 800 et 1 000 °C, qui pourraient être obtenues par le biais de réacteurs nucléaires ou de centres solaires.

- A partir de la biomasse : Le gaz de synthèse est produit par gazéification de la biomasse pour aboutir à de l'hydrogène obtenu par purification. L'avantage de cette voie est que le bilan carbone est limité puisque le CO₂ émis est équivalent à celui absorbé par les plantes pendant leur cycle de vie.

Pour profiter du surplus d'énergie renouvelable, il faudrait produire du dihydrogène en discontinu. Dans un fonctionnement discontinu, des électrolyseurs flexibles doivent être développés. *Le coût de production de l'hydrogène électrolytique dépendra du coût de l'électricité disponible mais aussi du nombre d'heures de fonctionnement des électrolyseurs. L'enjeu est la production flexible massive d'hydrogène à un coût raisonnable* (152).

Les catalyseurs

Les réactions catalytiques peuvent être affectées par des substances agissant comme inhibitrices et réduisant les rendements de la réaction.

Dans la synthèse de Fischer-Tropsch, les catalyseurs utilisés sont très sensibles à certains composés. Ceux-ci peuvent provoquer une désactivation du catalyseur. C'est le cas par exemple des goudrons ou des composés azotés. Des valeurs limites ont ainsi été définies pour ces composés "poisons" du catalyseur au sein du gaz de synthèse (Cf. Tableau 21). Il existe aussi des spécificités sur le rapport H₂/CO dans le gaz de synthèse qui doit être égal ou supérieur à 2. De plus, les concentrations en gaz inertes (N₂, CO₂, CH₄) doivent être aussi faibles que possibles (des teneurs de l'ordre de 15 % sont acceptables d'un point de vue technique) (156).

Tableau 21 : Teneurs limites des impuretés dans le gaz de synthèse (163)

Particules	~ 0,01 mg/Nm ³
Goudrons	~ qq ppm _v
Composés soufrés (H ₂ S, COS, CS ₂ ...)	~ 1 ppm _v
Composés azotés (NH ₃ , HCN...)	~ 1 ppm _v
Halides (HF, HCl...)	~ 1 ppm _v
Métaux alcalins (K, P...)	~ 10 ppb _v

Actuellement, des procédés de purification des gaz de combustion existent et sont accessibles économiquement. Néanmoins, des programmes de recherche concernent les systèmes catalytiques capables d'opérer correctement en présence d'impuretés (30).

Les catalyseurs utilisés pour la synthèse Fischer-Tropsch sont sélectifs pour la formation d'hydrocarbures mais ne le sont pas à la longueur de la chaîne des hydrocarbures obtenus. Il est ainsi produit un mélange de divers hydrocarbures.

La séparation des hydrocarbures de ce mélange requiert une consommation énergétique supplémentaire. Il existe des recherches en cours pour développer des catalyseurs sélectifs à l'obtention des hydrocarbures de longue chaîne (106).

■ Coût

Coût d'investissement

A ce jour, les informations publiques concernant le coût d'investissement sont limitées aux usines qui produisent du méthanol.

- En Islande, l'investissement total pour l'usine George Olah dirigée par le CRI, pour une production évaluée à environ 2 millions de litres de méthanol à partir de CO₂ par an, est d'environ 6 millions d'euros (164).

- L'investissement pour le projet français VitESSE2, envisageant la construction d'une unité pilote pour produire du méthanol à une échelle semi-industrielle, est de 3,9 millions d'euros (160).
- Au Japon, l'investissement d'une unité pilote de production de méthanol avec une capacité de production de 100 tonnes par an a été de 10,3 millions d'euros (165).

Coût de fonctionnement

Dans le cas de la production de méthanol de l'usine du CRI, le coût de fonctionnement est fortement dépendant de la source d'électricité. En utilisant une source géothermique le coût de production varie de 948 à 1127 €/tonne de méthanol. En utilisant une source hydraulique, le coût oscille entre 610 et 724 €/tonne de méthanol.

Les coûts de production en utilisant d'autres sources d'énergie renouvelables telles que l'énergie éolienne (1 501 à 2 492 €/tonne) et solaire (2 323 à 7 304 €/tonne) sont supérieurs (147).

Ces coûts sont aujourd'hui élevés par rapport aux coûts de production « conventionnel » de méthanol utilisant les ressources fossiles (de 100 à 255 €/tonne de méthanol) comme le montre la Figure 50.

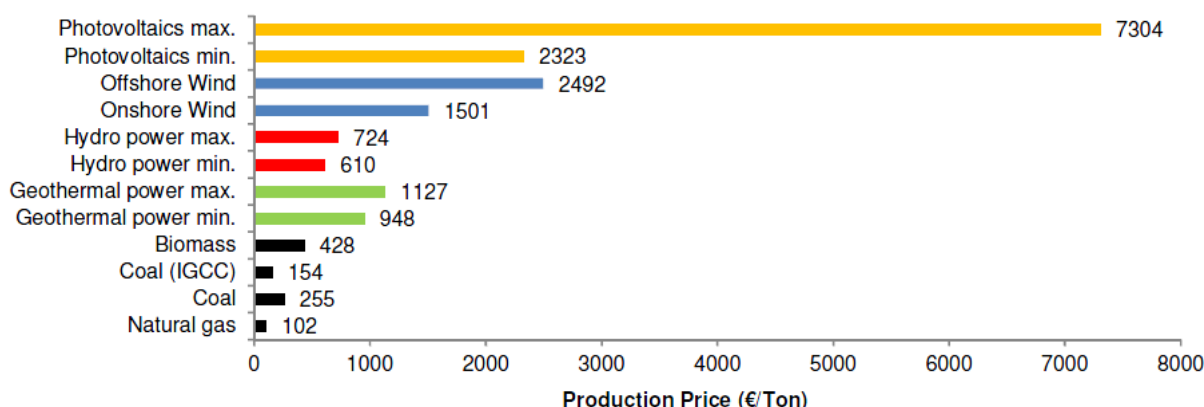


Figure 50 : Coûts estimés de production de méthanol par des voies renouvelables en Islande (géothermal, hydropower) et aux Pays-Bas (PVs, wind) en comparaison avec des méthodes conventionnelles (biomass, coal, natural gas) (147)

En Islande, les contributions aux coûts de production sont d'environ (147) :

- **76% pour l'électricité**
- 20 % d'investissement
- 8 % de maintenance
- 6 % pour les frais liés au personnel

Le coût de l'électricité est donc l'élément le plus important. Il représente 76% des coûts de production environ. 80% de cette électricité n'est utilisée que pour la production de dihydrogène (108).

Coût du dihydrogène

Le coût de l'hydrogénation du CO₂ pour produire des carburants ou des produits chimiques dépend fortement du coût du dihydrogène. Les coûts de production de dihydrogène à partir de charbon ou de gaz naturel sont respectivement de 0,27-1,37 €/kg et 1,86-2,38 €/kg (159). Ces coûts sont plus faibles que ceux pour la production à partir d'énergie éolienne qui sont d'environ 4,7 €/kg. Cependant d'après le NREL, il est envisageable de diminuer le prix jusqu'à 4,38 €/kg grâce à l'optimisation du procédé (166). L'objectif actuel d'après la DOE (U.S. Department of Energy) est de diminuer ce coût pour atteindre 1,5-2,25 €/kg H₂ en 2015 (167).

Coût de traitement d'une tonne de CO₂

Dans le Tableau 22, les coûts de traitement d'une tonne de CO₂ sont donnés pour chaque produit envisagé. Ce coût est calculé en fonction des prix aux Etats-Unis et en considérant un coût de production de H₂ de 3,5 \$/Kg, soit 2,6 €/kg, de la façon suivante :

Coût de traitement du CO₂ (\$/tonne) = Coût H₂ + Coût CO₂ – Bénéfice brut de la vente du produit

Tableau 22 : Coût de traitement d'une tonne de CO₂ pour différents produits (39)

	Coût de traitement du CO ₂ (\$/tonne CO ₂)
Méthanol	190
Diesel	237
Essence	247
Urée	-183
Plastique (PE, carbonate)	-760
Acide formique	-1 075
Acide Acrylique	-1 988

Rentabilité économique

La rentabilité de l'hydrogénation dépend de plusieurs facteurs : les prix de l'électricité (pour produire de l'hydrogène), du CO₂, du baril de pétrole, de vente du produit, les subventions allouées et l'évolution du contexte réglementaire (exemple du pourcentage de méthanol dans les carburants) (30).

Selon une étude réalisée par le Carbon Sequestration Leadership Forum, le bilan économique est différent selon le produit obtenu à partir de l'hydrogénation du CO₂. Le bénéfice net est plus important pour la production de produits chimiques comme l'acide formique (d'environ 1 000 \$/tonne) que pour la production de carburants comme le méthanol (d'environ -200 \$/tonne) (39).

La rentabilité économique n'a été montrée réellement pour aucun projet d'hydrogénation du CO₂. *D'après les experts consultés, la production de méthanol à partir de l'hydrogénation du CO₂ en utilisant de l'hydrogène produit de façon décarbonée n'est pas encore rentable* (152).

Il existe toutefois certains projets qui envisagent la rentabilité de l'hydrogénation pour un prix du baril de pétrole autour de 50 \$, soit environ 37 euros.

- Windfuels a réalisé une étude pour estimer la rentabilité de la production de **carburants** à partir de l'hydrogénation du CO₂, avec une source d'énergie éolienne, en fonction du prix du baril de pétrole et du prix de l'électricité. Pour un prix de l'électricité de 11,25 €/MWh et une efficacité de l'usine de 55 %, le coût total pour produire le diesel est estimé d'environ 0,42 €/L. Sont pris en compte dans le calcul le coût de l'énergie pour produire le diesel (0,20 €/L), le coût du CO₂ (0,07 €/L) et le coût requis pour amortir l'usine (0,15 €/L). Avec cette estimation, le coût du carburant est compétitif à partir d'un prix de pétrole de 55 \$/ baril, soit 42 euros. D'après Windfuels, une usine de ce type serait amortie en moins de 3 ans (168).
- D'après un ingénieur de l'usine de CRI en Islande, la production de **méthanol** est rentable pour un prix du baril de pétrole de 50 \$, soit 37 euros (30).

Dans le cas de la production d'essence (C₈H₁₈) à partir de CO₂, la rentabilité du procédé est estimée pour un prix du pétrole autour de 150 \$ par baril (169).

■ Bilan environnemental / Energétique

Bilan carbone

Le bilan carbone est fortement dépendant du mix électrique d'origine. L'électrolyse de l'eau pour produire du H₂ est la partie de l'hydrogénation la plus consommatrice d'énergie (près de 80 % de l'énergie requise). Le graphique en Figure 51 permet d'étudier la contribution des émissions de CO₂ pour chaque étape de la production de méthanol dans l'usine du CRI en Islande¹⁰ (26).

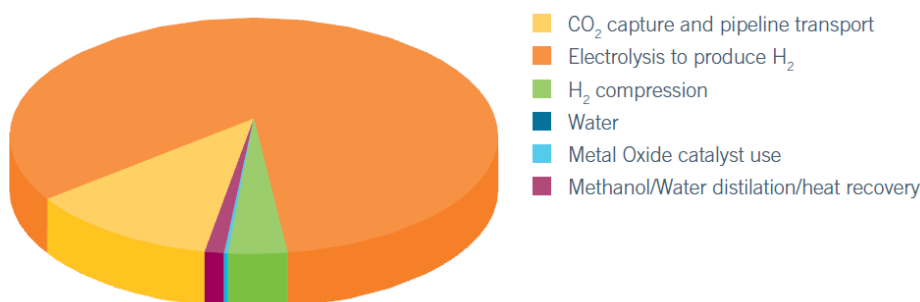


Figure 51 : Contribution aux émissions de CO₂ pour la production de méthanol renouvelable dans l'usine du CRI (26)

L'électrolyse présente un intérêt lorsque la source d'électricité est renouvelable. Les émissions de CO₂ associées à l'électrolyse de l'eau sont beaucoup plus faibles en utilisant une source d'électricité renouvelable qu'à partir d'un mix énergétique conventionnel (Cf. Figure 52).

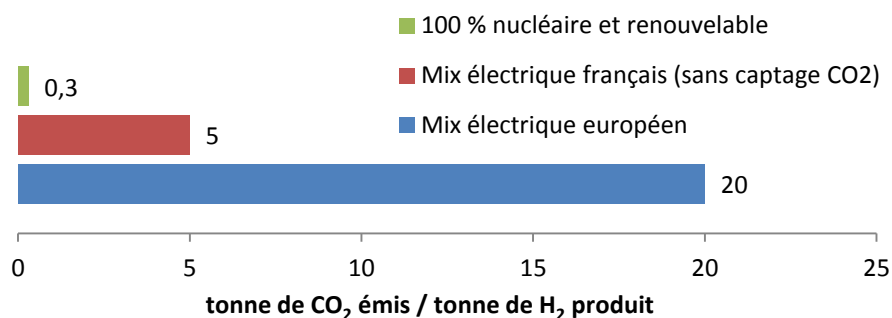


Figure 52 : Emissions de CO₂ en fonction de la source d'électricité pour l'obtention de H₂ (162)

Dans la production de méthanol, s'il est utilisé une source d'électricité d'origine renouvelable, la quantité de CO₂ émise correspondant à la consommation électrique est inférieure à 0,5 tonne de CO₂ émise par tonne de CO₂ utilisée (26). Néanmoins, si l'électricité provient du réseau électrique traditionnel, les émissions carbone du poste « électricité » sont plus importantes.

Dans le cas particulier de l'usine CRI en Islande qui produit du méthanol, les résultats de l'étude d'Edge Environnement estiment les émissions totales à **1,71 tonne de CO₂ par tonne de CO₂ valorisée** (26). Ce résultat intègre le captage du CO₂ d'une usine géothermique qui sert à la fois de source de chaleur et d'électricité.

Même dans le cas où le CO₂ est valorisé pour la production de carburants, ce CO₂ est réémis dans l'atmosphère lors de la combustion des carburants. Une des alternatives de cette voie pour arriver à un bilan carbone quasi-neutre serait de réutiliser ce CO₂ émis pour produire à nouveau des combustibles. Dans le cas où l'application visée est le transport, les émissions sont diffuses et impossibles à réutiliser (30).

¹⁰ Remarque : le Mix électrique de l'Islande est entièrement renouvelable : 74% géothermie, 26% hydroélectricité (391)

Principales pollutions

L'hydrogénation du CO₂ utilise des catalyseurs toxiques principalement à base de Nickel, Zinc et Cuivre (30). Des pollutions significatives peuvent être engendrées en cas d'utilisation ou de fin de vie défectueuse de ces catalyseurs.

Efficacité énergétique

❖ *Production d'hydrogène*

Les valeurs classiques de rendements pour produire l'hydrogène par électrolyse sont de l'ordre de 75 et 80 % pour les potentiels de cellules industrielles compris entre 1.7 et 2.1 V (170). Cependant, pour l'usine George Olah en Islande, l'hydrogène est produit à une efficacité d'environ 65 % (147).

❖ *Réaction RWGS*

Des simulations ont montré que l'efficacité énergétique de la réaction RWGS peut être supérieure aux limites théoriques historiques de 66 % grâce aux innovations récentes (155). En effet, d'après les experts, les rendements de cette réaction sont acceptables et l'efficacité énergétique est de 70 à 80 % (30).

❖ *Réaction Fischer-Tropsch*

L'efficacité de la réaction oscille entre 70 et 85 % en fonction du produit obtenu (171). Les rendements plus élevés sont obtenus pour les alcools les plus légers tels que le méthanol et l'éthanol.

❖ *Efficacité énergétique globale*

D'après WindFuels, l'efficacité énergétique globale de la production d'**hydrocarbures** à partir de CO₂ par RWGS et Fischer-Tropsch est comprise entre 51 et 61 % (155) (171).

L'efficacité énergétique globale d'obtention de **méthanol** par hydrogénation directe de CO₂ en Islande est de 43 à 56 % en fonction de la source énergétique et de la technologie utilisée (147).

■ Retours d'Expériences – Acteurs – Programmes de recherche

Acteurs

Les pays les plus avancés dans la production de dihydrogène sont aussi les plus impliqués dans la technologie d'hydrogénation du CO₂. C'est le cas de l'Islande et du Japon où se trouvent les premières unités de production de méthanol aux niveaux industriel ou préindustriel (30).

De nombreuses équipes de recherche à l'échelle mondiale travaillent sur le procédé d'hydrogénation du CO₂, principalement pour produire des carburants liquides. Les pays impliqués sont notamment l'Allemagne, les Etats-Unis et le Canada.

Dans le monde, il y a des pays fortement actifs pour la production de carburants de synthèse par gazéification du charbon et par synthèse de Fischer-Tropsch. Ces pays sont la Chine, les Etats-Unis, l'Afrique du Sud et l'Australie. Cette activité permet l'optimisation de la conversion de syngaz en biocarburants (30).

Recherches en cours

Le procédé "Green Freedom" de Los Alamos National Laboratory (Etats-Unis) (172)

L'équipe de recherche de Los Alamos Laboratory a développé en 2008 un procédé appelé Green Freedom. Il s'agit de produire des carburants à partir de H₂ obtenu par co-électrolyse de l'eau et de CO₂ capté de l'air avec une source d'énergie nucléaire.

Le procédé consiste en une synthèse de méthanol puis en une transformation en essence à travers la réaction MTG (methanol-to-gasoline). Cependant, il est possible d'utiliser d'autres procédés comme la synthèse Fischer-Tropsch pour produire du jet fuel ou diesel. Ce procédé est envisagé pour produire par jour 5000 tonnes de méthanol en utilisant 7 800 tonnes de CO₂ et 11 000 000 Nm³ de H₂.

Pour le captage de CO₂, Green Freedom a développé un nouveau dispositif électronique qui permet de capturer plus de 95 % de CO₂ dans l'air et de produire du dihydrogène comme sous-produit. Ainsi, les exigences de production de H₂ sont réduites.

Blue Fuel Energy (Canada) (173)

La corporation Blue Fuel Energy a été fondée en 2008 dans le but de produire des carburants renouvelables comme le méthanol et DME (174). Actuellement, leurs projets sont encore en attente des autorisations nécessaires.

Le procédé de production consiste en la réaction catalytique du CO₂ capté des sources industrielles et de H₂ obtenu par électrolyse avec de l'énergie renouvelable. Le méthanol produit est ensuite déshydraté sur un catalyseur pour produire le DME, qui sera aussi déshydraté pour obtenir de l'essence.

L'objectif est d'intégrer des unités de production de méthanol renouvelable avec des unités « MegaMéthanol » qui sont non renouvelables. Il est attendu un meilleur rendement, une diminution des coûts pour les deux usines et une réduction des émissions de CO₂ pour les unités MegaMéthanol. La capacité de production de ces usines intégrées est estimée à environ 1,8 million de tonnes de méthanol par an.

Production d'acide formique en continu (Allemagne)

D'après un groupe de chercheurs allemands de l'Institut Technique et de Chimie Macromoléculaire de l'université d'Aachen, il est possible de produire de l'acide formique pur en continu par hydrogénation catalytique du CO₂ (175). Pour cela, le CO₂ est utilisé à la fois comme réactif et comme solvant pour la séparation du produit. Cela permet de simplifier un procédé habituellement fait en plusieurs étapes en intégrant au sein d'une même unité les phases de réaction et de séparation.

Le système réactionnel est composé d'une phase mobile (CO₂ en état supercritique) et d'une phase stationnaire (liquide ionique contenant le catalyseur métallique). La récupération d'acide formique est faite par décompression du CO₂ supercritique.

Catalyseur homogène pour l'hydrogénation du CO₂ en méthanol (Allemagne) (175)

La production de méthanol par hydrogénation du CO₂ en utilisant un catalyseur hétérogène a déjà été démontrée. Cette possibilité est en cours d'étude pour un déploiement à l'échelle industrielle.

L'hydrogénation avec un catalyseur homogène est encore très peu étudiée. Une équipe de recherche de l'Université de Aachen en Allemagne a développé un catalyseur homogène à base d'un complexe de ruthénium et de phosphine dissous dans un solvant qui peut être le méthanol lui-même. Ce catalyseur est mis sous pression avec le CO₂ et l'hydrogène dans une autoclave et permet d'opérer sous des conditions plus modérées qu'en utilisant les catalyseurs hétérogènes tout en gardant une bonne sélectivité.

Production de méthanol à haute pression (Allemagne) (176)

Le Professeur Dr. I. Krossing et l'équipe de recherche de l'Université de Freiburg (Allemagne) développent une nouvelle méthode pour produire du méthanol par hydrogénation de CO₂ à haute pression. Ils ont testé différents catalyseurs comme l'oxyde de cuivre et de zirconium.

Les avantages de cette méthode sont une faible température requise pour la réaction, une amélioration de l'interaction entre le catalyseur et le CO₂ et H₂ ainsi que la séparation du méthanol pur. L'objectif de ces recherches est de produire ainsi du méthanol à grande échelle à l'horizon 2014.

Procédé pour produire « jet fuel » (Etats-Unis) (177)

Actuellement, les scientifiques du Naval Research Laboratory (NRL) aux Etats-Unis développent une méthode pour obtenir du CO₂ et du H₂ à partir de l'eau de mer, pour former ensuite le carburéacteur JP-5 (jet fuel) grâce à un procédé catalytique.

Le composant principal de la technologie est une cellule électrolytique à trois chambres. Elle utilise de faibles quantités d'énergie pour échanger les ions d'hydrogène produits dans l'anode avec les ions de sodium de l'eau de mer. De ce fait, l'eau de mer est acidifiée. Au niveau de la cathode, l'eau est réduite en H₂ et de la soude (NaOH) est formée. La solution basique de NaOH obtenue est combinée avec l'eau acidifiée pour retrouver le pH d'origine. Avec cette méthode, le H₂ est produit en continu et près de 92 % du CO₂ contenu dans l'eau de mer est capté. Le procédé est développé en deux étapes :

- L'hydrogénation est faite sur un catalyseur à base de fer et atteint une conversion de CO₂ de 60 %. La production de méthane est diminuée en faveur de la production d'hydrocarbures à longue chaîne (oléfines).
- Les oléfines sont converties en molécules d'une masse moléculaire supérieure (entre 9 et 16 atomes de carbone). Ces molécules sont ensuite converties en carburant JP-5 sur un catalyseur à base de nickel.

Les études envisagent un coût du carburant JP-5 compris entre 0,6 et 1,2 €/L pour cette technique.

Unités pilotes

Unité de production de méthanol de Mitsui Chemicals (Japon)

Une unité pilote de production de méthanol a été lancée en 2009 par Mitsui Chemicals Inc. avec une production de méthanol d'environ 100 tonnes par an à partir de CO₂ et H₂ et un investissement d'environ 10,3 millions d'euros (165).

Le CO₂ est capté en sortie d'usine de production d'éthylène d'Osaka Works Petrochemical Complex, à partir de laquelle 150 à 160 tonnes de CO₂ peuvent être obtenues. Par ailleurs, le H₂ est obtenu par photoélectrolyse de l'eau en utilisant un photocatalyseur à base de titane qui permet d'atteindre une efficacité quantique¹¹ de 60 % (30).

¹¹ L'efficacité quantique d'un photocatalyseur représente la quantité d'électrons que génère un photon capté (QE max = 100 %).

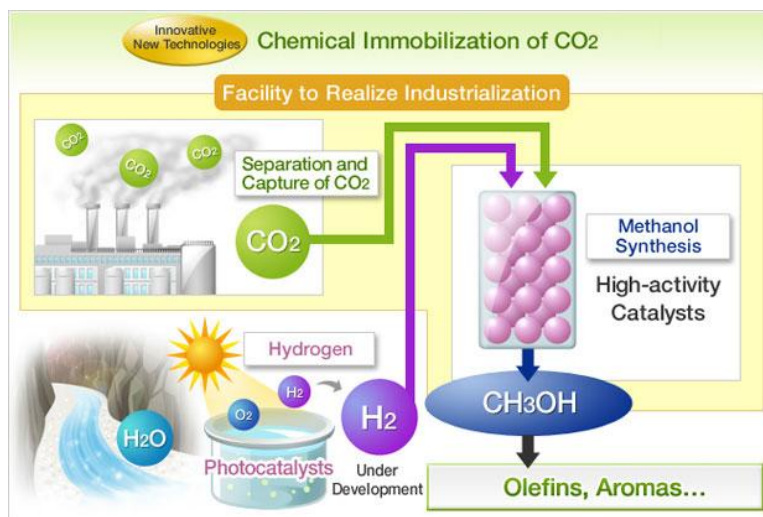


Figure 53 : Schéma de l'installation de Mitsui Chemical Inc. (178)

Unité de recherche d'Air Fuel Synthes (Grande Bretagne)

L'entreprise britannique Air Fuel Synthes (AFS) a développé une unité de recherche pour produire des carburants synthétiques tels que le méthane à partir de CO₂ capté directement et de H₂ obtenu par électrolyse de l'eau. Cette unité a été mise en service en 2012 avec une production de 5 à 10 litres d'hydrocarbures par jour (179). AFS affirme qu'il s'agit d'un carburant directement utilisable dans les moteurs à explosion conventionnels.

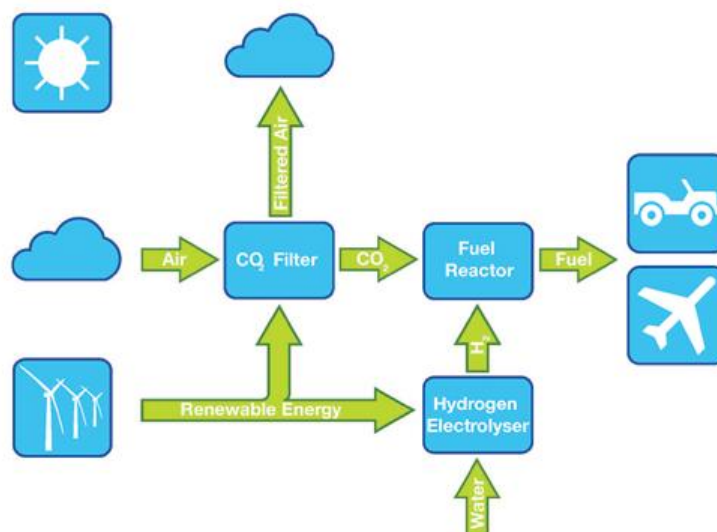


Figure 54 : Procédé de synthèse de carburants d'AFS (179)

L'unité a commencé à opérer à partir d'un courant électrique conventionnel mais l'objectif est d'alimenter le procédé avec de l'électricité provenant d'énergies renouvelables. De cette manière, le bilan carbone serait meilleur. Actuellement AFS cherche des partenaires dans le domaine des énergies renouvelables pour développer des projets commerciaux à moyen et long termes. Le but est de mettre en place une usine commerciale en 2015 avec une capacité de production de 1 à 10 tonnes d'hydrocarbures par jour (179).

Choren Industries (Allemagne)

L'entreprise Choren Industries a développé un nouveau biocarburant de deuxième génération appelé SunDiesel qui provient de la biomasse sèche par le procédé de synthèse Fischer-Tropsch. Une première unité pilote (α plant) de 1 t/h a été construit en 2003 ; une technologie de gazéification à flux

entrant a été couplée à un réacteur Fischer-Tropsch. Suite à la réussite de ce pilote, une unité β -plant de 10 t/h a été construite (156).

En 2011, les investisseurs ont décidé de stopper le financement car les risques financiers étaient importants et l'avenir de cette technologie toujours incertain. Néanmoins, différentes options pour la mise en service de l'usine β -plant et pour la construction d'une troisième usine d'une capacité de production d'environ 200 000 tonnes par an ont été étudiées (180).

Unités Industrielles

Usine de Carbon Recycling International (Islande)

L'usine George Olah, mise en service en 2011 par Carbon Recycling International, permet de produire environ 2 millions de litres de méthanol renouvelable par an. La capacité de production envisagée est de 5 millions de litres par an pour une consommation de CO₂ de 4 500 tonnes par an (158). Ce CO₂ purifié provient de la centrale géothermale de Svartsengi. L'hydrogène est obtenu par électrolyse de l'eau à partir d'énergie renouvelable et à faibles pression et température (181).

Ce procédé de production requiert 5 MW de capacité de production électrique équivalent par an (181).

Les futures installations à l'échelle commerciale pourront produire entre 50 et 100 millions de tonnes de méthanol par an (158). En décembre 2010, le CRI et Landsvirkjun ont annoncé le lancement d'une étude pour la construction d'une nouvelle usine de production de méthanol à partir de CO₂, avec une capacité de 100 millions de litres de méthanol par an et une consommation d'environ 45 000 tonnes de CO₂ par an (182).

Situation en France

Acteurs

En France, de nombreux laboratoires travaillent sur la recherche de nouveaux catalyseurs et de réacteurs pour développer le procédé d'hydrogénation. Les principaux acteurs sont le CEA, le CNRS, AREVA, EDF, etc.

La France est aux avant postes en termes de recherche sur la production d'hydrogène, enjeu majeur de cette voie. Les principaux acteurs sont le CEA, le CNRS, Air Liquide, EDF, les universités et les laboratoires associés aux écoles d'ingénieurs (30).

- Le CEA est un organisme très impliqué au niveau mondial dans la production d'hydrogène par Electrolyse de la Vapeur d'eau à Haute Température (EVHT) avec 16 brevets en 2011 (170).
- L'objectif de l'installation de Blue Hydrogen lancée en 2011 par Air Liquid est la décarbonisation de la production d'hydrogène en utilisant les sources d'énergies renouvelables et l'électrolyse de l'eau (170).

Projets

Projet VitESSE2

Ce projet, lancé en 2010 et pour une durée de trois ans, regroupe plusieurs partenaires tels qu'AREVA, le CNRS (LMSPC, LRGP, ENSIC), le CEA, EDF, Hélium, Air Liquide, Rhodia et Veolia (160).

Avec un investissement de 3,9 millions d'euros (1,5 millions d'euros par AREVA), l'objectif du projet est de développer un procédé d'hydrogénation du CO₂ émis par des industriels pour produire du méthanol. L'hydrogène est produit par électrolyse de l'eau à partir d'électricité issue de moyens de production faiblement émetteurs de CO₂ tels que les énergies renouvelables.

Dans le cadre de ce projet, la production flexible d'hydrogène par électrolyse est envisagée. En effet, les contraintes des électrolyseurs sont déjà définies et il est possible d'arrêter et de redémarrer l'électrolyseur à volonté. Le but de la production flexible est de permettre d'utiliser l'énergie excédentaire issue des énergies renouvelables ou des centrales non flexibles (charbon et nucléaire) et de régler ainsi les problèmes d'intermittence (108).

Ce projet est découpé en 3 étapes (183) :

- Etape 1 : Développement d'un procédé flexible pour produire du méthanol et recherches menées sur les nouveaux catalyseurs et réacteurs pour cette technique.
- Etape 2 : Démonstration du procédé par la création d'une unité de pilote avec un électrolyseur d'une capacité de production de 20 Nm³/h.
- Etape 3 : Construction d'un démonstrateur (échelle semi-industrielle) couplé à un flux de CO₂ industriel.

Actuellement, le projet en est encore à l'étape 1 (stade de recherche) (108).

Projets de gazéification de la biomasse

En France, certains projets envisagent la production de biocarburants de deuxième génération par gazéification de la biomasse suivie par des étapes de conversion du syngaz en biocarburant liquide ou gazeux.

❖ Projet Gaya

Ce projet de recherche pour la production de biométhane de deuxième génération a été lancé en 2010 par GDF SUEZ et regroupe 11 partenaires industriels et universitaires dans le but de mettre en service une usine préindustrielle à Lyon entre 2013 et 2014. La Commission européenne a autorisé la subvention donnée par la France d'une valeur de 18,9 millions d'euros (184).

Le procédé consiste en l'obtention de gaz de synthèse à partir de la biomasse. Une réaction de méthanation a lieu par la suite afin de produire du biométhane (185). Le rendement énergétique du bois à l'obtention de biométhane démontré à l'échelle du pilote est de 56 %, pour un rendement théorique possible de 72 % (186).

❖ Projet Biofuels

Ce projet, avec un coût total de 112,7 millions d'euros sur 7 ans, est financé par l'ADEME (30 millions d'euros) et le Conseil régional de Picardie. Il regroupe plusieurs partenaires : Axens, CEA, IFP, Total, Sofiproteol et Uhde GmbH (187).

Le but est de développer, à l'horizon 2017, une chaîne complète de procédés industriels pour produire du biodiesel et du biokérosène de deuxième génération à partir de la biomasse en plusieurs étapes successives. Ces étapes sont le prétraitement de la biomasse, la gazéification, la purification du gaz de synthèse et la synthèse Fischer-Tropsch qui s'appuiera sur le procédé Gasel. Dans la synthèse Fischer-Tropsch, il faudra valider les performances des catalyseurs au cobalt vis-à-vis du gaz issu de la dépollution (188).

■ Facteurs de succès

Avantages

- Bonne connaissance scientifique des réactions Fischer-Tropsch, Reverse Water Gas Shift et de la voie méthanol (30).
- L'hydrogénation du CO₂ permet l'obtention de produits à valeur énergétique (stockage d'énergie sous forme liquide).

- La production de carburants à partir de l'hydrogénation de CO₂ éviterait l'utilisation de terres agricoles¹², problème des biocarburants de 1^{ère} et 2^{ème} générations (189).
- Il y a possibilité d'utiliser les infrastructures déjà existantes pour le pétrole. Pour cela, on suppose que les combustibles liquides produits sont comparables à l'essence ou au gasoil.
- La combustion de méthanol comme carburant émet 30 % de moins de CO₂ que la combustion de l'essence classique (176) (190).
- L'acide formique est une bonne manière de stocker et de transporter du dihydrogène (densité d'hydrogène supérieure à l'hydrogène élémentaire à 350 bars) (26).

■ Inconvénients

- Forte consommation énergétique liée à la production d'hydrogène (147).
- Une faible efficacité et un coût élevé rendent difficile la commercialisation des combustibles provenant de la transformation du CO₂.
- En utilisant le méthanol comme combustible liquide pour le transport, il existe alors une concurrence avec d'autres systèmes d'énergies alternatives comme la voiture électrique, qui montre une meilleure efficacité pour la conversion d'énergie.
- Absence d'informations sur la maintenance des installations (30).

¹² Sous réserve que l'hydrogène ne provienne pas de la biomasse



2.7.1 PRESENTATION GENERALE

■ Principe

Les réactions de méthanation, consistant à générer du méthane à partir de CO₂ ou de CO ont été découvertes en 1902 par Sabatier et Senderens (191). Elles ont connu un regain d'intérêt à partir des années 1980, et plus récemment avec la hausse du prix des hydrocarbures et la préoccupation croissante de limiter les émissions de CO₂.

Le procédé Power to Gas comprenant la méthanation est un procédé basé sur l'intégration de trois technologies :

- L'**électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène** ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$). Sous l'action d'une différence de potentiel et d'un catalyseur sur les électrodes, la molécule d'eau est dissociée pour aboutir à du di-oxygène (O₂) et du dihydrogène (H₂).
- Le captage de CO₂ issu de procédés industriels (cimenterie, aciérie, ...) ou de centrales thermiques ou d'unités de méthanisation.
- La méthanation catalytique de l'hydrogène et du dioxyde de carbone par la **réaction de Sabatier** ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Il s'agit d'une réaction de catalyse hétérogène exothermique nécessitant une température minimum pour s'initier (environ 250°C). La réaction est favorisée thermodynamiquement à basse température mais une température minimum est demandée pour avoir une cinétique suffisante. Il existe donc un besoin d'utiliser des catalyseurs pour améliorer la conversion et la sélectivité (192). Les catalyseurs utilisés sont à base de métaux (principalement Ni mais aussi Ru, Rh ou Co) sur des oxydes métalliques (Principalement Al₂O₃, mais aussi SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ ou MgO) (193) (194).

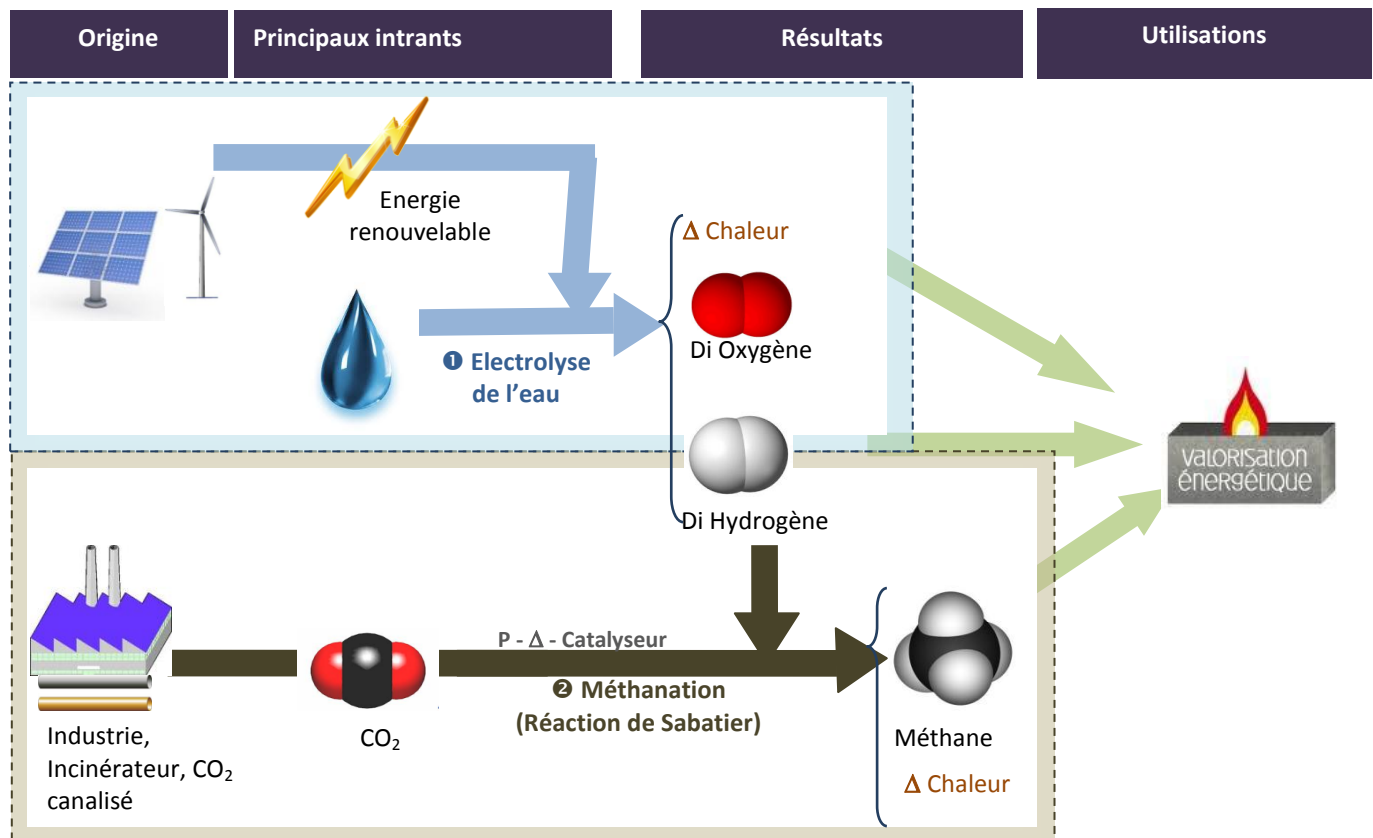


Figure 55 : Principe du procédé « Power to Gas » avec méthanation

Ce procédé « Power to Gas » a besoin d'un grand apport d'énergie pour produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau et pour capturer le CO₂. La réaction de méthanation du dioxyde de carbone par

hydrogénation est quant à elle exothermique ($\Delta H^{\circ}_{298K} = -165 \text{ kJ/mol}$). Initialement, un apport d'énergie de l'ordre de 81 600 kJ (22,67 kWh) est nécessaire pour **produire 1 Nm³ de méthane**. Cet apport correspond aux 81 600 kJ¹³ nécessaires à obtenir le dihydrogène (H₂) par électrolyse de l'eau avec un rendement de 62,3%. Ce rendement varie de 50% pour l'électrolyse de l'eau douce (besoin de 101 680 kJ/Nm³ de méthane) et peut atteindre 70% avec de l'eau salée (soit 72 630 kJ de coût énergétique) (195). *L'exothermicité de la réaction de Sabatier permettra ensuite de récupérer de l'ordre de 7 021 kJ sous forme de chaleur* (196)(197).

Remarque : On estime à approximativement 8 418 kJ l'énergie supplémentaire requise pour le captage et la logistique autour de la quantité de CO₂ nécessaire pour produire 1 Nm³ de méthane (195).

Nécessitant de l'énergie pour l'électrolyse de l'eau et le captage du CO₂, le procédé Power to Gas comprenant la méthanation est intéressant lorsque l'énergie requise provient d'un **excès de production électrique d'origine renouvelable**. Il constitue une voie de stockage d'électricité par conversion de celle-ci en un vecteur carboné. Son vecteur énergétique (H₂), à la fois difficile à stocker et dont le transport est contraignant, est transformé en un composé énergétique (CH₄), facilement stockable sur des longues durées, transportable et distribuable sur de courtes ou longues distances (gazoducs, méthaniers) via un réseau d'infrastructures déjà mis en place à travers l'Europe et disposant d'une grande capacité de stockage (200 à 300 TWh) en France.

Les énergies renouvelables comme l'éolien ou le photovoltaïque sont des énergies intermittentes et non pilotables. De ce fait, la production fluctue continuellement avec des périodes de surproduction d'énergie quand la production d'énergie dépasse la consommation nationale d'électricité et quelque fois dépasse les capacités de transit des réseaux. Cette énergie excédentaire qui correspondrait à environ 10% de la production totale en France en 2050 selon le scénario NegaWatt (198) est généralement en grande partie perdue par déconnexion du réseau électrique. Par exemple, 127 GWh d'énergie éolienne ont été perdus en 2010 en Allemagne, pays où l'éolien et le photovoltaïque représentent près de 54 GW de puissance installée pour une demande nationale comprise entre 40 et 80 GW (199). De ce point de vue, la méthanation est d'un intérêt certain. Ce procédé est prometteur pour le stockage de l'énergie et constituerait une solution de réponse à l'intermittence des énergies renouvelables. Pour cette application, la méthanation doit être réalisée de manière discontinue, par un procédé flexible.

Le Power to Gas est aussi applicable pour le stockage de l'énergie excédentaire provenant des centrales peu flexibles comme celles de charbon ou nucléaires (198).

■ Conditions opératoires

Les conclusions de la thèse de F. Ocampo (194) constatent que :

- La réaction de **méthanation** de CO₂ est **exothermique** mais nécessite une température minimum pour activer la molécule très stable de CO₂. Elle affiche cependant de sérieuses limitations cinétiques. *En pratique, la réaction se déroule avec une cinétique comparable à celle de la méthanation CO* (196).
- En dépit du fait que la réaction soit exothermique et donc favorable à basse température, la cinétique de conversion augmente avec la température (mais le rendement de conversion, lui baisse avec la température) entraînant une température optimale de réaction. Dans la littérature, la réaction est généralement effectuée dans une gamme de température allant de **300 à 600 °C**. La réaction de Sabatier s'effectue de la pression atmosphérique à plusieurs dizaines de bars en présence d'un catalyseur (200). L'augmentation de la pression favorise le rendement de conversion et la sélectivité. Les réactifs, y compris le CO₂, doivent entrer dans l'étage de méthanation à une température proche ou supérieure à 250°C.

¹³ Il faut produire à minima 4 molécules d'hydrogène pour faire une molécule de CH₄! Il faut 285kJ/mole d'hydrogène produit pour dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène, soit 50,84MJ pour produire 4 Nm³ de H₂ et donc un m³ de CH₄ avec un rendement de 100% (Dans 1 Nm³ il y a 44,6 moles de CH₄)

- Les pertes d'activité et de stabilité constatées dans les tests en sous-stœchiométrie d'hydrogène sont réversibles¹⁴. La réaction de méthanation de CO₂ pourrait donc être **envisagée dans un procédé discontinu, alimentée par des énergies renouvelables**.
- La présence d'eau ou de méthane dans le flux de réactifs a une influence très modérée sur l'activité catalytique et n'affecte ni la stabilité ni la sélectivité du catalyseur. Par contre, la présence de **monoxyde de carbone** ([CO] > 20 000ppm) **empoisonne fortement la réaction de méthanation** de CO₂ en s'adsorbant sur les sites métalliques. Pour pouvoir envisager un procédé de méthanation de mélanges gazeux obtenus par vapogazéification de la biomasse, deux options sont possibles (196)(197):
 - o Privilégier la méthanation du CO en CH₄. Dans cette option, aujourd'hui utilisée dans le cas de la gazéification de la biomasse, le CO₂ produit lors de l'étape de gazéification et lors de la réaction « water gas shift » pour ajuster le ratio H₂/CO à 3, est retiré soit avant, soit après l'étape de méthanation du CO.
 - o Privilégier la méthanation du CO₂. Dans ce cas, il serait donc impératif, au préalable, de fortement réduire la concentration de CO dans le flux, voire de l'éliminer. Cela pourrait être réalisé par une unité de Water Gas Shift par exemple.
- Les **catalyseurs Ni-CZ** (CZ : Cerine Zircone) se sont avérés **très efficaces** par rapport au catalyseur de référence NiAl₂O₃ pour la réaction de méthanation de CO₂ dans des conditions stœchiométriques, en termes de conversion de CO₂, de sélectivité en CH₄ et de stabilité. Leurs performances catalytiques surclassent celles des systèmes Ni-silice, Ni-alumine, ou Ni-zéolithe et rivalisent avec celles des matériaux les plus performants reportés dans la littérature qui sont fortement chargés en nickel ou à base de métal noble (Ru). Les catalyseurs Ni-CZ sont plus actifs et stables.
- La mise du système catalytique sous **5 bars** de pression s'est avérée **bénéfique**.

Les pressions utilisées pour les installations de méthanation de CO₂ de l'entreprise allemande ETOGAS sont de l'ordre de 8 à 12 bars (201).

■ Caractéristiques du CO₂ requis

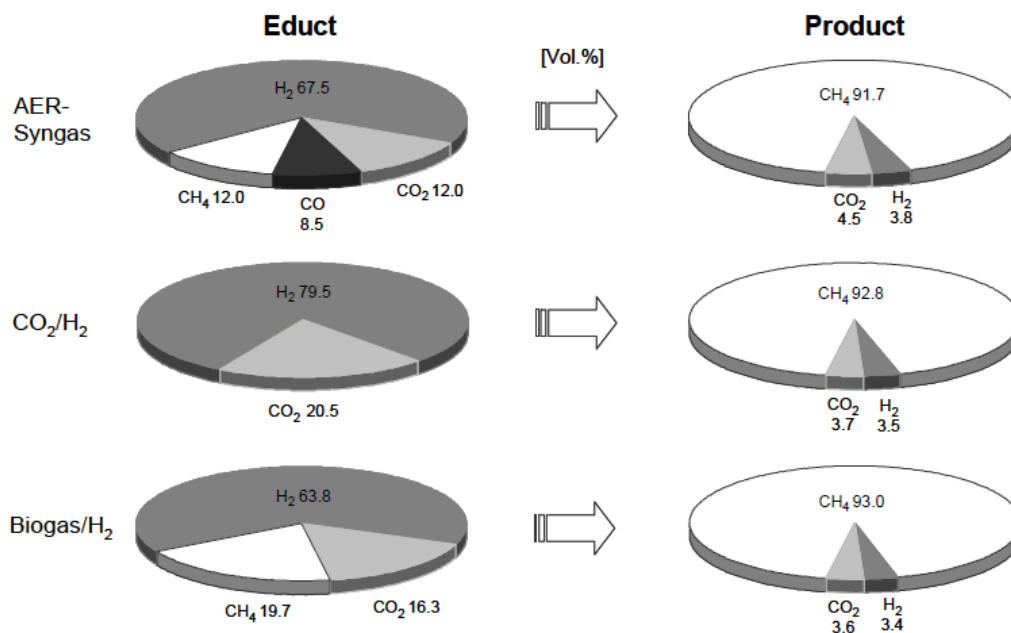
Qualité du CO₂

➤ Dans l'unité de Tohoku à Japon le CO₂ est capté et utilisé à une pureté minimale de **95 %** (30).

Du CO₂ pur est utilisé dans la plupart des projets de recherche. Cependant, les différents retours d'expériences montrent que la réaction de méthanation peut se faire avec du CO₂ de qualité « industrielle », qui n'a pas besoin d'être hautement purifié. Une attention doit être portée pour éliminer les particules et les potentiels poisons de catalyseurs tels que les composés soufrés, voire dans certains cas l'azote et l'oxygène entrant (197).

➤ Le projet pilote de 25kW construit par Etogas (anciennement Solar Fuel) à Stuttgart, a testé le procédé de méthanation en utilisant du CO₂ de **différentes qualités** (CO₂ extrait de l'air ambiant, CO₂ provenant d'une centrale biogaz ou utilisation de biogaz lui-même, CO₂ dans du syngaz) pour démontrer que le processus fonctionnait (202) (203).

¹⁴ Des réserves sont à émettre sur ce point (196)



(Reactor system: Fixed bed; Ni-based catalyst; T: 250-550°C; pabs = 8 bar; space velocity: 2000 -5000 h⁻¹)

Figure 56 : Composition de gaz en entrée et en sortie de procédés de méthanation (203)

Dans le cas où le pilote utilise du gaz brut issu de méthanisation, de biomasse et de déchets organiques, seuls les composés soufrés sont à éliminer (H₂S, COS, mercaptans) (201). Quelque soit l'effluent d'entrée contenant de 12 à 20% de CO₂, l'effluent de sortie contient plus de 90% de méthane et répond à la réglementation allemande (DVGW G260, G262) en atteignant les critères requis pour pouvoir être injecté dans le réseau de gaz : H₂ < 5 vol. %, CO₂ < 6 vol. %, PCS du gaz et indice de Wobbe suffisant¹⁵.

➤ Dans le cas d'une unité pilote de recherche aux Etats-Unis menée par le « Desert Research Institute », le gaz source apporté au système avait une composition de 2 % de CO₂ dans un effluent de N₂ (200). Cette teneur en CO₂ est plus faible que celle se trouvant dans les fumées de turbines industrielles. La raison de cette faible concentration en CO₂ avait pour objet de minimiser l'augmentation de température pendant la réaction. En parallèle, de l'hydrogène pur fut utilisé dans les proportions stœchiométriques (rapport H₂ / CO₂ de 4 / 1) pour réaliser la réaction de méthanation (200).

➤ Les procédés utilisant des mélanges de gaz issus de la vapogazéification de la biomasse (contenant notamment CO₂, CO et H₂) comme alimentation pour produire du méthane ont été testés par F. Ocampo. Ces gaz contiennent **moins de 20% de CO₂** : 52 % de H₂, 17 % de CO₂ et 31 % de CO (194). *Dans ce cas c'est la méthanation du CO qui est réalisée* (197).

Globalement, en terme de qualité, il vaut mieux éliminer en entrée les substances soufrées, les halogénés, les poussières et même le N₂.

Même si du CO₂ pur à 96% est utilisé comme intrant, il faut veiller à limiter les concentrations de certains composés (Cf. Tableau 23) (204).

Tableau 23 : Limites acceptables des impuretés pour la méthanation et concentrations obtenues après des procédés de séparation du CO₂ (204)

¹⁵ Remarque : en France la concentration volumique en H₂ doit être inférieure à 6% et celle de CO₂ à moins de 2.5%.

Impuretés	Limites acceptables pour la méthanation	Concentrations obtenues par des procédés de séparation de CO ₂
Particules	< 0,5 mg/m ³ (NTP)	< 1 mg/m ³ (NTP)
Goudrons	< 0,1 mg/m ³ (NTP)	100 - 7 000 ppm
Na, K	< 1 mg/m ³ (NTP)	Sans indication
NH ₃ , HCN	< 0,8 mg/m ³ (NTP)	Sans indication
H ₂ S	< 0,4 mg/m ³ (NTP)	Traces - 4 560 mg/m ³ (NTP)
Halogènes	< 0,06 mg/m ³ (NTP)	Sans indication
NO _x	Sans indication	< 50 ppm
SO _x	Sans indication	< 460 ppm
O ₂	Sans indication	< 100 ppm
CO	Sans indication	10 - 1900 ppm

Quantité de CO₂ utilisée

Selon la stœchiométrie de la réaction de Sabatier, **2,75 kg de CO₂ sont nécessaires pour obtenir 1 kg de méthane.**

La production d'un TWh de méthane de synthèse consomme de l'ordre de 178 ktCO₂. Dans le scénario 2050 de l'association *NégaWatt*, la production de 33 TWh de méthane de synthèse nécessite une quantité de CO₂ d'environ 5,9 Mt (198).

2.7.2 ETAT DES LIEUX TECHNOLOGIQUE

■ Etat des lieux

Maturité technologique

La méthanation du CO issue de la gazéification du charbon est industrielle depuis plusieurs dizaines d'années par contre celle du CO₂ est encore au stade de la recherche et du développement avec quelques unités pilotes (205). Cependant, dans le scénario actuel orienté vers le développement des énergies renouvelables, il s'agit d'une alternative prometteuse pour stocker l'énergie excédentaire des sources non pilotables (éolien, photovoltaïque...) et des centrales difficilement flexibles (charbon, nucléaire...). Pour répondre à ce besoin, le procédé doit répondre à la flexibilité d'énergie à stocker et donc à des fluctuations de débit de gaz en entrée des réacteurs de méthanation tout en maintenant une efficacité constante.

A ce jour, il existe quelques unités pilotes dans le but d'étudier la faisabilité du procédé de méthanation et son développement. Par contre il n'existe pas encore de projets industriels, excepté le projet commercial d'Audi qui prévoit d'alimenter en Allemagne 1 500 véhicules¹⁶ avec le méthane provenant de la méthanation (206) (207).

La taille des unités de méthanation peut varier entre de petites unités de quelques dizaines de kW et des plus grandes allant jusqu'à la 100 MW dans des scénarii de type NégaWatt (198). Il y a plusieurs facteurs qui peuvent favoriser l'installation d'une unité de méthanation (198) : la présence du réseau électrique et du gaz, la proximité de lieux de production avec une puissance excédentaire, la proximité d'une source d'émissions de CO₂ et la proximité d'un consommateur de chaleur.

D'après l'institut d'étude de marchés « Trendresearch », le manque de capacité de stockage (3GW manquant pour 2030 en Allemagne) constitue un sérieux frein au développement d'énergie renouvelable. Parmi 74 experts en énergie interrogés sur la technologie la plus prometteuse pour

¹⁶ Il s'agit d'Audi A3 pour 15 000km/an (197).

stocker de grandes quantités d'énergie, 55 % orientent leur premier choix vers la technologie Power to Gas « hydrogène et méthanation » contre 12 % pour les batteries (208).

Par ailleurs, le scénario négaWatt identifie environ 50 TWh d'excédent d'électricité en 2050 en France qui constituent une énergie gratuite en termes d'exploitation et qui pourraient être stockés par la méthanation (198). *Dans une thèse de l'IWES, l'estimation pour l'Allemagne est de 30 TWh en 2050 (197).*

D'après certains experts, cette technologie deviendra abordable et touchera un marché de masse d'ici 10 à 20 ans (209).

Enjeux – Besoin de recherche

Les principaux enjeux sur la technologie Power to Gas avec méthanation sont l'amélioration du rendement global du procédé (puisque 60 à 70 % de l'énergie est perdue), assurer la flexibilité de l'unité et la diminution des coûts.

- Electrolyse :

La production d'hydrogène est le principal verrou économique du Power to Gas. Les recherches sont orientées vers l'amélioration des revêtements des électrodes pour l'électrolyse alcaline et vers le développement des électrolyses polymères pour baisser les coûts en évitant d'utiliser du titane pour les électrodes (210).

- Réactions de Sabatier :

- **Catalyseurs** : Actuellement, de nouveaux catalyseurs sont étudiés afin de permettre de travailler à plus faible température tout en gardant un bon taux de conversion.
- **Réacteurs** : Le principal enjeu sur les réacteurs consiste à améliorer le contrôle de la température de réaction et éviter tout emballement thermique local du catalyseur. La conception du réacteur doit lui conférer une bonne inertie thermique durant les périodes de creux mais aussi lui permettre d'évacuer l'énergie thermique de la méthanation pendant les périodes d'activité (198). Les réacteurs échangeurs et à microcanaux sont prometteurs pour répondre aux besoins aux propriétés thermiques requises permettant un contrôle précis de la température de la réaction (211).

Remarque : des projets de recherche (projets ANR : CELEVA, HELEVA, HELECO2 ...avec AREVA comme chef de file) visent à réaliser la « méthanation » en une seule étape à partir d'eau et de CO₂, dans un seul réacteur sous pression : la chaleur libérée par les réactions est réutilisée ce qui laisse envisager des rendements énergétiques de méthanation proche des 75%.

■ Coût

Coût d'investissement

D'après Trost et al, le coût d'investissement¹⁷ actuel pour un pilote de démonstration est de **2500 €/kW_{el input}**. Ce coût peut diminuer jusqu'à **1250 €/kW_{el input}** à l'horizon 2030 avec le développement de la technologie à l'échelle industrielle (212). Le plus grand investissement correspond à l'électrolyseur qui compte actuellement pour environ 1 000 €/kW_{el input} pour un électrolyseur alcalin. Une réduction de ce coût jusqu'à 500 €/kW_{el input} pour une unité à grande échelle est attendu à l'horizon 2030 (212).

Globalement, les coûts d'investissement sont très variables en fonctions de la taille de l'unité.

➤ L'investissement pour l'usine pilote de recherche de 250 kW mené par ZSW en Allemagne est de 3,3 millions d'euros (213) dont 1 M€ correspondant aux frais de recherche et de maintenance sur 3

¹⁷ A priori hors captage du CO₂.

ans. Ces coûts correspondant à une installation de démonstration, ne sont pas représentatifs pour un changement d'échelle (214). Cette unité à une capacité de production de 300Nm³ de méthane par jour. Une unité de 1 à 20 MW est en cours de conception.

➤ L'installation de 6MW construite par ETOGAS (Projet Audi e-gas) en Allemagne, actuellement la plus grande au monde, a nécessité un investissement de l'ordre de 3500 (215) (214) à 3600 €/kW (201) installé soit de l'ordre 21 à 22 M€ (216).

➤ ETOGAS propose depuis peu des installations de 1,2MW conçues pour utiliser le CO₂ provenant d'installations de biogaz pour un coût de 5M€ « clé en main »(201).

➤ Le coût total pour l'installation d'un réacteur de méthanation à l'échelle de laboratoire mené par le « Desert Research Institute » (DRI) aux Etats-Unis s'est porté à 97 884 \$ (217).

Coût de fonctionnement

Le coût d'exploitation et maintenance (O&M) est estimé à environ **3 % du coût d'investissement** (212). Donc, pour une unité de 10 MW avec un coût d'investissement de 1750 €/kW_{el input}, le coût d'O&M se situe aux alentours de 525 000 €/an (218).

Concernant le projet e-gas d'Audi, les frais de fonctionnement annuel (intégrant fonctionnement général, personnel, remplacement d'électrodes...) sont estimés à 300 000 euros, soit 50€/kW (201).

Par ailleurs, les frais de fonctionnement dépendent du prix de l'électricité et du nombre d'heures de fonctionnement de l'installation dans l'année. Ce nombre d'heures d'une installation est estimé entre 1 000 et 4 400 h par an en fonction de la localisation et des énergies renouvelables disponibles (215) (216).

Rentabilité économique

La faisabilité technique de produire du méthane par hydrogénation catalytique de CO₂ en utilisant de l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau (l'électricité requise provenant de l'énergie solaire) a été démontrée par plusieurs unités pilotes aux Etats-Unis (Desert Research Institute), au Japon (Tohoku Institute of Technology, Sendai, British Petroleum) et en Allemagne. L'unité pilote de Tohoku, construite en 1995, permet la production de 1000 NL/h ou 1Nm³/h de méthane. Les catalyseurs employés à base de Ni/ZrO₂ sont sélectifs à près de 99% en méthane et sont résistants aux composés soufrés. Cette unité, à ce jour arrêtée, a permis de tester des catalyseurs de Ni-Sm-ZrO₂ (219) (220). Cependant, le prix de ce méthane synthétique est **trois fois supérieur** à l'achat à celui du méthane directement extrait du sol. Le coût de production d'électricité par les énergies solaire ou éolienne, et le coût de synthèse de l'hydrogène par électrolyse constituent les verrous économiques à ce type de procédé (194).

Il est cependant intéressant de noter que le coût de l'électricité provenant des énergies renouvelables sera amené à diminuer avec le développement de ces technologies.

Une étude sur les coûts énergétiques¹⁸ de l'électrolyse et de la réaction de Sabatier aboutit à un coût de production de méthane de **4,92 €/Nm³** pour du CO₂ « gratuit » prélevé directement à la source et de l'hydrogène fabriqué à partir d'énergie solaire (195). D'après Ulrich Zuberbühler (ZSW), cette valeur est actuellement sur estimée : elle correspond à 0,5 €/kWh alors que la cible actuelle est de 0,08 à 0,10 €/kWh (214).

L'auteur, en 2011, estime que, dans le cas où le méthane est vendu au prix de rachat subventionné du kWh solaire (1 Nm³ de CH₄ = 9,95 kWh PCI, soit 5,67 €/m³), la production est rentable avec une

¹⁸ Les coûts énergétiques comptabilisés concernent

- l'électrolyse de l'eau douce (rendement de 50% à partir d'énergie solaire) avec un coût de production de 0,2 €/kWh photovoltaïque sur la base des prix actuels (appelés à chuter dans l'avenir)
- la réaction de Sabatier
- ... mais ils retranchent ceux du capture et de la logistique autour du CO₂ (dans l'hypothèse où on paye pour stocker le CO₂ au prix de la tonne)

marge de **15,2%**. Dans le cas de subventions dédommageant la tonne de CO₂ stockée, la marge augmente alors jusqu'à 27 % (195).

Avec un rendement énergétique d'électrolyse à 70 % (cas avec de l'eau salée), la marge atteint 56 %, voire 79 % dans le cas de subventions dédommageant la tonne de CO₂ stockée.

Remarque 1 : Ces **résultats sont à pondérer** car l'auteur a transposé des kwh thermiques en kwh électriques sans perte de rendement¹⁹. Pour une conversion de méthane en électricité avec un rendement de 30 % et une mise à jour du tarif de rachat de l'électricité (de 7,98 à 33,85 c€/kwh dans le cas le plus favorable)²⁰, le coût d'achat d'un Nm³ de CH₄ varie de 0,24 € à 1 €... soit moins que le coût de fabrication.

Remarque 2 : D'autres facteurs sont à intégrer pour rendre l'étude complète. Au niveau économique, certains pourraient être :

- favorables tels que l'utilisation d'électricité « gratuite » d'origine renouvelable ...
- défavorables tels que le coût élevé de l'amortissement de l'investissement sur 1 000 à 2 000 heures/an au lieu de 8 000 pour l'électrolyse de l'eau ne fonctionnant que par intermittence (lors de la production en énergie renouvelable en période creuse) (221).

En tenant compte d'une certaine gratuité de l'énergie, le **coût de production du méthane par méthanation est d'environ 0,6 €/kWh_{th}**²¹ avec la possibilité de diminution de ce coût jusqu'à 0,12 €/kWh_{th} à l'horizon 2030 (contre un prix moyen d'achat du gaz naturel en Europe actuel de 0,03€/kWh). Dans cette étude il est envisagé d'utiliser de l'électricité issue des surplus d'électricité renouvelable avec un coût d'achat de 0,02 €/kWh_{el} (212).

A l'heure actuelle, le coût de production du méthane (« renewable CH₄ ») est très élevé par rapport à d'autres types de carburants. Il n'est donc pas compétitif (Cf. Figure 57). Le coût de production du méthane renouvelable va suivre la même tendance que le coût de l'hydrogène (« renewable H₂ »), mais restera supérieur tant que la production d'hydrogène est envisagée comme une partie de la méthanation.

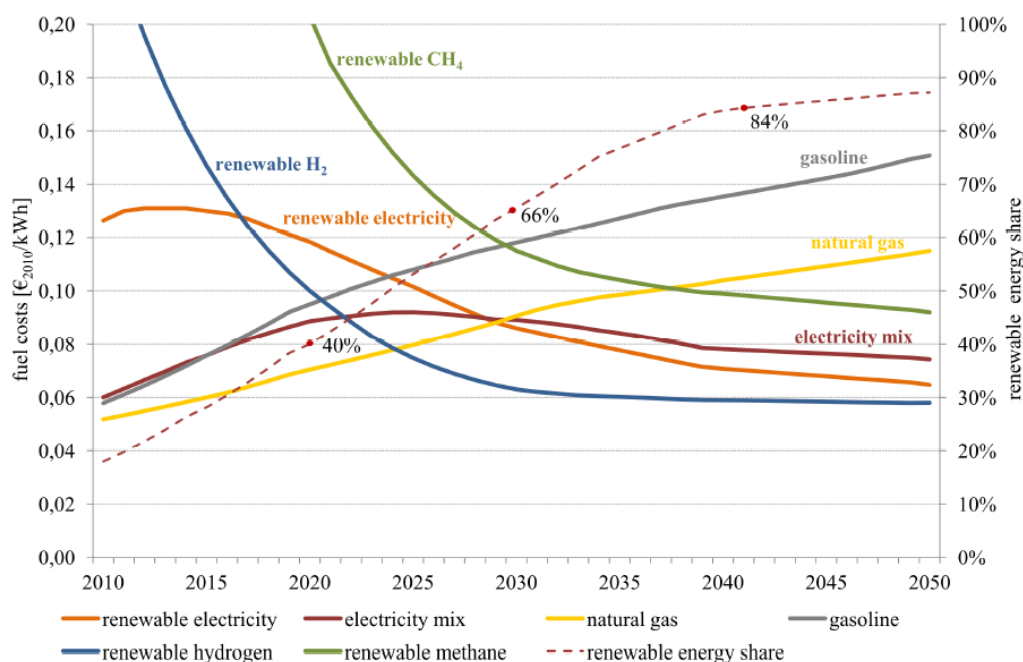


Figure 57 : Développement envisagé pour les coûts de différents carburants à l'horizon 2050 (212)

¹⁹ Correspondance énergétique méthane : 1 m³ CH₄ = 35,315 BTU = 35,315 MJ = 9,8 kWh_r à 100% d'efficacité de conversion = 2,9 à 3,3 kWh_{électrique} après conversion électrique (rendement de 30% à 37%, perte 20%, chaleur 50% à 63%)(Source: document conversion methane ; Western Engineering, 2011, Henze, et al., 2002)

²⁰ <http://www.les-energies-renouvelables.eu/tarif-de-rachat-electricite-photovoltaique-2011.html>

²¹ 1 kWh thermique est la quantité d'énergie en forme de chaleur transféré par un réchauffeur électrique de 1 kW avec une efficacité de 100 % pendant une heure.

Bilan

Le coût et la rentabilité du stockage d'énergie en méthane dépend d'un nombre de paramètres importants : disponibilité de la ressource (énergie électrique, CO₂, eau), décision politique (subvention, taxe CO₂), conjoncture (prix de l'énergie, etc.). L'étude de Fabien Reichert concerne plusieurs paramètres applicables à l'Allemagne (218).

- Le stockage d'énergie en méthane a un **coût d'investissement trop important** pour être rentable dans les conditions économiques du moment.
- Le système ne peut être **rentable que s'il fonctionne plus de 5000 à 8000h/an** (ce qui est bien plus que le fonctionnement discontinu proposé par les énergies renouvelables). Comparé au prix de vente du **biogaz, le système est rentable pour un fonctionnement minimum de 3000h/an** (214) et un **coût d'électricité acheté inférieur à 10€/MWh électrique**.

La durée de vie d'une unité de méthanation est d'environ 20 ans, soit la durée de vie d'un électrolyseur alcalin fonctionnant en discontinu (212). *Dans certains cas, une usure prématurée des composants peut raccourcir la durée de vie. C'est le cas de l'utilisation en discontinu qui limite la durée de vie des électrodes de 8 à 12 ans au lieu de 20 (une électrode compte pour 5-10% des frais totaux)* (201)...

Autres critères de rentabilité :

- *D'après Audi, la rentabilité du système nécessite un changement de législation, en Allemagne, sur la tarification de l'électricité. La rentabilité est plus élevée pour les installations qui alimentent les voitures sous forme de carburant que celles qui alimentent le réseau de gaz naturel.*(216).
- *En réduisant les frais d'investissements à 1000€/kW électrique installé (prévision pour 2020) et en ciblant la filière carburant, les installations devraient être rentables.*
- *Réutiliser la chaleur, utiliser du biogaz (peu de traitement avant l'utilisation et CO₂ déjà concentré à hauteur de 50%) et des énergies renouvelables (à hauteur de 80%) sont d'autres critères visant à obtenir la rentabilité du système* (201) (215).

Analyse économique (222)

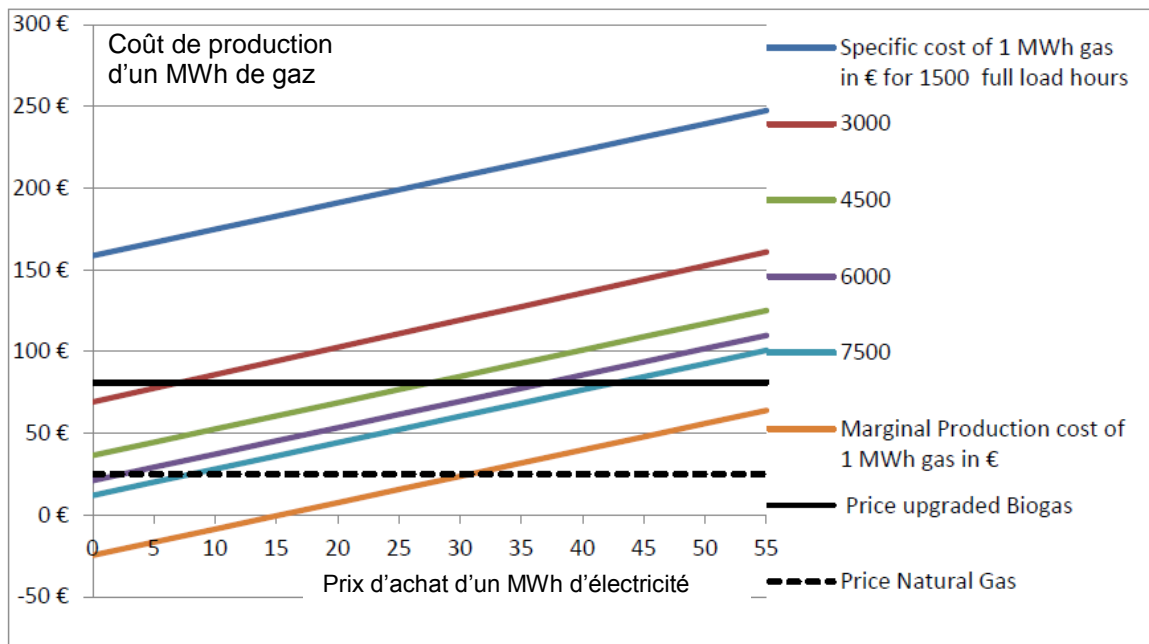
Tableau 24 : Coûts et prix utilisés dans les calculs

Caractéristique de l'installation	Durée de vie	20	ans
	Investissement	1750	€/kW électrique (input capacity)
	Coûts « O&M » de fonctionnement (3% des coûts d'investissement)	525 000	€/an
	Capacité électrique (input)	10	MW
	Efficacité de conversion (électricité / gaz)	62	%
	production de gaz horaire	6,2	MWh gaz
	Consommation d'eau	200	l/Mwh électrique (input)
	Chaleur récupérable	0,11	MWh chaleur / MWh électrique (input)
Intrants	Coûts CO ₂	0	€/t
	Coûts eau	0,005	€/l
Sortants	Prix du méthane	25	€/MWh thermique
	Prix de la chaleur	30	€/MWh calorifique
	Prix de l'O ₂	70	€/t

Remarque : certaines hypothèses de cette analyse paraissent plutôt favorables (196). En effet,

- le coût du CO₂ attendu sera au minimum celui du captage (50€/t plutôt que 0),
- le coût proposé de vente du méthane synthétisé considère que l'électricité utilisée est gratuite,
- Le prix de vente de la chaleur paraît élevé,
- La vente de dioxygène considère un marché existant et suffisant pour absorber une production supplémentaire

Résultats



(La production marginale ne prend pas en compte les coûts d'investissement, de fonctionnement, les coûts du marché des intrants et les prix des sortants).

Figure 58 : Coûts spécifiques du méthane produit par méthanation selon différents prix d'électricité et différentes durées annuelles de fonctionnement d'unité

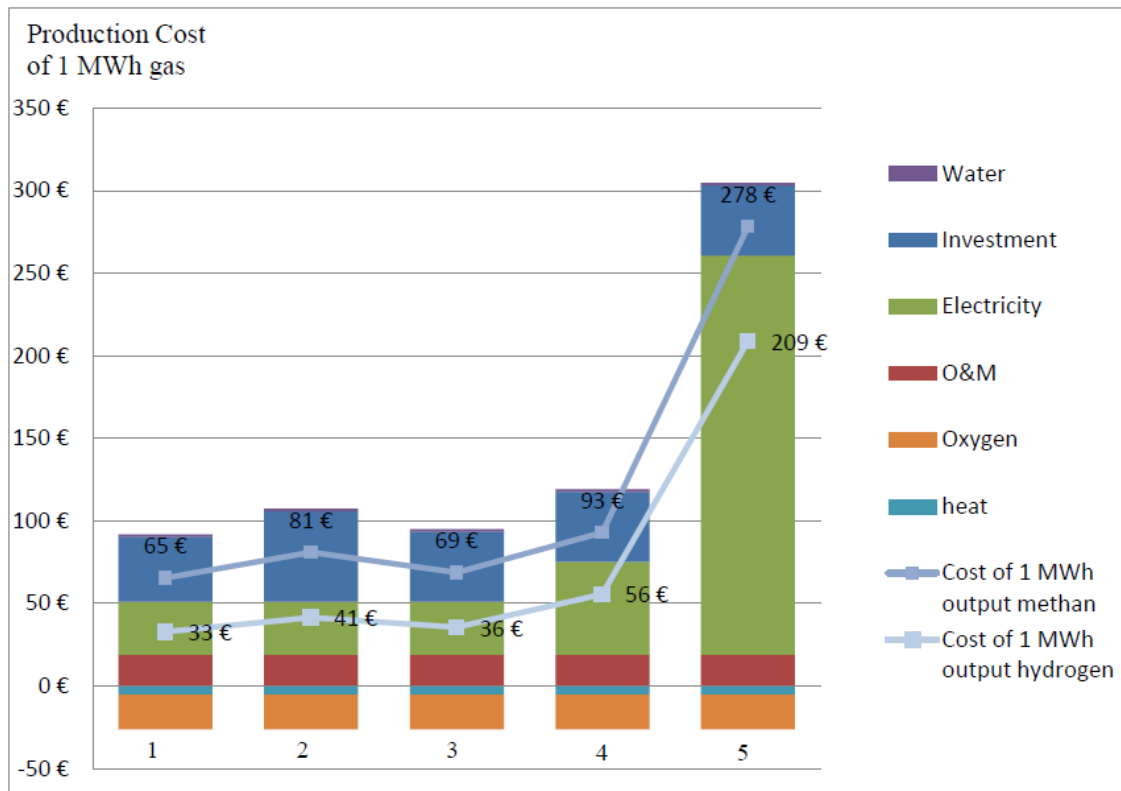


Figure 59: Répartition des coûts de production selon 5 scénarios

Tableau 25 : Données et résultats des 5 scénarios considérés

Scénario	1	2	3	4	5	(Durée de fonctionnement de 4500 heures, efficacité de conversion électricité en méthane de 62%, 75% de la consommation d'électricité est pour la production de H ₂)
Coût investissement (€/kWelec in)	1250	1750	1750	1750	1750	
Taux d'Intérêt (%/an)	6	6	3	3	3	
Prix de l'électricité (€/MWh elec in)	20	20	20	35	150	

En France, les experts interrogés sur la question confirment :

- La méthanation ne pourra être rentable que si, déjà à la base, elle utilise une énergie « gratuite » comme celle constituée par les excédents d'électricités renouvelables. Par ailleurs, la durée de vie d'une unité de méthanation est estimée d'environ 20 ans qui est la durée de vie d'un électrolyseur alcalin fonctionnant en mode intermittent (212). *Le fonctionnement en discontinu peut être préjudiciable économiquement notamment à cause du coût élevé de l'amortissement de l'investissement sur 1 000 à 2 000 heures/an au lieu de 8 000 heures pour l'électrolyse de l'eau ne fonctionnant que par intermittence (lors de la production en énergie renouvelable en période creuse) (221). D'autre part, pour assurer la rentabilité, il est nécessaire de valoriser la chaleur produite à l'échelle d'une unité de Power to Gas ou pour un marché local. En réduisant les frais d'investissement à 1000€/kW électrique installé et en visant le segment « carburant », l'installation devrait être rentable (201).*
- *La méthanation est un procédé qui **n'est pas rentable à ce jour en France** : il faudrait davantage de financements pour aider le développement de cette technique (197). A ce jour, il est estimé que **la production du méthane par méthanation représente un coût 3 fois plus important que le prix du méthane du réseau** de gaz naturel (197). Pour atteindre la rentabilité de la méthanation, les principaux facteurs à prendre en compte sont : le prix du CO₂, l'aménagement du réseau si nécessaire, le prix de l'électricité (dont dépend le coût de production de l'hydrogène) et le prix du méthane produit comparé avec le prix du méthane du réseau de gaz naturel (197).*

■ Bilan environnemental / Energétique

Bilan Carbone

Si l'énergie nécessaire pour synthétiser le méthane provient des énergies renouvelables et pas de sources émettrices de CO₂, l'impact sur le bilan carbone est limité. La production d'un TWh de méthane de synthèse **consomme** de l'ordre de 178 ktCO₂. Dans le scénario estimé par l'association *négaWatt pour la production de 33 TWh de méthane de synthèse, la quantité de CO₂ utilisée sera d'environ 5,9 Mt (223).*

Néanmoins, même si le CO₂ est consommé pour la production de méthane, il restera le CO₂ réémis, mais potentiellement captable, lors de la combustion du méthane (198).

Retours d'expériences

Une Analyse de Cycle de Vie (ACV) a été réalisée²² pour évaluer les émissions dues à l'utilisation du méthane renouvelable, obtenu par le procédé Power to Gas, comme carburant pour les véhicules en comparaison avec l'utilisation d'autres carburants. Cette ACV comptabilise les émissions de CO₂ (mesurées en g de CO₂eq par km) provenant de la **fabrication du véhicule** (« vehicle manufacturing » en vert dans la Figure 60), de la **production et distribution du carburant** (« well-to-tank » en jaune dans la Figure 60), de l'**utilisation du véhicule** (« tank-to-wheel » en gris dans la Figure 60) à l'**élimination et recyclage** (« disposal and recycling » en marron dans la Figure 60). Le

²² Etude réalisée en 2011 par le Fraunhofer Institute for Wind Energy and Energy System Technology de Kassel (Allemagne). Le CO₂ provient de biogaz dans cette étude.

véhicule fonctionnant avec du méthane synthétique a été comparé en Figure 60 à des véhicules utilisant d'autres sources d'énergie : ICE (moteur à combustion interne), BEV (véhicule à batterie électrique) et FCEV (véhicule électrique à pile à combustible) (212).

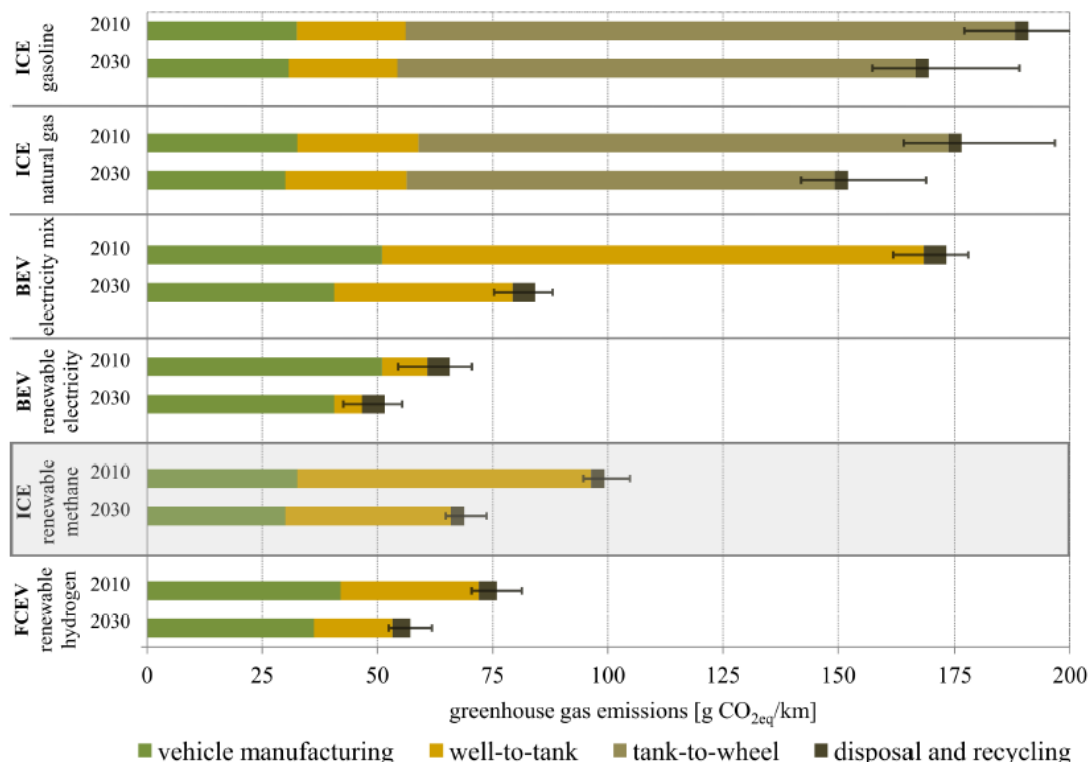


Figure 60 : Emissions de gaz à effet de serre pour différentes technologies (212)

Principaux résultats

- De façon générale, les émissions de CO₂ provenant de véhicules utilisant des sources d'énergies renouvelables sont dans tous les cas inférieures à celle des véhicules utilisant des sources d'énergie fossile ou non renouvelables (essence, gaz naturel ou mix électrique). Globalement, **le bilan carbone est deux fois moins important** au km pour un véhicule roulant au méthane synthétique que pour un véhicule roulant au gasoil.

- En 2011, les émissions de CO₂ dues à la production du méthane synthétique par le procédé de méthanation sont de l'ordre de 65 g CO₂ eq/km. Cependant, ces émissions pourraient diminuer considérablement à l'horizon 2030 avec l'optimisation de la technologie et la production à une grande échelle. Dans cette analyse, il est envisagé l'utilisation de CO₂ provenant d'une source biologique (gazéification de la biomasse) ne causant pas d'émissions supplémentaires (212).

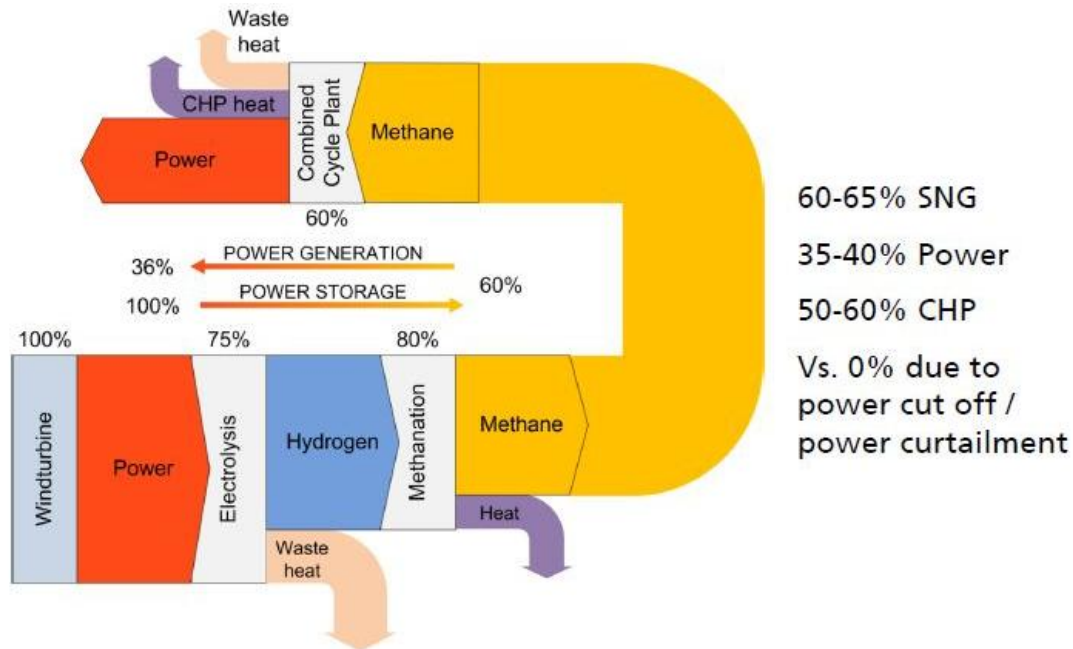
- En 2013, les premières estimations du projet Audi e-gas (installation de 250kW dont le procédé date des années 2010/2011) aboutissent à une émission de 20 g CO₂/km pour une voiture fonctionnant au méthane renouvelable contre 98g CO₂/km pour une voiture fonctionnant à l'essence. Cette émission de 20 g CO₂/km est due aux constructions des installations (éoliennes, unité Audi) et à l'énergie nécessaire à la compression du CH₄.(216)

Principales pollutions

Les principaux impacts de la méthanation sont relatifs à l'appauvrissement des ressources et à la gestion des déchets liés à l'utilisation de catalyseurs métalliques. Dans le cas du power to gas, les impacts liés au captage du CO₂ (par les amines notamment) est à prendre en compte.

Efficacité énergétique

Avec un rendement énergétique d'électrolyse de l'eau de 80% (223) et un rendement de la réaction de Sabatier reporté entre 60 % (200) et 80%²³ (198), le rendement global du « power to gaz » est de 60-65 % (198)(224)(225). Environ 10 % des pertes correspondent aux pertes de chaleur²⁴ peuvent être facilement valorisées pour des besoins industriels. Dans ce cas, le rendement total²⁵ peut atteindre entre 70 % et 80 % (198) (225).



Source: Sterner, 2009
 © Fraunhofer IWES, ZSW, Solarfuel

SOLARFUEL



Fraunhofer
 IWES

Nr. 11

Figure 61 : Différents rendements énergétiques de la production de méthane par méthanation à son utilisation (Source : ETOGAS).

Dans le cas du projet e-gas d'Audi, le rendement énergétique est de 54 %, et susceptible d'augmenter théoriquement jusqu'à 70 % grâce à la récupération de chaleur (201).

D'après une étude réalisée par Paun F. le rendement global énergétique pour la production de méthane régénérable est de 3,72 % entre l'énergie fournie par le soleil et l'énergie du carburant régénérable obtenu. Ce rendement est supérieur à celui des autres filières biocarburants comme le rendement de la photosynthèse sur le stockage du CO₂ sous forme biomasse généralement inférieur à 3 % (195). Cependant avec l'optimisation des différentes étapes de la méthanation dans les futures années, il est envisageable d'atteindre un rendement énergétique global d'environ 12 %.

Bien que le rendement du « Power to Gas » soit faible, il s'agit d'une technologie qui permet de stocker de grande quantité d'énergie provenant des excédents de production électrique, afin, idéalement, de bénéficier d'une énergie presque gratuite permettant d'amortir les investissements (198). **Le méthane contient 3 fois plus d'énergie (énergie volumique) que l'hydrogène** (197).

²³ Rendement maximal thermodynamique

²⁴ Il s'agit principalement de la chaleur provenant de la partie méthanation (car $T > 200^{\circ}\text{C}$), ... La température de l'électrolyse étant inférieure à 80°C (196)

²⁵ Rendement énergétique total = [contenu énergétique du méthane généré + chaleur évacuée] / énergie utilisée]

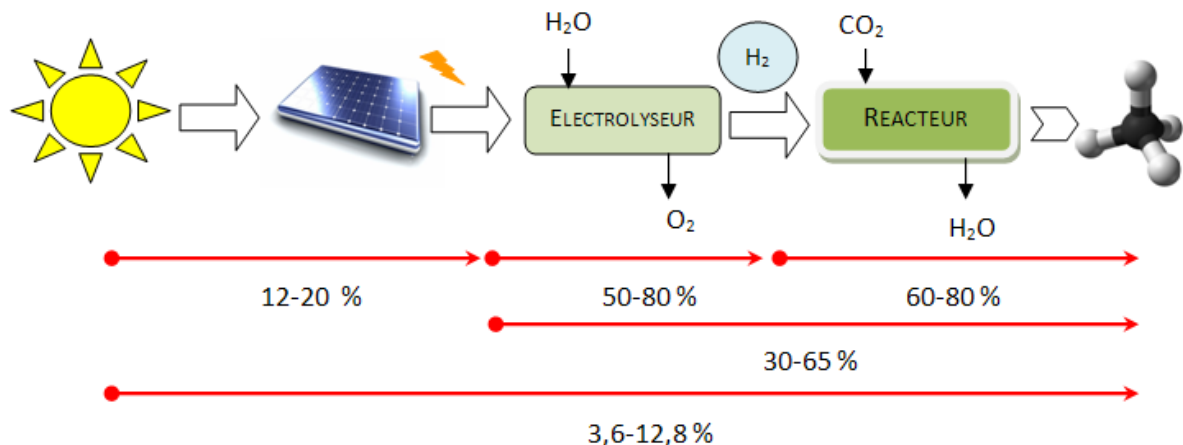


Figure 62 : Rendement de la méthanation en utilisant l'énergie solaire comme source (Compilation RECORD/APESA)

Remarque : Rihko - Struckmann et al. ont comparé le rendement énergétique global des procédés produisant du méthanol et du méthane à partir de CO₂. Au niveau du périmètre, pour le méthane par exemple, les étapes de compression, de réaction, de séparation et de purification sont incluses dans la simulation, basées sur des données expérimentales issues de la littérature. L'étude conclut que la réaction de méthanation présente un rendement énergétique supérieur à celui de la réaction aboutissant au méthanol. Cependant, il apparaît que l'énergie nécessaire au stockage du méthane constitue une part importante de la demande énergétique globale du procédé de Power to Gas. Il est donc préférable que le méthane soit consommé rapidement après sa synthèse (*ou qu'il soit injecté dans le réseau existant de gaz naturel* (197)(196)). Quant au méthanol, il s'avère plus adéquat pour stocker l'énergie (226) (227).

■ Retours d'Expériences – Acteurs – Programmes de recherche

Acteurs

Quelques pays sont actifs dans le développement de la technologie de méthanation avec des unités pilotes comme au Japon ou aux Etats-Unis. La Thaïlande s'intéresse aussi à cette technique (197).

Actuellement, l'Allemagne se montre très impliquée dans le développement de la méthanation avec de nombreux projets au stade de démonstrateurs (197). Quelques exemples sont « L'Alliance pour l'hydrogène éolien », la « Plateforme stratégique Power-to-gas » ou la société ETOGAS (199). Parmi les acteurs principaux, on retrouve ETOGAS, Audi, Enertrag, la ZSW, E.ON, Siemens, Wacker, Bayern, etc.

Projets pilotes

- Unité pilote de production de méthane au Japon

Cette unité, construite en 2003 par l'Université technologique de Tohoku et BP, permet la production de 1 Nm³/h de méthane pour 4 Nm³/h d'hydrogène consommé. Un catalyseur présentant une sélectivité pour la production de méthane supérieur à 99 % est utilisé (30).

- Projet pilote de recherche aux Etats-Unis

Une unité pilote menée par le « Desert Research Institute » a démarré en 2008 pour démontrer la faisabilité du procédé de méthanation. L'hydrogène est obtenu dans un électrolyseur Stuart KOH de 5 kW à partir d'énergie de sources éolienne et solaire. Pendant la réaction de Sabatier il est utilisé un catalyseur (Haldor Topsoe PK-7R) à base de Nickel sur oxyde d'aluminium. Avec une température

entre 300 et 350°C et un rapport H₂/CO₂ de 4/1, la conversion de CO₂²⁶ obtenue est de 60 %. Cependant cette conversion peut être élevée si le rapport H₂/CO₂ augmente (200).

- Central hybride Enertrag (Allemagne)

Remarque : il s'agit ici d'une production d'hydrogène sans passer par la réaction de Sabatier pour produire du méthane.

Ce projet démarré en 2011 est soutenu par le gouvernement allemand avec un investissement de 21 millions d'euros. Il consiste à utiliser l'excès de production d'énergie éolienne pour produire de l'hydrogène via l'électrolyse. Il s'agit de la première centrale hybride industrielle au monde où trois éoliennes, de 2,3 MW de puissance nominale chacune, sont directement reliées à l'électrolyseur qui produit 120 Nm³/h d'hydrogène. La centrale a deux unités de cogénération avec une capacité de production d'environ 2964 MWh d'énergie électrique et 3312 MWh d'énergie thermique par an pour chaque unité (228).

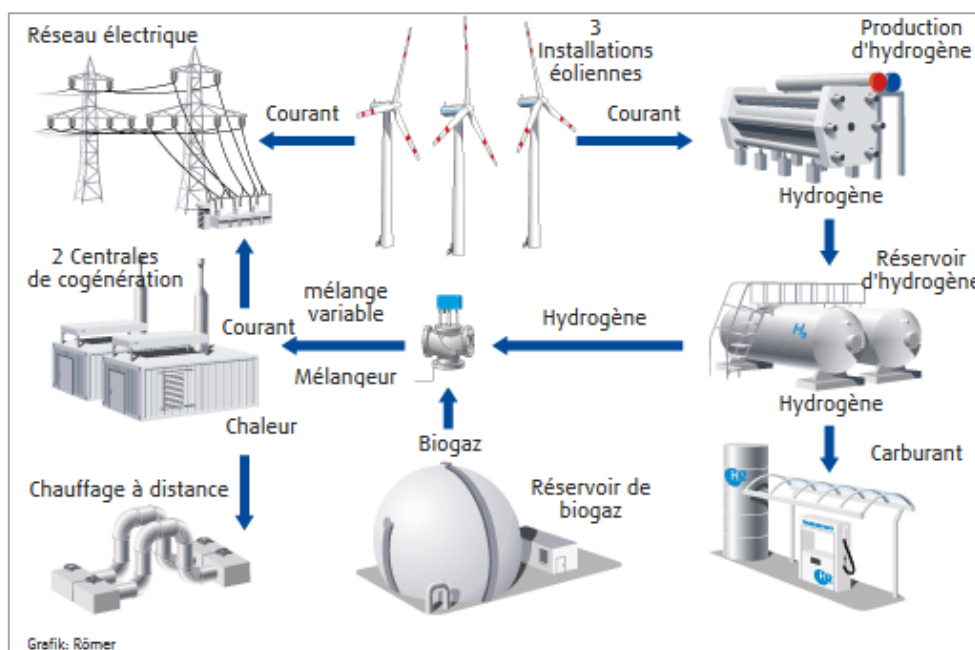


Figure 63 : Production d'hydrogène et d'électricité (228)

- Unité pilote de recherche de ZSW à Stuttgart (Allemagne) – Projet P2G (229)

Le Center for Solar Energy and Hydrogen Research (ZSW) a mis en route fin 2012 la plus grande centrale « power-to-gas » avec une puissance de 250 kW pour produire environ 300 Nm³ de méthane par jour (=12,5 Nm³/h).

Elle fonctionne à une pression inférieure à 10 bar et peut utiliser théoriquement différentes sources de CO₂ : biogaz brut, CO₂ qui issu de la production de bioéthanol, CO₂ de centrale thermique, CO₂ de l'industrie chimique.... Il est même envisageable d'utiliser l'air ambiant avec cependant un surcoût conséquent lié à la concentration nécessaire de CO₂. Même si l'installation de 250kW utilise du CO₂ acheté en bouteille, l'installation pilote à 25 kW a fonctionné avec du CO₂ (préalablement traité pour enlever le H₂S et concentré) d'une installation de biogaz. Les gaz provenant de l'industrie ou d'une centrale thermique, doivent eux aussi être prétraités pour éliminer des substances qui impactent le catalyseur (214) (201) (215).

Cette unité créée par le Ministère fédéral de l'environnement se base sur une unité de 25 kW construite par le ZSW trois ans avant et sert de référence pour les usines industrielles en projet de 1 à 20 MW. Elle a nécessité 2,5M€ pour l'installation du pilote auxquelles s'ajoutent 1M€ de frais de recherche sur 3 ans.

Les points forts de cette unité pilote sont :

²⁶ Le CO₂ utilisé provient d'un mélange synthétique de 2% de CO₂ dans du N₂.

- Une capacité pour opérer en discontinu et qui permet de gérer les fluctuations des apports en énergie.
- Un stockage des énergies renouvelables : les énergies solaire et éolienne sont utilisées pour l'électrolyse de l'eau. L'électrolyseur utilisé est du type alcalin et permet la production de 50 Nm³/h d'hydrogène (230). L'hydrogène réagit ensuite avec le CO₂ pour produire d'environ 12,5 Nm³/h de méthane (230). Le méthane produit peut être stocké ou converti en électricité.

Des tests ont été prévus au sein de cette unité afin d'évaluer et de développer la technologie. Les tests sont réalisés sur deux réacteurs de méthanation et concernent le procédé dynamique (discontinu), le vieillissement des composants, l'essai de catalyseurs (de différents fabricants et pour lesquels les frais et la sensibilité des catalyseurs sont assez proches). Une installation d'électrolyse de 370 kW va s'ajouter prochainement à l'installation pilote pour faire des tests supplémentaires d'optimisation de la technologie, du rendement et des frais de l'électrolyse. L'installation devrait permettre de recueillir des données pour un dimensionnement de 1-20 MW (214)(201)(215).

- Projet Audi e-gas (Allemagne)

Le projet e-gas mené par Audi, ETOGAS et EWE en Werlthe, a pour but l'injection de méthane de synthèse produit à partir d'énergie éolienne pour alimenter les véhicules (véhicules CNG et électriques de Audi) dans une usine d'une puissance électrique de 6,3 MW (231) (232). Le CO₂ est fourni par la plateforme de biogaz EWE de déchets organiques, située à proximité de l'unité de méthanisation. Le CO₂ est séparé à partir du gaz brut, mais cette opération ne sera plus nécessaire avec la nouvelle génération d'installation d'ETOGAS. La pression de méthanation est de 8 à 10 bar (201), le procédé est dynamique (en discontinu) avec un stockage intermédiaire de H₂ pour tamponner le fonctionnement du réacteur et la chaleur récupérée est réutilisée sur la plateforme de biogaz. Cette unité a débuté en mode essai à l'automne 2013. Sa production est estimée à environ 1100 tonnes de gaz par an avec une consommation annuelle de 3086 tonnes de CO₂ (206).

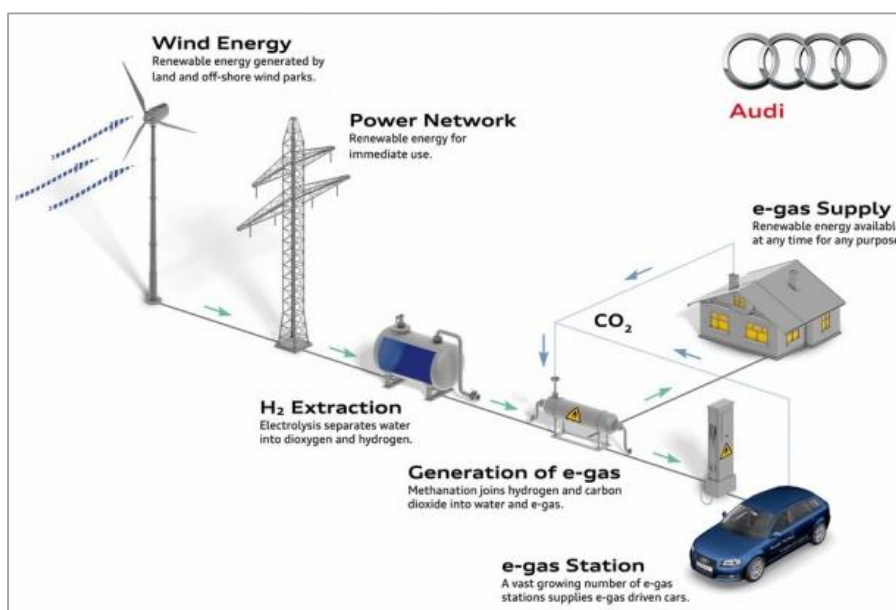


Figure 64 : Procédé du projet e-gas d'Audi (233)

L'électrolyseur utilisé est du type alcalin et il est alimenté à partir d'énergie d'origine renouvelable (éolienne) avec une capacité de production d'environ 350 Nm³/h. Le nombre d'heures de fonctionnement maximal par an est estimé par Audi à 4 400 h (216) (232).

Propositions commerciales

- Unités clé en main d'ETOGAS pour installation de biogaz.

ETOGAS propose des unités de méthanisation clé en main de 1,2MW (5M€) conçu pour utiliser le gaz issu d'installation de biogaz. La technique d'installation est un peu plus avancée que celle du projet Audi mais le procédé est similaire sur les grandes lignes : électrolyse alcaline et méthanation en discontinu, catalyseurs identiques, Il n'est plus nécessaire de séparer le CO₂ du biogaz avant la méthanation et les rendements énergétiques de 60% sans récupération de la chaleur peuvent atteindre 70-80% (sous condition que 50% de la chaleur soit utilisée) (201).

Projets et plateformes de recherche

- Projet CO2RRECT (Allemagne)

Ce projet de recherche démarré en 2010 avec un investissement de 18 millions d'euros (11 proviennent du gouvernement Allemand) regroupe plusieurs partenaires comme Bayern Technology Services (BTS), Bayern Material Science, RWE, Siemens, et plusieurs instituts et universités Allemands (234). L'objectif principal de ce projet est de développer un procédé discontinu de production d'hydrogène et donc de méthane qui pourrait être alimenté par les énergies de production variable (énergie renouvelable excédentaire) (194). Une usine d'électrolyse de l'eau flexible développée par Siemens a commencé à opérer en mode d'essai sur le site de Niederaussem en 2012 (235). L'électrolyseur utilisé est du type PEM (proton exchange membrane) avec une puissance de 0,3 MW et une capacité de production d'hydrogène de 50 Nm³/h ou de 2 à 6 kg de H₂ par heure. Le CO₂ utilisé est capté des fumées d'une centrale de lignite à Niederaussem (230). Le second but est d'utiliser le gaz issu de la vapogazéification de la biomasse pour produire du méthane et de vérifier les catalyseurs performants (194).

Remarque : L'électrolyse PEM utilisée depuis 15 ans est un procédé avantageux pour un fonctionnement en dynamique. En revanche, il manque de recul (possibilité de concevoir des installations jusqu'à 1 MW) et les frais d'investissement et de fonctionnement sont actuellement 1,5 fois plus cher que le procédé alcalin (236).

D'après Siemens, l'installation industrielle de PEM (bientôt disponible sur le marché) aura très prochainement les mêmes coûts d'investissement qu'une électrolyse alcaline, pour des coûts de fonctionnement moindres. Ces nouveaux électrolyseurs à membranes possèdent différents avantages : temps de réaction aux variations électriques de l'ordre de la milliseconde (contre quelques minutes pour les membranes actuelles), surcharge temporaire possible à hauteur d'un maximum de trois fois le niveau de la puissance nominale, possibilité de fonctionnement à des pressions d'hydrogène de 50 à 100 bars, etc. Les essais ont prouvé que la durée de vie des éléments de l'installation n'est pas plus impactée par une conduite dynamique par rapport à une conduite en continue (237).

- Alliance pour l'hydrogène éolien

L'Alliance pour l'hydrogène éolien regroupe plusieurs partenaires comme Vattenfall, Linde, Enertrag, Siemens ou Total pour tester différents types d'électrolyse (199).

- Plateforme stratégique Power-to-gas (Allemagne)

La « Plateforme stratégique Power-to-gas » a été initiée en 2011 par la Dena (Deutsche Energie-Agentur) avec les objectifs d'inciter les pilotes industriels, de développer des modèles économiques adaptés et de formuler des recommandations aux politiques. Cette plateforme regroupe entre autres EnBW, E.ON, RWE, Gazprom, GDF Suez, Siemens, Volkswagen et Viessmann (199).

- Projet de recherche IC4 (Allemagne)

Le consortium IC4 fondé en 2011 est soutenu par le gouvernement Allemand avec un budget de 6,3 millions d'euros. Le projet est mené par huit partenaires tels que l'université technique de Munich,

Siemens, Wacker Chimie et E-On. Dans le cadre de ce projet, il est envisagé de récupérer, purifier et valoriser le CO₂ émis par des industriels. Sur la valorisation du CO₂, les recherches sont concentrées sur la photocatalyse et la méthanation. Le group « CooMeth » va travailler sur le développement de nouveaux catalyseurs et d'un nouveau réacteur chimique pour optimiser la réaction de Sabatier (238).

Situation en France

❖ Acteurs

La méthanation est un sujet tout récent en France mais les projets de recherche voient le jour. Ceux-ci impliquent d'importants acteurs comme GDF Suez, Solvay-Rhodia, Areva, le CEA et Air Liquide (199). *La France reste en retard en comparaison avec l'Allemagne* (197).

❖ Recherche

Le projet **DEMETER** démarré en 2011 pour une durée de 3 ans regroupe 6 partenaires (ARMINES, CEA/LITEN, GEG, INERIS, ICPEES et SAIPEM) et bénéficie d'une aide de l'ANR de 766 440 euros. L'objet de ce projet est l'étude de la faisabilité technique et économique d'une unité de stockage et déstockage d'énergie électrique, d'origine renouvelable, à partir de méthane de synthèse par le procédé de méthanation en utilisant un électrolyseur à haute température et à fonctionnement réversible (SOEC/SOFC). En phase de stockage, l'électricité excédentaire sert à co-électrolyser de l'eau et du CO₂ dans un SOEC en produisant du gaz de synthèse qui est ensuite transformé en CH₄ par méthanation du CO. Le méthane produit est injecté dans le réseau de gaz naturel. Dans la phase de déstockage, le CH₄ alimente un pre reformeur suivit d'une SOFC et est transformé en électricité. Le but de ce projet est de faire une évaluation technico-économique du coût de kWh stocké et restitué (239).

Remarque : Il ne s'agit pas d'un projet de méthanation du CO₂ à proprement parler car il est préalablement transformé en CO dans le co-électrolyseur.

■ Facteurs de succès

- *Solution de réponse à l'intermittence des énergies renouvelables (stockage de l'énergie excédentaire correspondant aux périodes où la production non pilotable dépasse la consommation d'électricité)* (225) (240) (197).
- Application possible au surplus de production de l'énergie nucléaire (225).
- Procédé basé en deux technologies matures : l'électrolyse d'eau et la réaction de Sabatier pour produire le méthane (198).
- Le méthane obtenu peut être mélangé ou substitué au gaz naturel (225). Ce méthane aura les mêmes usages que le gaz naturel : chauffage, génération d'électricité et carburant (199).
- *Un coût des infrastructures faible car ce procédé peut s'adapter aux infrastructures existantes du réseau de gaz naturel. En France il peut être stocké et acheminé par les réseaux actuels* (225) (197).
- A l'heure de l'installation des unités de méthanation, les sites déjà existants de gazéification de biomasse (=biométhanisation) sont idéaux avec la possibilité de recyclage du CO₂ issu de la gazéification, la synergie entre gazéification, hydrogène d'électrolyse et méthanation et l'utilisation du poste d'injection dans le réseau de gaz déjà installé (198).
- Limitation de contraintes posant des questions d'acceptabilité sociale (198).

■ Inconvénients

- C'est une technologie encore en phase de développement avec de grandes incertitudes techniques et économiques (205).
- Le coût du gaz obtenu, estimé avec les techniques connues aujourd'hui, est très élevé (205).
- Rendement du procédé faible avec pertes d'énergie entre 30 et 40 % (198) (225) (240).
- Besoin d'utilisation de catalyseurs.
- Les conditions de succès sont nombreuses : conditions d'accès à de l'électricité à moins de 10 €/MWh et pendant au moins 8000h, disponibilité de CO₂ pas cher, instauration d'un tarif de rachat du méthane de type contrainte politique, etc..



2.8.1 PRESENTATION GENERALE

■ Principe

Le reformage du méthane est un **procédé qui permet l'obtention de gaz de synthèse**. Le gaz de synthèse est un mélange de dihydrogène (H₂) et de monoxyde de carbone (CO). Il est utilisé pour de nombreuses applications telles que les synthèses de méthanol, d'hydrocarbures (par le procédé Fischer-Tropsch), d'acide acétique, d'ammoniac (par le procédé Haber-Bosch) ou d'hydrogène. Les différents procédés de reformage du méthane ont besoin de températures élevées et de **catalyseurs** (241).

Le rapport H₂/CO dans le gaz de synthèse varie en fonction de la méthode de reformage utilisée. Ce rapport conditionne les réactions suivantes et les produits obtenus. Par exemple, pour la production d'hydrocarbures par Fischer-Tropsch ou de méthanol, il faut un rapport H₂/CO égal à 2 alors qu'il est de 1 pour la production d'alcools à chaîne longue et d'acide acétique (242) (30) (243).

En général, ce sont des rapports H₂/CO élevés qui sont recherchés. Dans ces cas, les réactions qui abaissent le ratio H₂/CO telle que la réaction RWGS (Reverse Water-Gas Shift qui transforme le H₂ et le CO₂ en H₂O et CO) sont évitées (244).

La Figure 65 illustre les principales voies de reformage du méthane et le ratio H₂/CO correspondant. Ces voies sont le vaporeformage ou reformage humide (réaction avec vapeur d'eau), l'oxydation partielle (réaction avec de l'oxygène) et le reformage sec.

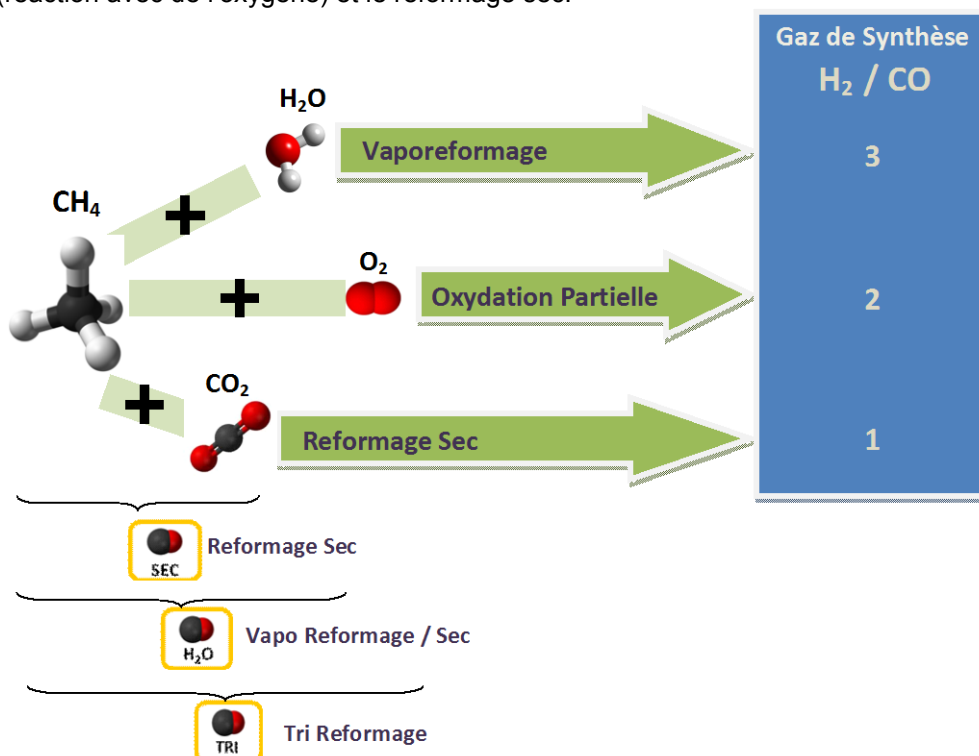
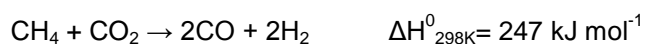


Figure 65 : Présentation des différentes voies de reformage du méthane

Le vaporeformage est une technique déjà industrialisée. On la considère comme la voie la plus classique de reformage du méthane. Il s'agit du procédé le plus utilisé pour la production de gaz de synthèse et d'hydrogène (243).

Le **reformage sec** consiste en la réaction du méthane et du CO₂. Ce procédé est très intéressant du point de vue environnemental puisqu'il utilise **deux gaz responsables de l'effet serre** (245) (246). De plus, le rapport H₂/CO est proche de 1, valeur recherchée pour des applications industrielles (247). Un

inconvenient est que cette réaction requiert des températures élevées en raison de son caractère endothermique. Un apport de 0,36 tonne de méthane est requis pour réagir avec une tonne de CO₂.



Il existe d'autres possibilités de reformage de méthane avec du CO₂, qui sont des combinaisons des différents types de reformage :

- **Reformage avec de l'eau et du CO₂ (vaporeformage / reformage sec) :**

Ce reformage permet la modification du rapport H₂/CO dans le gaz de synthèse. En effet, en fonction de l'application visée, les proportions en eau et en CO₂ peuvent varier. Ce procédé de reformage mixte présente des avantages intéressants en comparaison avec le vaporeformage conventionnel.

Ce procédé demande moins d'énergie, ce qui permet d'augmenter l'efficacité énergétique et de diminuer les coûts d'investissement et fonctionnement. Par ailleurs les émissions de CO₂ sont moindres (248) (249).

Ce type de reformage peut avoir lieu par injection de CO₂ provenant de sources extérieures ou à partir de CO₂ présent naturellement dans le gaz naturel. Ce dernier cas n'est pas considéré comme une valorisation du CO₂ puisque celui-ci ne provient pas d'émissions anthropiques (30).

- **Tri-reformage :**

Le tri-reformage est un type de reformage mixte pour lequel un mélange d'eau, d'oxygène et de CO₂ permet la production de gaz de synthèse (30). Comme le reformage vu précédemment, celui-ci présente pour avantages la possibilité de modifier le rapport H₂/CO en fonction des proportions souhaitées de H₂O, O₂ ou CO₂ et de diminuer le besoin énergétique grâce à la réaction exothermique du CH₄ avec l'O₂ (250) (251). Enfin, la présence de l'oxygène diminue la formation de coke, responsable de la désactivation des catalyseurs (252).

Le CO₂ peut également réagir avec des alcanes comme le propane pour produire des composés aromatiques, des oléfines ou de l'acide acétique (30).

■ Caractéristiques du CO₂ requis

Qualité du CO₂ requis

- ❖ Reformage sec

En tant que matière première pour le reformage sec, différents gaz contenant du CO₂ et du CH₄ peuvent être utilisés tels que le gaz « landfill » (50 % de CH₄ et 50 % de CO₂), le gaz naturel majoritairement composé de méthane mais potentiellement riche en CO₂ ou le gaz issu de la digestion des eaux résiduaires industrielles (253).

La majorité des recherches sur le reformage sec a été réalisée avec du CO₂ pur (30). *A ce jour l'utilisation de CO₂ non purifié ne semble pas envisageable due à la difficulté des catalyseurs d'opérer en présence des impuretés contenues dans les fumées industrielles (254).* Cependant, avec l'amélioration des catalyseurs, les recherches pourront s'orienter vers la diminution de la pureté du CO₂ entrant (30).

- Exemple de gaz entrant dans un réacteur plasma de reformage sec avec des réactifs de haute pureté : CH₄ (>99,99 %), **CO₂ (>99,5 %)**, rapport CH₄/CO₂ de 1/2 et 60 % d'argon en tant que gaz de dilution (253). *Remarque : l'argon est utilisé pour faciliter la formation de la décharge plasma. Des pourcentages plus faibles d'argon sont possibles (246).*

❖ Tri-reformage

Le tri-reformage semble une option très attractive grâce à la possible utilisation directe des fumées industrielles comme gaz entrant, sans besoin de séparer le CO₂ ni de traiter les fumées (30) (255) (252). Les mélanges de gaz de combustions industrielles (composition typique : 8-10 % de CO₂, 18-20 % de H₂O, 2-3 % de O₂ et 60-70 % de N₂) sont combinés avec du gaz naturel pour améliorer le taux de conversion du CH₄ et du CO₂ en gaz de synthèse (255).

L'équipe de recherche autour de Wolan J.T. et Kuhn J. de l'université de South Florida envisage l'utilisation du **gaz issu de la gazéification de la biomasse** (avec un rapport H₂/CO égal à 1) comme entrant pour un procédé de tri-reformage. L'objectif est d'atteindre un rapport H₂/CO égal à 2 (252).

Conditionnement

Le gaz naturel, source de méthane, doit être désulfuré avant d'être utilisé pour le reformage afin de protéger les catalyseurs (256).

❖ Reformage sec

La réaction de reformage sec étant endothermique, des températures élevées sont requises. En effet, la réaction est thermodynamiquement favorable pour des températures supérieures à 640 °C (247). Les conditions opératoires sont généralement strictes avec des températures comprises entre 650 et 1 000 °C selon le catalyseur utilisé. Les catalyseurs sont souvent constitués d'un oxyde métallique sur un support réfractaire stable. Par ailleurs les conditions de pression sont d'entre 1 et 20 bars (247) (257).

2.8.2 ETAT DES LIEUX TECHNOLOGIQUE

■ Etat des lieux

Maturité technologique

❖ Reformage sec (CO₂)

Le reformage sec du méthane est une technologie au stade de recherche et développement. Il n'existe pas d'unité industrielle à ce jour (258) (257). *D'après les experts du reformage sec, cette technologie pourrait atteindre un **stade industriel en 10 ans** mais cela dépendra des possibilités de financement* (30) (254).

❖ Reformage avec de l'eau et du CO₂

La combinaison des procédés de vaporeformage et reformage sec est une technologie déjà testée et utilisée à l'échelle industrielle depuis quelques années (258).

❖ Tri-reformage (CO₂, H₂O, O₂)

Le tri-reformage est une technique relativement récente et encore en phase de développement. Toutefois, ce type de reformage est très attractif pour les industriels grâce à sa faible consommation énergétique et à la possibilité d'utilisation directe de fumées industrielles. Le tri-reformage pourrait se développer au stade industriel au cours des prochaines années.

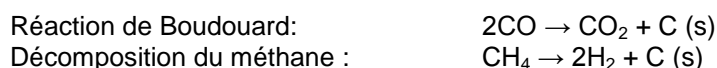
Potentiel

La production de molécules à valeur énergétique pourrait utiliser entre 1,5 et 3 milliards de tonnes de CO₂ (259) (260). Néanmoins, ces produits énergétiques seront formés par différentes méthodes, et non pas uniquement à partir de gaz de synthèse obtenu par le reformage du CO₂.

Enjeux - Besoins de recherche

Les recherches sont principalement orientées vers le **développement de catalyseurs à haute performance et capables de maintenir leur activité en présence de dépôts de coke** et avec une diminution de la température de réaction (30). Il existe d'autres voies de recherche telles que l'augmentation de la pression lors du procédé, le développement des catalyseurs capables d'opérer avec du CO₂ non purifié et le développement de technologies capables de minimiser les besoins énergétiques.

- Le principal enjeu du reformage sec est la formation de coke (carbone solide) par les réactions de Boudouard et de décomposition du CH₄. Le dépôt de coke sur la surface des catalyseurs est responsable de la désactivation de ces derniers.



Au cours des premières années, les recherches étaient orientées vers l'utilisation de métaux nobles tels que Pt, Ru, Rh, Pd et Ir comme catalyseurs (261). Les conclusions ont été que les catalyseurs à base de Rh et de Ru ont une meilleure performance catalytique (activité et stabilité), sans présenter une forte tendance à la désactivation et la formation de coke (261) (247).

Le coût très élevé et la faible disponibilité des métaux nobles orientent les recherches actuelles vers le développement des catalyseurs à faible coût. Ces catalyseurs sont à base de métaux comme Ni, Co ou Fe (261) (262).

Une autre option étudiée est l'utilisation de catalyseurs à base de carbone, alternative à moindre coût, résistants aux hautes températures et pouvant opérer en présence de soufre (263).

Concernant les supports, Al₂O₃, MgO, TiO₂, SiO₂ et La₂O₃ sont les plus cités dans la littérature. Au cours des dernières années, un grand intérêt a été accordé aux oxydes mixtes tels que Ce_{1-x}Zr_xO₂, LaBO₃ (B=Co, Ni, Fe et Cr), La₂NiO₄, Ni/Al₂O₃ ou Ni/ZrO₂-CeO₂ (247).

- Certaines équipes s'intéressent au développement de nouveau **catalyseurs capables d'opérer sous de hautes pressions** (264). Les procédés et catalyseurs pour le reformage sec à faible pression sont bien connus et définis. Cependant, ces procédés exigent la compression du gaz de synthèse riche en CO produit à de hautes pressions pour pouvoir l'utiliser dans les étapes suivantes. Cette post-compression n'est pas facile techniquement et requiert une dépense supplémentaire d'énergie. Le développement d'un procédé de reformage sec directement à haute pression est donc intéressant (264).

D'autres avantages du reformage sec à haute pression ont aussi été identifiés tels que la diminution de la taille du réacteur et l'amélioration des taux de conversion (262).

En revanche, pour des conditions de hautes pression et température, la formation des dépôts de coke responsable de la désactivation des catalyseurs est favorisée.

■ Coût

Coût d'investissement

❖ Reformage sec

Le coût d'investissement pour l'équipement du **réacteur de reformage sec** est d'environ **135 000 €**. Le coût total d'investissement incluant l'équipement, le coût des matières premières et la main d'œuvre pour l'installation est de **1 130 000 €** (258).

D'après une analyse économique menée sur le simulateur Aspen Plus 7.1 pour un procédé de couplage d'une unité de vaporeformage et d'une unité de reformage sec (procédé décrit dans la Figure 66), le coût en équipement est de 4 900 000 €. Sont inclus dans ce coût total : une unité de désulfuration du gaz naturel, une unité de distillation pour obtenir le méthane, un réacteur de vaporeformage, une membrane pour séparer le CO₂ (ensuite utilisé pour le reformage sec), une unité « flash », un réacteur de reformage sec et des échangeurs de chaleur. Le coût total d'investissement pour la mise en œuvre de cette installation (incluant l'équipement, le coût des matières premières et la main d'œuvre pour l'installation) est de **15 600 000 €**²⁷ (258). Il faut noter que plus de 60 % de ce coût est associé à l'unité de distillation.

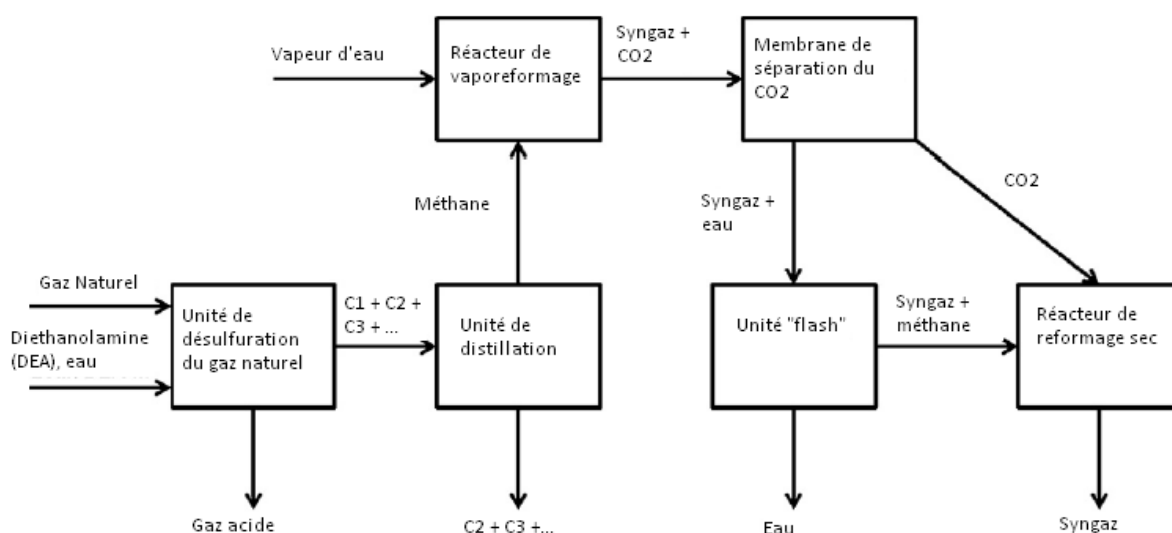


Figure 66 : Procédé de couplage du vaporeformage et du reformage sec (258)

❖ Reformage avec de l'eau et du CO₂

Dans le cas du reformage mixte avec de l'eau et du CO₂ développé par l'entreprise japonaise Chiyoda Corporations, les coûts d'investissement sont réduits de 20 % pour obtenir un rapport H₂/CO=1 et de 40 % pour un rapport de 0,5 en comparaison avec les procédés conventionnels de production de gaz de synthèse (249).

Coût de fonctionnement

Pour le procédé en Figure 66, les coûts de fonctionnement incluant l'eau nécessaire au refroidissement (1 %), le gaz pour le chauffage (37 %) et l'électricité (62 %) sont de l'ordre de 4 000 € par heure (258).

La diminution de la consommation énergétique grâce à la réaction exothermique de combustion du CH₄ avec du O₂ permet une diminution des coûts de fonctionnement. En comparant avec le reformage sec et le reformage avec de l'eau et du CO₂, le besoin en oxygène pur coûte cher (30).

Rentabilité économique

❖ Reformage sec

Aucun bilan économique n'a été pu être consulté.

Il existe toutefois certains verrous à lever pour atteindre la rentabilité tels que le coût du CO₂ utilisé et la forte consommation énergétique de la réaction endothermique (30) (254). En cas d'augmentation du rapport H₂/CO pour certaines applications, l'apport d'hydrogène coûte cher, et impacte directement le bilan économique de cette technique (30).

²⁷ Ces couts correspondent à une unité traitant près de 1840 kmol/h de méthane et qui produisent 1660 kmol/h de CO et 5515kmol/h de H₂

Une analyse économique réalisée par une équipe de recherche de l'Université d'Auburn a mis en évidence que le **coût du reformage sec est du même ordre de grandeur que celui du vaporeformage**, entrant donc en compétition avec lui (265).

❖ Reformage avec de l'eau et du CO₂

La rentabilité de ce procédé dépend des coûts du CO₂ et de compression du CO₂ pour le vaporeformage entre 20 et 40 bars. Le CO₂ est généralement capté à pression atmosphérique (30).

❖ Tri-reformage

La consommation énergétique peut s'avérer faible, la réaction pouvant être auto-thermique, permettant la rentabilité économique de cette technique. Le point négatif est l'injection d'oxygène pur, représentant un coût important (30).

■ Bilan environnemental / Energétique

Bilan Carbone

Dans le procédé Calcor Standard de reformage à sec, la quantité de CO₂ émise pour produire une tonne de CO est d'environ 15 kg. Pour la technique de vaporeformage avec recyclage de la source de CO₂, les émissions sont de 1 785 kg de CO₂ / tonne CO produit. Le procédé Calcor Standard envisage la production de CO à partir du reformage du CO₂ pour produire du phosgène (256).

Un bilan carbone a été réalisé sur le simulateur Aspen Plus par l'équipe de recherche du Centre Energétique et Procédés (CEP) de MINES Paris Tech en France sur un procédé couplant une unité de reformage sec pour produire du gaz de synthèse et une unité Fischer-Tropsch (pour l'obtention de carburants). Les résultats de la simulation montrent que **330,1 tonnes par heure de CO₂ sont utilisées pour produire 93 tonnes par heure de carburant synthétique**. Les **émissions de CO₂ du procédé sont de 91 tonnes par heure** en utilisant de l'électricité d'origine nucléaire et de la chaleur provenant du gaz naturel (257) (266).

Principales pollutions

L'utilisation de **catalyseurs métalliques, souvent toxiques**, représente la principale source de pollution du reformage (30).

Efficacité énergétique

❖ Reformage sec

Le principal verrou du reformage sec est l'importante quantité d'énergie à apporter puisque des températures élevées sont nécessaires pour obtenir un bon rendement (30).

En comparaison avec le vaporeformage, la réaction de reformage sec est 20 % plus endothermique. L'apport énergétique est d'autant plus important que le procédé est utilisé à grande échelle (260). Le **reformage sec a besoin de 1,6 fois plus d'énergie que le vaporeformage** (257).

❖ Reformage avec de l'eau et du CO₂

Dans le cas du vaporeformage avec injection du CO₂, l'efficacité énergétique est considérablement améliorée. En effet, la **consommation énergétique est entre 5 à 10 % inférieure par rapport aux unités classiques** (248) (267).

❖ Tri-reformage

Le tri-reformage est une alternative intéressante d'un point de vue énergétique due à la possibilité de compenser la réaction endothermique de reformage sec avec la combustion exothermique du CH₄

avec O₂ (254). Les besoins énergétiques sont donc moins importants que dans le cas du reformage sec. En effet, en fonction des proportions de H₂O, CO₂ et O₂, le tri-reformage peut être un procédé auto-thermique (250) (251).

■ Retours d'Expériences – Acteurs – Programmes de recherche

Les principaux acteurs qui s'intéressent au reformage avec du CO₂ sont les pétroliers, les gaziers et les producteurs de méthanol.

A ce jour, il existe quelques projets industriels qui envisagent la production de méthanol à partir de gaz de synthèse obtenu par l'opération mixte de reformage avec de l'eau et du CO₂.

Niveau industriel

Mindrex technologies

L'entreprise Mindrex est pionnière dans le monde de la production de fer par réduction directe (DRI). Sa technologie utilise le « Mindrex Syngas System » qui est un système de reformage stœchiométrique du gaz naturel avec du CO₂ issu du procédé pour produire un gaz de composition de 10 à 20 % de CO et de 80 à 90 % de H₂. Ce gaz est ensuite utilisé pour l'obtention du fer par la réduction d'oxyde de fer. Cette technologie utilise un reformeur tubulaire avec son propre catalyseur breveté pour le reformage d'un mélange de gaz du procédé recyclé et de gaz naturel (268) (269).

Procédé Calcor (256)

Le but du procédé Calcor est l'obtention de CO de haute pureté pour la production de phosgène. Le CO est obtenu par purification du gaz de synthèse, qui est produit par reformage catalytique du gaz naturel avec du CO₂ sous faible pression. Avant le reformage, le gaz naturel doit être désulfuré pour protéger le catalyseur. Ensuite, il est mélangé avec du CO₂, provenant de gaz de combustion, préalablement chauffé. Le CO₂ contenu dans le gaz de synthèse est séparé et recyclé dans le procédé.

Dans le gaz de synthèse obtenu par ce procédé le rapport H₂/CO est de 0,42. Après la purification du gaz de synthèse par faible température ou en utilisant des membranes, la pureté du CO obtenu est supérieure à 99 %.

Unité de production de méthanol (Iran)

Une usine de production de méthanol à partir de gaz de synthèse a été un des premiers projets commerciaux. La production de gaz de synthèse par vaporeformage avec injection de CO₂ a permis d'optimiser l'efficacité énergétique du reformage. Cette unité, démarrée en 2004, produit 3 030 tonnes métriques de méthanol par jour (248). D'après une publication de TOPSOE, le CO₂ utilisé est capté d'une usine d'ammoniac voisine.

Procédé de vaporeformage et reformage sec par Chiyoda (Japon) (249)

L'entreprise japonaise Chiyoda a développé un procédé de production de gaz de synthèse par action commune du vaporeformage et du reformage sec en utilisant son propre catalyseur breveté. Ce catalyseur a été testé entre 2009 et 2012 dans une unité de démonstration (JAPAN GTL). Une haute tolérance à la formation de coke a été prouvée, ainsi qu'une bonne efficacité de formation de gaz de synthèse. De plus, des quantités moindres de vapeur de l'eau et de CO₂ ont été nécessaires par rapport à d'autres catalyseurs plus sensibles à la formation de coke.

Le gaz de synthèse produit par ce procédé a un rapport H₂/CO égal à 2, permettant la production de méthanol. Il est possible de modifier ce rapport en variant les proportions de vapeur d'eau et de CO₂ pour avoir un rapport proche de 1 dans le but de produire de l'acide acétique.

L'avantage de ce procédé est une consommation des matières premières d'environ 60 % inférieure au vaporeformage conventionnel. Les conséquences de cette réduction de matières premières sont l'amélioration de l'efficacité énergétique, la réduction des émissions de CO₂ (entre 30 et 70 %), la diminution des coûts d'investissement (d'environ 20 % pour un rapport H₂/CO=1 et de 40 % pour un rapport de 0,5) et la baisse des coûts de fonctionnement (270).

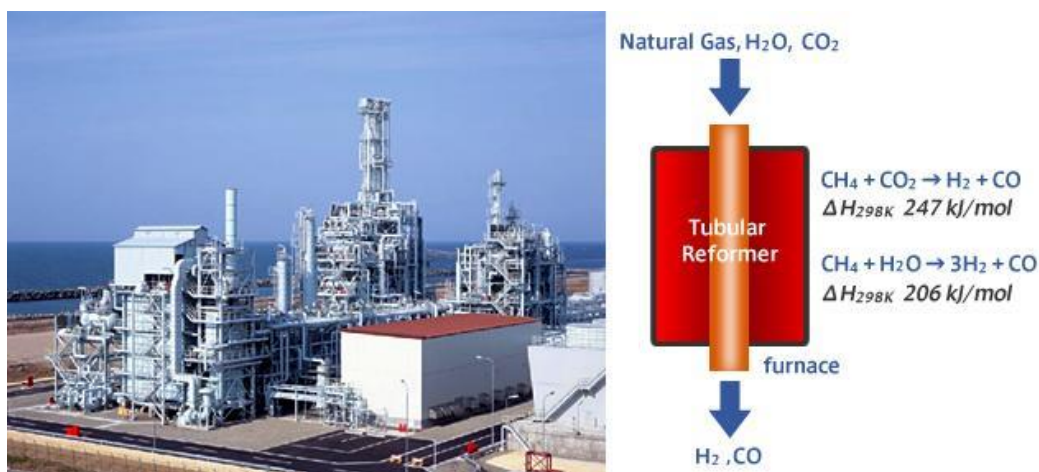


Figure 67 : Unité de démonstration « JAPAN GTL » du procédé de vaporeformage / reformage sec de Chiyoda (249)

Projet commercial de production de méthanol (Etats-Unis)

L'entreprise ZEEP a développé un projet de production de méthanol en Louisiane qui a pour objectif la conversion de 163 000 millions de Btu par jour de gaz naturel pour produire 5 000 tonnes métriques par jour de méthanol. Ce projet envisage la transformation du méthane du gaz naturel en gaz de synthèse par l'utilisation de la technologie de vaporeformage avec injection du CO₂, méthode qui a fait ses preuves en Trinidad depuis 2005 (271).

La construction de cette unité commerciale d'un investissement de 980 millions d'euros a commencé en 2013 et son démarrage est attendu pour l'année 2016 (272).

Recherches en cours

Les recherches sont orientées principalement vers le développement des catalyseurs et vers l'amélioration de l'efficacité énergétique du procédé.

Addition des produits tensioactifs (273)

Une équipe de recherche de l'Université Houari Boumediene a synthétisé des catalyseurs monométalliques à base de nickel supportés par différents oxydes métalliques (CaO, MgO, Al₂O₃, Al₂O₃-CeO₂ et Al₂O₃-CaO) par la méthode gel classique pour les tester dans la réaction du reformage sec du méthane. La différence avec d'autres recherches a été l'addition d'un tensioactif CTAB (Cetyle Triméthyl Ammonium Bromide). Les résultats avec l'addition du tensioactif ont été positifs :

- Amélioration de la cristallinité des catalyseurs et meilleure distribution des particules
- Meilleures performances catalytiques et sélectivité plus grande

D'autres conclusions sont issues de ces recherches. Les performances catalytiques sont améliorées quand la température augmente ; et les performances ont été les meilleures avec le catalyseur de nickel supporté par l'oxyde de calcium.

Catalyseur de Carbon Science

Une équipe de recherche de l'Université de Saskatchewan (Canada) en collaboration avec l'entreprise Carbon Science a développé un catalyseur efficace pour le reformage sec du méthane avec du CO₂ pour produire du gaz de synthèse. Ce gaz est ensuite utilisé par Carbon Science pour produire des

carburants. Ce catalyseur synthétisé en 2009 à base de nickel et cobalt et supporté par du magnésium et de l'aluminium peut atteindre une conversion de 92 % sans formation de dépôt de carbone et sans désactivation du catalyseur. Ce catalyseur a fonctionné en continu pendant près de 2000 h au laboratoire et pendant 1000 h à l'échelle du pilote. Un avantage de ce catalyseur en comparaison avec d'autres catalyseurs essayés antérieurement est le non recours aux métaux nobles (qui ont un coût très élevé comme le platine ou le ruthénium) (274) (275) (276) (277).

En 2012, ce catalyseur a été testé avec succès pour le vaporeformage de gaz naturel avec un haut contenu en CO₂ à 900 °C et forte pression pour atteindre une efficacité de conversion du gaz naturel de 99 % et un rapport H₂/CO de 2 (276).

Situation en France

En France, la recherche pour améliorer le procédé de reformage avec du CO₂ porte sur les catalyseurs et les réacteurs. Les principaux acteurs sont le Centre Energétique et Procédés (CEP) des MINES ParisTech, le CNRS et les laboratoires associés au CNRS comme le LSPM²⁸ (unité propre) et le LACCO²⁹ ou l'ITODYS³⁰ (unités mixtes).

Reformage sec par voie plasma catalysé (France)

L'équipe de recherche du LSPM-CNRS (Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux) s'intéresse au procédé de reformage sec dans un réacteur de décharge de surface en utilisant des catalyseurs d'oxydes mixtes.

L'objectif poursuivi est la transformation de biogaz issu de la biomasse (en sortie d'un méthaniseur, composé à 50 % de CH₄ et 50 % de CO₂) en gaz de synthèse et ensuite en biodiesel via le procédé Fischer-Tropsch. Aujourd'hui, seul du CO₂ pur est utilisé afin de mieux comprendre les mécanismes de la réaction impliquée (246).

Dans ce procédé, le gaz passe à l'intérieur du réacteur à micro-décharges, les électrons énergétiques transforment le CH₄ et le CO₂ afin de produire du CO et de l'hydrogène. Avec cette technologie, les besoins énergétiques sont réduits puisque l'énergie est apportée au cœur du système par les décharges électriques, et il n'y a pas de perte. Cela permet le fonctionnement à froid et à pression atmosphérique. Les taux de conversion obtenus, avec des catalyseurs à base de ruthénium, sont de l'ordre de 60% pour le CH₄ et de l'ordre de 40% pour le CO₂. Au sein du même réacteur, la réaction de Fischer-Tropsch peut avoir lieu et ainsi l'obtention de biodiesel est possible. Différents catalyseurs sont étudiés afin d'améliorer le taux de conversion et d'obtenir des produits spécifiques (246).

Un des autres objectifs est de rechercher le couple plasma-catalyseur permettant d'abaisser le coût énergétique de la transformation à la température proche de l'ambiante. Dans cette optique plusieurs procédés d'élaboration de catalyseurs sont mis en oeuvre afin de produire des catalyseurs spécifiques. Parmi les méthodes employées on peut citer le procédé Fluidized Spray Plasma mis en oeuvre au LSPM, la technique Polyol utilisée à l'ITODYS ou la technique d'imprégnation utilisée au LACCO. Les catalyseurs élaborés par ces techniques sont ensuite testés, dans des réacteurs de décharge plasma en vue de reformer des mélanges CH₄+CO₂ dans des conditions identiques. Les performances chimiques et énergétiques des catalyseurs sont ensuite comparées afin de retenir les catalyseurs qui permettent d'atteindre des taux de conversion élevés et ceux qui permettent le contrôle de la sélectivité des produits (278) (246)

Combinaison reformage à sec et vaporeformage

L'équipe du Centre Energétique et Procédés (CEP) des MINES ParisTech, a mis au point un procédé combinant reformage à sec et vaporeformage afin de maximaliser la conversion de CH₄ dans la production du gaz de synthèse. Ce procédé dimensionné pour consommer 330 t/h de CO₂ pour la production de 93 t/h de carburant synthétique (72% de diesel, 26% d'essence et 2% de GNL) présente plusieurs avantages puisque :

- *Il offre la possibilité d'ajuster le rapport H₂/CO selon les spécificités de Fischer-Tropsch [1,9 à 2,1] en optimisant le rapport du flux d'entrée CH₄/CO₂/H₂O à l'inverse du procédé*

²⁸ Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux – Univ. Paris 13 - CNRS, UPR 3407.

²⁹ Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, UMR CNRS 6503 - Poitiers

³⁰ Laboratoire Interfaces Traitements Organisation et DYNAMIQUE des Systèmes – Univ. Paris Diderot et du CNRS (UMR 7086).

conventionnel (Autotherme) qui doit posséder une unité supplémentaire d'ajustement pour avoir le rapport H_2/CO approprié.

- le CO_2 produit dans le procédé du CEP est recyclé directement vers l'unité de reformage sans captage (254) (266).

■ Facteurs de succès

- Utilisation de deux gaz à effet de serre comme réactifs tels que le CO_2 et le méthane (30) (245) (246).
- Le rapport $H_2/CO=1$ dans le gaz de synthèse obtenu à partir du reformage sec est le plus approprié pour la synthèse de certains composants tels que les alcools à longue chaîne, de l'acide acétique ou la synthèse Fischer-Tropsch (279) (243).
- Dans le cas du tri-reformage, il est possible d'utiliser directement les fumées industrielles sans nécessité de capter au préalable le CO_2 (30) (255) (252).

■ Inconvénients

- Le reformage sec a besoin de températures d'opération élevées en comparaison avec d'autres procédés de production de gaz de synthèse. De ce fait, la consommation d'énergie est importante (280).
- Comme conséquence des réactions de Boudouard et de décomposition du méthane, il se produit la formation de coke qui est déposée sur la surface du catalyseur provoquant sa désactivation (279).
- Les procédés les plus connus de reformage sec sont réalisés à faible pression. Cependant dans les procédés d'utilisation du gaz de synthèse, des pressions élevées sont nécessaires et la post-compression du gaz de synthèse à haute teneur en CO est techniquement une tâche difficile (264).



2.9.1 PRESENTATION GENERALE

■ Principe

La valorisation du CO₂ par électrolyse correspond à la réduction électrochimique du CO₂. Cette technique consiste à faire réagir le CO₂ avec des électrons et protons afin de produire des hydrocarbures de synthèse et des composés oxygénés.

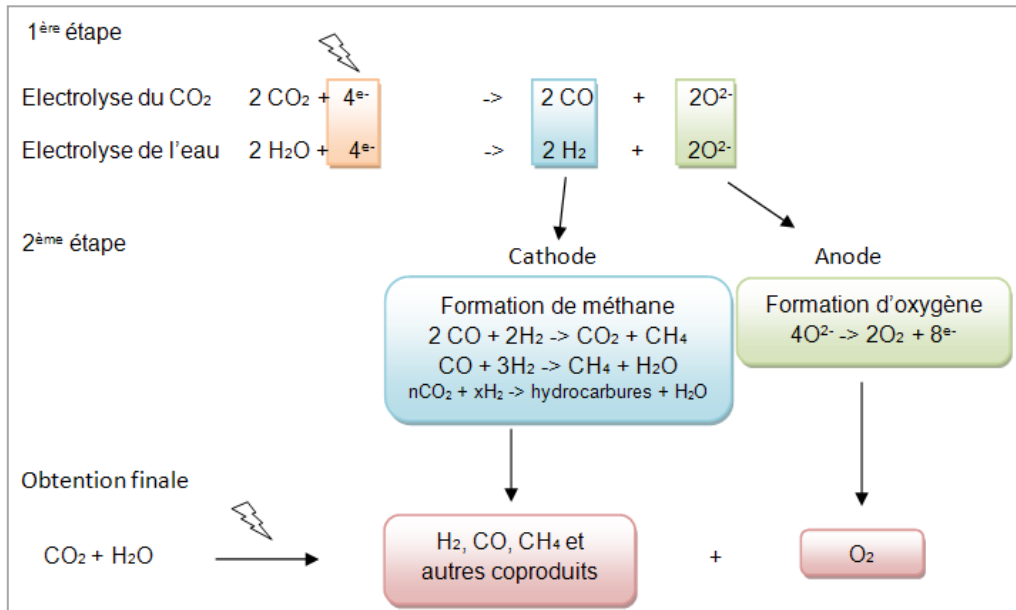


Figure 68 : Schéma de principe de l'électrolyse du CO₂

On distingue trois technologies correspondant à la valorisation du CO₂ par électrolyse : l'électrolyse à haute température, l'électrocatalyse et la photoélectrocatalyse.

- L'électrolyse à haute température : **Co-électrolyse du CO₂ et de l'eau**

La figure précédente résume les étapes et présente les équations mises en jeu. Dans ce cas d'électrolyse, l'eau et le CO₂ sont tous deux électrolysés à haute température (**500 – 800 °C**) afin de produire du syngaz (**CO + H₂**). Ce syngaz permet ensuite, par réaction catalytique, la formation d'hydrocarbures ou d'alcools.

Pour la réalisation de cette électrolyse à haute température, la **technologie des SOEC (Solid Oxid Electrolysis Cells)** est celle la plus fréquemment appliquée. Le fonctionnement de ces cellules correspond à l'inverse du principe des piles à combustible (281). Un schéma illustrant ce dispositif pour l'électrolyse de l'eau est visible ci-dessous. Pour la co-électrolyse, du CO₂ est injecté avec l'eau.

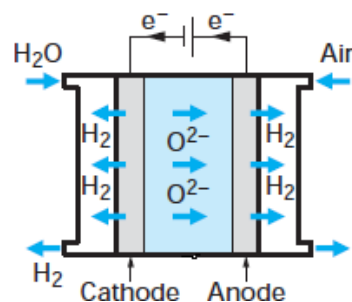
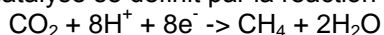


Figure 69 : Schéma de fonctionnement d'un dispositif de cellule SOEC (281)

L'inconvénient de cette méthode est la **nécessité d'énergie électrique et de chaleur** pour les réactions d'électrolyse, notamment celle du CO₂.

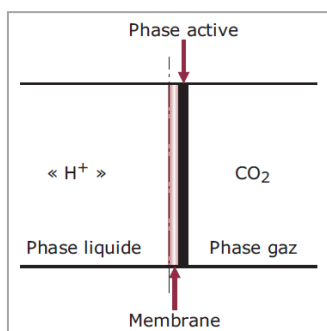
- L'électrocatalyse (électrolyse à température ambiante) : les **cellules électrocatalytiques**

D'une manière simplifiée, l'électrocatalyse se définit par la réaction :



L'électrolyse du CO₂ à température ambiante se réalise donc en présence de protons, d'électrons, de catalyseurs et avec un apport d'électricité au sein d'une solution (aqueuse ou non aqueuse). Les protons sont apportés par l'hydrogène gazeux ou par un élément chimique tel HCl. Les électrons proviennent, quant à eux, de l'énergie électrique. L'intérêt de cette technique est de pouvoir la coupler avec des énergies renouvelables (apportant l'énergie électrique). Des recherches concernent aussi l'usage des nanotubes de carbone comme matériaux conducteurs et des catalyseurs à base de métaux nobles comme le platine ou le palladium (282).

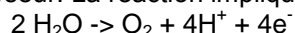
L'électrocatalyse se réalise au sein de cellules électrocatalytiques. Cette réaction peut se dérouler en phase gaz, ou en phase liquide (aqueuse ou non aqueuse). Les produits obtenus sont très divers : des alcools, de l'acide formique, du HC, du CO, du CO₃²⁻, et de l'acide oxalique. Cette diversité observée s'explique par les paramètres entrant en jeu (type d'électrode, catalyseurs, pression en CO₂ et température de réaction) (282).



**Figure 70 : Schéma d'une cellule électrocatalytique en phase gazeuse (282)
(Oxydation de H₂ à l'anode et réduction du CO₂ à la cathode)**

- La **photoélectrocatalyse**

Dans le cadre de la photoélectrocatalyse, l'énergie solaire est utilisée afin de réaliser la photodissociation de l'eau et libérer ainsi des protons et des électrons. Cette réaction mise en jeu implique l'intervention d'un photocatalyseur. La réaction impliquée est celle-ci (pour rappel) :



Les protons et électrons libérés permettent par la suite la valorisation du CO₂ en divers hydrocarbures et produits d'intérêt suivant le même procédé que précédemment (électrolyse du CO₂).

Le développement de cellules PhotoElectroChimiques (PEC) est à l'étude pour la réalisation de la photoélectrocatalyse.

Quelques applications

Cette technique d'électroréduction du CO₂ avec transfert d'électrons permet la formation de plusieurs composés à pH 7.

- Formation d'acide formique : $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$ ($E^\circ = -0,61 \text{ V}$)
- Formation de monoxyde de carbone : $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = -0,52 \text{ V}$)
- Formation de formaldéhyde : $\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = -0,48 \text{ V}$)
- Formation de méthanol : $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = -0,38 \text{ V}$)
- Formation de méthane : $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = -0,24 \text{ V}$)

Les applications de ces composés sont diverses : industrie chimique, textiles ... D'autres utilisations, aujourd'hui non significatives, existent, telles que le «stockage de H₂ pour alimenter une pile à combustible grâce à l'acide formique.

A ce jour, la production d'hydrocarbures à longue chaîne est un défi puisque chaque atome de carbone ajouté à la chaîne hydrocarbonée nécessite des protons et électrons supplémentaires (30).

Synthèse simplifiée de ces trois techniques d'électrolyse du CO₂

Tableau 26 : Principales caractéristiques des trois technologies d'électrolyse du CO₂

	Electrolyse	Electrocatalyse	Photoélectrolyse
Eléments spécifiques	CO ₂ , H ₂ O, catalyseurs spécifiques, électricité, chaleur	CO ₂ , H ₂ O, catalyseurs spécifiques, électricité, possibilité d'HCl à la place de H ₂ O	CO ₂ , catalyseurs spécifiques, photons (énergie solaire), électricité
Produits principaux obtenus	H ₂ , CO, CH ₄ , O ₂	CH ₄ , H ₂ O, alcools, acide formique, HC, CO, acide oxalique et CO ₃ ²⁻ , O ₂	Hydrocarbures et O ₂
Efficacité énergétique	Entre 45 et 70 %	-	-
Stade de développement	Recherches en cours – Réflexion autour de la création de premières unités pilotes	Recherches en cours – Peu de structures concernées	Recherches en cours – Peu de structures concernées

Quelque soient les technologies d'électrolyse envisagées, elles nécessitent une grande quantité d'énergie puisque les molécules de CO₂ et d'eau (pourvoyeur de protons) sont très stables (196).

■ Caractéristiques du CO₂ requis

A ce jour, les travaux de recherches et les essais utilisent essentiellement du CO₂ industriel, pur à 99,9 %. En effet, les mécanismes sont toujours à l'étude et les impuretés contenues dans le gaz seraient néfastes aux catalyseurs employés (composés de métaux nobles). Cependant, les recherches s'orientent vers l'exploitation de CO₂ moins concentré et de qualité moins exigeante (30).

L'utilisation à long terme de CO₂ issu de fumées industrielles est un des enjeux de ces technologies.

2.9.2 ETAT DES LIEUX TECHNOLOGIQUE

Ci-dessous, l'étude de l'électrolyse du CO₂ est séparée en trois parties représentatives des techniques présentées précédemment : l'électrolyse à haute température, l'électrolyse à température ambiante et la photoélectrolyse du CO₂.

L'électrolyse à haute température

■ Etat des lieux

Pour cette technique, la majorité des études réalisées le sont sur les **cellules SOEC** (Solid Oxid Electrolysis Cells). A ce jour, les performances, la durabilité du système, le choix des matériaux et les conditions optimales du procédé sont les principaux points d'étude et d'amélioration en recherche. Les systèmes étudiés le sont majoritairement pour une température supérieure à 750 °C.

Initialement, les SOEC ont été conçus pour les milieux de vie en circuit fermé tels que les navettes spatiales et les sous-marins. Ce procédé de co-électrolyse H_2O-CO_2 permettait de fournir de l'oxygène aux personnes vivant dans ces systèmes fermés (283).

La détermination de la **température optimale** est importante pour ce procédé. En effet, les deux réactions d'électrolyse mises en jeu n'ont pas les mêmes demandes énergétiques suivant les températures de réaction appliquées (30).

D'après une étude réalisée au sein du laboratoire de l'université de Tsinghua en Chine, la performance de ce procédé augmente avec la température (283). Cette étude s'est notamment intéressée à l'intervalle de température entre 550 et 750 °C. Entre 550 et 650 °C, les flux associés à la cathode sont de $175 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A 750 °C ces mêmes flux sont de $350 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, soit le double. La température optimale se situerait donc **au-delà des 750 °C** (283).

D'autres travaux faits au Danemark concluent aussi que la température de réaction optimale se situe dans l'intervalle 750 – 900 °C (30).

Un autre point concerne les performances de cette technique. Le rendement de la co-électrolyse de l'eau et du CO_2 est plus faible que ceux des électrolyses de l'eau et du CO_2 considérées indépendamment. En effet, la co-électrolyse nécessite un apport d'énergie important (les molécules d'eau et de CO_2 étant très stables) (283).

Un autre obstacle lié à cette technique est la **séparation** difficile des espèces chimiques n'ayant pas réagi à la fin du procédé et qui empêchent les réactions de s'effectuer correctement (30).

Une étude menée au sein des laboratoires de l'université technologique et de l'institut de recherche sur l'énergie à Singapour ainsi que de l'université de Pékin en Chine donne un aperçu de quelques résultats relatifs à **l'énergie du système SOEC** (284). Tout d'abord, le traitement d'un kilogramme de CO_2 à 800 °C nécessite 16,4 KJ. Les conditions optimales semblent définir un courant électrique de 1,37 V nécessaire. Pour de telles conditions, on obtient une réduction de 67 % de la concentration initiale en CO_2 à la sortie et un taux de conversion des matières premières de près de 60 % (284).

La teneur finale en CH_4 augmente lorsque la **proportion d' H_2** dans le mélange est plus importante. De plus, la production de CH_4 est d'autant plus élevée que l'apport d'énergie électrique augmente (283).

La co-électrolyse de l'eau et du CO_2 à haute température est une **technique émergente** et en plein développement. Les recherches sur les SOEC sont en cours. L'industrialisation de cette méthode de valorisation du CO_2 n'est pas attendue avant une dizaine d'années. D'après l'ADEME, le développement des techniques d'électrolyse est à envisager après 2030 (285).

Le Tableau 27 synthétise les résultats de trois expériences menées sur les SOEC dans des conditions différentes et/ou en présence de catalyseurs particuliers.

Tableau 27 : Quelques résultats d'expérience d'électrolyse du CO₂ (286)(287) (288)

Expérience	Conditions particulières	Résultats
Réduction du CO ₂ avec pour catalyseur un mélange de sels fondu Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	500 °C	Demande en énergie moins importante
Réduction du CO ₂ avec pour catalyseur des nanoparticules d'argent (de 1 à 200 nm)		- Plus la taille du catalyseur diminue, plus l'activité catalytique augmente - Taux de conversion du CO ₂ par unité de surface 10 fois plus élevé avec des nanoparticules de 5 nm d'argent qu'avec un bloc d'argent
Utilisation d'une électrode La _{0,2} Sr _{0,8} TiO (LSTO)	2 V 700 °C	Obtention d'un rendement de 36 % pour la production de CO

Il est aujourd'hui difficile de prédire le développement de la co-électrolyse de l'eau et du CO₂, encore au stade de recherche. Plusieurs facteurs sont en jeu. L'objectif est d'aboutir à la création d'une unité de démonstration (196).

■ Coût

Pour la production d'hydrogène à haute température, les coûts sont d'environ 1 000 \$/kW. La production industrielle d'hydrogène n'est donc pas envisageable pour l'instant. Les objectifs de coût pour rendre cette filière rentable sont de l'ordre de 170 \$/kW (289).

Concernant l'aspect économique de la co-électrolyse du CO₂ et de l'eau, les données sont encore manquantes. En effet, cette technique de valorisation du CO₂ n'est pas encore aboutie.

■ Bilan environnemental / Energétique

La technologie des SOEC pour la valorisation du CO₂ étant encore au stade recherche, un bilan environnemental complet n'a pas encore été réalisé. Toutefois, certains impacts sont identifiables via le procédé mis en jeu et les ressources utilisées.

Bilan environnemental

• **Consommation d'énergie, de chaleur et efficacité énergétique**

Lors des réactions d'électrolyse du CO₂ et de l'eau, de l'énergie électrique doit être apportée afin que ces dernières se produisent. Le bilan énergétique est donc déficitaire.

Cette réaction de co-électrolyse se produit à une température supérieure à 750 °C en moyenne. La consommation d'énergie est donc importante pour cette technique.

L'intérêt de cette technique repose dans l'utilisation d'énergies renouvelables pour valoriser le CO₂. Certains experts suggèrent l'utilisation d'un four solaire ou d'un réacteur nucléaire pour atteindre de hautes températures. Dans ce cas, l'efficacité énergétique serait améliorée (30).

A ce jour, le **rendement énergétique varie de 45 à 70 % selon les expériences**. L'expérience menée au sein des laboratoires de Singapour et de Pékin en Chine donne une efficacité énergétique de 44% (284).

Afin de diminuer la consommation énergétique, il est possible d'agir sur le potentiel des catalyseurs et sur la technologie de l'électrolyseur (diminution des résistances indésirables) (30).

• **Bilan carbone des SOEC**

Le bilan carbone n'a pas été réalisé pour cette technique. Cependant, un résultat négatif est attendu puisque la nécessité de chauffer à plus de 750 °C représente un poste important d'émissions.

L'impact pourrait s'avérer moins conséquent en cas de recours à des fours solaires ou des systèmes de récupération de chaleur. Peu de projets associent ces techniques à ce jour (30).

- **Catalyseurs et solvants**

Les catalyseurs et solvants utilisés peuvent représenter de potentiels polluants.

- **Matériaux utilisés**

L'étape de fabrication des matériaux peut être source de pollution ou de grande consommation d'énergie. De plus, les matériaux utilisés doivent ensuite être recyclés afin de limiter la quantité de déchets et d'éviter les pollutions.

Un bilan environnemental précis sera à réaliser lors de la mise en place d'un système type SOEC à grande échelle. Ce bilan dépendra de plusieurs facteurs tels que le choix des matériaux, la température de réaction ou encore la consommation d'énergie engendrée.

■ Retours d'Expériences – Acteurs – Programmes de recherche

Retours d'expériences : pilotes et usines

L'Allemagne connaît un développement important des énergies renouvelables sur son territoire, la création de telles unités de stockage d'énergie permettra d'adapter la production d'électricité au réseau actuel (290).

Le projet **SunFire**, commencé en mai 2012 se déroule en Rhénanie du Nord en Allemagne. Il est soutenu par le Ministère Fédéral de l'enseignement et de la recherche (BMBF). Ce projet vise à améliorer et optimiser le processus de co-électrolyse du CO₂ et de l'eau dans le but de **produire des hydrocarbures**. Ces recherches sont menées par une équipe du Centre de recherche de Jülich (291).

Les conditions d'opération sont une température supérieure à 800 °C, une récupération de la chaleur dégagée et une obtention de produits finaux liquides facilement stockables. Le rendement du procédé établi est de 70%. Le groupe de chercheurs s'intéresse notamment au développement des SOEC et à l'adaptation de ce système pour une future échelle industrielle. L'entreprise Sunfire GmbH a mis en place une installation afin de tester les cellules conçues dans le cadre de ce projet (291).

L'intérêt de ce projet est aussi la réalisation d'un bilan environnemental de cette technique de valorisation du CO₂, dans le but de la comparer à d'autres alternatives (291).

Acteurs

Plusieurs laboratoires et industriels travaillent sur les SOEC. La majorité de ces derniers a un historique dans l'électrolyse de l'eau à haute température pour la production d'hydrogène (30).

A ce jour, les principaux pays concernés par le développement de cette technologie sont l'Allemagne, la Chine, le Danemark, les Etats-Unis et la France.

En France, le commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) est un acteur incontournable (292).

Parmi les principaux organismes concernés par les recherches et/ou le développement de l'électrolyse du CO₂, on compte :

- ❖ Laboratoires

- Lenfest Center for Sustainable Energy, and Department of Earth and Environmental Engineering, Columbia University

- Fuel Cells and Solid State Chemistry Division, Riso National Laboratory for Sustainable Energy, DTU, Danemark

Le centre américain pour l'énergie renouvelable à Columbia (Columbia University's Lenfest Center for Sustainable Energy) en partenariat avec le laboratoire national de l'énergie renouvelable danois (Riso National Laboratory for Sustainable Energy, DTU) étudie la co-électrolyse du CO₂ et de l'eau au sein des SOEC. L'objectif est la production d'un syngaz valorisable en carburants. Le projet a démarré en 2010 (293).

- En Chine, l'équipe de chercheurs autour de Li Wenying de l'université de Tsinghua à Pékin en Chine travaille notamment sur la performance des SOEC. Cette équipe publie régulièrement ses résultats.

- L'équipe de recherche de Chakib Bouallou, au sein du **Centre Energétique et Procédés des Mines Paris Tech**, travaille sur la co-électrolyse de l'eau et du CO₂. Cette équipe appartient au Département Energétique et Procédés des Mines, qui a pour objets le développement des filières énergétiques du futur et l'efficacité énergétique. Les chercheurs ont notamment réalisé une évaluation technico-économique des SOEC dans l'objectif d'obtenir du gaz de synthèse (294).

Une simulation du procédé des SOEC a été effectuée, afin d'étudier la faisabilité et les coûts de cette technologie. La simulation a été menée sous le logiciel Aspen Plus ; les aspects environnementaux et économiques ont été étudiés. Le Tableau 28 présente les hypothèses et résultats économiques de la simulation (294) (295).

Tableau 28 : Estimations des coûts de la technologie SOEC avec précision des hypothèses retenues ; simulation réalisée avec le logiciel Aspen Plus (295)

Hypothèses	
Production annuelle d'éthanol	165 000 tonnes
Taux de conversion du CO ₂	95 %
Taux de conversion de l'eau	95 %
Durée de vie de la cellule SOEC	5 ans
Durée de vie de l'unité de synthèse d'éthanol	20 ans
Coûts	
Coût d'investissement de la cellule SOEC	4 000 \$ / m ²
Coût d'investissement de l'unité de synthèse d'éthanol	28 000 \$ / tonne d'éthanol
Coût de fonctionnement de l'électricité	42 \$ / MWh
Coût de captage du CO ₂	24 \$ / tonne de CO ₂
Prix de l'éthanol	1,1 \$ / kg

❖ Entreprises

- La compagnie Ceramatec, Inc. travaille actuellement sur le développement des technologies d'électrolyse afin de valoriser le CO₂.

Programmes de recherche

- Un programme de recherche de l'ANR concerne la co-électrolyse du CO₂ et de l'eau. Ce **projet DEMETER** fait partie du programme des Systèmes Energétiques Efficaces et Décarbonés (SEED) 2011. L'objectif de ce projet est d'étudier la faisabilité technique et économique d'une unité de stockage et de déstockage d'énergie électrique comportant un SOEC. Le mélange gazeux CO + H₂ obtenu est valorisé en méthane afin d'être par la suite injecté dans le réseau de gaz. DEMETER a été lancé en octobre 2011 pour une durée de 36 mois (296) (196).

Les différents partenaires de ce projet sont :

- Le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA)
- Les Mines Paris-Tech

- Gaz électricité de Grenoble (GEG)
- Le laboratoire des matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse (LMSPC)
- L'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS)

Au sein du CEA, concernant l'électrolyse à haute température, les axes de recherche sont : l'étude des matériaux et des composants, l'amélioration de la productivité, l'étude de l'empilement, la réalisation d'une analyse technico-économique et une analyse de cycle de vie (ACV).

■ Facteurs de succès

L'électrolyse à haute température est un procédé bien connu pour l'électrolyse de l'eau dans le but d'obtenir du dihydrogène. De ce fait, les connaissances scientifiques sont bonnes pour cette technique et les cellules SOEC sont en plein développement. La co-électrolyse du CO₂ et de l'eau pourrait donc profiter de ces avancées dans le domaine.

Un autre avantage est la possibilité de coupler ce procédé avec des énergies renouvelables comme le four solaire par exemple.

D'après le CEA, les avantages de cette technique d'électrolyse sont un rendement et une efficacité énergétique intéressants, un couplage aisé avec d'autres procédés et des coûts de production attendus faibles (196).

Tableau 29 : Forces et opportunités de l'électrolyse à haute température

Forces	Opportunités
- Etude approfondie de l'électrolyse de l'eau	- Laboratoires/entreprises avec plusieurs compétences nécessaires au développement (matériaux, électrochimie, thermomécanique, ...)
- Mécanisme bien connu par les scientifiques	- Utilisation d'énergie nucléaire et/ou de four solaire pour la chaleur
- Amélioration des rendements en cours	
- Nombreux laboratoires d'électrochimie	

■ Inconvénients

L'électrolyse à haute température présente quelques inconvénients, sur lesquels les équipes de recherches travaillent actuellement. Tout d'abord, l'apport d'énergie (électricité et chaleur) est important pour cette technique, impliquant une forte consommation.

De plus, les électrolyseurs ont des coûts d'investissement encore très élevés puisque la fabrication ne se fait pas encore à grande échelle (292).

Des recherches sont actuellement en cours concernant les matériaux. Des tests sont effectués sur différents matériaux pour déterminer le plus performant. Les matériaux choisis doivent aussi résister aux températures élevées. Enfin, un inconvénient important est la **durabilité** des cellules SOEC (292).

Le principal verrou identifié par le CEA est la durabilité des matériaux. En effet, ce procédé consiste en une réaction chimique à haute température. Le taux de remplacement des cellules d'électrolyse est en cours d'étude. Il serait toutefois nécessaire de réaliser des essais sur de longues périodes, plusieurs milliers d'heures, pour étudier la durabilité des matériaux (196).

Une contrainte est la disponibilité et le captage du CO₂ pour ce procédé. Si le coût d'obtention de ce gaz et celui de l'énergie électrique diminuaient, les molécules produites par co-électrolyse pourraient alors entrer en compétition avec le gaz naturel. *La quantité de CO₂ valorisable par cette technologie dépend de nombreux facteurs qui sont le coût du CO₂, la disponibilité d'énergie électrique bon marché, la demande, le prix du gaz naturel, etc. Quant à la qualité du CO₂, celle-ci doit correspondre aux catalyseurs présents dans le réacteur chimique (196).*

L'industrialisation de cette technologie des SOEC pour valoriser le CO₂ pourrait se confronter à des difficultés d'acceptabilité sociale. En effet, la manipulation d'hydrogène inquiète de manière générale la population. De plus, de nombreuses associations et/ou groupements de personnes s'opposent au développement des hydrocarbures en raison de l'importante consommation nécessaire pour les produire. Ils revendiquent des énergies plus « propres ».

A ce jour, la réalisation de l'étude technico-économique s'avère très compliquée puisque ce procédé n'existe pas à l'échelle industrielle. La création d'un démonstrateur serait la prochaine étape dans le développement de cette technologie (196).

Tableau 30 : Points faibles et verrous de l'électrolyse à haute température

Points faibles	Verrous
<ul style="list-style-type: none"> - Prix élevés des électrolyseurs (Pas de fabrication en grandes séries) - Recherches plus avancées dans d'autres pays (Etats-Unis, Chine, Allemagne) - Peu de programmes de recherches - Forte consommation en électricité et en chaleur (efficacité énergétique) - Peu d'entreprises impliquées - Coût d'obtention du CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - Performance des matériaux - Résistance des matériaux à la température (> 750 °C) - Durabilité des SOEC

L'électrolyse à température ambiante

■ Etat des lieux

L'électrolyse à température ambiante concerne l'électroréduction du CO_2 en phase liquide ou en phase gazeuse. Selon la phase considérée (liquide ou gazeuse), l'hydrogène est apporté sous forme par exemple de $\text{HCl}_{(l)}$ ou de $\text{H}_{2(g)}$. L'intérêt est ensuite d'apporter des électrons par les énergies renouvelables.

A ce jour, les **catalyseurs principaux** utilisés pour cette technique sont à base de **métaux nobles**. Des équipes de recherche travaillent sur le développement de catalyseurs à base de fer ou de nanotubes de carbone.

Les recherches sur l'électrolyse à température ambiante sont couplées avec les recherches sur les cellules PhotoElectroChimiques, systèmes décrits dans la partie « photoélectrolyse ».

L'électrolyse en phase liquide (30)

Il existe deux voies pour cette électrolyse en phase liquide ; la conversion du CO_2 peut se dérouler en milieux aqueux ou non aqueux. Les produits obtenus sont différents selon la phase concernée, le type de solution électrolytique et le type d'électron, ce dernier paramètre dépendant de la nature du métal constituant l'électrode.

L'électrolyse en milieu aqueux

Les produits principaux sont l'acide formique, le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H_2 . En milieux aqueux, **la solubilité du CO_2** dans l'eau à température ambiante et à pression ordinaire est très faible. Plusieurs équipes travaillent sur l'électrolyse en milieux aqueux à haute pression afin de résoudre ce problème mais une désactivation des électrocatalyseurs se produit très rapidement.

Les études montrent que les **électrodes à base de cuivre** sont celles donnant les meilleurs résultats. L'objectif actuel est d'optimiser la production d'hydrocarbures. Les chercheurs travaillent donc sur la densité de cuivre de la cathode. De fortes densités semblent créer un risque élevé de désactivation. Les études sont toujours en cours.

L'électrolyse en milieu non aqueux

En solution non aqueuse, la solubilité du CO_2 est beaucoup plus importante (jusqu'à 20 fois) que dans l'eau. L'utilisation d'électrolytes non aqueux nécessite des conductivités faibles, un besoin important en densité de courant, ces deux facteurs désactivant les catalyseurs.

L'efficacité de conversion vers l'éthane avec du CuCl immobilisé sur des électrodes de Cu-mesh est de l'ordre de 70 %. Cependant, la désactivation de l'électrocatalyseur reste élevée.

Quant aux nanotubes d'oxydes de titane, l'efficacité est d'environ 60 % pour l'obtention de méthanol à partir de CO_2 .

A température ambiante, l'électrolyse en phase liquide rencontre trois difficultés qui sont **l'importante consommation d'électricité, la difficile récupération des composés et la difficulté de produire des hydrocarbures à longue chaîne**. La récupération des produits est complexe puisqu'ils sont très dilués et que la séparation par distillation demande beaucoup d'énergie.

L'électrolyse en phase gazeuse (30)

En phase gazeuse, plusieurs contraintes du travail en phase liquide sont éliminées. En effet, l'étape de récupération des produits est simplifiée et moins gourmande en énergie. Les composés formés sont récupérés par condensation.

Le projet européen ELCAT, mené de 2004 à 2008, a montré que la synthèse d'alcools et d'hydrocarbures est **possible en phase gazeuse** à température ambiante et pression ordinaire. Les

électrolyseurs utilisés étaient à base de platine et confinés à l'échelle nanométrique (par des nanotubes de carbone) (297).

■ Coût

Premiers éléments de coût :

Les coûts d'investissement sont élevés à ce jour car les électrocatalyseurs sont à base de métaux nobles. Des études sont en cours de réalisation concernant l'utilisation de catalyseurs à base de fer ou de nanotubes de carbone. En effet, la disponibilité du fer est bien plus importante et le coût moins élevé. Les nanotubes de carbone, quant à eux, présentent un coût d'achat encore élevé car la production est faible.

■ Bilan environnemental / Energétique

Les apports en énergie sont limités puisque la réaction étudiée se réalise à température ambiante et pression ordinaire.

Cependant, l'aspect négatif d'un point de vue environnemental est l'utilisation de catalyseurs et potentiellement de solvants organiques. Les étapes de conception et de recyclage de ces catalyseurs demandent de l'énergie.

■ Retours d'Expériences - Acteurs – Programmes de recherche

- Le projet européen **ELCAT** (Electrocatalytic gas-phase conversion of CO₂ in confined catalysts) qui s'est déroulé de 2004 à 2008 s'est intéressé à la conversion du CO₂ en phase gazeuse en hydrocarbures liquides et alcools. La phase gazeuse avait été jusque là très peu étudiée. L'avantage de cette méthode est le fait que la température ne représente pas un facteur limitant, contrairement à la phase liquide. Ce projet a aussi concerné le développement des nanotubes de carbone comme matériaux conducteurs. Les résultats prédisent que cette méthode de conversion électrocatalytique serait disponible à grande échelle d'ici les années 2020, et réduirait les émissions de CO₂ de 5% dans le monde (297).

Les partenaires continuent ce projet et cherchent à développer cette technique de valorisation du CO₂.

■ Facteurs de succès

Tableau 31 : Forces et opportunités de l'électrocatalyse

Forces	Opportunités
- Réaction d'électrolyse à température ambiante et pression ordinaire	- Etudes d'électrocatalyse grâce aux nanotubes de carbone
- Apports en énergie limités	- Essais avec des catalyseurs à base de fer (pour le coût et la production)
- Sélectivité des produits en fonction du catalyseur sélectionné	

■ Inconvénients

Tableau 32 : Points faibles et verrous de l'électrocatalyse

Points faibles	Verrous
- Coût très élevé des métaux nobles (utilisés en tant que catalyseurs)	- Rentabilité économique
- Durée de vie du système	- Très peu de recherches

La photoélectrolyse

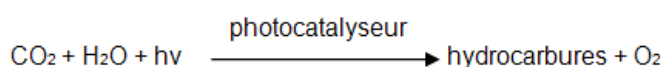
■ Etat des lieux

La photoélectrolyse fait référence à deux technologies distinctes : la simple photocatalyse et le réacteur PhotoElectroChimique (PEC).

❖ Technologie des photocatalyseurs

Les photocatalyseurs sont des systèmes pour lesquels la dissociation de l'eau et la réduction du CO₂ se déroulent simultanément. Ils agissent ainsi directement sur le CO₂ et la vapeur d'eau pour produire des hydrocarbures de synthèse (30).

Cette technique est d'un grand intérêt puisqu'elle utilise l'énergie solaire à température ambiante et pression atmosphérique, ce qui limite les pollutions engendrées.



❖ Technologie des cellules PhotoElectroChimiques (PEC)

Dans un tel réacteur photoélectrocatalytique, les deux électrodes sont séparées par une membrane (laissant passer les protons), l'anode est le siège d'une réaction photocatalytique et la réaction d'électrolyse a lieu au niveau de la cathode (Cf. Figure 71).

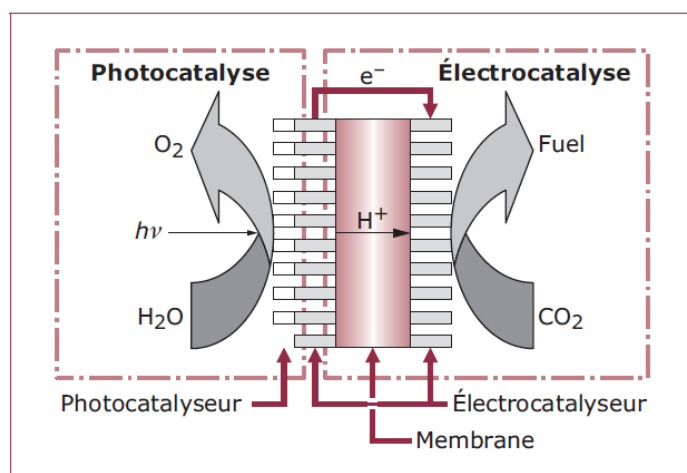


Figure 71 : Schéma de fonctionnement d'un réacteur photoélectrocatalytique (282)

Les intrants nécessaires à ce système sont l'énergie solaire, l'énergie électrique, l'eau et du CO₂. Le fonctionnement d'une cellule nécessite 1,23 V. Selon une étude des Mines Paris Tech, il serait possible de transformer 146 000 tonnes de CO₂ avec 20 000 tonnes de H₂ et de produire l'équivalent de 76 000 tonnes d'éthanol. De plus, le rendement de production de CO augmente lorsque le rapport H₂/CO₂ augmente (298).

Le problème actuellement posé concernant les cellules PhotoElectroChimiques est la durabilité des matériaux (298).

❖ Etat des lieux technologiques de la photocatalyse

Choix des photocatalyseurs

Les recherches concernant les photocatalyseurs sont nombreuses à ce jour, afin de limiter les coûts et d'augmenter les performances (299).

Les photocatalyseurs les plus étudiés et employés dans ce procédé sont à base de titane (TiO_2), de zinc (ZnO), de tungstène (WO_3), de fer oxygéné (Fe_3O_4), de cadmium (CdS) et d'étain (SnO_2). Actuellement, les photocatalyseurs à base d'oxyde de titane sont les plus répandus (TiO_2). En effet, ces catalyseurs sont thermodynamiquement stables et parmi les plus économiques. Cependant, ils possèdent un spectre d'absorption très réduit ($\lambda < 388 \text{ nm}$) (299).

De nouveaux catalyseurs sont à l'étude et/ou en développement dans le but d'améliorer les performances du système depuis 2010 :

- Les cellules à colorant issues de l'industrie photovoltaïque imitent le phénomène de la photosynthèse. Elles sont constituées d'une monocouche colorée pour l'absorption des photons, un matériau semi-conducteur pour le transport des électrons et un électrolyte pour le transport des charges. Ces cellules captent donc les photons, et libèrent par la suite de l'électricité. Ainsi, elles peuvent être exploitées dans le cadre de la réduction du CO_2 . Le point faible de ces systèmes est actuellement leur durée de vie. Ces cellules sont toutefois très intéressantes d'un point de vue économique (300).

- Une étude menée au laboratoire de chimie industrielle et des matériaux de Messina en Italie s'est intéressée aux nanophotocatalyseurs stabilisés au sein de matériaux micro ou mésoporeux (301). Les nanoparticules semi-conductrices permettraient une meilleure activation du CO_2 . Avec ce type de catalyseur, les principaux produits sont le méthane et le méthanol. L'efficacité et la sélectivité de la réduction du CO_2 ont montré de bons résultats, en comparaison avec les catalyseurs à base d'oxyde de titane (301).

- L'utilisation de polymères semi-conducteurs à base de nitrure de carbone est une autre voie d'étude. Ce type de polymère est particulièrement stable et facile à produire (301).

Spectre d'absorption

A chaque photocatalyseur est associé un spectre d'absorption spécifique. De ce fait, plus le spectre est large, plus la quantité d'énergie solaire exploitée est grande et plus la productivité de la réaction augmente (30).

Les groupes de recherche étudient des photocatalyseurs capables d'absorber le maximum d'énergie solaire. En effet, les photocatalyseurs à base d'oxyde de titane ne sont capables d'absorber que dans l'ultraviolet, représentant seulement 4% de l'énergie solaire potentiellement accessible.

Efficacité quantique

L'efficacité quantique se définit comme le rapport entre le nombre d'électrons formés et le nombre de photons arrivant sur une surface photoréactive. Un photon donne un électron. Cette efficacité ne peut donc pas être supérieure à 100%, par définition.

Les photocatalyseurs ont montré une efficacité quantique moyenne de 50 % (30). Cependant, cette efficacité est un des points d'étude et d'amélioration des recherches actuelles. En 2010, au Japon, un groupe de chercheurs du NIMS (National Institute for Material Science) a trouvé une efficacité quantique de 90% pour le photocatalyseur à base de phosphate d'argent (Ag_3PO_4) pour une longueur d'onde de 420 nm. Il s'agissait de la photocatalyse de l'eau. Ce catalyseur est aujourd'hui à l'étude afin d'étudier son adaptation pour d'autres catalyses et améliorer la récupération des produits (302).

L'efficacité quantique est donc un point d'étude important de la photocatalyse, de nettes améliorations sont envisageables par les groupes de chercheurs.

❖ Comparaison des photocatalyseurs et des cellules PEC

Lors de la photocatalyse directe du CO_2 et de l'eau, les réactions d'oxydation de l'eau et de réduction du CO_2 ont lieu dans les mêmes compartiments. De ce fait, une baisse de l'efficacité de la conversion du CO_2 est constatée puisque des réactions parasites ont lieu (avec les électrons et les protons disponibles). La possibilité d'obtenir des hydrocarbures à longues chaînes carbonées est donc limitée.

De plus, le fait d'obtenir les produits dans une phase aqueuse implique une étape de séparation coûteuse, les produits étant très dilués. Ainsi, les systèmes de réduction directe du CO_2 ont des applications et un développement limités (30).

La technique utilisant les cellules PEC (PhotoElectroCatalyse) est prometteuse. En effet, une séparation physique existe entre les réactions de photolyse de l'eau et de réduction du CO_2 (Cf. Figure 71).

Ainsi, les réactions parasites sont limitées et il est plus facilement possible d'obtenir des hydrocarbures à longues chaînes carbonées. Par ailleurs, l'association de la photolyse de l'eau et de la réduction du CO_2 en phase gazeuse est une voie prometteuse car elle permettrait une récupération facilitée des produits (par condensation) (30).

Cette technique de valorisation du CO_2 en est au tout début de son développement. Les recherches sont concentrées sur la photolyse de l'eau, la bonne compréhension des mécanismes et l'optimisation des conditions de la réaction.

Les besoins en recherche sont la nécessité de créer des programmes nationaux et/ou européens regroupant les différentes compétences nécessaires et centrés sur la photoélectrocatalyse du CO_2 .

■ Coût

Cette technologie est encore au stade de la recherche. Les données économiques sont encore très faibles et incomplètes. Cependant, il est possible d'identifier les principaux postes de dépenses.

Tout d'abord, les catalyseurs représentent un coût important. Le prix dépend du catalyseur ; certains sont fabriqués à base de métaux peu coûteux tels que le fer ou le manganèse, et d'autres utilisent des métaux plus rares et plus coûteux tels que le titane, métal le plus employé sous la forme d'oxyde de titane. Aujourd'hui, le prix et l'état des recherches rendent ce procédé non rentable. A ces coûts de matières premières s'ajoutent les coûts de formulation et de récupération. Les particules de TiO_2 sont de l'ordre de 50 nm. Des surcoûts sont donc à prévoir pour la filtration du catalyseur (30) (303).

L'utilisation de cellules à colorant pour cette technologie semble être un réel atout économique, le coût de conception étant inférieur à 60 \$/m². Les matériaux les plus coûteux de ce système sont le colorant et le TiO_2 . Les coûts de production d'électricité par cette technologie sont encore à l'étude. De plus, la durée de vie de ces cellules est à améliorer pour assurer une meilleure rentabilité (304).

Enfin, la récupération des produits est un autre poste coûteux. Si les composés sont produits en phase liquide, le coût sera important (cas de la photocatalyse directe du CO_2 et de la vapeur d'eau). Quant à la réduction du CO_2 en phase gazeuse, la récupération des produits par condensation sera moins coûteuse qu'une distillation classique (30).

■ Bilan environnemental / Energétique

❖ Bilan environnemental

Le principal inconvénient est l'utilisation de catalyseurs et de solvants, potentiellement toxiques pour les différents compartiments environnementaux. Toutefois, les catalyseurs ne se décomposent pas lors de la réaction, ils sont stables. De ce fait, il devrait y avoir des rejets négligeables de ces substances polluantes. Une gestion des déchets produits doit être mise en place afin de limiter les impacts environnementaux de ces substances.

Le TiO_2 est à ce jour le catalyseur le plus utilisé lors de ce procédé. Il est utilisé pour de nombreux usages : écran solaire en cosmétologie, teinture blanche des murs (pouvoir oxydant) ou en tant qu'additif alimentaire. En 2006, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le TiO_2 dans la catégorie cancérigène de type 2B. Cela signifie qu'il est susceptible d'être cancérigène pour l'être humain, en cas de forte inhalation. Des mesures de limite d'exposition sont donc à mettre en place lors de l'utilisation de ce catalyseur potentiellement toxique afin de contrôler les risques sanitaires.

Les étapes de fabrication et de recyclage des matériaux nécessaires à cette technologie nécessitent beaucoup d'énergie. De plus, la durée de vie de ces systèmes est encore jugée trop faible pour compenser l'énergie consommée. De ce fait, il existe une dette énergétique. Le procédé est à améliorer avant d'envisager une création de pilotes ou une production à grande échelle.

❖ Efficacité énergétique

L'efficacité énergétique dépend de plusieurs facteurs tels que l'efficacité quantique du photocatalyseur. Cette efficacité est encore à l'étude, les groupes de travail cherchant à l'améliorer grâce à la mise en place de conditions optimales notamment.

■ Retours d'Expériences – Acteurs – Programmes de recherche

Unités pilote

A ce jour, aucune unité pilote n'a été recensée. Les études sont au stade de recherche et la création d'un pilote ne semble pas à l'ordre du jour.

Programmes de recherches

Il existe de nombreux programmes de recherches concernant la photocatalyse de l'eau et l'obtention d'hydrogène. Les principaux acteurs concernés par ces recherches sont la Chine, les Etats-Unis, le Japon et l'Union Européenne. Les études réalisées pour la photocatalyse de l'eau seront utiles au développement de la photocatalyse du CO₂ dans l'objectif de sa valorisation. En effet, les recherches actuelles s'intéressent à rendre le procédé plus performant et trouver les conditions optimales (matériaux, catalyseurs et solvants).

- En Allemagne, un groupe de recherche « Photocoo » a été lancé en 2012 dans le cadre du consortium IC4 (Integrated Carbon Capture, Conversion and Cycling). Ce projet autour de la photocatalyse regroupe les compétences de Süd Chemie et de l'Université technique de Munich (305).

Acteurs

❖ Laboratoires

- Laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier : Etude de la réduction du CO₂ au sein de réacteurs photoélectrocatalytiques
- Laboratoires de recherches et de développement de la technologie au sein de l'école d'ingénierie de l'énergie (School of Energy and Power Engineering) en Chine
- Aux Etats-Unis, l'université de Princeton dans le New Jersey étudie l'efficacité quantique du procédé afin de l'améliorer. Il s'agit de l'équipe de John A.Keith et d'Emily A.Carter qui travaille sur ces recherches (306).
- Au Japon, plusieurs laboratoires travaillent sur cette thématique de la photoélectrocatalyse. On peut notamment citer le National Institute for Material Science (NIMS) qui étudie l'efficacité quantique.
- Le Laboratoire de Photonique et Interfaces (LPI) de l'Ecole Polytechnique de Lausanne (EPFL), en Suisse, étudie les mécanismes de photosynthèse artificielle, de photocatalyse de l'eau et de réduction du CO₂. Les recherches sont centrées sur des structures capables de mimer les fonctions réalisées par les chloroplastes, d'efficaces catalyseurs, de la décomposition de l'eau avec lumière naturelle, de la conversion de la lumière naturelle en électricité et de la réduction du CO₂ en composés d'intérêt (307).

❖ Entreprises

- Le groupe américain I&EC est impliqué dans la recherche concernant la photoélectrocatalyse. Plus précisément, il s'agit de I&EC Industrial and Engineering Chemistry Research qui est en charge d'étudier les différentes possibilités de catalyseurs. Les recherches concernent de nouveaux catalyseurs tels que AgNbO_3 , PbTiO_3 et CuNbO_3 avec un intérêt particulier apporté aux aluminosilicates de zéolites (306)

■ Facteurs de succès

L'identification des facteurs de succès et des inconvénients de la photoélectrocatalyse est incomplète, cette voie étant encore très en amont aujourd'hui. Très peu de résultats sont publiés, des recherches sont nécessaires pour connaître davantage le potentiel de développement de cette filière de valorisation du CO_2 .

Tableau 33 : Forces et opportunités de la photocatalyse

Forces	Opportunités
<ul style="list-style-type: none">- Utilisation de l'énergie solaire (photons)- Etudes réalisées sur la photocatalyse de l'eau- Bonnes connaissances en bio-engineering- Cellules de conception simple en comparaison à d'autres technologies	<ul style="list-style-type: none">- Possibilité de fédérer des groupes de travail sur le sujet et d'associer des laboratoires- Regrouper les recherches et travaux avec ceux de la photocatalyse de l'eau

■ Inconvénients

Les principaux inconvénients repérés à ce jour sont le coût des matériaux, la durabilité des systèmes établis et l'utilisation de catalyseurs potentiellement polluants. De plus, un faible nombre de programmes de recherche est consacré à cette voie.

Aucune menace n'a pour l'instant été identifiée, que ce soit au niveau réglementaire ou de l'acceptabilité sociale d'un tel projet.

Tableau 34 : Points faibles et verrous de la photocatalyse

Points faibles	Verrous
<ul style="list-style-type: none">- Très peu de recherches concernant la photocatalyse du CO_2- Aucun pilote mis en place à ce jour- Durabilité des cellules faible- Catalyseurs : polluants environnementaux	<ul style="list-style-type: none">- Voie très en amont- Pas de bilan énergétique, ni économique, ni environnemental pour l'instant

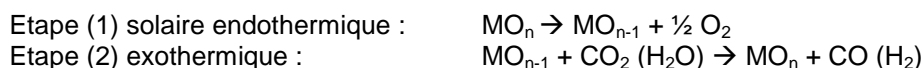
2.10.1 PRESENTATION GENERALE

■ Principe

La thermolyse directe du CO₂ consiste en la décomposition de la molécule par la chaleur, selon la réaction suivante : CO₂ → CO + ½ O₂ avec ΔG = 0 à 3350 K. Cette décomposition directe est possible thermodynamiquement à très haute température, ce qui rend sa mise en œuvre difficile à grande échelle.

Afin d'abaisser la température de façon importante, le procédé développé repose sur l'utilisation d'un matériau intermédiaire, généralement un oxyde métallique, ayant la propriété de se réduire et libérer un atome d'oxygène sous l'action de la chaleur, et de s'oxyder et capter un atome d'oxygène à plus basse température.

Le procédé, cyclique, s'articule donc en deux étapes : réduction du matériau redox à haute température, et oxydation à plus faible température de ce matériau au contact du CO₂ (ou de l'eau) qui va alors se dissocier.



L'oxyde métallique est ensuite recyclé dans l'étape 1, donc il n'est pas consommé dans le procédé. La source d'énergie solaire et le CO₂ sont les seules entrées au procédé, CO et O₂ sont les uniques produits. La chaleur requise pour la réduction thermique est fournie par des centrales solaires à concentration.

Une production séparée de CO et O₂ est ainsi obtenue, ce qui écarte le risque de recombinaison et évite une étape coûteuse de séparation gazeuse. En couplant ce mécanisme de dissociation du CO₂ à 2 étapes avec la dissociation de l'eau, on obtient un mélange H₂/CO, gaz de synthèse précurseur pour la synthèse de méthanol et de différents combustibles liquides (réactions Fischer-Tropsch) (308).

Le procédé global qui convertit l'eau et le CO₂ en combustible solaire, équivaut donc à inverser le processus de combustion habituel, autrement appelé « combustion inverse », fermant ainsi le cycle du carbone (308) :



La thermochimie consiste à concentrer le rayonnement solaire direct grâce à des miroirs réfléchissants pour fournir l'énergie nécessaire aux réactions chimiques. Les procédés thermochimiques utilisant la chaleur solaire à haute température visent à substituer l'apport de chaleur issue de la combustion d'hydrocarbures dans les procédés conventionnels et à éliminer les émissions de gaz à effet de serre. A ce jour, l'énergie solaire est principalement utilisée pour la production de chaleur et d'électricité par voie thermodynamique. Plusieurs types d'installations existent, elles diffèrent selon la mobilité du récepteur et l'aménagement (Cf. Figure 72) (309).

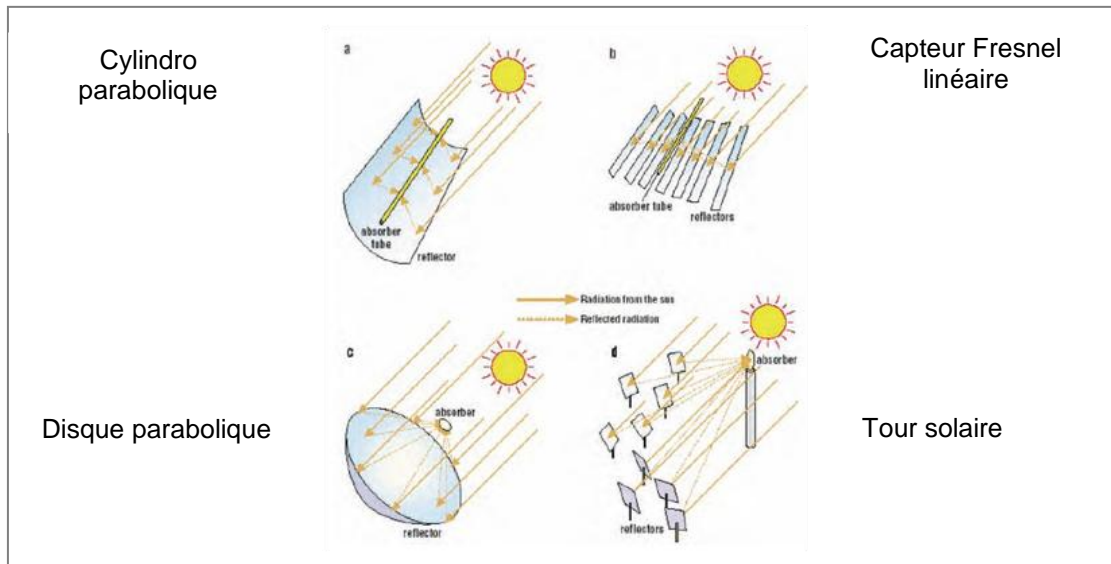


Figure 72 : Présentation de différentes installations solaires à concentration (309) (310)

Les installations solaires à concentration possibles pour réaliser la décomposition du CO_2 sont les fours solaires, les paraboles et les centrales à tour. Quant aux systèmes cylindro paraboliques ou Fresnel, les températures obtenues ne sont pas assez élevées pour permettre la thermolyse du CO_2 (311).

- Les fours solaires

Les rayons solaires sont captés par une première série de miroirs orientables (champ d'héliostats). Les rayons sont ensuite réfléchis vers un concentrateur parabolique à foyer fixe. Les rayons convergent donc vers une cible circulaire au foyer (312).

La Figure 73 schématise le fonctionnement du four solaire du CNRS (odeillo) de grande puissance (1 MW). Côté sud, des installations de moyenne puissance à axe vertical sont également disponibles (2 à 6 kW).

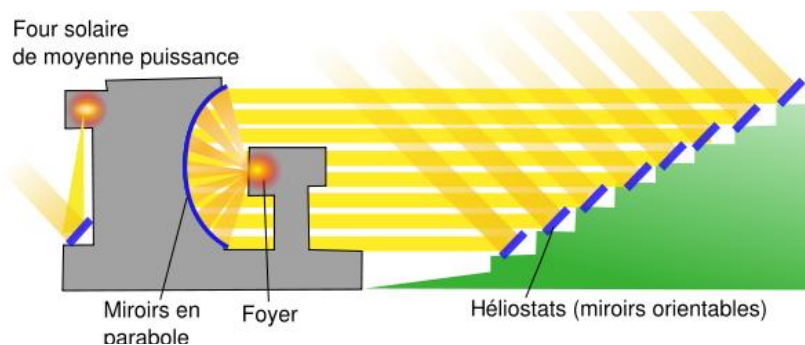


Figure 73 : Schéma de fonctionnement du four solaire de 1 MW (312)

Grâce à ce système, des températures supérieures à $3\,000\text{ °C}$ peuvent être obtenues en quelques secondes en fonction des propriétés du matériau exposé. Les réactions thermochimiques étudiées nécessitent généralement des températures comprises entre $1\,000$ et $1\,800\text{ °C}$.

- Les tours solaires

Les rayons solaires peuvent aussi être concentrés grâce au système des tours solaires. Dans ce cas, le rayonnement est directement concentré sur un récepteur fixe situé en haut d'une tour par des miroirs mobiles, les « héliostats » (Cf. Figure 74).

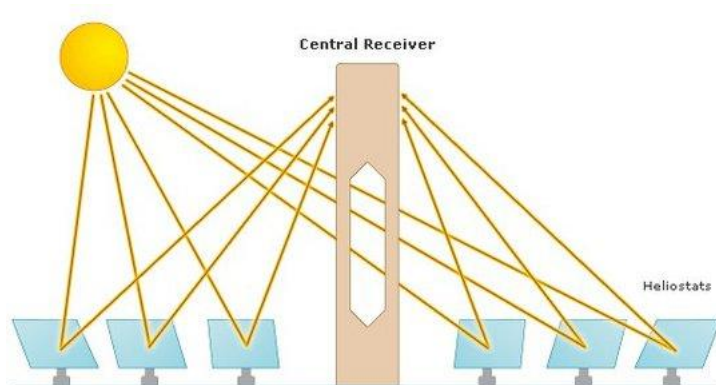


Figure 74 : Schéma de fonctionnement d'une centrale à tour

- Les cycles thermochimiques développés

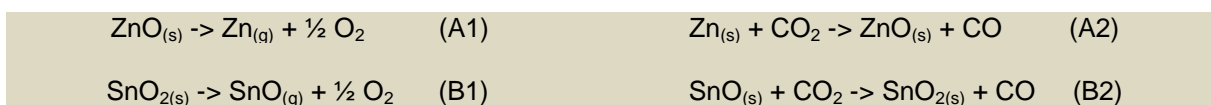
Comme expliqué précédemment, un cycle thermochimique consiste à utiliser un matériau qui se réduit spontanément à hautes températures. Ce même matériau est ensuite réoxydé au contact de l'eau ou du CO₂ pour former respectivement de l'hydrogène ou du CO.

Le principal avantage de ces cycles est la dissociation du CO₂ à des températures inférieures, de l'ordre de 1200 - 1700 °C, au lieu de 3 000 °C pour la thermolyse directe (308).

Il existe deux principales familles de cycles étudiées :

1. Les cycles à changement de phase : ils mettent généralement en jeu des oxydes purs. La réduction se déroule à haute température (T>1400°C) dans des conditions stœchiométriques et avec changement de phase. Le métal réduit est stocké avant d'être utilisé pour dissocier le CO₂ et/ou l'eau.
2. Les cycles sans changement de phase : ils concernent généralement des oxydes mixtes (par exemple à base d'oxydes de fer M_xFe_{3-x}O₄ ou de cérium M_xCe_{1-x}O₂). La réduction se déroule à plus basse température (T<1400°C) dans des conditions non stœchiométriques et en phase solide. La réduction thermique de l'oxyde mixte et la dissociation du CO₂ et de l'eau sont donc réalisées au sein du même réacteur sans transport des réactifs.

Les chercheurs s'intéressent aux différents matériaux utilisables pour cette application. Par exemple, les cycles à base d'oxydes de zinc ou d'étain sont étudiés.



Applications

Combiné à de l'eau et moyennant un apport d'énergie solaire adéquat, le CO₂ peut être converti en un mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂), appelé syngas, à partir duquel il est possible de fabriquer, grâce au procédé Fischer-Tropsch, des hydrocarbures à chaîne longue utilisables dans les moteurs classiques. Le procédé permet un stockage de l'énergie solaire sous forme chimique, de l'ordre de **283 kJ/mol CO₂** (308).

■ Caractéristiques du CO₂ requis

Des études sont actuellement menées sur l'influence de la concentration en CO₂. Utiliser du CO₂ issu de fumées industrielles est envisagé pour ce procédé. Les expériences sont effectuées pour des teneurs en CO₂ comprises entre 10 et 100%. Plus le gaz entrant est concentré en CO₂, plus les réactions s'effectuent rapidement (311).

La sensibilité aux impuretés est un autre point de recherche qui n'a pas été abordé jusqu'à présent (30).

2.10.2 ETAT DES LIEUX TECHNOLOGIQUE

■ Etat des lieux

Cycles thermochimiques

Les cycles sont la voie thermochimique privilégiée, puisque les températures de réactions sont diminuées par rapport à la thermolyse directe. De plus, ils représentent la voie idéale d'utilisation de l'énergie solaire. En effet, il n'y a pas besoin d'apporter de l'hydrogène au procédé de conversion du CO₂, ni d'utiliser des hydrocarbures fossiles (311).

Les couples les plus étudiés pour les dissociations de l'eau et du CO₂ sont ceux du zinc (ZnO/Zn), de l'étain (SnO₂/SnO), du fer (Fe₃O₄/FeO), et de la cériine (CeO₂/CeO_{2-δ}). A chaque couple sont associées des caractéristiques spécifiques qui nécessitent le développement de technologies de réacteurs solaires différentes (injection continue des produits, extraction des produits, modes de transfert de l'énergie aux réactifs,...). Au niveau du site français (PROMES, Odeillo), ces différents cycles thermochimiques sont étudiés (311) (313).

Les deux étapes (réduction de l'oxyde et ré-oxydation par CO₂) doivent s'effectuer généralement dans deux réacteurs différents (excepté pour le cas des oxydes mixtes qui présentent des réactions en phase solide), les températures optimales n'étant pas les mêmes. La première étape se réalise en absence d'oxygène afin de favoriser la réaction de réduction. Les températures les plus appropriées pour ces cycles sont de l'ordre de 1200-1700 °C. Ces températures impliquent des enjeux concernant la résistance et la durabilité des matériaux utilisés dans la construction des réacteurs solaires (récepteur et chambre de réaction) (30).

Les cycles thermochimiques font l'objet de nombreuses recherches, présentant des opportunités de développement à grande échelle.

Recherches actuelles

A ce jour, les recherches se concentrent sur l'élaboration/caractérisation de matériaux et l'optimisation de leur réactivité pour la conversion du CO₂, le développement de réacteurs solaires et la réalisation d'expérimentations afin d'évaluer leurs performances dans le but d'extrapoler à grande échelle. L'optimisation des rendements chimiques et énergétiques est un autre point d'étude (313) (311).

Actuellement, il semble difficile de prévoir le développement à l'échelle industrielle puisque cela dépend de plusieurs facteurs dont celui des investissements en faveur de cette technologie (311).

■ Coût

Le coût du gaz produit est en grande partie lié au coût d'investissements initiaux. Le système optique (miroirs) représente 50 % du coût global d'investissement. Les 50 % restants sont liés aux autres équipements et infrastructures (tour, réacteurs, pompes, compresseurs, échangeurs, etc.) (311).

Les coûts des installations sont identiques à ceux des centrales solaires à tour et le coût des composants solaires devraient diminuer quand l'échelle augmentera (effet d'échelle et production de masse).

Cette technologie étant au stade expérimental, les coûts et les postes de dépense liés au fonctionnement sont très difficiles à estimer et à identifier. Ces coûts dépendront des avancées technologiques, de la pureté du CO₂ requis ou encore du dimensionnement des installations.

Rentabilité économique (311)

La dissociation thermochimique solaire du CO₂ pourrait être rentable à l'avenir car non dépendante de l'utilisation des hydrocarbures fossiles. L'objectif est de produire des combustibles de synthèse (molécules à haute valeur ajoutée) à partir de CO₂ et H₂O et d'une source d'énergie renouvelable. Aujourd'hui, le prix de revient par thermochimie des carburants solaires est 3 à 4 fois plus cher que le prix des combustibles actuels produits à partir d'hydrocarbures fossiles. La voie thermochimique est économiquement compétitive par rapport à l'électrolyse utilisant une source d'électricité produite par voie solaire (PV ou CSP).

■ Bilan environnemental / Energétique

La thermolyse du CO₂ étant au stade recherche, le bilan environnemental de cette technologie n'a pas encore été réalisé (311).

Toutefois, ce procédé ne cause aucune pollution particulière, il permet de recycler et de valoriser du CO₂. Les principaux impacts seraient liés à la construction des installations et aux émissions de CO₂ engendrées pour fournir les composants de centrale (acier, verre) (311).

Efficacité énergétique

*Le temps de retour énergétique d'une installation solaire, c'est-à-dire la durée d'exploitation nécessaire pour produire la quantité d'énergie qu'il a fallu pour sa construction, est de **5 mois**. L'amortissement de la consommation énergétique se fait donc très rapidement (314) (311).*

L'efficacité énergétique de la thermochimie dépend de différents paramètres. Tout d'abord, il faut considérer le **rayonnement solaire direct ou DNI** (« Direct Normal Irradiation »). Cet indicateur représente la densité de flux solaire direct qui atteint directement la surface de la Terre, sans être déviée. *Les sites potentiels d'implantation de systèmes solaires ont un DNI élevé, en général plus de 2 000 kWh/m²/an. Il faut ensuite prendre en compte l'efficacité optique du champ de miroir, les capacités du récepteur de chaleur et le transfert de l'énergie vers le réacteur chimique (313).*

Le rendement énergétique global de conversion de l'énergie solaire en gaz de synthèse est d'environ 45%. On peut comparer ce rendement avec celui de l'électrolyse réalisée avec une électricité produite avec de l'énergie solaire, qui est de l'ordre de 20% (conversion chaleur-électricité solaire 25% x rendement électrolyse 80%) (311).

■ Retours d'Expériences – Acteurs – Programmes de recherches

Les principaux pays impliqués dans le développement de la thermochimie solaire sont les Etats-Unis, la Suisse, l'Espagne, l'Allemagne et la France. Les installations solaires sont encore peu nombreuses à travers le monde. Plusieurs projets de thermochimie concernent la production d'hydrogène. Quelques industriels sont impliqués dans le développement de la thermochimie (311).

Principales unités et retours d'expériences

○ **Four solaire d'Odeillo à Font-Romeu / Laboratoire PROMES**

Situé dans les Pyrénées Orientales à Font-Romeu, le four solaire d'Odeillo est l'un des plus grands au monde (Cf. Figure 75). Le choix de ce site s'explique par la pureté de l'air (faible taux d'humidité et concentration en particules) et l'ensoleillement en lumière directe (quantité et qualité). En face d'une immense parabole réfléchissante de 1830m² se trouvent des dizaines d'héliostats (63) alignés sur 9 terrasses.



Figure 75 : Photographie du four solaire d'Odeillo à Font-Romeu (France)

La puissance de ce four est de 1 MW et les températures maximales obtenues sont supérieures à 3 000 °C. Ce type d'installation destiné à la recherche est utilisé pour faire fonctionner un cycle thermochimique comme celui à base d'oxyde de zinc (ZnO). ZnO est dissocié en Zn gazeux et O₂ à environ 1600°C. Le Zn métal récupéré en sortie sous forme de particules fines permet de dissocier le CO₂ à environ 300-400°C (312) (315).

En France, aucun projet de construction et/ou d'agrandissement n'est prévu à ce jour. L'objectif est d'aboutir (dès que possible) à la création d'un pilote (311).

- **Centrale électrique solaire à tour PS20 du groupe espagnol Abengoa (Séville, Espagne)** (316)

En 2009, une centrale solaire à tour d'une capacité de 20 MW a été installée en Espagne près de Séville par le groupe Abengoa. La tour d'une hauteur de 165 m est entourée de 1255 miroirs de 120 m² chacun. La puissance produite est équivalente à la consommation électrique de 10 000 logements. Grâce à ce dispositif, la production électrique permet d'éviter le rejet 12 000 tonnes de CO₂ par an.

La tour PS20 est dans la continuité d'un projet andalou et de la tour PS10 d'une capacité de 10 MW.

- **Plateforme solaire d'Almeria (Espagne)** (317)

Sur le site d'Almeria, plusieurs installations de concentration de l'énergie solaire sont présentes (tour solaire, paraboles et four solaire). Les chercheurs en charge de cette plateforme s'intéressent à différents procédés effectués grâce à l'énergie solaire concentrée. Les études sont variées, on peut citer le traitement solaire de l'eau, le dessalement de l'eau de mer ou le stockage de l'énergie thermique via l'utilisation de sels.

Principaux acteurs

- Le principal laboratoire concernant la production de carburants solaires et la dissociation du CO₂ **en France** est le laboratoire **Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)**, une unité du CNRS. Ce laboratoire est en charge des études menées sur le four solaire d'Odeillo à Font-Romeu. Les deux grands axes de recherche de PROMES sont « les matériaux et les conditions extrêmes » ainsi que « la conversion, le stockage et le transport de l'énergie » (315).
- En Suisse, l'**Institut Paul Scherrer (PSI)** est l'organisme de recherche s'intéressant à la thermochimie, au sein de leurs domaines « Matière et Matériaux » et « Energie et environnement ». L'institut possède un **four solaire de 40 kW** pour ses expérimentations. Leur objectif est le stockage et le transport de l'énergie solaire. L'axe de recherche principal des chercheurs est la production de zinc par cycle thermochimique (318).
- **L'institut de recherche solaire (DLR)** en Allemagne a construit une tour solaire pilote d'une puissance de 100 kW destiné à la **production d'hydrogène** sur son site de Jülich. Les réactions thermochimiques du CO₂ ne font pas l'objet d'étude particulière à ce jour (319).
- Le laboratoire espagnol "Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas", (CIEMAT), réalise les études sur la plateforme solaire d'Almeria (317).

- Aux Etats-Unis, le laboratoire Los Alamos Renewable Energy Corporation a été le premier à étudier la thermolyse directe du CO₂ au sein d'un four solaire. Leur procédé est le SOLAREC (Solar Reduction of Carbon Dioxide), pour lequel du CO₂ est envoyé sous forme gazeuse au contact d'une tige en céramique à 2400 °C. Cela entraîne la réaction de thermolyse du CO₂ (30).
- Le laboratoire américain de Sandia (National Laboratory of Sandia) s'intéresse aussi à la thermochimie solaire. Les chercheurs de cette unité ont développé un réacteur solaire « Counter-Rotating Ring Receiver Reactor Recuperator », appelé CR5. Ce système a été créé dans le but de produire de l'hydrogène mais la technologie est applicable à la thermolyse du CO₂ (320).
Le CR5 est constitué d'anneaux de ferrite de cobalt tournant en sens inverse. Ainsi, l'anneau face au soleil peut préchauffer les autres anneaux avant que ceux-ci soient directement chauffés par le soleil. Les anneaux sont portés à haute température grâce à un couplage avec un four solaire, permettant la libération d'oxygène à partir des ferrites de cobalt. Puis, le dispositif refroidi, les matériaux sont mis au contact de CO₂ qui apporte l'oxygène et libère du CO. Ce dernier est ensuite valorisable pour la formation d'hydrocarbures (320).

Programmes de recherche

A ce jour, les projets et programmes de recherche en thermochimie solaire concernent principalement la production d'hydrogène (vecteur d'énergie). La production d'électricité est l'autre axe de recherche développé pour la conversion thermodynamique de l'énergie solaire.

Des regroupements de compétences à l'échelle européenne sont réalisés pour l'étude du solaire concentré. Les résultats de ces projets menés pourront être mis à profit du développement de la dissociation du CO₂.

- Le CNRS et le laboratoire PROMES sont en charge du projet « Production d'électricité par turbine à gaz et énergie solaire » (PEGASE), en partenariat avec le Conseil Général des Pyrénées Orientales. Les objectifs sont de produire de l'électricité en utilisant de l'air comprimé réchauffé dans un récepteur solaire et détendu ensuite dans une turbine. Ce projet CNRS-PROMES a été initié en 2006, et la phase expérimentale a commencé en 2010. (321).
- Une plateforme nationale de recherche et de développement sur le solaire concentré a été créée en 2011. Il s'agit du projet « Solaire Concentré Recherche Avancée et Technologie Energétique » (SOCRATE). Plusieurs thématiques sont abordées telles que les matériaux en conditions extrêmes, l'étude des centrales solaires et la compréhension des mécanismes réactionnels de thermolyse de l'eau et du CO₂. Les expérimentations se déroulent sur le four solaire d'Odeillo et la tour Thémis de Targassonne (322).
- Le projet européen « Solar Facilities for the European Research Area » (SFERA) a pour objectif de permettre aux chercheurs européens de travailler dans les installations solaires des pays partenaires (323).
- Le projet européen SolLab consiste en une collaboration entre les principaux organismes de recherche européens depuis octobre 2004. Les membres de SolLab sont le laboratoire allemand DLR, le laboratoire espagnol en charge de la plateforme d'Almeria en Espagne (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas), l'institut Paul Scherrer en Suisse et le laboratoire français PROMES (324).
- Un programme européen SOLREF portant sur le reformage humide du méthane en utilisant la chaleur d'un four solaire a été mené de 2004 à 2009. L'objectif était la production d'hydrogène. Ce projet a permis d'étudier le fonctionnement d'un réformeur solaire et d'apporter des améliorations dans le cadre du reformage humide du méthane (325).
- Un projet européen SOLHYCARB (2006 à 2010) coordonné par PROMES a porté sur le craquage thermique du méthane par voie solaire pour la production d'hydrogène et de noir de carbone (CH₄→C+2H₂). Un réacteur pilote de démonstration (50 kW) a été développé au cours du projet.

- Quant au projet européen HYDROSOL II (2005-2009), il concernait la production d'hydrogène par dissociation de l'eau à partir d'un cycle ferrite dans un réacteur solaire (326). *Un démonstrateur à l'échelle pilote a été construit sur le site de la plateforme d'Almeria dans le cadre de ce projet (311).*

■ Facteurs de succès

La dissociation thermochimique du CO₂ est un procédé utilisant l'énergie solaire comme source de chaleur des réactions à haute température. Les émissions directes de CO₂ sont nulles, le procédé permet de valoriser du CO₂ ; le bilan carbone est donc favorable. De plus, cette technique permet de stocker l'énergie solaire sous forme de vecteurs énergétiques (283 kJ/mol CO₂). Enfin, les cycles thermochimiques représentent une opportunité de développer différents types de matériaux qui demandent des températures moins élevées pour la dissociation du CO₂.

Les coûts opérationnels et de maintenance sont faibles en comparaison avec d'autres techniques.

La France possède un savoir-faire reconnu dans le domaine de la thermochimie, et a été un pays pionnier. Le four solaire d'Odeillo et les expérimentations menées montrent l'intérêt de la France pour l'énergie solaire.

Tableau 35 : Points forts et opportunités de la thermolyse du CO₂

Forces	Opportunités
- Utilisation de l'énergie solaire sans autre apport d'énergie externe	- Savoir-faire français pour la thermochimie
- Emissions directes de CO ₂ nulles	- Fours solaires d'Odeillo (de 2kW à 1MW)
- Nouvelle filière pour la synthèse de combustibles variés	- Collaboration avec d'autres laboratoires européens
- Coûts opérationnels faibles	- Zones désertiques disponibles (conditions d'ensoleillement idéales)
- Stockage de l'énergie solaire (long terme)	- Développement des cycles thermochimiques
- Avancée des travaux sur la thermolyse de l'eau et la production d'hydrogène	
- Pas de pollution ni nuisance directe	

■ Inconvénients

Les cycles thermochimiques du CO₂ présentent quelques inconvénients liés aux températures élevées du procédé et au dimensionnement de l'installation. Tout d'abord, les **matériaux** doivent être stables à haute température. La durabilité des matériaux est un point de recherche actuel. De plus, ces installations sont très grandes, et nécessitent donc de la **surface disponible** pour les implanter. Les conditions d'**ensoleillement** sont aussi à prendre en compte.

La mise en place d'installation de concentration de l'énergie solaire représente un **coût d'investissement** très élevé. Toutefois, cette filière étant encore peu développée, les perspectives économiques des procédés solaires sont favorables avec le développement à grande échelle des installations solaires (réduction du coût des composants solaires et des centrales).

Au niveau de l'acceptabilité sociale, il n'y a pas de risque particulier lié à la sécurité du procédé, les matériaux utilisés étant non toxiques et non corrosifs (cycles à base d'oxydes),

Les risques associés à cette technologie sont faibles d'après les experts. En effet, les zones pour implanter ces installations sont préférentiellement des endroits désertiques, ne comportant ni habitation ni végétation. De plus, aucune nuisance n'est occasionnée (pas de bruit, pas de pollution).

Seul l'impact visuel impacterait la région. Il s'agit donc, d'après les chercheurs en thermochimie, d'une technologie acceptable d'un point de vue social (311).

Tableau 36 : Principaux points faibles et verrous de la thermolyse du CO₂

Points faibles	Verrous
<ul style="list-style-type: none">- Stabilité et durabilité des matériaux à hautes températures- Surface disponible- Qualité et durée de l'ensoleillement, intermittence- Thermolyse du CO₂ : Stade recherche- Rendement de conversion à améliorer	<ul style="list-style-type: none">- Enjeux liés aux matériaux- Coût d'investissement élevé (côté des miroirs, filière encore trop peu développée)



2.11.1 PRESENTATION GENERALE

■ Principe

Les algues et microalgues sont des organismes qui réalisent la **photosynthèse** pour leur croissance. Les processus mis en jeu lors de la photosynthèse et en présence de lumière se résument via l'équation suivante : $6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \text{ ----> } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2$.

Grâce à leur activité photosynthétique, les algues peuvent être utilisées dans le but de capter et valoriser le CO₂. La biomasse générée par ce processus est de grand intérêt pour les filières alimentaire, pharmaceutique... mais aussi potentiellement pour celle des algocarburants. Les produits à forte valeur ajoutée issus de la photosynthèse sont par exemple des protéines, des lipides et de la cellulose.

Le recours aux algues s'explique par leur **rendement de conversion de l'énergie solaire** compris en moyenne entre **2 et 8 %**. Ce rendement est meilleur que pour la plupart des autres végétaux. La Figure 76 illustre le bon positionnement des technologies faisant appel aux algues, en systèmes ouverts (raceways) et en systèmes fermés dits photobioréacteurs quant à la production.

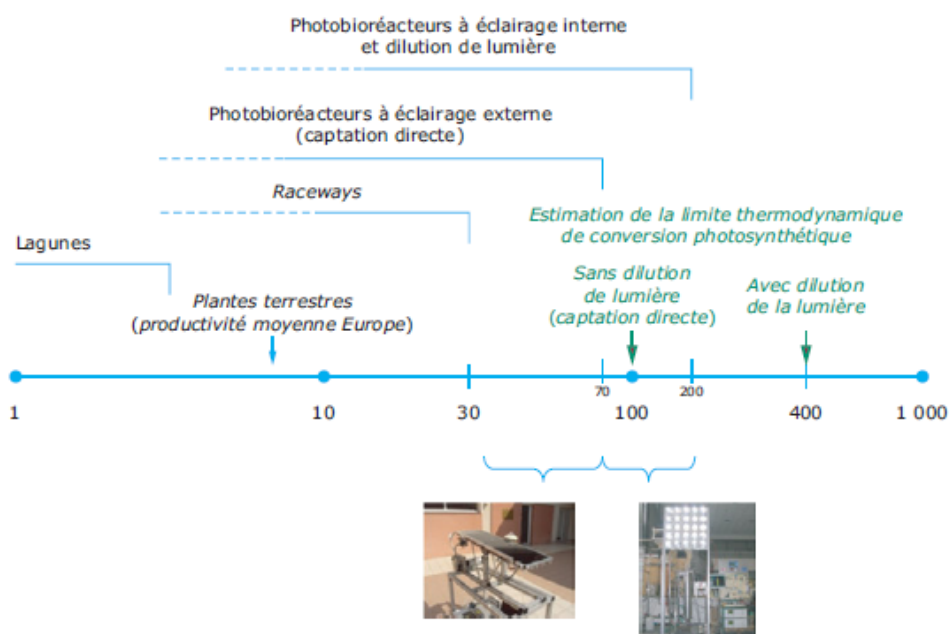


Figure 76 : Positionnement des productivités surfaciques massiques de différentes technologies de systèmes de production ou photobioréacteurs par rapport aux limites théoriques en captation directe de l'énergie solaire ou en dilution (327)

En plus d'un meilleur rendement de production, la culture d'algues a l'avantage de ne pas mobiliser des terres agricoles et donc de ne pas rentrer en concurrence avec le secteur alimentaire. Il s'agit d'un atout majeur par rapport aux cultures terrestres non alimentaires utilisées pour la production des biocarburants de première génération dont le déploiement se retrouve limité et confronté à une problématique d'acceptabilité sociale.

Dans l'algoculture, des espèces à la fois **d'eau douce et d'eau de mer** peuvent être exploitées. Les cultures avec l'eau de mer ont pour avantages de ne pas consommer de l'eau douce et potable, de ne pas concurrencer les besoins de l'agriculture et d'occuper des terres aux faibles potentialités agricoles. De ce fait, certaines zones côtières seraient privilégiées pour la culture de microalgues marines.

Le « procédé » d'algoculture se résume en quelques étapes clés. Tout d'abord, il y a croissance des organismes algaux, puis la récolte de la biomasse algale est réalisée. L'étape de récolte est généralement la plus consommatrice en énergie. Pour cela, les composés sont récupérés via plusieurs technologies lors de l'étape de séparation: la centrifugation, la floculation, le pressage ou encore la filtration. Ensuite, la biomasse doit être séchée avant que l'extraction des molécules d'intérêt soit réalisée (protéines, lipides, cellulose...). Ces molécules sont alors converties en différents composés chimiques utilisables dans différents secteurs (Figure 77).

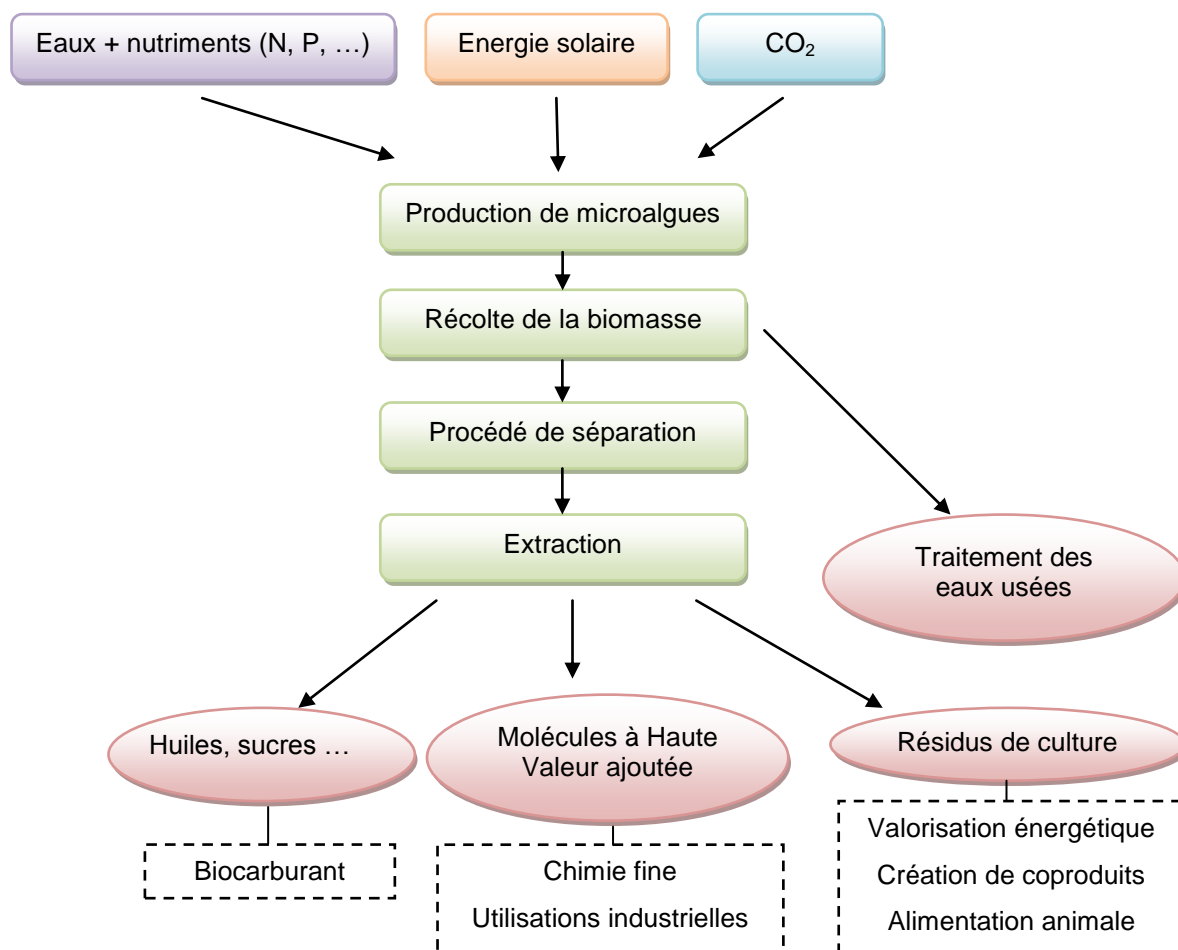


Figure 77 : Schéma du procédé de production et de valorisation des microalgues

2.11.2 QUELQUES APPLICATIONS DES ALGUES

Les possibilités d'exploitation des algues et les filières envisageables sont diverses. En effet, il existerait entre 100 000 et des millions d'espèces algales. Environ 40 000 sont connues et seule une vingtaine est exploitée à ce jour (328).

La composition de la biomasse algale (teneurs en protéines, lipides et glucides) dépend du type de microalgues utilisées. Diverses applications de la récolte microalgale sont envisageables :

- **Alimentation humaine et animale**

Les huiles et les protéines sont extraites pour cette application. La spiruline est, par exemple, utilisée comme condiment et permet un apport protéique. Les microalgues fraîches s'assimilent mal par les organismes et il existe un risque de toxicité suite à une ingestion importante. Cependant, dans la mesure où il y a une augmentation importante de la consommation en viande et en protéines, la demande en algues pour l'alimentation humaine et animale est susceptible de croître fortement au cours des prochaines décennies.

- **Utilisations industrielles / chimie fine**

Il s'agit d'une filière existante et déjà bien développée, notamment pour l'industrie pharmaceutique et les compléments alimentaires. L'utilisation de microalgues en colorants est un exemple via le β -carotène (margarine, auto-bronzant, provitamine A, Astaxanthine) et la phycocyanine (pigment bleu, usage cosmétique et alimentaire). Les microalgues peuvent aussi être exploitées en tant que sources de vitamines (A, B₁, B₆, D, E et K) et en perméabilisants.

- **Le traitement des eaux usées**

Les microalgues peuvent servir dans le traitement des eaux usées d'origine domestique ou agricole. La pollution (notamment azote et phosphore) est fortement réduite grâce aux algues et leur croissance.

- Les microalgues peuvent servir de support à la **filière de fermentation (méthanisation)**. Le **biogaz** généré (CH₄) peut être exploité pour **produire** de l'électricité par cogénération.

- **Production de biocarburants**

Les microalgues peuvent servir en tant que précurseurs de biodiesel et éthanol, on parle alors de biocarburants de 3^{ème} génération. Pour cette filière, les algues produites doivent présenter un fort taux de lipides (pour la production de biodiesel) ou de sucres (pour la production de bioéthanol). Le potentiel de développement du marché des algocarburants est très élevé à ce jour, bien qu'éloigné, et implique de nombreux acteurs (entreprises et laboratoires).

Les applications les plus développées sont les utilisations industrielles / chimie fine ainsi que l'alimentation humaine et animale. Les principaux potentiels de croissance identifiés concernent la production d'algocarburants, la production de biogaz et l'alimentation. Le Tableau 37 résume les applications des algues et les perspectives d'évolution des différentes filières.

Tableau 37 : Etude des applications et filières des algues (329)

Applications	Etat actuel de la filière	Développement	Volume
Alimentation humaine et animale	Développée	Croissance de la filière probable	++
Utilisations industrielles	Très développée	Stable ou en croissance	+
Traitement des eaux usées	Peu développée - Recherches et essais pilotes	Croissance de la filière probable	+++
Production de biogaz	Développée - Recherches et essais pilotes	Croissance de la filière très probable	++
Production d'algocarburants	Peu développée - Recherches et essais pilotes	Important dans les 5 à 10 ans (objectif 2020)	++++

L'INRA a étudié les différents marchés, en distinguant les marchés de niche (petits volumes) à ceux de masse (volumes importants) en Figure 78. *Les chercheurs se sont intéressés au temps d'accès sur le marché, c'est-à-dire la période avant la commercialisation des produits concernés* (330).

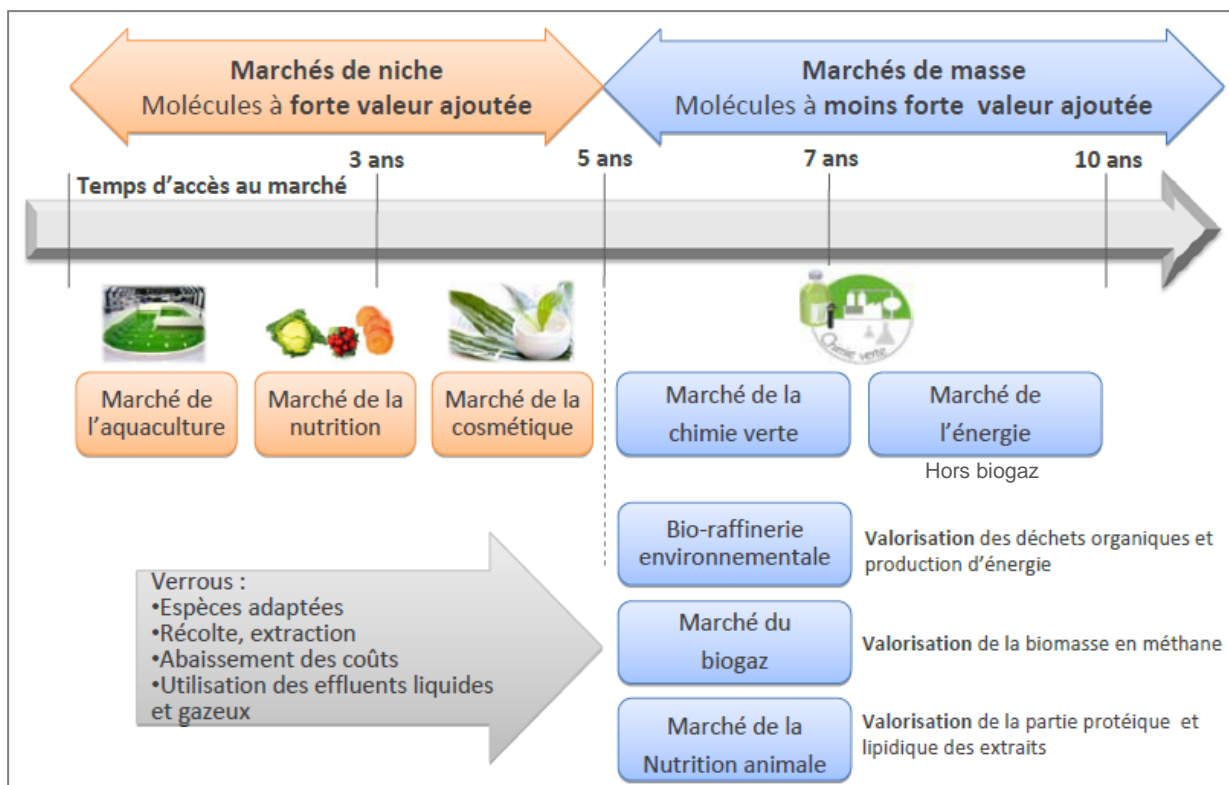


Figure 78 : Présentation des différentes applications des algues en croissance et leur temps d'accès au marché (330)

La culture de microalgues a pour objectif principal aujourd'hui d'aboutir rapidement à la production de molécules à valeur énergétique. Via cette utilisation énergétique, il serait possible de **valoriser à terme entre 1,5 et 3 milliards de tonnes de CO₂**. Les objectifs pour 2020 de l'Institut de Recherche pour le Développement (IRD) sont l'industrialisation de la culture de microalgues et l'utilisation par les algues d'environ 100 millions de tonnes de CO₂ par an (30).

Concernant les prix des produits des différents marchés, ils sont inversement proportionnels au volume produit. La Figure 79 illustre cette relation prix de la molécule / volume produit ainsi que le positionnement actuel de l'algoculture.

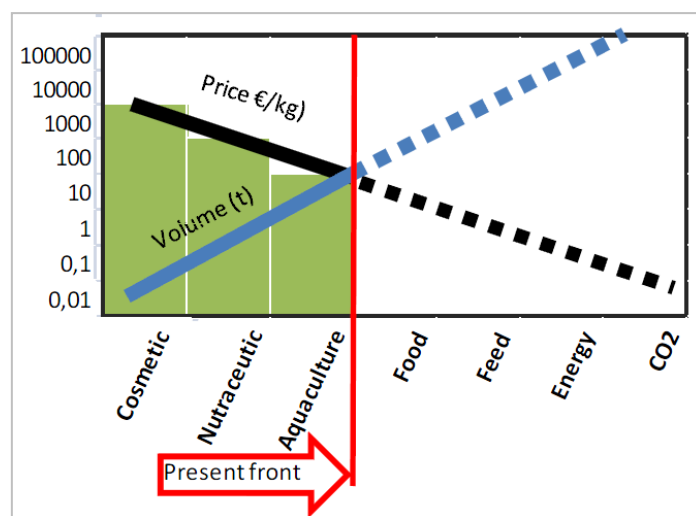


Figure 79 : Positionnement des différents marchés, leur prix de vente et le volume produit par filière (331)

Les cartes présentées ci-dessous représentent le nombre de structures (entreprises et laboratoires) impliquées dans la culture de microalgues, ainsi que les investissements par zone géographique. Les principaux acteurs sont les Etats-Unis, l'Israël, La Chine, l'Australie et l'Europe. La seconde carte permet de situer la *bonne position de la France en Europe concernant la culture de microalgues* (330).

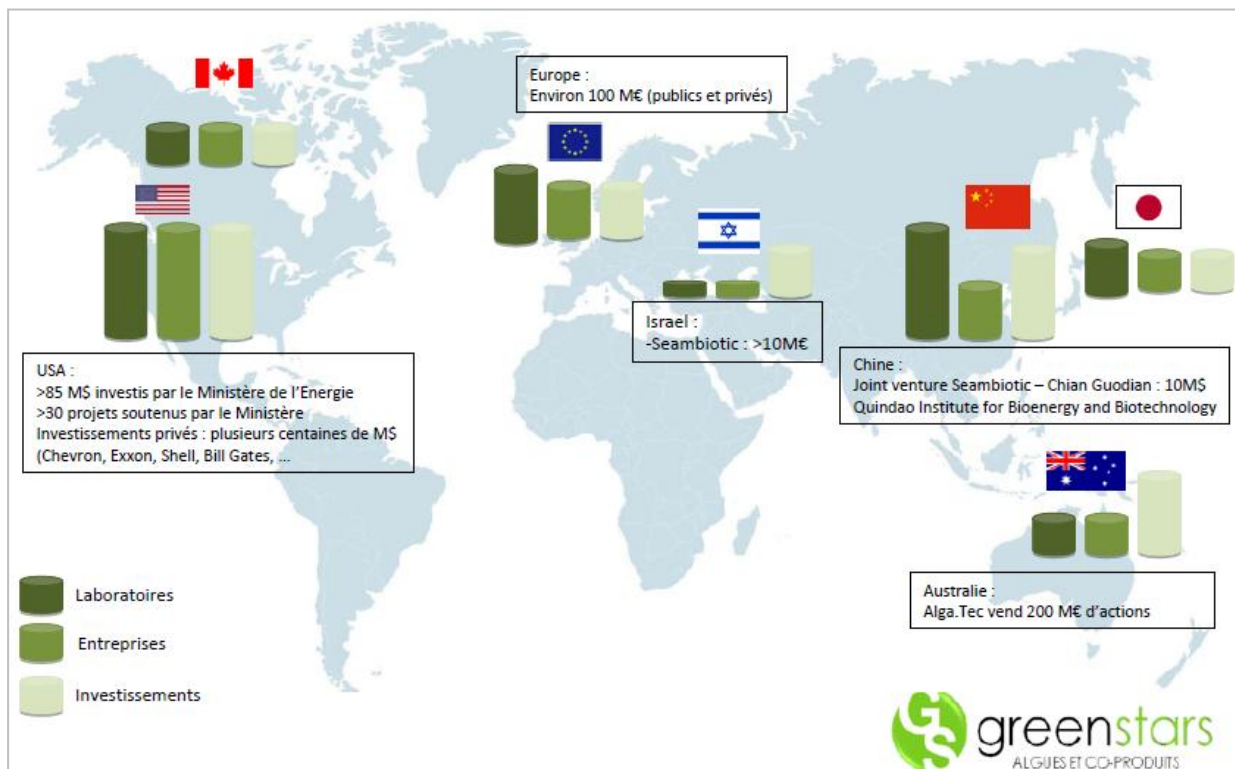


Figure 80 : Laboratoires, entreprises et investissements impliqués dans la culture de microalgues dans le monde (330)

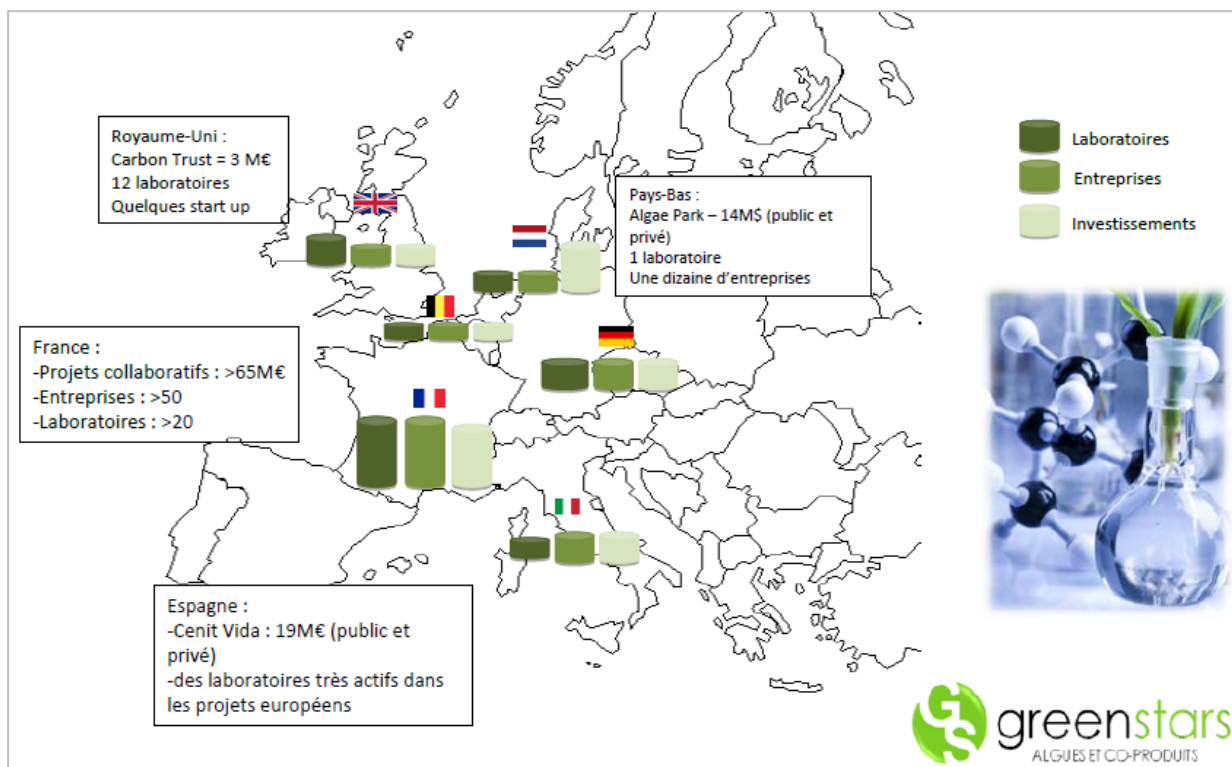


Figure 81 : Laboratoires, entreprises et investissements impliqués dans la culture de microalgues à l'échelle européenne (330)

En France, ce sont principalement les zones sud-est et ouest du pays concernées par la culture d'algues (Cf. Figure 82).

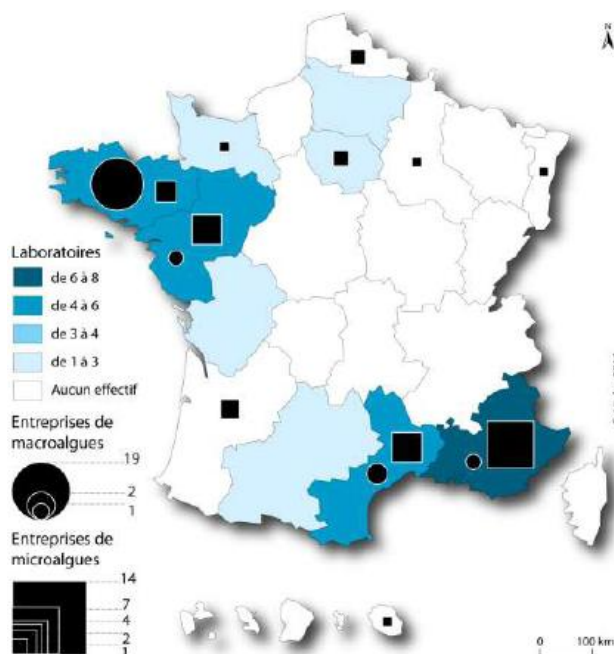


Figure 82 : Les laboratoires de recherche et les entreprises travaillant sur la culture d'algues en France (Source : Sophie Litzler, 2011)

Pour plus d'exhaustivité, un état de l'art de la filière algues et de ses procédés est disponible dans le **Livre Turquoise « Algues, filières du futur »**, rédigé par Julie Person et édité par AdebioTech (329).



Avec l'aimable relecture de Jean Paul CADORET, Laboratoire Physiologie et Biotechnologie des Algues - IFREMER (Nantes)

2.12.1 LA PRODUCTION DE MICROALGUES EN BASSINS OUVERTS

Pour cultiver les microalgues, deux systèmes existent : les systèmes de bassins ouverts et les systèmes fermés appelés les photobioréacteurs. Cette partie a pour objet la présentation des systèmes de culture de microalgues en bassins ouverts « raceway ».

Les systèmes ouverts « raceway », en forme d'hippodrome, sont qualifiés de **systèmes à productivité moyenne**. Les bassins ont une profondeur moyenne de 0,3 m et la culture d'algues est réalisée via une circulation en boucle. Un système d'agitation, un apport de nutriments et une sortie pour la récolte sont des installations mises en place afin d'optimiser la production (327).



Figure 83 : Bassin "raceway" en Israël (332)

De manière générale, les bassins ouverts ont des coûts d'investissement et de fonctionnement moindres que ceux des photobioréacteurs (systèmes fermés). En revanche, les bassins ouverts sont plus sensibles aux contaminations et sont davantage appropriés aux espèces d'algues à fort taux de croissance et/ou résilientes aux perturbations, que les photobioréacteurs.

Les bassins ouverts semblent être la technique privilégiée dans le cas du traitement des eaux usées en comparaison avec les systèmes fermés. Dans ce cas, l'objectif est de capter par les microalgues les nutriments inorganiques voire organiques présents dans ces effluents. La biomasse ainsi produite peut ensuite être valorisée (Figure 77). Toutefois, traiter de telles eaux chargées comporte comme enjeux le contrôle des paramètres et le contrôle des espèces s'y développant. Ces aspects techniques doivent encore être améliorés (333).

Les cultures en bassins ouverts peuvent tout aussi bien utiliser une souche sélectionnée ou un ensemble de souches :

- **Les cultures monospécifiques** utilisent des souches sélectionnées, qui, afin d'éviter toute contamination extérieure, sont spécifiques à un environnement. Certaines sont adaptées à des conditions de salinité élevées, d'autres à des pH élevés, d'autres à des températures très basses...
- **Les cultures multispécifiques ou biocénoses** (plusieurs souches vivantes qui forment un écosystème) se reproduisent en suivant la sélection naturelle des espèces. Ce système permet l'évolution des espèces en fonction des conditions extérieures et la mise en place d'un équilibre naturel. Ce mode de culture minimise le nombre d'étapes de culture et les coûts de production des algues.

La culture de microalgues en bassins ouverts s'est développée car les technologies sont simples et les coûts moindres par rapport aux cultures en réacteurs fermés. Néanmoins, la productivité des algues est limitée et les retours d'expériences de cultures à grande échelle de microalgues pour la production de biocarburants sont encore peu nombreux.

■ Caractéristiques du CO₂ requis

Qualité du CO₂ requis

*Une haute **pureté du gaz** utilisé **n'est pas nécessaire** pour la croissance des microalgues (334). Au contraire, certains éléments que le gaz contient peuvent être utilisés comme nutriments par les micro-organismes. En effet, on estime qu'une fumée de combustion (concentrée en CO₂ à 20%) est utilisable mais doit être exempte de métaux lourds (arsenic et mercure notamment) (335).*

Les essais réalisés en Israël à Ashkelon à partir de gaz désulfuré d'aciérie montrent que les rendements de production sont meilleurs avec le CO₂ issu des fumées industrielles qu'avec du CO₂ pur.

La qualité du CO₂ entrant dépend donc du produit final souhaité et de son usage. En effet, les normes sont différentes pour la production d'algocarburants et pour la fabrication de produits alimentaires, cosmétiques, ou pharmaceutiques. Les impuretés dans la biomasse récoltée empêcheraient la commercialisation des algues pour les débouchés agroalimentaires.

Quantité

Le volume de CO₂ valorisable par les cultures de microalgues en bassins ouverts est limité par les surfaces disponibles. En effet, **les faibles ratios surface / volume compris entre 1 et 8 m⁻¹** impliquent de grandes surfaces pour une production importante. De plus, il s'agit d'une culture dépendante de sa localisation. Les disponibilités en grande quantité d'eau, facteurs évaporation de l'eau, quantités de précipitations (diluants les milieux de culture), taux d'humidité ... sont à considérer avant toute implantation de ces bassins sur une zone.

*L'apport de CO₂ doit être réalisé de manière non limitante pour ne pas affecter la croissance des algues. L'apport doit se faire tout au long de la culture. Les besoins en CO₂ nécessaires pour la croissance des algues en bassins ouverts sont d'environ **1,8 à 2 grammes CO₂ par gramme de biomasse microalgale sèche** (336).*

Conditionnement

La concentration en CO₂ dans l'air ne suffit pas pour une culture intensive d'algues. Un ajout de CO₂ concentré est nécessaire, et pour cela plusieurs facteurs sont à prendre en compte. Ces facteurs déterminent l'efficacité de fixation du CO₂ par les algues sous forme de carbone organique. Tout d'abord, la méthode d'apport de CO₂ doit en limiter les pertes vers l'atmosphère au-dessus du bassin. Il est ensuite nécessaire d'étudier l'efficacité de dissolution du CO₂ dans l'eau. L'apport de CO₂ à la culture se fait **sous forme dissoute** (sels de bicarbonate) **ou sous forme de bulles**. La méthode la plus utilisée semble être l'apport sous forme de bulles. La quantité de CO₂ à apporter est calculée en estimant au préalable les pertes selon les conditions d'opération (333).

2.12.2 ETAT DES LIEUX TECHNOLOGIQUE

■ Etat des lieux

De manière générale, la technologie de cultures de microalgues en bassins ouverts est bien connue (stade industriel) et les acteurs voient peu d'axes d'amélioration.

Des voies d'améliorations de la productivité sont à l'étude, par des modifications génétiques, une optimisation de l'énergie solaire et le contrôle facilité des conditions de culture. D'autres points sont importants lors de la culture en bassins ouverts : les étapes de récolte et d'extraction ainsi que le risque de contamination. Cependant, les recherches sont davantage tournées à ce jour vers le développement des systèmes fermés.

Une étude complète de l'usage de l'eau en bassins ouverts a été réalisée dans le cadre d'une Analyse de Cycle de Vie (ACV) (337).

Les principaux résultats sont :

- ✓ La possible utilisation des eaux usées et de l'eau de mer est un point positif de ce procédé, limitant la consommation en eau douce et en eau potable.
- ✓ La consommation d'eau est très élevée dans les processus mis en place. Des améliorations sont à réaliser.
- ✓ La production d'un kilo de biodiesel par les algues nécessite 3 726 kg d'eau, 0,33 kg d'azote et 0,71 kg de phosphate. Ces besoins ont été calculés lorsque l'eau de récolte n'est pas recyclée.
- ✓ Quand un recyclage total de l'eau de récolte est mis en place, les besoins en eau sont alors de 591 kg d'eau pour produire 1 kg de biodiesel par les microalgues.
- ✓ Les besoins en eau diminuent de 90% quand ce procédé est réalisé à partir d'eaux usées ou d'eau de mer. De plus, les besoins en nutriments sont nuls, excepté pour le phosphate.
- ✓ L'utilisation d'eaux usées dans ce procédé nécessite quelques conditions. En effet, les effluents doivent présenter une certaine Demande Chimique en Oxygène (DCO) et Demande Biologique en Oxygène (DBO). Les concentrations en azote et phosphore doivent, quant à elles, être élevées pour permettre la croissance des organismes.

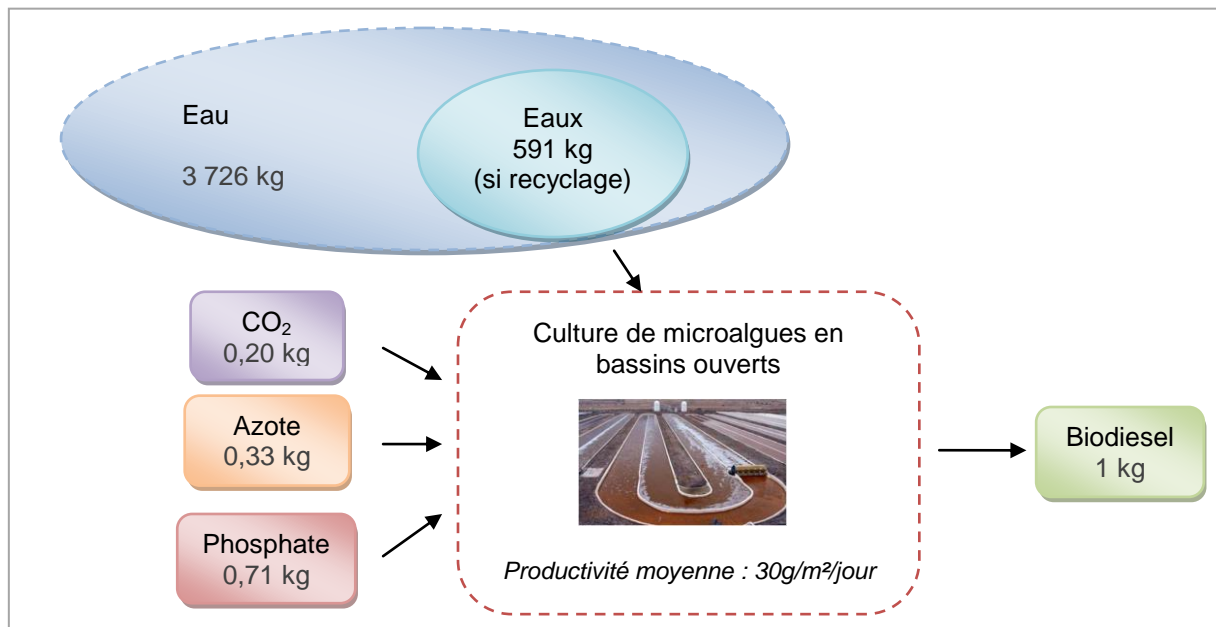


Figure 84 : Intrants et quantités nécessaires pour produire un kilogramme de biodiesel par culture de microalgues en bassins ouverts (Synthèse APESA) (93) (31)

❖ Rapport surface / volume

La culture en bassins ouverts est caractérisée par un rapport surface/volume compris entre 1 et 8 m⁻¹. Pour implanter un tel système, **la demande en surface est très importante**. Ce besoin en surface peut être considéré comme un facteur limitant.

❖ Productivité (30)

Une efficacité photosynthétique de 10 %, correspondant à la quantité d'énergie solaire incidente convertie par la biomasse algale, est généralement admise.

La productivité des cultures commerciales de microalgues en bassins ouverts est de l'ordre de **30 g de biomasse algale/m²/jour**. De petits systèmes pour la production de produits à haute valeur ajoutée ont des productivités estimées à 60 g/m²/jour. Ces valeurs sont moins élevées que celles obtenues avec les photobioréacteurs car les conditions optimales de croissance sont plus difficiles à contrôler et à maintenir.

L'amélioration de cette productivité via le développement de souches sélectionnées ou génétiquement modifiées fait partie des travaux de recherche actuels.

❖ Le choix des souches

Le choix des souches est essentiel pour la productivité de la récolte et pour sa composition (teneur en lipides, protéines et cellulose). Rappelons que la composition des algues varie selon la souche utilisée et selon son état physiologique. Les applications peuvent alors être différentes.

Le choix d'un mode de culture monospécifique permet d'orienter la production des microalgues vers un type de produit donné. L'utilisation d'une biocénose (culture multispécifique) présente l'avantage d'assurer une production de biomasse tout le long de l'année mais la composition obtenue est variable : prévoir les teneurs obtenues est plus compliqué.

Pour la production d'algocarburants à grande échelle, il est très important de sélectionner des souches riches en lipides (ou en sucre) et de comprendre les modes de culture favorables. De nombreux laboratoires et sociétés travaillent encore sur la sélection des souches apportant la meilleure rentabilité économique au système, tout en garantissant une technologie reproductible à grande échelle.

Plusieurs entreprises, notamment aux Etats-Unis, en Israël, ou en France (*Société Algenics*), travaillent actuellement sur le **développement de microalgues génétiquement modifiées**. L'intérêt est de sélectionner les souches les plus intéressantes et d'optimiser leur productivité (338) (339).

❖ L'étape de récolte

Concernant la récolte des microalgues cultivées en bassins ouverts, la centrifugation est la méthode la plus utilisée pour les applications pharmaceutiques, alimentaires et cosmétiques. Les coûts de centrifugation sont élevés. De ce fait, la floculation et la filtration sont deux autres techniques pour la récolte de la biomasse. Elles sont moins coûteuses puisqu'elles nécessitent moins d'énergie. Elles sont cependant plus lentes.

En Israël, la centrifugation est utilisée pour la production de microalgues destinées à la production alimentaire. Quant aux microalgues pour la production de biocarburant, la récolte est réalisée via la floculation puis la filtration.

Globalement, la phase de récolte de la biomasse microalgale est toujours à l'étude. Les acteurs souhaiteraient diminuer la consommation en énergie afin d'améliorer la rentabilité de cette culture (336).

❖ Le séchage et l'extraction des molécules d'intérêt (30)

Afin d'extraire les molécules d'intérêt, deux solutions sont possibles : l'extraction sèche suivie par une extraction à l'hexane ou l'extraction directe qui conduit à l'obtention d'une « boue » d'algues. Suivant la méthode d'extraction choisie, les besoins en séchage sont plus ou moins importants.

L'étape de séchage a un coût élevé puisque les volumes de microalgues à sécher contiennent près de 99% d'eau. Dans les bassins ouverts, les concentrations en biomasse sont faibles (entre 0,1 et 0,5 g/L), cela rend l'étape de séchage d'autant plus énergivore et coûteuse.

❖ Risque de contamination (327)

Au sein des bassins et des réacteurs, des bactéries et d'autres microorganismes peuvent envahir rapidement le système et créer une prédation (ciliés) ou une compétition (substrat) ; il est alors nécessaire de lutter contre ces éléments indésirables. On considère que les bassins ouverts avec lumière solaire sont soumis à un **risque de contamination très élevé**. Ce risque, plus important qu'en réacteurs fermés, inclut l'invasion d'espèces de microalgues locales ou de prédateurs zooplanctoniques. Pour limiter les risques de contamination, il est préférable d'assurer un bon mélange du système en évitant la création de zones mortes et en privilégiant les surfaces planes et lisses. En cas d'apparition de mousses, l'utilisation d'un antimousse biocompatible est possible.

■ Coût

Coût d'investissement (340)

Les coûts d'investissement élevés des bassins ouverts s'expliquent par la mise en place d'installations nécessaires pour la récolte et pour l'apport en CO₂. Selon les équipements choisis et la localisation, le coût total d'investissement est compris entre 9,5 et 27 €/m². Cet ordre de grandeur est confirmé par une étude menée pour GrDF qui évalue le coût d'investissement entre 10 et 40 €/m².

Coûts de fonctionnement (341)

Les postes de fonctionnement les plus coûteux sont les apports de fertilisants et de CO₂ ainsi que les dépenses énergétiques liées aux étapes de récolte et d'extraction de la biomasse. Ces coûts peuvent atteindre jusqu'à 20 à 30 % des coûts totaux de production des algues. Pour la récolte, le recours à des systèmes de microflottation plutôt que l'utilisation de la centrifugation peut faire baisser les coûts d'un facteur 10. Ces coûts opérationnels peuvent aussi dépendre de la souche d'algues exploitée ainsi que l'échelle de production considérée (30).

En 2012, une étude sur le coût et le bilan énergétique des cultures de microalgues estime que dans un système ouvert idéal de type raceway, **la production d'un kilogramme de biomasse microalgale revient entre 1,6 à 1,8 €**. Les coûts espérés dans un futur proche sont de 0,3 à 0,4 € par kilogramme d'algues produit. Les coûts actuels pourraient être réduits de 50 % si l'eau, le CO₂ et les nutriments nécessaires à la culture étaient obtenus à des coûts faibles.

Quelques exemples de coûts

- En Chine, à Penglai, la construction d'une usine de production électrique de 12 hectares de culture de microalgues a requis un coût d'investissement de 10 millions de dollars. L'usine est gérée par l'entreprise SEAMBIOTIC et sa technologie y est appliquée. La production industrielle a débuté en janvier 2013 (342).
- Les coûts annoncés par l'usine à Ashkelon sont les plus faibles. En effet, le procédé utilise du CO₂ issu de fumées industrielles et de l'eau de mer gratuite. La fumée industrielle est source d'azote, limitant ainsi les coûts en fertilisants. Dans ce projet, les algues sont ensuite exploitées dans plusieurs filières : alimentaire et production de biocarburant. Les coûts sont évalués à 0,26 euro par kg de biomasse (30).

Rentabilité économique

Les différentes études réalisées concernant la rentabilité économique montrent à ce jour que les applications en chimie fine sont rentables ce qui n'est pas le cas de la production d'algocarburant (336). Pour lever le verrou économique et permettre l'industrialisation de la filière algocarburant, il est attendu une avancée importante de la technologie établie et une optimisation du procédé afin de baisser considérablement le coût énergétique (341). Certains acteurs pensent qu'une aide à travers des subventions à la filière et une hausse du prix du pétrole brut permettraient définitivement que la filière de production d'algocarburants soit rentable.

■ Bilan environnemental / Énergétique

Résultats d'ACV

Dans le cadre du projet Symbiose, une analyse de cycle de vie a été réalisée pour la production de biogaz à partir de microalgues. La Figure 85 présente les résultats de l'ACV (343).

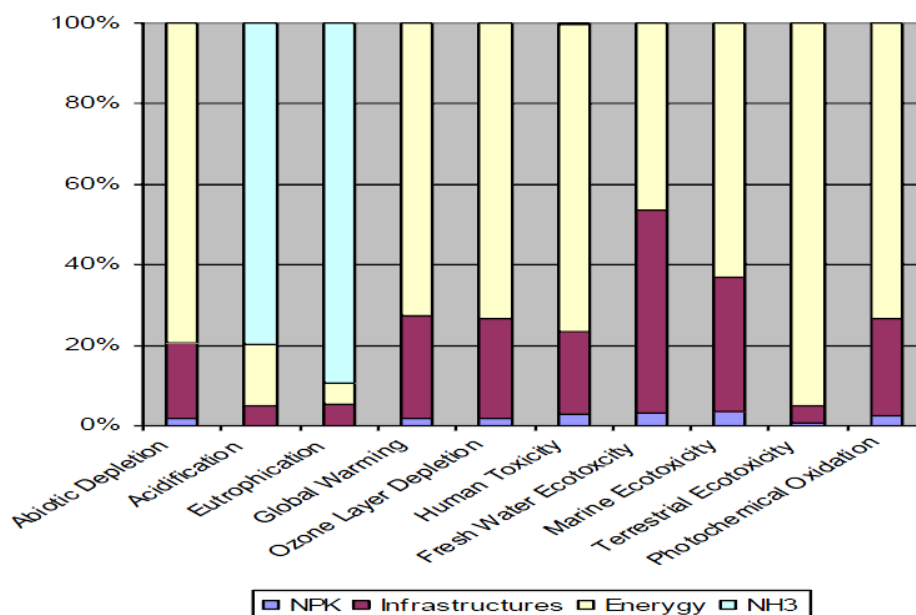


Figure 85 : Résultats d'une Analyse de Cycle de Vie (ACV) de la production de microalgues pour l'obtention de biogaz (343)

L'ACV s'intéresse à différents aspects environnementaux tels que l'acidification, l'eutrophisation, la toxicité sur l'être humain ou encore la toxicité sur les milieux marins. La consommation d'énergie représente le facteur principal, responsable en moyenne de près de 70 % des impacts sur les divers aspects (hors acidification et eutrophisation). La forte consommation d'énergie est notamment impactant pour l'écotoxicité terrestre, la couche d'ozone, la toxicité sur l'être humain et l'épuisement des ressources abiotiques.

Une autre ACV s'est attachée à comparer deux méthodes de récupération et d'extraction de la biomasse d'intérêt qui sont le filtre presse et la centrifugation. **L'unité fonctionnelle de comparaison est la production de 1 000 MJ, énergie équivalente à 24 kg d'algocarburant.** L'étude s'est principalement intéressée au calcul de l'énergie nécessaire pour ce procédé et aux émissions de CO₂, correspondant aux différents postes d'ingénierie. Les conclusions de ce projet sont que la demande en énergie est importante, et qu'il y a nécessité de nouvelles technologies pour rendre cette technique plus viable économiquement et techniquement (344).

Les différentes ACV consultées aboutissent aux mêmes conclusions : **la consommation d'énergie est aujourd'hui le problème principal** lié à la culture de microalgues.

Enjeux environnementaux

Le bilan environnemental des bassins ouverts de type « raceway » soulève deux principales problématiques : la **demande importante en eau** pour ce procédé et la **consommation élevée d'énergie externe** sur les postes d'ingénierie. Les autres impacts environnementaux semblent secondaires.

➤ Eau

Le besoin en eau de la culture de microalgues est un impact majeur de cette production. Les algues sont composées à 99% d'eau, qui doit être évaporée par la suite pour ne récupérer que la biomasse sèche. Pour les cultures en bassins ouverts, l'eau de culture ne peut être que partiellement recyclée (337).

Dans les systèmes ouverts, une partie de l'eau est perdue par évaporation. Dans le contexte méditerranéen, par exemple, les pertes d'eau ont été estimées à 300 mm par an (345). L'évaporation

de l'eau est un point faible de ce procédé puisqu'il limite son développement dans des zones arides et/ou sans accès direct à une source d'eau à faible coût. L'usage de l'eau de mer résout en partie le problème lié à l'évaporation de l'eau. L'eau ne fait que changer de compartiment naturel.

Certains écologistes et associations s'opposent au développement de la culture d'algues à cause de ce besoin très élevé en eau. En effet, près de 17,5 litres d'eau seraient nécessaires pour réaliser un kilomètre à partir d'algocarburant pour un véhicule consommant en moyenne 5 L pour 100 km. Le pétrole conventionnel ne nécessite en comparaison que 0,1 L d'eau au kilomètre parcouru. Au vu des conflits actuels engendrés par les besoins élevés en eau pour la population et l'agriculture, la culture d'algues avec sa **forte consommation en eau** risque de soulever des contestations (346).

➤ Nutriments et fertilisants

*La culture de microalgues nécessite un **apport en azote, phosphore** (N, P, ...) pour la croissance des organismes. La production de ces éléments fertilisants a un impact négatif sur l'environnement car la **consommation en énergie** pour les produire est importante. Les experts tendent à diminuer cet impact via l'utilisation de fertilisants plus écologiques tels que le coproduit d'une filière ou les résidus de la méthanisation (projet ANR – SYMBIOSE) (336).*

➤ Catalyseurs et solvants

Lors des étapes d'extraction et de transformation, des catalyseurs et solvants sont utilisés. Ces derniers peuvent être toxiques pour l'environnement et représenter l'impact principal de ce type de culture.

➤ Déchets

La culture de microalgues génère une **faible proportion de déchets**. Il semble que tous peuvent être recyclés vers les filières appropriées. Les experts travaillant sur ce sujet essaient de valoriser la totalité de la culture.

➤ Odeurs

L'installation de bassins ouverts peut être source d'odeurs pour la population locale. En fonction des souches choisies, de la localisation et du dimensionnement, ce paramètre est à prendre ou non en compte.

➤ Changement d'utilisation du sol

Les bassins ouverts nécessitent une grande surface disponible au sol, contrairement aux réacteurs fermés. De ce fait, ils peuvent occuper des espaces naturels et impacter l'environnement local (espèces animales et végétales, bruit, odeur,...). La mise en place de tels bassins sur plusieurs centaines de m² peut impacter de manière très négative l'écosystème de la zone d'implantation. De plus, la réalisation du bilan carbone de l'installation est conseillée, notamment en cas de destruction de zones naturelles végétalisées.

La création de ces bassins ouverts est à privilégier sur des terres difficilement cultivables, et en zones de reconversion industrielle. Cette production de microalgues permettrait de redonner une activité à la zone et de valoriser des terrains industriels et/ou non occupés.

➤ Bilan carbone

Les résultats de l'ACV montrent que les principaux postes émetteurs de CO₂ sont les postes d'ingénierie tels que la récolte (96%), la séparation (2%) et la conversion des algues en produits d'intérêt (1,4%) (344).

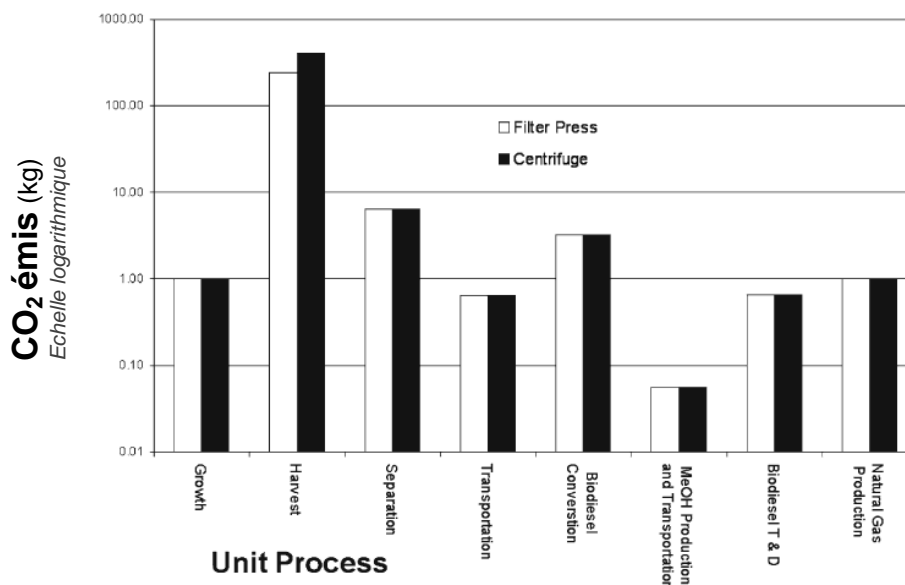


Figure 86 : Emissions de CO₂ pour chaque étape du processus (344)

➤ Etude d'impact

Pour la construction d'une installation de ce type en France, la réalisation **d'une étude d'impact et d'une étude des risques** est obligatoire. Ces études sont alors adaptées à la localisation du site, aux choix de production, aux objectifs fixés et à chaque étape du procédé. D'autres impacts environnementaux peuvent alors être identifiés.

Efficacité énergétique

Les différents acteurs mettent en avant que la consommation énergétique externe est limitée dans la mesure où les microalgues captent l'énergie lumineuse. Cependant, plusieurs étapes d'ingénierie et de fonctionnement nécessitent des énergies fossiles, émettrices de CO₂ (336).

Les besoins en énergie sont notamment importants lors du pompage de l'eau, de la récolte, du séchage, de l'extraction et du transport des matières. A ce jour, la demande en énergie externe est encore trop élevée pour rentabiliser le procédé. Plusieurs études comparent l'énergie consommée au cours du cycle de vie du procédé et les quantités d'énergie tirées de la biomasse algale. La diminution de cette demande en énergie rendrait le procédé viable à long terme (337) (344) (336) (334).

D'après une étude d'Analyse de cycle de vie réalisée sous différentes conditions, la production d'1 MJ de biocarburant nécessite entre 1,6 et 5,5 MJ d'énergie. L'énergie obtenue par les coproduits s'évalue entre 0,5 et 3 MJ (345).

L'énergie nécessaire pour la mise en circulation des fluides représente entre 22 et 79 % de l'énergie totale requise. Pour les postes « construction » et « obtention de fertilisants », les besoins énergétiques se situent respectivement entre 8 à 70 % et entre 6 à 40 % de l'énergie totale requise (341).

Les quelques résultats d'efficacité énergétique montrent qu'un kilogramme d'algocarburant représente de 40 MJ d'énergie (345) à 41,7 MJ (344).

La Figure 87 illustre les besoins en énergie (MJ) pour les différentes étapes du procédé. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une ACV comparative entre deux méthodes de récupération de la biomasse microalgale : la centrifugation ou le filtre presse (344).

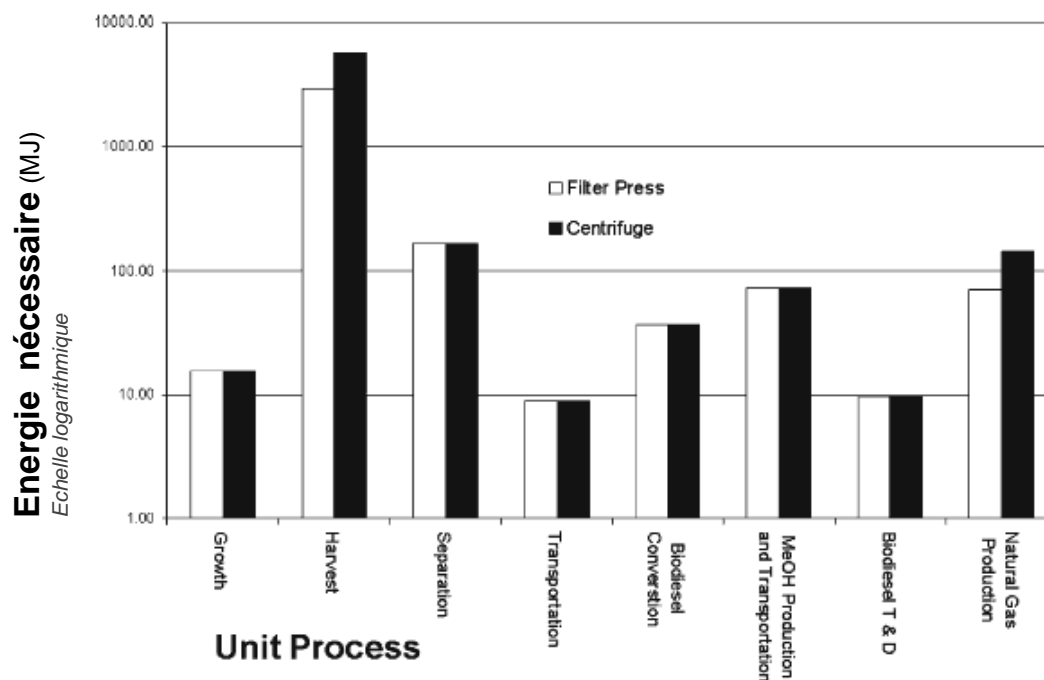


Figure 87 : Demande d'énergie pour les différentes étapes du procédé (344)

La Figure 88 présente les résultats ci-dessus via la répartition de la consommation d'énergie selon les postes, quand le procédé de filtre presse est utilisé.

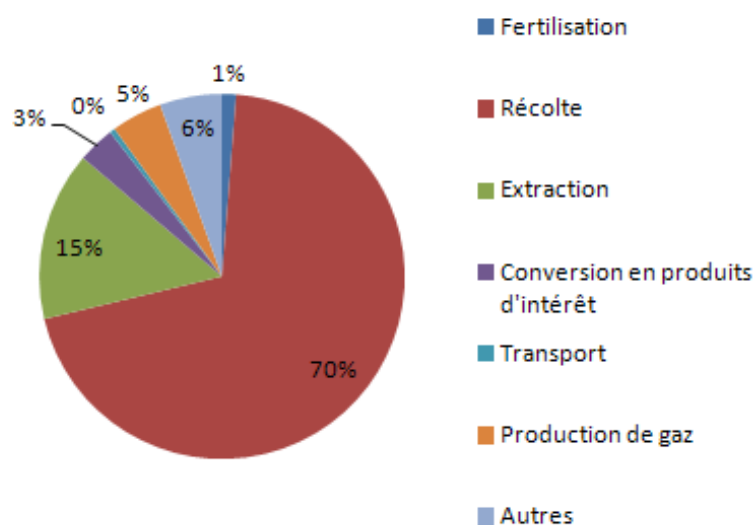


Figure 88 : Répartition des dépenses d'énergie du procédé (recours au filtre presse) (344)

A ce jour, l'efficacité énergétique optimale du procédé n'est pas atteinte. La consommation d'énergie est trop élevée. Pour l'obtention d'un système énergétique positif, il faudrait une avancée technologique importante sur le procédé et une optimisation des systèmes de production (341).

D'une manière générale, il est établi que la construction et le fonctionnement d'un système ouvert nécessitent environ 1/3 d'énergie en moins que pour les photobioréacteurs (341).

■ Retours d'Expériences – Acteurs – Programmes de recherche

Les cultures en bassins ouverts sont déjà bien développées pour la production de molécules à haute valeur ajoutée. De ce fait, de nombreux organismes sont déjà compétents dans ce domaine. Actuellement, les acteurs de ce secteur cherchent à industrialiser et rentabiliser le procédé pour la production d'algocarburants (336).

Les travaux sur les microalgues pour la production de biocarburants se sont multipliés ces dernières années. Les pays les plus concernés sont ceux ayant les conditions propices au développement de cette technologie, c'est-à-dire les pays ensoleillés. Les principaux projets de bassins ouverts sont situés aujourd'hui aux Etats-Unis et en Israël.

Retours d'expériences

En Israël (338)

Ce pays est très actif pour la production de produits à haute valeur ajoutée et d'algocarburants. Plusieurs pilotes ont été réalisés en Israël et certaines entreprises du pays ont un rôle majeur dans la culture d'algues à travers le monde. Il s'agit de :

- **TransAlgae** : Cette société, fondée en 2008, est spécialisée dans le développement d'algues transgéniques à destination de l'alimentation animale et de la production d'énergie. La commercialisation d'algues en vue de nourrir les animaux permet de rentabiliser le procédé.

- **Seambiotic** : Cette entreprise se destine notamment à la commercialisation d'acides gras Oméga 3 et d'algocarburants.

Seambiotic a initié un **pilote en bassins ouverts à l'échelle préindustrielle avec du CO₂ issu des cheminées de combustion à Ashkelon**. Les gaz utilisés sont préalablement traités avec l'élimination des composés soufrés (Tableau 38). Les rejets de CO₂ de la cheminée sont évalués à 431 tonnes par heure

Tableau 38 : Composition du gaz en sortie de la cheminée traité par des algues (30)

CO ₂ (%)	O ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	NOx (ppm)	CO (mg / Nm ³)
13,30	4,7 – 5,12	56 – 70 (504 avant traitement)	190 - 200	250

Ce pilote utilise des souches auto-sélectives au contact des gaz de fumées et en fonction de la saison. La productivité moyenne obtenue est de **20 g/m²/jour**. Elle est variable en fonction des saisons. La récolte est ensuite réalisée par floculation et filtration. Ces procédés sont moins énergivores que la centrifugation. Les algues sont ensuite congelées et envoyées par bateaux aux Etats-Unis. La société Inventure se charge d'extraire les lipides et la cellulose pour la production d'algocarburant (30).

Aujourd'hui, la société entreprend la construction d'installations à grande échelle à Yantai en Chine. Elle s'intéresse aussi à l'amélioration génétique des souches d'algues pour la productivité (338).

- **Algaenesis** : Localisé à Jérusalem, elle a mis au point une réduction du coût de production par un système breveté de distribution de la lumière : les intensités lumineuses reçues par les algues sont optimales à tout moment de la journée (338).

Aux Etats-Unis (347)

Il existe aux Etats-Unis de nombreux laboratoires et entreprises qui s'attachent à améliorer la productivité des souches et des technologies de culture. Ces groupes de travaux sont reconnus à l'échelle mondiale.

L'équipe de chercheurs du docteur John Benemann illustre cette renommée. Il travaille au sein de l'université de Berkeley et a créé son entreprise MicroBio Engineering.

La société Earthrise est, quant à elle, aussi connue dans le monde pour la commercialisation de la spiruline, complément alimentaire riche en minéraux et vitamines obtenu à partir d'algues. Earthrise

possède le plus grand domaine de bassins ouverts pour la culture d'algues avec une surface de 440 000 m², dans le désert en Californie. Cette culture a obtenu plusieurs certifications de qualité pour sa production à destination de l'industrie agroalimentaire.

Projets et programmes de recherches

- Le **projet SALINALGUE** est porté par la Compagnie du Vent et d'autres partenaires de recherche ou industriels depuis 2010. Il a pour objets l'étude en milieu ouvert de culture d'algues (*Dunaliella salina*) sur **des salines inexploitées** et le bioraffinage pour des marchés de masse (**énergie et/ou alimentation animale**). Une première phase pilote, étendue sur 1 000 m², est en cours de finition. Les rendements de transfert gaz/liquide obtenus sont très bons (s'approchant des 100%) grâce à des technologies très performantes. La mise en place d'un démonstrateur (1 ha) dès 2014, pour une durée maximale de 2 ans, permettra d'identifier les molécules intéressantes ainsi que de valider la faisabilité technique et la rentabilité économique. Il s'agit d'un projet complet puisqu'il associe une étude des impacts environnementaux via la réalisation d'une Analyse de Cycle de Vie (**ACV**), une réduction maximale des coûts et la valorisation intégrale de la microalgue. A l'avenir, une échelle industrielle est envisageable grâce à la proximité d'une cimenterie émettrice de CO₂ (348) (349) (336).

- Le **projet VASCO** (Valorisation et Stockage du CO₂) est un projet de recherche et développement réalisé en partenariat avec plusieurs industriels et organismes (Geogreen, Pôle Risques, IFREMER, BRGM, IFPEN, GDF SUEZ, ...). Il consiste à étudier les voies de stockage et de valorisation du CO₂ émis par les activités industrielles du **bassin de Fos-sur-Mer**. Un des axes d'étude est l'utilisation du CO₂ pour la culture de micro-algues. Les pilotes ont démontré une bonne capacité d'absorption du CO₂ par les algues et une production de molécules intéressantes pour l'alimentation animale. Ce projet clôturé fin 2012 est poursuivi via le **projet Protoil** qui aura pour objet d'intégrer les protéines et lipides issus de la culture de microalgues au sein de l'alimentation des organismes marins exploités (350) (351).

- Le **projet européen All-Gas** a été lancé courant 2012 à l'initiative de l'entreprise espagnole de gestion de l'eau Aqualia pour créer en Espagne un démonstrateur de culture de microalgues sur une très grande superficie pour la production de biocarburants. Ce projet s'appuie sur **l'utilisation et le traitement des eaux usées** pour la croissance microalgale. L'objectif est la production de biocarburant équivalent à l'alimentation de **400 véhicules par jour** (352) (353).

- Un autre **projet européen EnAlgae** est en cours dans le Nord-ouest de l'Europe. Ce projet implique 19 partenaires, 14 observateurs et 7 pays européens. L'objectif de ce programme est la réduction des émissions de CO₂ et de la dépendance aux carburants fossiles. Ce projet a débuté en mars 2011 et devrait prendre fin le 30 juin 2015. Les études sont réalisées principalement sur des systèmes ouverts de type raceway, néanmoins des systèmes fermés sont aussi concernés (354).

- En Allemagne, l'**Institut de traitement des céréales (IVG, Brandebourg)** est investi actuellement dans plusieurs projets concernant les algues. Cet organisme de recherches est pionnier en Europe pour les cultures d'algues et le développement de photobioréacteurs.

- Quant à l'amélioration génétique des algues, elle est au cœur du programme de recherche **FP 7 GIAVAP** (Genetic Improvement of Algae for Value Added Products) pour développer des applications à forte valeur ajoutée (339).

Acteurs en France

Les **zones littorales humides du sud** en France (salines du midi) semblent être les zones les plus propices au développement de la culture de microalgues en bassins ouverts. En effet, cette région présente de grandes superficies disponibles pour lesquelles une reconversion des activités est en cours de réalisation. La microalgue *Dunaliella salina* est présente de manière naturelle et en grande quantité au niveau des salines du midi. Enfin, du CO₂ est produit par les industries situées à proximité (Fos-sur-Mer).

Concernant le **projet SALINALGUE**, les acteurs sont la Compagnie du Vent, le groupe GDF-Suez, l'Institut Français pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER), le Pôle Mer PACA et la région PACA.

Plusieurs laboratoires situés en Provence-Alpes-Côte-D'azur sont aussi impliqués dans ce projet (332).

En lien avec les avancées du projet SALINALGUE, un site d'expérimentation et de production serait installé au niveau du **bassin de Thau**. La culture d'algues rouges sur les anciens salins est envisagée d'ici 2015 suite aux tests réalisés sur des sites à proximité. Ce projet s'associe à celui de l'écosite de Mèze, zone pour laquelle des bassins de lagunage destinés à la culture d'algues sont en cours de réflexion (355).

Les territoires d'Outre-Mer sont aussi concernés par les projets de développement de culture d'algues. Les conditions d'ensoleillement, de températures en font des lieux optimaux. A ce jour, les potentialités sont étudiées sur **l'île de la Réunion** au niveau du site pénitencier du Port. Le projet est la **culture de microalgues sous serre photovoltaïque** afin d'optimiser la productivité. La phase pilote devrait être lancée en 2014. Ce projet est soutenu par l'Agence Régionale Energies Réunion (ARER) (356). En Nouvelle Calédonie, Ifremer est associé à l'Adecal (Association pour le développement de la Calédonie) pour créer une filière de production de microalgue. Ce projet prévoit la création d'un laboratoire (déjà opérationnel) ainsi qu'un centre technique destiné à la montée en puissance.

Un autre projet porté par l'Institut de traitement des céréales (IVG biotech), situé en Allemagne à Brandebourg et soutenu par EADS, concerne l'île de la Réunion. Il s'agit de produire du biocarburant à partir d'algues. Ce projet devrait être lancé au cours de l'année 2013.

Le Centre National de Recherche Scientifique (**CNRS**) participe à plusieurs programmes de recherche concernant les microalgues.

*Le **Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement**, situé à Narbonne, étudie la culture de microalgues au sein de systèmes ouverts et fermés. Les équipes s'intéressent notamment au **traitement des eaux usées par les algues**. Cette technique est prête du point de vue de la technologie. Il s'agit à ce jour d'assurer la rentabilité économique du système. Le développement de cette technique dans les pays industrialisés semble compromis puisque les installations existent déjà (les stations d'épuration sont des structures construites pour de longues durées de vie). Cette technologie serait donc plus à destination des pays en voie de développement (334).*

■ Facteurs de succès

La culture d'algues permettrait la valorisation ou la reconversion d'espaces abandonnés ou de zones industrielles en déclin. Les algues ainsi produites pourraient alimenter la filière de méthanisation. Cette filière est confrontée à un manque de matière première, les algues sécuriseraient cet approvisionnement.

Contrairement aux biocarburants de 1^{ère} et 2^{ème} générations, les algues ne devraient pas pénaliser le marché alimentaire. Les filières au sein desquelles les algues peuvent s'insérer sont diverses, assurant un marché lors de la production

Les systèmes ouverts sont particulièrement adaptés pour le traitement des eaux usées par les algues et pour l'utilisation d'eau de mer (installation en zone côtière).

Tableau 39 : Forces et opportunités pour la culture de microalgues en bassins ouverts

Forces	Opportunités
<ul style="list-style-type: none"> - Grande variété de microalgues disponible - Utilisation de l'énergie solaire - Diversité d'applications et de filières - Développement industriel déjà réalisé pour les molécules à haute valeur ajoutée - Grandes entreprises impliquées - Association d'organismes aux compétences diverses (génie des procédés, optique, algues) - Non compétition avec des terres agricoles/denrées alimentaires - Marché alimentaire non affecté - Eau douce ou eau salée : pas de pression sur l'eau potable - Traitement des eaux usées 	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilité de croiser les intérêts des industries agro-alimentaires avec l'énergie et le captage du CO₂ - Projets européens - Menace concernant la production de pétrole brut au cours des prochaines décennies (raréfaction de la ressource) - Objectif de rentabilité du procédé pour 2020 - Valorisation d'espaces disponibles - Appui à la filière de méthanisation (apport de matière première)

■ Inconvénients

Les principaux inconvénients des bassins ouverts sont (327) (329) :

- Le risque élevé de contaminations
- Le manque de contrôle des conditions de culture
- Le difficile maintien des conditions optimales à la croissance des microalgues
- La limitation par la source de carbone (concentration atmosphérique en CO₂ non suffisante pour garantir la croissance rapide des organismes)
- La productivité limitée liée à ce type de culture : la productivité maximale serait déjà atteinte.
- Les pertes en CO₂ et l'évaporation de l'eau (système ouvert)
- La consommation d'énergie élevée sur les postes d'ingénierie

Pour le développement à grande échelle de cette méthode de culture des microalgues, il existe une menace concernant l'acceptabilité sociale du projet. En France, l'image des algues a été écornée depuis les événements de pollutions en Bretagne de ces dernières années. De plus, les installations à bassins ouverts occupent une surface très importante et modifient le paysage. La population pourrait s'opposer à ce genre de projets par crainte de l'aspect visuel, de l'odeur et des possibles rejets. Cette opposition pourrait être d'autant plus forte en cas d'installation près de zones habitées.

Une autre menace concerne le développement des cultures d'organismes génétiquement modifiés. En France, l'acceptabilité d'un tel projet associé à la culture de microalgues transgéniques serait compliquée. Les OGM sont à ce jour interdits de culture sur le sol français. Il faudrait donc examiner de près cette production de microalgues génétiquement modifiées et étudier les potentiels impacts selon les futures applications.

D'un point de vue réglementaire, de nombreuses contraintes existent sur nos territoires avant lancement de tout projet : études de sol, contrôles, gestion des flux, etc...

Tableau 40 : Principaux points faibles et verrous pour la culture de microalgues en bassins ouverts

Points faibles	Verrous
- Risque élevé de contaminations	- Production de manière industrielle des algocarburants
- Manque de contrôle des conditions de culture	- Rentabilité économique d'un tel système
- Dépendance du lieu géographique (ensoleillement)	- Productivité limitée
- Fortes consommations en énergie lors des phases d'ingénierie	- Extraction des lipides d'intérêt majeur
- Limitation par la source de carbone	- Recyclage des milieux de culture
- Evaporation de l'eau très élevée	- Filière de covalorisation des résidus de culture (besoin de trouver des débouchés pour l'ensemble des produits et résidus)
- Pertes en CO ₂ élevées	- Propriété industrielle
- Faible transfert CO ₂ gazeux / phase liquide	
- Progression plus rapide à l'étranger (Etats-Unis et Israël)	
- Acceptabilité sociale compromise (emprise importante des bassins sur le territoire)	



Avec l'aimable relecture de Jean Paul CADORET, Laboratoire Physiologie et Biotechnologie des Algues - IFREMER (Nantes)

2.13.1 PRESENTATION GENERALE

Pour cultiver les microalgues, deux systèmes existent : les systèmes de bassins ouverts et les systèmes fermés appelés « photobioréacteurs ». Cette partie a pour objet de présenter ce second système.

Les photobioréacteurs sont des réacteurs fermés dans lesquels a lieu la croissance d'une souche de microalgues, sélectionnée et exposée à des conditions opératoires optimales (température, pH, et intensité lumineuse). Il existe plusieurs types de réacteurs qui se différencient par leur source de lumière (naturelle ou artificielle) et par leur conception (géométrie, taille, technologies). Pour un développement à grande échelle, les techniques utilisant la lumière naturelle sont les seules techniques envisageables. En effet, la biomasse doit être produite grâce aux radiations solaires afin de limiter les coûts d'exploitation. Les variations (saisonniers et journalières) de l'intensité de la lumière solaire doivent être prises en compte lors de la mise en place de photobioréacteurs.

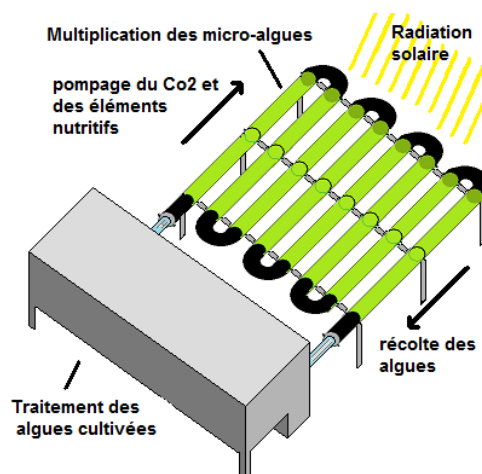


Figure 89 : Schéma de fonctionnement d'un photobioréacteur pour la culture de microalgues (357)

Les réacteurs tubulaires ont été beaucoup étudiés et sont à ce jour les plus utilisés. Ils sont composés d'une série de tubes transparents, en plastique ou en verre. Ces tubes excèdent rarement 10 cm de diamètre car ils doivent permettre la pénétration des rayons solaires sur toute la largeur. Les microalgues circulent dans ces tubes grâce à un système de pompe.

Les photobioréacteurs de type colonne à bulles sont des enceintes de conception simple, peu coûteuses et avec une maintenance facilitée. Les algues sont mises en culture dans des colonnes pour lesquelles du CO₂ est incorporé en bas du dispositif. Le ratio surface/volume est très intéressant et les bulles permettent un brassage efficace des microalgues. La complexité de cette méthode réside dans la structure et la gestion des écoulements. Les colonnes à bulles sont aussi étudiées dans le cadre de la production d'énergie renouvelable puisqu'en anaérobie (absence d'oxygène), certaines algues sont capables de produire de l'hydrogène (358).



Figures 90 : Photographies de photobioréacteurs tubulaires et de type colonne à bulles

L'avantage des photobioréacteurs est la possibilité de pouvoir optimiser la croissance de la biomasse, et / ou d'obtenir des produits spécifiques (par des orientations métaboliques pour la productivité des produits d'intérêts). *Cependant, le mode de culture fermé implique une série d'inconvénients comme la gestion de l'oxygène (produit issu de la photosynthèse et qui gêne la croissance algale) et surtout la difficulté de se développer à grande échelle. L'agitation du système est un paramètre essentiel à considérer afin de ne pas briser les structures cellulaires, ce qui nuirait à la culture. La mise en circulation des fluides a pour cela été étudiée pour un tel procédé (327) (328).*

■ Caractéristiques du CO₂ requis

L'apport de CO₂ doit être réalisé de manière non limitante pour ne pas affecter la croissance des algues. La concentration atmosphérique en CO₂, de l'ordre de 400 ppm, est par exemple insuffisante pour ce procédé. L'apport doit se faire tout au long de la culture, sous forme gazeux ou sous forme de carbonate liquide. En général, la technique du gazosiphon (airlift) est mise en place, permettant une circulation et des échanges gazeux : l'oxygène est évacué du système alors que le CO₂ est incorporé. La Figure 91 présente un schéma simplifié d'un gazosiphon (327).

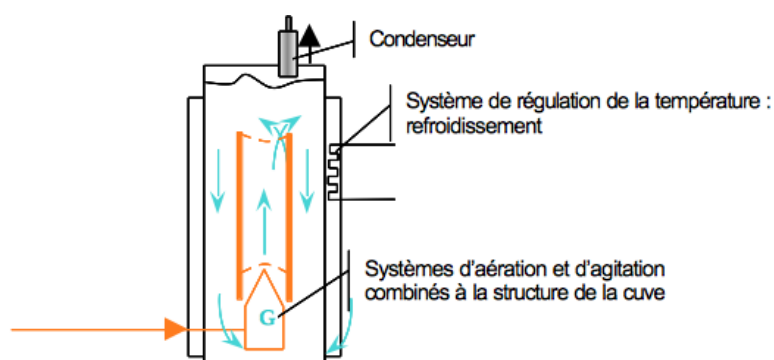


Figure 91 : Schéma d'un gazosiphon (airlift)

Les besoins en CO₂ nécessaires pour la croissance des algues sont de l'ordre de 1,65 à 1,83 g par gramme de biomasse microalgale sèche.

De manière générale, la pureté du gaz utilisé n'est pas problématique pour la croissance des microalgues. Au contraire, certains éléments que le gaz contient peuvent être utilisés comme nutriments par les micro-organismes (335) (359).

2.13.2 ETAT DES LIEUX TECHNOLOGIQUE

■ Etat des lieux

Rapport surface / volume

La culture fermée a des rapports surface / volume compris entre 20 et 100 m⁻¹, (contre de l'ordre de 1 à 8 m⁻¹ pour les cultures en bassins ouverts). La demande en surface n'est donc pas considérée comme un facteur limitant pour la culture en photobioréacteurs.

Choix des souches (331)

Pour la technologie des photobioréacteurs, le choix des souches est important car il y a de nombreuses sollicitations mécaniques. Les algues très fragiles ne peuvent donc pas être exploitées dans un tel système. La fixation sur les parois au bout de 15 jours est aussi un critère de sélection des souches. A ce jour, cette sélection est toujours un point de recherche. Seule une vingtaine d'espèces est exploitée sur plusieurs milliers, les possibilités restent donc nombreuses.

Productivité

Le captage du CO₂ par les microalgues en réacteur fermé est sensiblement similaire au captage du CO₂ en bassins ouverts. Pour produire 1 g de biomasse sèche, la culture nécessite 1,65 à 1,83 g de

CO₂, contre 2 g environ pour les bassins ouverts. En moyenne, on estime que ce captage est équivalent à 80 g de CO₂ / m².jour.

L'avantage des réacteurs fermés est d'avoir une très haute concentration en biomasse, de 2 à 8 g/L (contre 0,1 à 0,2 g/L pour les cultures en bassins ouverts). La forte concentration est un atout qui permet de diminuer les demandes énergétiques liées à la concentration ou au séchage de la biomasse (30).

Cette productivité peut encore être améliorée par l'intermédiaire de systèmes artificiels. Ces systèmes utilisent des sources de lumière artificielle pour optimiser l'absorption de lumière ce qui entraîne des hausse de productivité de biomasse avec des concentrations dépassant les 10 g/L.

Grâce à une technologie « flash » d'apport de lumière particulier pour activer les chloroplastes, la société Fermentalg annonce être arrivée jusqu'à 220 g MS/L dans ses pilotes. Ce niveau de concentration entraîne des problèmes techniques pour les phases d'exploitation et de récoltes, ce qui pousse l'industriel à travailler autour de 100 g MS/L (360).

En considérant une croissance moyenne des algues de 20 g/m²/jour, et 15% de matière sèche dans ces organismes, on obtient une productivité de 12 m³ d'huile par hectare par an (361).

Le projet de développement de production de microalgues et de produits à valeur ajoutée soutenu par la Société de Développement de l'Industrie Maricole (SODIM) s'est intéressé à la productivité des algues (362). Les principaux résultats de ce projet sont :

- ✓ La productivité des algues ne varie pas selon les saisons, contrairement à la culture en bassins ouverts.
- ✓ Il est possible de maintenir des cultures de microalgues sur une période supérieure à 3 mois en conservant la productivité biologique et la qualité des microalgues.
- ✓ La conservation des algues et du contenu lipidique sur une durée de 10 semaines est bonne.
- ✓ Pour une période supérieure à 3 mois, la productivité diminue car les métabolites des microalgues s'accumulent sur les parois. La transmission de la lumière à travers les parois s'avère donc mauvaise (362).

Oxygène (329)

Lors du processus de photosynthèse, de l'oxygène est produit. Or il s'agit d'un composé pouvant affecter la croissance des microalgues. En effet, une concentration élevée d'oxygène dans le milieu inhibe la réaction de photosynthèse avec pour conséquence de stopper la croissance des organismes. L'oxygène doit donc être extrait des tubes et les cultures doivent passer par des zones de dégazage. Dans cette étape, du CO₂ doit être ajouté pour permettre d'ajuster le pH, qui augmente à cause de la consommation de CO₂ par les algues.

Risque de contamination (327)

Au sein des bassins et des réacteurs, des bactéries et d'autres microorganismes peuvent envahir rapidement le système et créer un biofilm³¹, il est alors nécessaire de lutter contre ces éléments indésirables. On considère pour les photobioréacteurs avec lumière solaire un risque de contamination élevé (sauf pour les espèces extrémophiles). Pour limiter les risques de contamination, il est préférable d'assurer un bon mélange du système en évitant la création de zones mortes et en privilégiant les surfaces planes et lisses. En cas d'apparition de mousses, l'utilisation d'un antimosse biocompatible est possible.

Récolte de la biomasse

La récupération de la biomasse est une des étapes les plus coûteuses dans les procédés algaux. Par conséquent, la sélection de la meilleure technologie pour cette étape est importante. La difficulté de la séparation repose sur la petite taille des microalgues et sur la dilution des cellules dans l'eau. La centrifugation est le mode de récupération le plus utilisé pour la production de produits à haute valeur

³¹ Un biofilm est une couche de microorganismes, contenus dans une matrice solide.

ajoutée mais les coûts sont importants. Les techniques de filtration ou de floculation sont moins énergivores mais plus lentes.

Cependant, la récupération de la biomasse est facilitée dans les réacteurs fermés, par rapport aux bassins ouverts, car les concentrations en biomasse sont plus importantes.

Etat actuel de la filière de valorisation du CO₂ par photobioréacteurs

Le stade industriel est en cours de franchissement avec la création de plusieurs usines et pilotes. Les recherches sont actuellement centrées sur la production à grande échelle ainsi que l'amélioration de la productivité et de la rentabilité. Pour cela, plusieurs possibilités sont à l'étude telle que la sélection de souches plus performantes et permettant une productivité plus élevée.

■ Coût

❖ Premières notions de coût

Selon les techniques et les entreprises, le prix du litre d'algocarburant varie entre 1,5 et 10 euros. La variabilité est donc très importante. Déterminer le coût reste compliqué compte tenu de la variété des procédés, de la jeunesse de la filière et du manque de transparence sur les premiers résultats à l'échelle industrielle.

D'après une étude menée pour Gaz réseau Distribution France (GrDF), le coût d'investissement des photobioréacteurs est évalué entre 100 et 300 €/m² (340).

Les coûts opérationnels sont également importants et difficiles à évaluer. En effet, ces coûts dépendent de plusieurs facteurs et de la méthode choisie. Les principaux facteurs intervenant dans ces coûts sont les apports en eau, en fertilisants et en CO₂, la mise en circulation des fluides, la récolte des produits, les postes de maintenance et de nettoyage, le système considéré pour l'évacuation de l'oxygène ainsi que les systèmes de refroidissement utilisés (30).

D'après Bryan Wilson, fondateur de la société Solix BioFuels, le prix d'algocarburant assurant la viabilité de la production est de 6 euros. Ce montant se situe dans la fourchette haute des coûts de production en bassins ouverts (de 0,5 à 6 € / tMS d'après la FAO en 2010). A ce jour, il ne s'agit donc pas d'une production entrant en compétition avec le carburant traditionnel, son prix étant trop élevé.

Du point de vue du traitement du CO₂, le coût de valorisation d'une tonne de CO₂ est estimé à 600 € pour des systèmes fermés, le coût de production d'un GJ ayant été évalué à 153 € (363).

❖ Conclusion sur la rentabilité économique du système

Aujourd'hui, la rentabilité économique de la **filière « algue-énergie »** à grande échelle n'est pas atteinte. Les experts pensent que le coût du litre d'algocarburant devrait diminuer avec l'industrialisation de cette méthode de production. Cependant, au vu des prix actuels des biocarburants (près de 3 fois le prix du pétrole brut en moyenne), la production devrait réellement augmenter avec la mise en place de subventions favorisant une baisse du prix du baril d'algocarburants. La rentabilité économique de la production d'algues est prévue d'ici 2050, dans la mesure où le prix du baril de pétrole brut augmentera (d'un facteur 2 à 3) et/ou que la ressource se raréfiera (329).

Néanmoins, la rentabilité économique est atteinte pour la fabrication de **produits à haute valeur ajoutée** produits dans de petites unités. En effet, la tonne de produits tels que la β -carotène et des acides gras de type oméga 3 se commercialise à hauteur de 100 000 €.

■ Bilan environnemental / Energétique

Des ACV sont en cours de réalisation et/ou en projet, par exemple au laboratoire GEPEA (335). Certaines ont déjà été réalisées par différents acteurs mais les premiers résultats sont confidentiels.

❖ Utilisation de l'eau

L'utilisation de l'eau est l'un des impacts environnementaux les plus importants pour la culture des microalgues. En effet, ces cultures sont composées à 99% d'eau qui doit ensuite être éliminée pour récupérer la biomasse sèche. Dans le cas des photobioréacteurs, cette problématique est atténuée car le risque d'évaporation de l'eau est nul et l'eau peut être recyclée dans le procédé.

Pour la culture d'algues, l'eau utilisée peut être celle provenant des eaux usées et de l'eau de mer (eau salée). La consommation en eau potable ne représente donc pas un frein pour cette culture (337).

❖ Polluants

La conversion des lipides en biodiesel demande l'intervention de catalyseurs et de solvants, plus ou moins toxiques pour l'environnement.

De nombreuses possibilités existent selon les méthodes choisies. Un solvant possible est le dioxyde de carbone à l'état supercritique (-SC-CO₂) en phase d'extraction. D'un point de vue environnemental, ce dioxyde de carbone supercritique est non toxique, stable et facilement séparable des autres produits.

De manière générale, la culture des microalgues s'apparente à un mode de culture biologique classique dans la mesure où il n'y a aucune utilisation de pesticides. C'est la phase de transformation des produits lipidiques, protéiques ou cellulosiques qui engendre l'utilisation de catalyseurs et de solvants toxiques.

❖ Efficacité énergétique

Le bilan énergétique du processus étudié est complexe à réaliser, étant donné les nombreuses possibilités concernant les modes de culture, les machines utilisées et les résultats souhaités.

De manière générale, les acteurs mettent en avant le fait que la consommation énergétique externe est limitée dans la mesure où les microalgues captent l'énergie lumineuse. Cependant, des postes d'ingénierie ainsi que la fabrication des fertilisants sont des étapes demandant un apport d'énergie externe pour fonctionner correctement. Les postes nécessitant le plus d'énergie sont la récolte des algues, la séparation, le transport et la conversion en biocarburant (344).

Le rendement de production est compris entre 20 et 40 TEP/ha/an.

■ Retours d'Expériences – Acteurs – Programmes de recherche

• Retours d'expériences et pilotes

Les photobioréacteurs sont bien connus à petite échelle pour la production de molécules à Haute Valeur Ajoutée (HVA) et même pour les biocarburants. De nombreuses entreprises pharmaceutiques ou agroalimentaires ont de solides connaissances scientifiques sur ces technologies. En revanche, le développement à grande échelle de biocarburants est émergent et différents acteurs s'y intéressent pour la production de biocarburants de 3^{ème} génération.

Dans le monde, les travaux sur les microalgues pour la production de biocarburants se sont multipliés ces dernières années, surtout dans les pays ensoleillés, propices au développement de la technologie. C'est le cas de l'Italie, de l'Espagne, d'Israël, du Japon, de l'Australie, de la Chine, de la Corée et des Etats-Unis (30).

A ce jour, les pays les plus à la pointe de la technologie sont l'Australie, Israël et les Etats-Unis.

- Le **chimiste américain Dow Chemicals et la start-up Algenol Biofuels** se sont associés en juin 2009 pour la création d'une bioraffinerie aux Etats-Unis. Les travaux de celle-ci ont commencé en octobre 2011 à Lee County en Floride pour une mise en service en 2013. Ce

projet compte près de 3 100 photobioréacteurs horizontaux répartis sur 15 hectares afin de produire de l'éthanol. Le résultat attendu est de 380 000 litres d'éthanol produits par an avec un prix qui ne devrait pas dépasser les 1,30 € par litre. Environ 734 tonnes de CO₂ seraient nécessaires pour le bon fonctionnement de cette usine.

Les impacts environnementaux ont été pensés, de manière à les limiter au maximum. Pour cela, de nombreuses études ont été préalablement effectuées (sol, air, eau, acceptabilité sociale, phase de travaux, ...). Les études prédisent une empreinte carbone inférieure de 80% à celle du combustible traditionnel. La mise en service et les mois d'activité de la bioraffinerie devraient permettre la publication de résultats prochainement (364).

- **Aux Etats-Unis, BASF et SOLIX BioSystems** ont signé fin 2010 un partenariat concernant l'étude des potentialités liées aux cultures d'algues. L'objectif est de fabriquer des produits spécifiques et des biocarburants. Très peu d'informations (financières ou technologiques) sont communiquées autour de ce projet. Pour ce partenariat, SOLIX, entreprise américaine spécialiste des technologies de culture des algues, testera différentes espèces via son système propriétaire AGS pour BASF.

SOLIX possède aussi à Durango dans le **Colorado une unité pilote** pour la production de biocarburants à partir de fumées de combustion d'industries depuis 2009. SOLIX récupère les eaux usées d'un site d'extraction de méthane et le CO₂ est issu de la production d'amines. L'usine pilote produirait près de 5 600 litres d'algues par an. En août 2012, SOLIX a annoncé la construction d'une usine pour commercialiser de l'algocarburant et de la nourriture animale. L'entreprise américaine souhaite étendre le processus à plus grande échelle et ainsi améliorer la productivité et la rentabilité (365).

- **En Israël**, l'algoculture est très développée aussi avec notamment un site dans le désert du Negev utilisant des photobioréacteurs tubulaires solaires pour lesquels la productivité maximale serait de 1,6 g/L/jour (entreprise Algatech). La méthode des photobioréacteurs plats à orientation inclinée est aussi présente en Israël pour la culture de l'algue *Spirulina Platensis*, avec une productivité maximale de 4,3 g/L/jour (338).
- **En Espagne**, la première usine dite « de pétrole artificiel » à partir d'algues a été démarrée en mars 2011 à Alicante par Bio Fuel Systems. Des photobioréacteurs de 8 m de haut ont été installés, pour une surface totale de l'installation de 40 hectares. Grâce à une technologie faisant appel à des champs électromagnétiques (et autres brevets non divulgués), une mitose de 12 heures des cellules algales est atteinte (366). L'objectif³² de production est de 230 000 barils par an, ce qui équivaut à la consommation de 20 000 européens à peu près. En parallèle, la société commercialise des produits à haute valeur ajoutée tels que la β-carotène et des acides gras de type oméga 3 (367). Remarque
- *En France, le groupe Italcementi et plus précisément sa filiale Ciment Calcia de production de ciments conduit un projet de recherche sur la culture de microalgues alimentées par le gaz de cimenterie riche en CO₂* (359).

Souhaitant valoriser le CO₂ issu du procédé cimentier, le groupe Italcementi s'intéresse depuis plusieurs années à différentes voies de recyclage de ce composé :

- *réutilisation directe sans transformation mais après purification,*
- *transformation chimique du CO₂ en méthane ou méthanol nécessitant également une purification (collaborations avec des universités ; projet européen CEOPS). La transformation chimique du CO₂ nécessitant beaucoup d'énergie, cette dernière peut être réalisée via l'utilisation d'énergie renouvelable. Le CO₂ peut alors être considéré comme un moyen pertinent de stockage de l'énergie électrique issue de sources renouvelables.*
- **valorisation biologique du CO₂ via la culture de microalgues** (359).

Sur le site de la cimenterie de Gargenville (78), un pilote de recherche est installé depuis un an et demi. Les microalgues sont cultivées dans des photobioréacteurs tubulaires et plans. L'objectif est de

³² Remarque : la véracité des chiffres présentés et les productions / commercialisations effectives à ce jour n'ont pu être validées.

vérifier la faisabilité de la culture de microalgues alimenté par du gaz de cimenterie riche en CO₂. Le gaz issu du procédé cimentier contient d'autres composés que le CO₂: de l'air, de la vapeur d'eau et des traces d'oxydes d'azote et de soufre, des éléments minéraux, des poussières. Dans le cas de la valorisation biologique du gaz de cimenterie, aucun traitement de purification du gaz considéré ne semble être nécessaire. En revanche, la transformation chimique du gaz de cimenterie requiert une purification et une concentration du CO₂ qu'il contient afin de protéger les catalyseurs mis en œuvre dans de tels procédés. Plusieurs éléments et/ou molécules chimiques contenus dans le gaz de cimenterie semblent **bénéfiques pour la croissance des microalgues**, ce qui est vérifié dans la littérature. C'est le cas des oxydes de soufre et d'azote ainsi que de certains éléments minéraux. L'impact d'autres constituants des gaz de cimenterie sur la croissance des microalgues est en cours d'analyse. L'intérêt de ce type de valorisation réside également dans **l'utilisation de lumière naturelle** comme seule source d'énergie pour la croissance des microalgues (359).

A la vue des résultats prometteurs de ce premier pilote, le groupe Italcementi a en projet de construire un **démonstrateur semi-industriel** de valorisation biologique du gaz de cimenterie au sein du site de Gargenville. Ce démonstrateur devrait inclure également les autres étapes du procédé de culture telles que la récolte, le séchage et l'extraction des molécules d'intérêts contenues dans les algues (« algo-raffinerie »). Le marché visé serait celui des molécules à haute valeur ajoutée, assurant au procédé dans son ensemble une rentabilité économique (359).

- Programmes de recherche en cours

Plusieurs dizaines de projets concernant la culture de microalgues ont été identifiés. Nous en citerons certains, d'autres sont présentés dans le Livre Turquoise « Algues, filières du futur » (329).

La Figure 92 recense quelques projets de référence (non exhaustif), selon l'investissement représenté et la période de réalisation du programme.

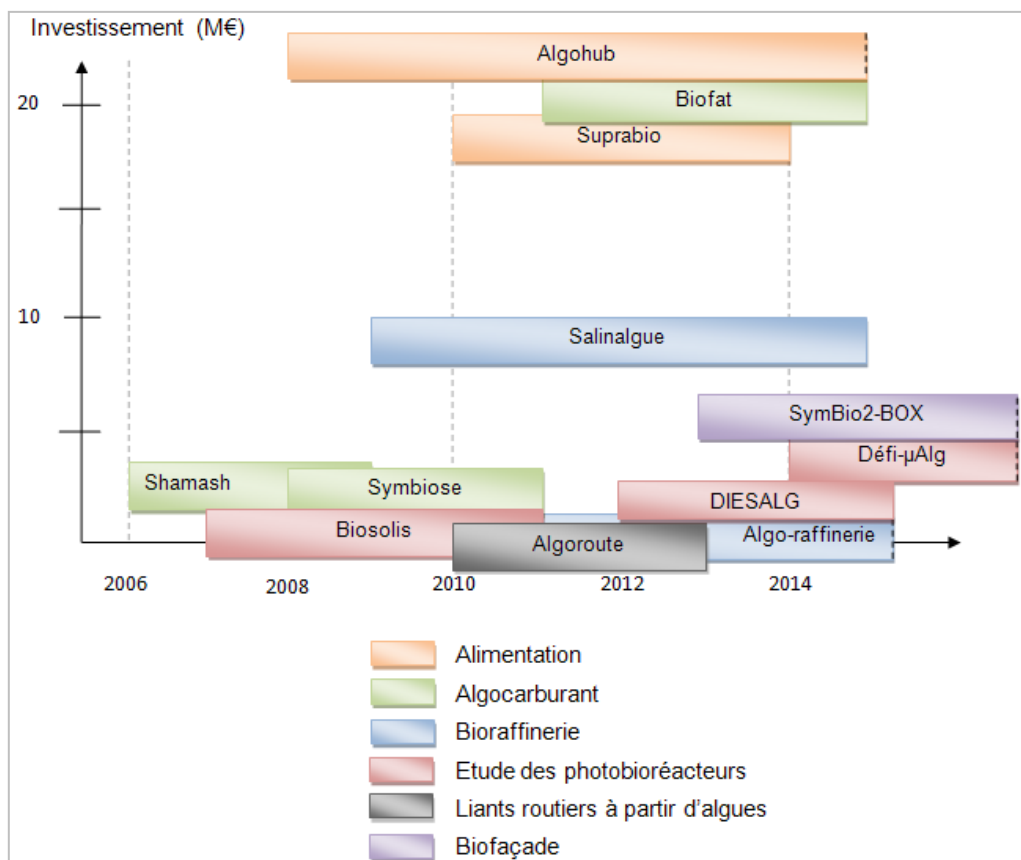


Figure 92 : Différents projets en France et en Europe : leur investissement, la période de réalisation et le domaine d'application- non exhaustif - (Compilation RECORD/APESA)

- **Projet ANR Bio-Matières et Energies DIESALG** : L'enjeu du programme est de compenser le coût du système très élevé par de hautes performances de production. Il s'agit de franchir le verrou technologique concernant la culture à grande échelle des réacteurs pour la production de biocarburant en réacteurs fermés. DIESALG étudie des points pertinents de la problématique : l'optimisation de la production en photobioréacteurs, la récupération des lipides d'intérêt et l'intégration dans les systèmes industriels. Ce projet de recherche capitalise les données d'autres programmes tels que le projet ANR BIOSOLIS qui a pris fin en 2011 (368) (369).
- **Projet Suprabio** : Ce programme de recherche (février 2010 à janvier 2014), soutenu par 16 organismes européens, a pour principal objectif le développement de solutions innovantes et de bioraffineries.
- **Projet CENIT VIDA** (Valoración Integral De Algas) : Lancé en Espagne et appuyé par le gouvernement, il a pour objectif la **création d'une ville BIOCAS** (auto-suffisante et durable) pour laquelle les algues serviraient dans plusieurs secteurs : pharmaceutique, énergétique, alimentaire et aussi dans la gestion des résidus, des eaux usées et de la commune. Il s'agit d'un vaste projet, dont le principal frein au développement d'une telle ville est l'aspect économique. Les principales recherches de ce programme sont centrées sur des modèles plus écologiques et plus économiques (370).
- Aux Etats-Unis, les programmes de recherches sont nombreux et soutenus par le gouvernement. En 2012, près de 14 millions de dollars de subventions ont été consacrés à l'étude des algues (371).
- *Le **groupe Séché Environnement** poursuit depuis quelques années des recherches quant à la production de microalgues. Actuellement, il s'intéresse à la culture de ces organismes dans des photobioréacteurs en symbiose avec une façade. Ce concept est nommé « biofaçade ». Le CO₂ serait issu des fumées des usines d'incinération d'ordures ménagères. Le projet **SymBio2-BOX** devrait être initié au cours de l'année 2013 en partenariat avec le laboratoire GEPEA et l'Agence X-TU Architects. Une démonstration industrielle est par la suite envisagée. Le budget total de ce projet s'élève à 4,9 millions d'euros. L'investissement se chiffre à 2 000 € / m² de biofaçade. La production attendue est estimée entre 3 et 4 kg de biomasse sèche algale par mètre de façade par an. D'après les différentes études menées, l'isolation des bâtiments serait fortement améliorée, diminuant de 75% les besoins en chaleur en hiver. Lors de la période estivale, le bâtiment serait aussi isolé des fortes chaleurs (372) (328)(373).*

- Acteurs

Concernant la production de biocarburants, de **nombreuses start-up** ont vu le jour aux Etats-Unis et bénéficient de levées de fonds du gouvernement américain pour démontrer la faisabilité des photobioréacteurs à large échelle. L'arrivée sur le marché de ces start-up n'est pas sans risque puisque ces projets se heurtent à des coûts de production bien supérieurs à ceux attendus et à d'importantes difficultés techniques. De ce fait, plusieurs start-up ont déjà fait faillite aux Etats-Unis. Ce sont plutôt les associations d'organismes et les entreprises de plus grande taille qui restent pérennes dans ce domaine.

L'utilisation de réacteurs de manière commerciale est déjà développée pour la production de molécules à Haute Valeur Ajoutée pour l'industrie pharmaceutique ou la production de pigments (329).

- Principaux acteurs en France

- *Le **laboratoire Génie des Procédés Environnement Agroalimentaire (GEPEA)**, situé à Saint-Nazaire est très impliqué sur les travaux de recherche des photobioréacteurs. Il coordonne plusieurs projets et thèses concernant la culture de microalgues au sein de systèmes fermés. Le GEPEA mène le projet de recherche **Défi-µAlg**. Le début des expérimentations est prévu pour 2015, le pilote étant en cours de construction dès la fin de l'année 2013. Les objectifs de ce programme sont l'étude en conditions réelles afin de valider le modèle de photobioréacteur mis au*

point, étudier les conditions d'opérabilité, optimiser la production de biomasse et d'énergie ainsi que valoriser l'ensemble des résidus de culture. L'investissement est de 3,5 M€ pour cette unité (328) (335) (374).

Le GEPEA travaille notamment avec d'autres laboratoires et des industriels, comme Italcementi dans le cadre du projet de la cimenterie de Gargenville (335).

- Le **Laboratoire Physiologie et Biotechnologie des Algues (Ifremer - Centre Atlantique)** est en mesure de mettre en culture un panel représentatif de la diversité énorme du monde des microalgues et ce dans des situations métaboliques très variées. Cette capacité explique les sollicitations nombreuses qui lui sont adressées, tant par le monde académique qu'industriel, pour participer à des projets de recherche s'adressant à des champs d'application de toute nature. Il s'agit alors de:
 - o Cultiver et optimiser les cultures de microalgues en bassins et réacteurs plus ou moins sophistiqués
 - o Identifier et valoriser l'ensemble des produits originaux qu'elles peuvent produire.
 - o Comprendre une Biologie dans tous ces aspects avec deux composantes fortes au laboratoire: l'écophysiologie et les "omiques"
 - o Exploiter une énorme diversité de cellules cultivables en suspension, pour la production de molécules recombinantes

L'étude de la physiologie et la valorisation biotechnologique des microalgues nécessitent la réunion d'un ensemble de métiers indispensables:

- o la phytotechnie contrôlée: la base même, être capable de cultiver une diversité de microalgues
- o l'écophysiologie pour comprendre les relations entre les microalgues et leur environnement
- o la biologie moléculaire pour reconnaître, comprendre l'expression de gènes et agir sur ces voies
- o la chimie et la biochimie pour analyser finement les métabolites
- o la bio-informatique, outil dont la puissance est désormais incontournable
- o la souchothèque, dans une acception large: identifier, sélectionner et maintenir des cultures

Le laboratoire PBA tend à réunir ces 6 métiers, ce qui lui a permis de monter en puissance dans sa capacité de recherche. (375)

- Le **Laboratoire Mer Molécules Santé MMS (EA 2160)** (Université de Nantes / Le Mans).

Le projet scientifique porté par l'ensemble du groupe MMS a pour objectif de participer à l'amélioration des connaissances sur les réseaux trophiques marins littoraux (en zone côtière et en milieux estuariens) dans le but de contribuer à une gestion intégrée et durable de ces écosystèmes par une connaissance de leur diversité et de leur fonctionnement ou de leurs perturbations, mais aussi de les valoriser par la mise en évidence d'organismes ou de métabolites d'intérêt pour la santé humaine ou à forte valeur ajoutée industrielle. (375)

- le **Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique (LGCB)** de Clermont-Ferrand spécialisé dans l'étude des photobioréacteurs. Les chercheurs travaillent sur le développement et l'intensification de ces réacteurs (368).
- Plusieurs équipes de recherche, actives dans le domaine des microalgues, sont répertoriées dans différentes structures :(375)
 - le **Laboratoire LBBE** à Narbonne
 - le **Laboratoire Biocore** Sophia Antipolis
 - les **Laboratoire Oceanographique** de Banyuls (2 équipes) et de Villefranche
 - le **CEA** avec 2 ou 3 équipes
 - l'**ENS Paris** avec 2 Equipes
 - l'**UPMC** Paris
 - l'**Université de Caen**
 - la station **Ifremer** de Palavas
 - La **Station Biologique de Roscoff**

- L'entreprise **Fermentalg** localisée à Libourne en Gironde possède 14 brevets pour la culture de microalgues. Fermentalg est une société de biotechnologie industrielle spécialisée dans la production de molécules à partir des microalgues que l'on retrouve dans les produits du quotidien. La production est destinée aux différentes applications présentées (**cosmétique, alimentaire, chimie verte et biocarburants**). Toutefois, les marchés principalement visés sont ceux de la nutrition, de la santé-cosmétologie et de la chimie verte (376) (377) (360).

La société en est au stade de conception d'une unité pilote, capable de produire par la suite 250 tonnes d'huile alimentaire par an. La vente de ses produits est attendue pour 2014/2015. Fermentalg utilise, pour ses cultures en systèmes fermés, **du carbone provenant d'un substrat** (carbone organique ou sucres). Il s'agit d'un procédé très intensif, demandant moins d'énergie que le système « habituel ». Son principe se base sur l'activation des chloroplastes en fonction d'un apport de lumière particulier (technologie « flash »). D'après M. Calleja, directeur de Fermentalg, le **rendement** peut atteindre jusqu'à 220 g de matière sèche par litre après 2 semaines d'optimisation. Les coûts énergétiques pourraient être diminués d'un facteur 100 avec cette technologie en comparaison avec d'autres techniques classiques de culture de microalgues. Les **recherches** doivent donc porter à ce jour sur les substrats et les organismes les plus performants et rentables (376) (377) (360).

- La **société Mycrophyt**, située près de Montpellier, a pour objectif d'industrialiser la production de biomasse des espèces de microalgues d'intérêt économique. Pour cela, un nouveau procédé innovant de photobioréacteurs a été développé. La **durée du cycle** (70 minutes) est environ 7 fois plus longue que celle habituelle, permettant ainsi une sollicitation mécanique moindre et la culture d'algues moins résistantes. Les résultats obtenus sont bons et conformes aux attentes. La **consommation énergétique** est réduite d'un facteur 10. Les premières ventes de produits ont été effectuées. Le déploiement à l'échelle industrielle devrait arriver sous peu (331).
- L'entreprise **Algosource**, en activité depuis 1993, travaille sur l'ensemble des procédés de la production et de la transformation de microalgues. Elle est structurée en quatre axes : valorisation d'effluents, production de microalgues, ingénierie de bioraffinage et conception de systèmes intégrés. Algosource travaille sur plusieurs projets et/ou en partenariat avec d'autres organismes. Elle se charge notamment de la valorisation et de la transmission des données issues des programmes de recherches **BIOSOLIS** et **DIESALG** vers l'industriel (378).
Voici une liste non exhaustive de projets auxquels Algosource participe :
 - **Suprabio**
 - **Biofat** : Production d'algocarburant et valorisation des co-produits
 - Mise en place de photobioréacteurs pour la **cimenterie Ciment Calcia** à Gargenville
 - **Algoraffinerie** : Développement de la bioraffinerie de deux espèces de microalgues
- D'autres entreprises sont actives dans le domaines (375) :
 - La société **Innovalg** (Vendée) : aquaculture en mer
 - La société **Algenics** (Moire Atlantique) : usages innovants des micro-algues en biothérapie
 - La société **Greensea** (Hérault) : culture à grande échelle des microalgues (phytoplancton) marines et d'eau douce, et valorisation de composés marins d'origine végétale (algues et plantes marines) à moyenne et haute valeur ajoutée.
- En France, la région Provence-Alpes-Côte-D'azur est active en terme de recherches sur les microalgues. Le **projet Shamash**, (2006 à 2010) soutenu par l'INRIA Sophia-Antipolis, s'est focalisé sur la production de biocarburant à partir d'algues (348).
- Le **groupe Roquette**, producteur d'amidon et de ses dérivés, s'est lancé au cours de ses dernières années dans la culture d'algues. Les marchés visés sont ceux de l'alimentation, de la chimie et de la cosméto-pharmacie. D'après le groupe, produire de l'énergie à partir d'algues n'est pas intéressant puisque la filière n'est pas rentable (379).

Le groupe Roquette porte le **projet ALGOHUB** sur la production d'algues pour les filières de **la nutrition et de la santé**. Ce projet, représentant un investissement de 30 millions d'euros, regroupe des laboratoires de recherche et des industriels en Europe. Les photobioréacteurs utilisés par Roquette sont les plus grands d'Europe. L'usine de Lestrem est en construction pour la production d'amalgyné® et autres produits fonctionnels à base d'huile, de protéines et de fibres. L'objectif est de produire 5 000 tonnes de microalgues par an, soit l'équivalent de 30 000 tonnes de poissons à 20 % de matière sèche en termes de protéines (379).

- La société française **Gaz réseau Distribution France** (GrDF), filiale de GDF Suez, s'intéresse au potentiel de production de biométhane par les algues aux horizons 2020 et 2050. L'objectif est d'aboutir à la production de biogaz par digestion des microalgues cultivées. Une étude a été réalisée par le Centre de Recherches et Innovations en Gaz et Energies Nouvelles (CRIGEN) de GDF Suez en 2013 afin d'évaluer le potentiel de cette filière (340).
Les conclusions de cette étude sont une évaluation du potentiel de production de biométhane par les algues de **1,1 à 9,3 TWh/an en 2020 et de 19,3 TWh/an en 2050**. Le biométhane serait une solution afin d'améliorer le bilan environnemental de cette production, puisque tous les co-produits seraient valorisés, et les besoins énergétiques diminués par le recyclage des algues. Cette culture serait plus intéressante d'un point de vue énergétique et économique. D'après les résultats de cette étude, la maturité technique de cette voie de valorisation des algues est estimée pour les années 2025/2030 (Cf. Figure 93). Les premiers pilotes devraient être installés vers 2020 et l'injection dans le réseau de gaz est prévue pour les années 2030 (340).

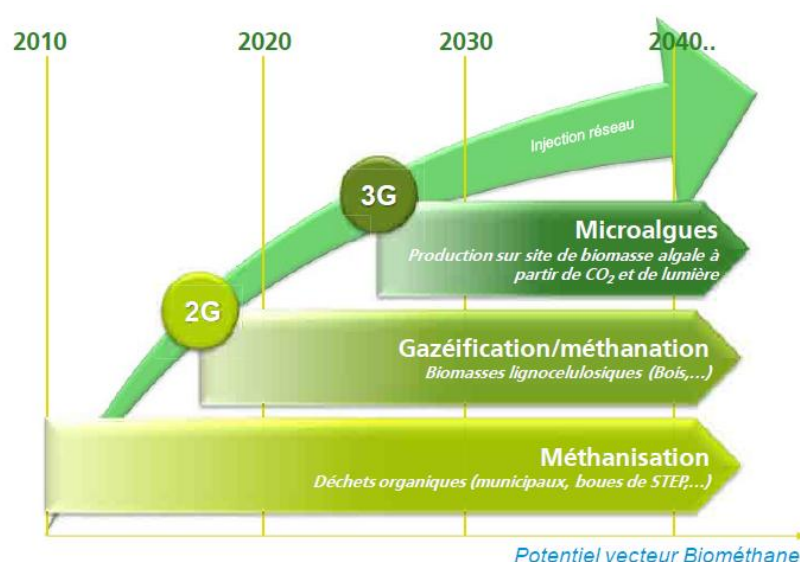


Figure 93 : Potentiel de développement de la production de biogaz par valorisation de la biomasse (96)

■ Facteurs de succès

Le principal atout des algues est le besoin en biocarburants qui augmente depuis plusieurs années. Le développement de ces biocarburants de 3^{ème} génération (à base d'algues) est à privilégier car les algues n'entrent pas en compétition avec des denrées alimentaires contrairement aux autres types de biocarburants.

Le procédé par photobioréacteurs présente plusieurs avantages en comparaison avec les bassins ouverts de type raceway. En effet, les risques de contamination sont moindres, la récupération des produits est facilitée et les possibilités de contrôle du processus sont plus élevées.

Tableau 41 : Comparaison des deux méthodes d'algoculture

	Systèmes solaires	
	Bassins ouverts	Photobioréacteurs
Volume	De 0,1 à 10 ⁶ m ³	De 0,1 à 700 m ³
Rapport surface / volume (m⁻¹)	De 1 à 8 Faible	De 20 à 100 Elevé
Concentration en biomasse	0,1 à 0,2 g/L	De 2 à 8 g/L
Rendement surfacique moyen	10 – 50 T/ha/an (340)	30 – 150 T/ha/an (340)
Evaporation	Très élevée	Nulle
Perte en CO₂	Elevée	Faible
Risque de contamination	Très élevé	Elevé <i>(sauf espèces extrêmophiles)</i>
Contrôle du procédé	Aucun	Elevé
Impact des conditions extérieures	Important	Faible
Eclairage	Dépendance totale	Dépendance totale <i>(mais possibilité d'établir une lumière artificielle très coûteuse en énergie)</i>
Coût (€/m²)	10 à 40 (340)	100 à 300 (340)
Coût (€/ GJ) *	136 (363)	153 (363)

* Données de 2010 (363)

Les opportunités sont nombreuses aussi, notamment grâce à la production de molécules à haute valeur ajoutée, les possibilités agroalimentaires et énergétiques. Un tel procédé pourrait ainsi intervenir au sein de plusieurs filières industrielles, et s'avérer rentable.

Tableau 42 : Résumé des principales forces et opportunités des photobioréacteurs

Forces	Opportunités
<ul style="list-style-type: none"> - Grande variété de microalgues disponible - Peu de consommation énergétique externe liée à l'utilisation de l'énergie lumineuse - Risque de contamination moins important qu'en bassins ouverts, faibles pertes d'eau par évaporation et récupération facile des produits - Marge d'optimisation des procédés importante - Rapport surface / volume intéressant 	<ul style="list-style-type: none"> - Association d'organismes aux compétences diverses (génie des procédés, optique, algues) - PME innovantes pouvant être impliquées rapidement sur le sujet - Non compétition avec des terres agricoles/denrées alimentaires - Marché alimentaire non affecté (contrairement aux autres biodiesels) - Eau douce ou eau salée : pas de pression sur l'eau potable
	<ul style="list-style-type: none"> - Production de molécules à haute valeur ajoutée - Possibilité de croiser les intérêts des industries agro-alimentaires avec l'énergie et le captage du CO₂ - Projets européens - Menace concernant la production de pétrole brut pour les prochaines décennies (raréfaction de la ressource) - Objectif de rentabilité du procédé pour 2020

■ Inconvénients

Le principal verrou actuel est la production de manière industrielle, en assurant une rentabilité économique du système et des produits corrects.

Les autres verrous identifiés sont (329) (328) :

- Complexité de mise en œuvre

- Coût élevé
- La productivité encore trop faible des photobioréacteurs solaires
- La forte consommation d'énergie lors des procédés de récolte des algues
- L'extraction des lipides d'intérêt majeur
- Le recyclage des milieux de culture
- Les filières de covalorisation des résidus de la biomasse microalgale
- Les impacts environnementaux identifiés pour ce type de culture (consommation d'énergie et d'eau, création de résidus et déchets à valoriser et possibles odeurs)
- Surchauffe importante des systèmes lors du maximum solaire, nécessitant un apport d'eau sous forme de brume afin de conserver une température correcte et non létale pour les organismes

De plus, la construction d'installations d'algoculture serait confrontée à quelques difficultés concernant l'**acceptabilité sociale**. En effet, des conflits sociaux pourraient être engendrés au sujet de l'emprise d'une telle usine sur une région ; l'aspect visuel et des inquiétudes seraient présents. La population se poserait des questions concernant les risques sanitaires (qualité de l'air respiré, création d'odeurs) et les risques liés à la présence d'une usine (explosion de gaz, rejets de CO₂ non contrôlés, développement d'algues non contrôlé et les multiples craintes des agriculteurs locaux) (335).

D'un point de vue réglementaire en France, l'usine doit répondre aux exigences de gestion des rejets, des déchets, des risques et doit prendre en compte l'aspect sanitaire (respect des normes).

Tableau 43 : Résumé des principaux points faibles et verrous des photobioréacteurs

Points faibles	Verrous
- Forts coûts d'investissement et de production	- Production de manière industrielle
- Complexité de mise en œuvre	- Productivité encore trop faible des procédés solaires
- Approche dépendante du lieu géographique (ensoleillement) mais moins que pour les bassins ouverts	- Extraction des lipides d'intérêt majeur
- Fortes consommations en énergie lors des phases d'ingénierie (récolte)	- Recyclage des milieux de culture
- Forte consommation en eau	- Filière de covalorisation des résidus de culture (besoin de trouver des débouchés pour l'ensemble des produits et résidus)
- Progression plus rapide à l'étranger (Etats-Unis notamment)	- Modélisation des échanges et transferts
- Acceptabilité sociale (emprise sur le territoire)	- Gestion des intrants



2.14.1 PRESENTATION GENERALE

■ Principe

La biocatalyse se définit comme étant l'utilisation de biocatalyseurs afin de stimuler les réactions chimiques, en imitant les processus naturels. Les biocatalyseurs sont des enzymes isolées ou maintenues au sein du microorganisme d'origine. La biocatalyse est une technique déjà développée pour plusieurs applications telles que la chimie fine, le secteur de la santé ou encore l'agroalimentaire (380).

En biocatalyse, le CO₂ peut servir de réactif et être transformé en molécules organiques d'intérêt pour la production d'énergie, de biocarburants ou encore de substances pharmaceutiques (30). Dans cette technologie, des enzymes synthétiques, similaires à celles naturelles, sont aussi utilisées.

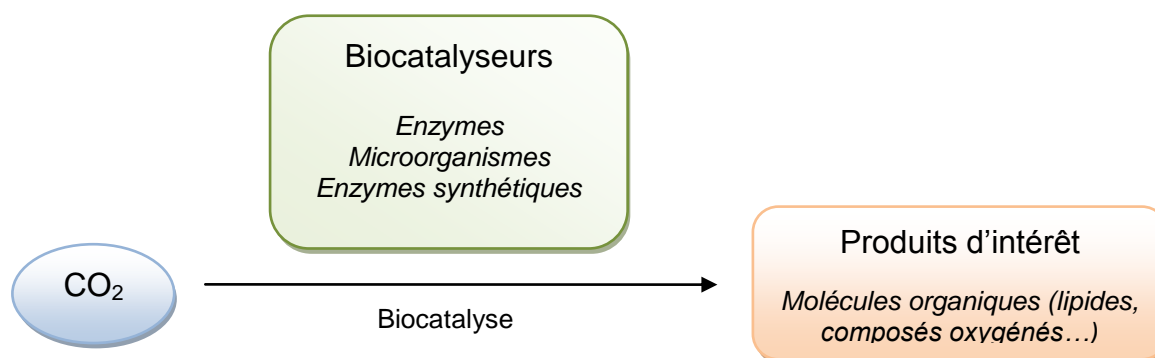


Figure 94 : Schéma simplifié de la conversion du CO₂ par biocatalyse

Les principaux avantages de la biocatalyse sont les conditions opératoires douces mises en œuvre telles qu'une réaction souvent à température ambiante et à pression ordinaire. La réaction est sélective et engendre peu de pollution. De plus, la consommation énergétique est souvent relativement faible en comparaison avec d'autres procédés.

La biocatalyse nécessite des compétences diverses en microbiologie, en enzymologie en génie enzymatique et éventuellement en biologie moléculaire et en génétique.

❖ Applications

Les principales applications de la biocatalyse sont la production de **molécules à haute valeur ajoutée**, production similaire à celle qui peut résulter de la culture de microalgues (industries pharmaceutique et cosmétique). La production d'hydrogène est une autre application étudiée de la biocatalyse, tout comme la production de biocarburants ou de molécules à valeur énergétique.

*Certains projets de biocatalyse en lien avec le CO₂ concernent son **captage** (381). Ces applications n'ont pas vocation à utiliser le CO₂ mais simplement à l'hydrater et ainsi le transformer en bicarbonates (et protons) plus faciles à stocker ou à réutiliser. Ces procédés font appel à l'enzyme anhydrase carbonique, responsable du captage enzymatique du CO₂ dans une solution aqueuse puis de sa séquestration sous forme d'acide carbonique / bicarbonate (HCO³⁻). Cette enzyme est un biocatalyseur très actif.*

La société canadienne CO₂ Solutions propose par exemple, via son procédé de catalyse enzymatique, de capturer le CO₂ produit par les industries pour obtenir un gaz de qualité commerciale

([CO₂] > 90%). Ce procédé présente une faible demande en énergie, d'où son coût potentiellement avantageux (382). Il peut apparemment être combiné aux procédés de captage par des amines.

■ Caractéristiques du CO₂ requis

La sensibilité des biocatalyseurs aux impuretés dépend de l'origine de l'enzyme et de la nature du centre actif de l'enzyme.

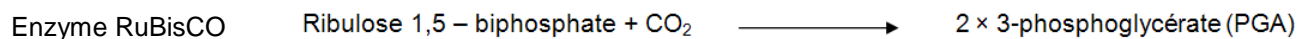
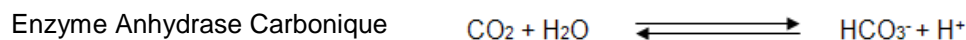
Actuellement la biocatalyse du CO₂ est au stade de recherche fondamentale : il s'agit de comprendre les mécanismes et processus impliqués. De ce fait, du CO₂ pur à 99,99 % est généralement employé. Diminuer la pureté du CO₂ utilisé fait parti des futurs enjeux, derrière des priorités telles que synthétiser des biocatalyseurs efficaces (383).

A ce jour, le volume de CO₂ valorisé par biocatalyse est faible. En effet, la plupart des systèmes utilisant cette technique ciblent la production de produits à haute valeur ajoutée dont la production est limitée. Le volume potentiel de CO₂ valorisable par biocatalyse pourrait devenir important avec la production de biocarburants ou de vecteurs énergétiques tels que le méthane ou le méthanol (30).

2.14.2 ETAT DES LIEUX TECHNOLOGIQUE

D'une manière générale, les biocatalyseurs permettent des réactions sélectives dans des conditions faciles à obtenir (pH neutre, température ambiante, pression atmosphérique et milieux aqueux).

Les recherches visent à améliorer et/ou imiter des réactions naturelles, et s'intéressent notamment à deux enzymes qui sont l'Anhydrase Carbonique (AC) et la RuBisCO (Ribulose Biphosphate Carboxylase Oxygénase). Les réactions mises en jeu sont présentées ci-dessous pour chacune des deux enzymes.



Les enzymes utilisées peuvent provenir d'extraits d'organismes naturels ou bien être synthétisées (380).

❖ Biocatalyse par des extraits d'organismes vivants

Les systèmes biologiques capables de transformer le CO₂ sont de différentes natures. Tout d'abord, il peut s'agir d'éléments intervenant lors de la photosynthèse : cellules végétales ou leurs constituants (thylacoïdes des cyanobactéries ou des chloroplastes (structures où se déroulent la photosynthèse)).

Des complexes non photosynthétiques peuvent aussi être envisagés. Un exemple est la conversion du CO₂ en acétylCoA par le cycle de Wood-Ljungdahl impliquant la CO déshydrogénase et l'acétyl-CoA synthétase des bactéries méthanogènes (30). L'acétylCoA est une molécule énergétique importante du métabolisme cellulaire.

Les enzymes sont extraits d'organismes naturels ou recombinants. Ces éléments peuvent être sensibles aux conditions ambiantes, tel que le contact avec l'oxygène. Ils doivent alors être modifiés pour être plus résistants ou mis en œuvre dans des environnements protégés.

❖ Biocatalyse par utilisation d'enzymes synthétiques

Les enzymes synthétiques sont la plupart du temps des molécules naturelles modifiées pour adapter leurs propriétés de catalyse.

Avec les enzymes synthétiques, on parle de réactions biomimétiques (création de la même molécule que dans le milieu naturel).

Les essais de réactions biomimétiques se heurtent à des problèmes de fragilité, de complexité et de coût. A ce jour, les recherches se concentrent sur la reproduction des complexes photosynthétiques naturels et sur la production d'hydrogène (383).

D'autres recherches s'intéressent aux enzymes des bactéries acétogènes capables de synthétiser de l'acide acétique à partir de CO₂. Ces réactions mettent en oeuvre des complexes à base de Nickel (30).

Actuellement, la biocatalyse et le recours à des biocatalyseurs sont considérés comme des procédés à l'état de recherche fondamentale en ce qui concerne la technique de captage du CO₂ par biocatalyse. Le développement de cette technologie n'est pas attendu avant une dizaine d'année minimum. Une avancée significative au niveau de la recherche et notamment la compréhension des mécanismes et le développement des biocatalyseurs sont nécessaires pour permettre un déploiement de la biocatalyse du CO₂ (383).

■ Coût

Quelques éléments du coût

Etant au stade de recherche, aucun bilan financier n'est disponible pour cette technologie à ce jour.

Globalement, les coûts de développement peuvent être très élevés : ils font appel à des technologies précises de biologie moléculaire ou de physico-chimie (par exemple caractérisation par diffractométrie de rayons X pour déterminer la structure d'enzymes, ...).

Les coûts d'exploitations des techniques de biocatalyse sont généralement faibles (383), pour autant que la récupération des produits obtenus (souvent très dilués dans des milieux aqueux) qui peuvent comprendre des étapes coûteuses, ne soit pas trop complexe. (30)

■ Bilan environnemental / Energétique

❖ Bilan environnemental

La biocatalyse est une voie utilisant des catalyseurs à base de matériaux biologiques, principal avantage de cette technique. Cependant, certaines molécules bio-inspirées peuvent contenir des métaux nobles. Afin de limiter le recours à ces métaux et de leurs contraintes d'utilisation (approvisionnement, coût, recyclage ...), des équipes se concentrent actuellement sur la fabrication de biocatalyseurs efficaces et sélectifs pour l'électroréduction de CO₂ à base de métaux non nobles comme le Fe ou le Ni(384).

A ce jour, la filière n'étant pas développée, les besoins en eau sont faibles, mais ceux-ci pourraient devenir significatifs avec le déploiement à l'échelle industrielle (30).

❖ Bilan énergétique

Les données ne sont pas disponibles dans la littérature pour conclure sur un bilan énergétique.

Les consommations d'énergie sont relativement moins importantes pour ce procédé de valorisation du CO₂ que pour d'autres. En effet, les conditions de réaction (température ambiante et pression atmosphérique) sont douces. De plus la possible utilisation d'énergie lumineuse dans le cas de réactions photosynthétiques diminue d'autant les besoins en apport d'énergie.

Les postes les plus gourmands en énergie sont la récupération des produits et leur conversion en molécules d'intérêt.

■ Retours d'Expériences – Acteurs – Programmes de recherche

Les différents projets de recherche et acteurs se concentrent actuellement sur le développement de catalyseurs performants.

• Programmes de recherches

Les projets consacrés à la biocatalyse du CO₂ sont rares. Le projet ANR « CarBioRed » vise au développement, à base de métaux non nobles, de nouveaux catalyseurs efficaces et sélectifs pour l'électroréduction bioinspirée de CO₂, ainsi qu'à l'étude de leurs mécanismes d'action. Les résultats sont attendus(384)

En revanche, il existe de nombreux programmes ou projets s'intéressant à la biocatalyse de l'hydrogène, tel que le projet ANR BIOPAC.

• Unités opérationnelles ou pilotes

Aucune unité opérationnelle ou pilote n'a été identifiée dans le cadre de cette étude.

• Acteurs

Quelques acteurs dans le domaine du CO₂ et les domaines voisins :

- En Espagne, les équipes de recherches des universités de Sevilla et Cordoba développent un procédé de production de biocarburant par transestérification enzymatique avec la souche microbienne *Terrabacillus*. Les résultats sont encourageants avec un rendement élevé et un coût de production moindre que le procédé classique d'obtention de carburant (385).
- L'entreprise **Carbon Sciences, Inc.** située à Santa Barbara en Californie a annoncé dès 2010 sa volonté de créer une usine de production de biocarburants par biocatalyse du CO₂. Le procédé établi consiste en la formation de syngaz (CO + H₂) à partir de gaz naturel et de CO₂. Le catalyseur a été développé en partenariat avec l'université de Saskatchewan au Canada. La technique proposée par Carbon Sciences, Inc. est peu gourmande en énergie, permettant ainsi le faible coût de production (386).
- L'entreprise Novomer aux Etats-Unis a développé son propre procédé de fabrication de biocarburants, de plastiques ou encore de produits pharmaceutiques en recyclant le CO₂. Les catalyseurs de ce système, établis par l'Université de Cornell, sont synthétisés en quelques étapes et ne nécessitent pas de métaux nobles (387).
L'enzyme utilisée exclusivement par Novomer s'apparenterait à la RuBisCO, pouvant ainsi permettre la formation de polycarbonates à partir de CO₂ (387).
- L'investisseur-chercheur américain **Craig Venter** a créé son propre **institut de recherche**. Un axe de recherche concerne la biocatalyse synthétique et la production de bioénergie. M. Craig Venter est reconnu dans le milieu scientifique pour ses connaissances en enzymes (388).
- Au Québec, le **Centre en Chimie Verte et Catalyse (CCVC)** étudie la catalyse enzymatique, les aspects environnementaux des produits de synthèse obtenus et la réglementation associée (389).

• Acteurs en France

- Le Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (**LISBP**) de l'**INSA Toulouse** travaille sur la biocatalyse au sein de l'axe de recherche Biocatalyse. Il s'agit notamment de l'équipe Catalyse et Ingénierie Moléculaires Enzymatique menée par Pierre Monsan qui est en charge de ces recherches (390).

*Au sein du LISBP, l'équipe de M. Denis Pompon travaille sur la biocatalyse au sein du centre de recherche **Toulouse White Biotechnology (TWB)**. Ce centre regroupe des institutions publiques, des chercheurs et des industriels. L'objectif est de développer des biotechnologies industrielles*

dans le but de produire par la suite des produits d'intérêt. Plusieurs axes d'étude sont présents au sein de ce programme, en faveur de l'utilisation du carbone renouvelable (391) (383). Certains projets de biocatalyse concernent notamment le **captage du CO₂** (383).

- Le laboratoire de Chimie des processus biologiques du **Collège de France** à Paris travaille sur **les systèmes enzymatiques complexes** pour de futures applications en biocatalyse et dans le domaine de la santé. Un projet intitulé « Photosynthèse artificielle et valorisation du dioxyde de carbone ; nouveaux catalyseurs pour des dispositifs de photo-électro-réduction du CO₂ » a ainsi été mis en place au sein de ce laboratoire (392).
- **L'université de Technologie de Compiègne** mène au travers de l'Unité Mixte de Recherche (UMR) 6022 des travaux sur le **génie enzymatique et cellulaire**. Les projets sont découpés en deux axes : l'étude des fonctions et le biomimétisme. Les objectifs sont une meilleure compréhension des systèmes enzymatiques et une amélioration des processus (393).
- L'équipe du Centre de Recherches Paul Pascal (CRPP) du **CNRS**, l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux et le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée du Collège de France travaillent sur la **production de biocarburant de manière continue** par catalyse enzymatique. La production d'un ester d'éthyle et l'activité catalytique ont pu être maintenues à des valeurs élevées sur une durée de 2 mois. A ce jour, les recherches se poursuivent dans le but de réduire l'utilisation de solvants et de métaux, ainsi que les déchets issus du procédé (394).

■ Facteurs de succès

Les principaux avantages de cette technique sont liés aux intrants et au mode de culture. En effet, ce procédé s'effectue dans des conditions douces – température ambiante et pression atmosphérique – expliquant la consommation d'énergie moindre en comparaison avec d'autres voies de valorisation. De plus, aucun solvant n'est utilisé, la consommation en eau est réduite et il s'agit d'utilisation de matériaux biologiques.

La filière de production de molécules à haute valeur ajoutée par biocatalyse est en cours d'étude. Le développement de cette filière permettrait d'approfondir les connaissances et de mettre en place des pilotes ou structures d'étude.

Les premiers éléments de l'étude environnementale semblent donner de bons résultats, notamment en comparaison avec d'autres filières. Toutefois, aucune étude complète n'a été réalisée à ce jour, tant en termes de bilan environnemental, que d'efficacité énergétique.

En France, la présence de laboratoires aux compétences diversifiées (génétique, enzymologie, ...) pourrait permettre l'avancée de cette technologie.

Le Tableau 44 présente les principales forces et opportunités de la biocatalyse du CO₂.

Tableau 44 : Forces et opportunités de la biocatalyse du CO₂

Forces	Opportunités
<ul style="list-style-type: none"> - Conditions : température ambiante et pression atmosphérique - Utilisation de matériaux biologiques - Consommations d'eau et d'énergie réduites (en comparaison avec d'autres techniques) - Pas d'utilisation de solvant - bilan environnemental potentiellement favorable en comparaison avec d'autres techniques 	<ul style="list-style-type: none"> - Production de molécules à haute valeur ajoutée (<i>à valider dans le cas de l'utilisation du CO₂</i>) - Nombreux laboratoires en France possédant les compétences nécessaires à un développement de la filière

■ Inconvénients

Cette voie est encore à l'étude, son développement à l'échelle industrielle n'est pas attendu avant une dizaine d'années au minimum. La biocatalyse et le recours à des biocatalyseurs sont à ce jour des procédés à l'état de recherche fondamentale (383).

De plus, les programmes de recherche consacrés à la biocatalyse du CO₂ ne sont pas nombreux. Il existe toutefois des études et des projets de recherche concernant la biocatalyse, notamment aux Etats-Unis, en Asie (Chine, Singapour et Japon) et en Europe.

A ce jour, les coûts de synthèse des biocatalyseurs, des étapes de récupération et de conversion en molécules d'intérêt ne sont pas encore optimisés.

Pour le moment, les catalyseurs développés présentent des défauts de performance et de stabilité structurelle (394). L'utilisation industrielle est donc à ce jour limitée par ces facteurs.

A l'échelle mondiale, les équipes de recherche s'intéressent à l'amélioration des performances de la biocatalyse via le recours aux organismes modifiés génétiquement. En France, le développement de cette voie de valorisation du CO₂ est confronté aux contraintes réglementaires liées aux organismes génétiquement modifiés. Il s'agit d'une menace concernant cette technique, que l'on retrouve dans le domaine de la culture d'algues modifiées.

Le Tableau 45 résume les points faibles et verrous identifiés pour la biocatalyse, dans le cas de la valorisation du CO₂.

Tableau 45 : Points faibles et verrous identifiés pour la biocatalyse du CO₂

Points faibles	Verrous
<ul style="list-style-type: none">- Voie de valorisation du CO₂ encore très en amont- Peu de programme de recherche consacré à la biocatalyse du CO₂- Nécessité d'apport d'eau et de nutriments lors de la culture en réacteur- Voie de valorisation pas rentable (études en cours)	<ul style="list-style-type: none">- Procédés de biocatalyse à l'état de recherche fondamentale- Contraintes réglementaires en France sur l'utilisation d'organismes génétiquement modifiés- Les enzymes utilisées sont généralement purifiées : coût élevé et problème d'instabilité (394)

3 Bilan

Les sources de CO₂ sont nombreuses. Parmi elles, les sources anthropiques sont principalement liées à l'utilisation de ressources fossiles carbonées, ressources sur lesquelles se base en grande partie notre système économique actuel. Le secteur industriel des déchets représente une de ces sources d'émissions de CO₂. (cf partie 1)

Les voies de valorisation du CO₂ sont elles aussi diverses. A partir du dioxyde de carbone, il est ainsi possible d'aboutir à la production d'énergie (méthanation, algocarburants, synthèse de méthanol, etc.) et d'intermédiaires chimiques (réactions de synthèse organique : production d'urée ou de polymères).

Avec une tonne de CO₂ valorisé, on peut par exemple extraire un peu plus d'une demi-tonne de pétrole par récupération assistée des hydrocarbures ou générer environ 2,64 tonnes de minéraux carbonatés par le procédé de minéralisation ex-situ.

Des ordres de grandeur en équivalents « tonne de CO₂ » produite provenant de sources anthropiques (transport, fabrication, traitement des déchets et énergie) ou valorisable comme « matière première » (chimie, énergie, etc.) sont donnés dans la Figure 95.

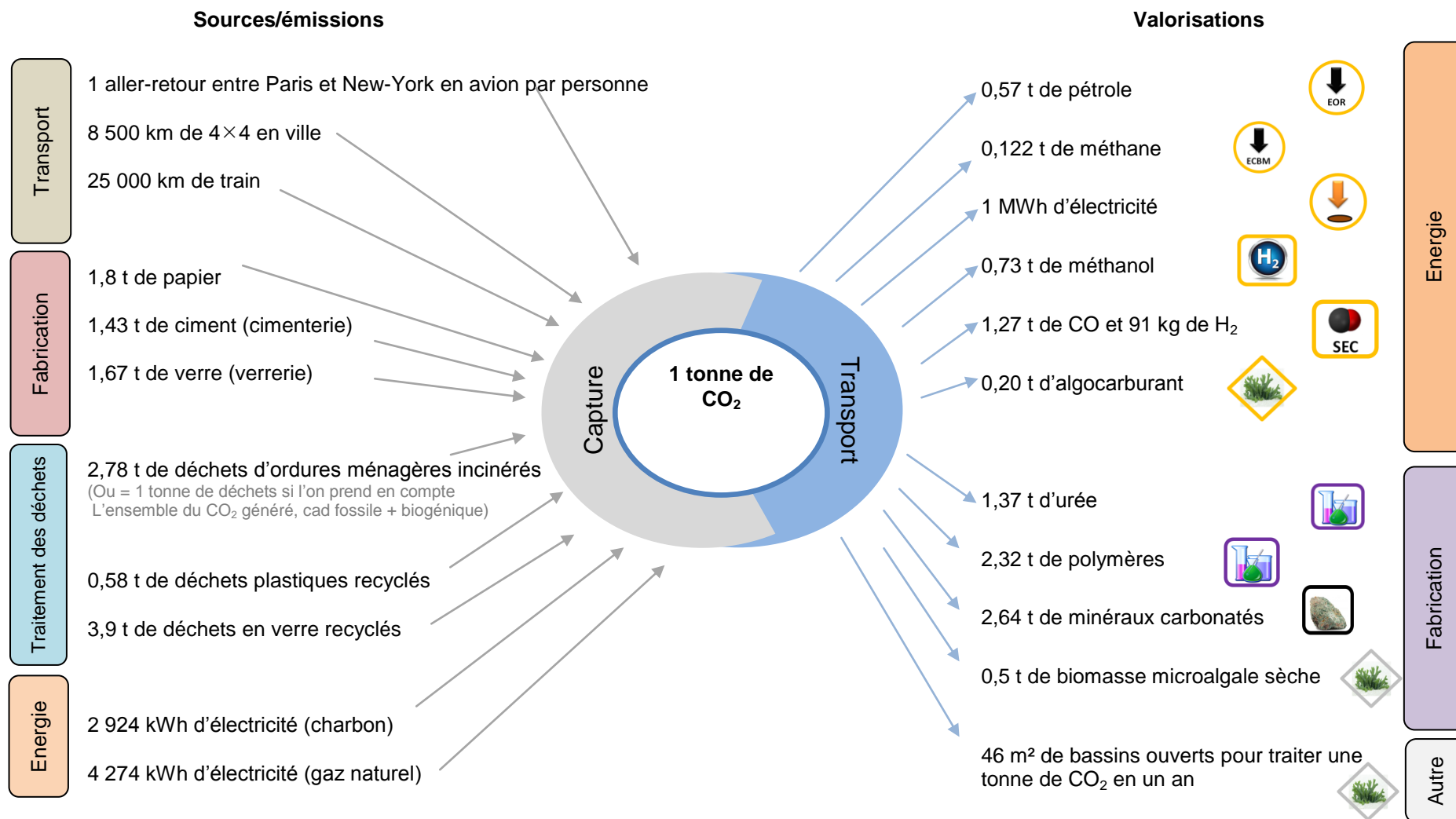


Figure 95 : Le CO₂ : Des sources anthropiques et des voies de valorisation variées (compilation RECORD/APESA)

Remarque : les quantités calculées aboutissant à l'émission d'une tonne de CO₂ sont issues des bases de données de la méthodologie Bilan Carbone®. Elles correspondent à l'émission d'une tonne de CO₂ d'origine fossile. Ces ordres de grandeurs ne prennent pas en compte les potentielles pertes de CO₂ pour atteindre un seuil de pureté requis (nécessitant par exemple des procédés intermédiaires tels qu'une opération de captage).

3.1 Conditionnement du CO₂ (captage, stockage et transport du CO₂)

Pour les industriels souhaitant valoriser du CO₂, les aspects logistiques de mise en place d'une technologie sont importants. Ils doivent notamment considérer les étapes préliminaires telles que le captage, le transport et le stockage du CO₂ ainsi que le traitement du gaz (purification, désulfuration, etc.). Ces étapes dépendent fortement de la localisation du site et du procédé de valorisation choisi, et impactent directement les coûts.

❖ Captage

Trois modalités de captage du CO₂ existent à ce jour (395) (396) :

- Captage du CO₂ en postcombustion

Ce procédé consiste à extraire le CO₂ du mélange gazeux, une fois que le combustible a bien été brûlé (d'où le terme de « postcombustion »). Différents procédés peuvent être utilisés pour extraire le CO₂ de l'effluent gazeux : absorption (chimique, solvants physiques), séparation membranaire, adsorption ou cryogénie.

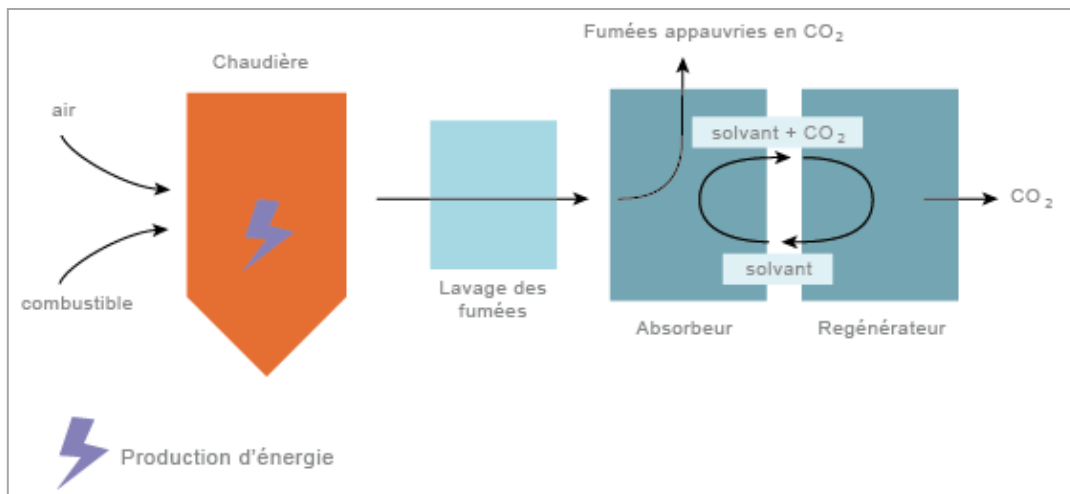


Figure 96 : Captage du CO₂ en postcombustion (397)

- Captage du CO₂ en précombustion

Dans ce cas, le CO₂ est capté avant que le véritable combustible (à savoir l'hydrogène, gaz de synthèse) soit brûlé.

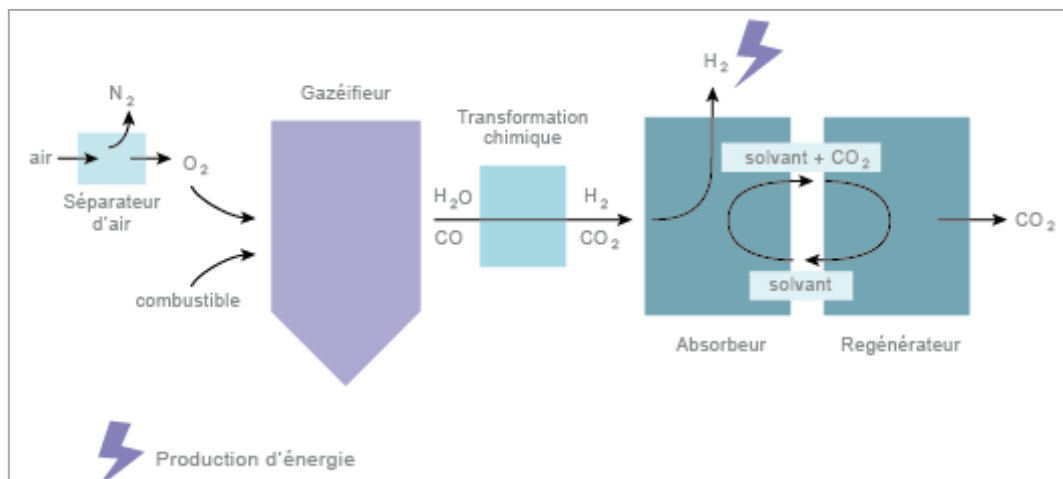


Figure 97 : Captage du CO₂ en précombustion (397)

- Captage du CO₂ en oxy-combustion

Ce procédé fait encore l'objet d'études de la part des industriels. L'objectif est d'obtenir des fumées en sortie qui soient fortement enrichies en CO₂ par rapport aux autres procédés qui contiennent de l'azote (N₂) provenant de l'air en entrée. L'idée est ici de remplacer cet azote par de l'oxygène : la fumée en sortie contient alors uniquement du CO₂ (>85%) et de l'eau (sans compter des traces d'oxygène, azote et autres polluants particuliers).

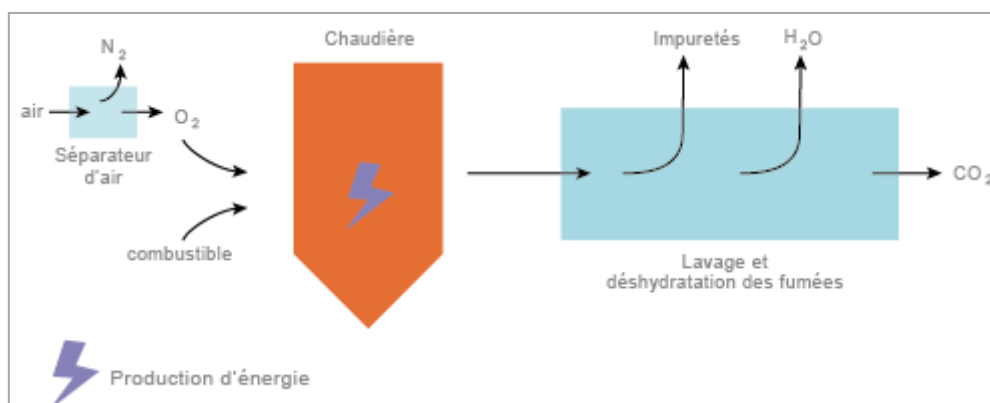


Figure 98 : Captage du CO₂ en oxy-combustion (397)

Coûts des procédés de captage

Les données publiées sur les performances et les coûts liés aux procédés de captage varient significativement au cours du temps, selon les études, et parfois même selon les pays ou les régions. Une étude de l'AIE (Agence Internationale de l'Energie) de 2011 spécifiquement sur le sujet (398) donne une moyenne des coûts de captage répertoriés aux Etats-Unis et en Union Européenne.

Tableau 46 : Ordres de grandeur de coûts de captage d'une tonne de CO₂ évitée en 2011 (398)

Procédé de captage	Post combustion		Précombustion		oxycombustion
Combustible	Charbon	Gaz naturel	Charbon	Charbon	Charbon
Type de centrale énergétique	PC (Pulverised coal)	NGCC (Natural Gas Combined Cycles)	IGCC (Integrated gasification combined cycles)	PC (Pulverised coal)	PC (Pulverised coal)
Fourchette	(56 - 96)	(84 - 178)	(40 - 86)	(75 - 89)	(63 - 96)
Coût moyen (€/tCO₂ évité)	81	111	60	77	72

Calculs sur une base de conversion euro / dollar de 1,392 en 2011 Les coûts ne concernent que les opérations de captage et de compression mais pas de transport et de stockage/utilisation. L'incertitude est de 30%. Plus de détails sur (398)

❖ Purification (395)

Selon les caractéristiques de l'effluent gazeux et la voie de valorisation considérée, une étape de purification peut s'avérer nécessaire suite au captage du CO₂. Plusieurs techniques de purification existent et le choix dépend du gaz d'origine et des exigences de qualité. On distingue quatre types de purification : par adsorption, par absorption, sur membrane et par cryogénie. La purification est estimée à un coût compris entre **environ 30 et 45 € par tonne de CO₂ traité**.

❖ Transport

Le transport du CO₂ peut se faire sous différentes modalités, telles que par gazoduc sur terre et en mer, par voie maritime, par voie ferroviaire et par transport routier (camions). Sur de longues

distances et pour d'importantes quantités de CO₂, les solutions privilégiées sont le transport en gazoduc et par voie maritime. Pour de petites distances ou de faibles quantités de CO₂, la construction d'un pipeline ne serait pas justifiée. Dès lors, les transports routier et ferroviaire sont davantage utilisés. Leur choix se fait généralement pour des raisons économiques.

- Transport en gazoduc

Le coût du transport en gazoduc dépend de la distance à parcourir et de la quantité de CO₂ transportée (Cf. Figure 99). D'autres paramètres entrent en jeu tels que la situation (terre ou mer), les potentiels obstacles (montagnes, fleuves, etc.) ou encore la proximité avec les habitations. (396)

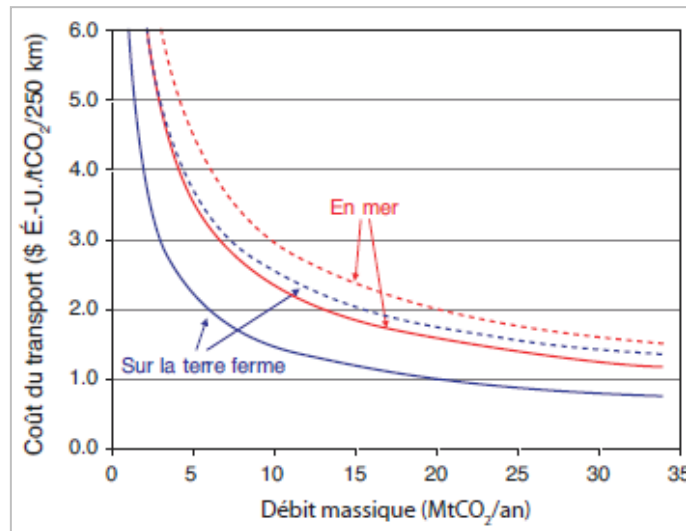


Figure 99 : Coûts du transport par gazoduc sur terre et en mer en fonction de la masse transportée par an sur une distance de 250 km (399)

NB : Les estimations supérieures sont figurées en pointillés, et celles inférieures en traits pleins.

- Comparaison coûts de transport gazoduc / voie maritime (399)

Le graphe en figure ci-dessous représente le coût de transport d'une tonne de CO₂ en fonction de la distance, pour les transports en gazoduc et par voie maritime. Le débit massique considéré dans les conduites est de 6 millions de tonnes/an. Le coût du transport maritime comprend le stockage intermédiaire, les droits portuaires, les combustibles, le chargement et le déchargement.

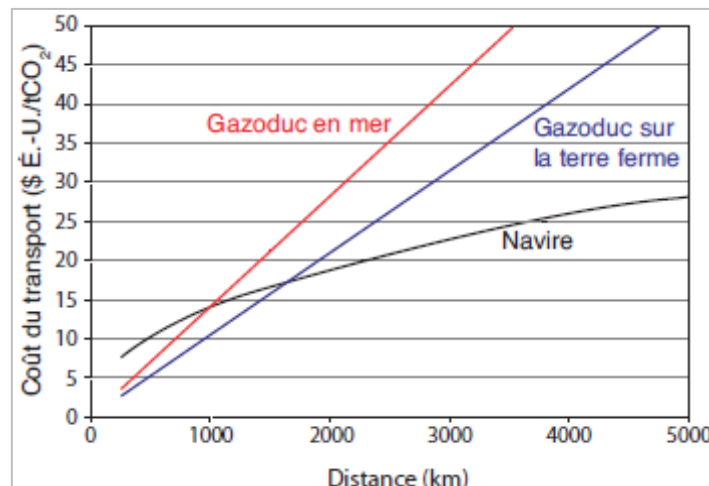


Figure 100 : Coûts de transport du CO₂ par gazoduc et par voie maritime en fonction de la distance parcourue (399)

Au-delà d'une distance parcourue de 1 600 km, le transport par voie maritime semble plus intéressant.

- Bilan coûts de transport du CO₂

Tableau 47 : Ordres d'idées de coûts de transport du CO₂ (395)

Transport considéré	Coût (€/tonne de CO ₂ transporté/km)
Transport en gazoduc	~ 0,012
Transport routier	~ 0,115
Transport ferroviaire	~ 0,102

Ces étapes préliminaires de conditionnement et de transport du CO₂ font l'objet principal de plusieurs publications de référence telle que l'étude RECORD « Les procédés de captage du CO₂. Cas des unités de traitement et de valorisation thermique des déchets. Etat de l'art » (396)

3.2 Synthèse de l'état de l'art des voies de valorisation du CO₂

Il existe une diversité de procédés de valorisation du CO₂. Vouloir les comparer reste hasardeux dans la mesure où chaque voie présente ses propres particularités et contraintes. Certaines, par exemple, vont aboutir à la production d'énergie ou de coproduits directement valorisables quand d'autres n'aboutiront qu'à la simple valorisation du CO₂. La durée de stockage du CO₂ est aussi variable, certaines techniques stockant sur du court terme (quelques jours) alors que d'autres permettent une séquestration plus longue (plusieurs mois à années). De nombreuses voies sont au stade recherche et développement : des avancées technologiques sont donc réalisées au quotidien selon le contexte (coût du CO₂, réglementation, transition énergétique ...) et l'évolution des procédés.

Cette partie a pour objectif de donner un ordre d'idée de positionnement en termes de technologie (maturité, conditions opératoires), d'intrants (qualité et potentiel de valorisation du CO₂, types d'intrants nécessaires), de ressources (financières) ou d'impact (bilan CO₂ et acceptabilité sociale).

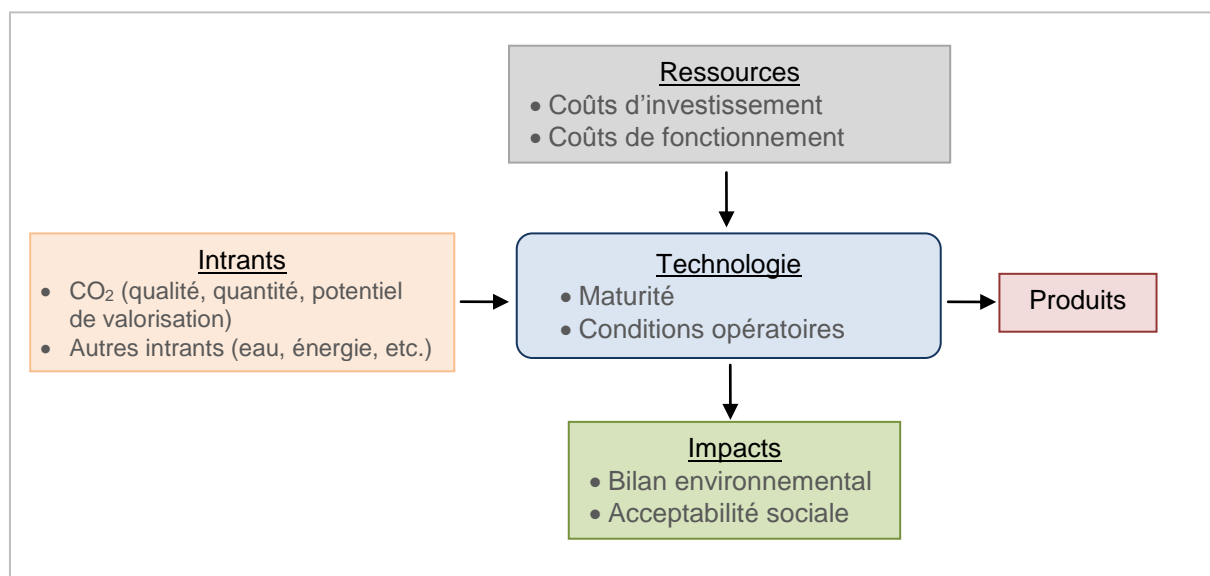


Figure 101 : Points de comparaison de différentes voies de valorisation du CO₂

La synthèse réalisée ci-après n'est pas exhaustive et reste indicative. Seules les technologies ayant des caractéristiques suffisamment représentatives sont présentes dans les graphiques suivants.

3.2.1 MATURITE TECHNOLOGIQUE DES VOIES ETUDIÉES

La Figure 102 positionne les voies en fonction de leur degré de maturité technologique avec notamment les dates de développement d'un premier pilote et d'industrialisation.

Pour les voies actuellement en phase de recherche et développement, les projections de date de « premier pilote » ou d'industrialisation sont estimées par les experts contactés du domaine. Ces projections restent empreintes d'incertitudes et se basent sur la connaissance actuelle. En fonction de la conjoncture à venir, des investissements nationaux, et d'autres facteurs, certaines voies actuellement en recherche et développement telles que la photoélectrolyse, la thermochimie ou la biocatalyse pourraient bénéficier d'une industrialisation plus rapide.

Quant aux voies industrialisées avant 2010, elles l'ont été sur une plage allant de 1960 pour la récupération assistée de pétrole aux Etats-Unis à 2004 pour le reformage du méthane avec de l'eau et du CO₂.

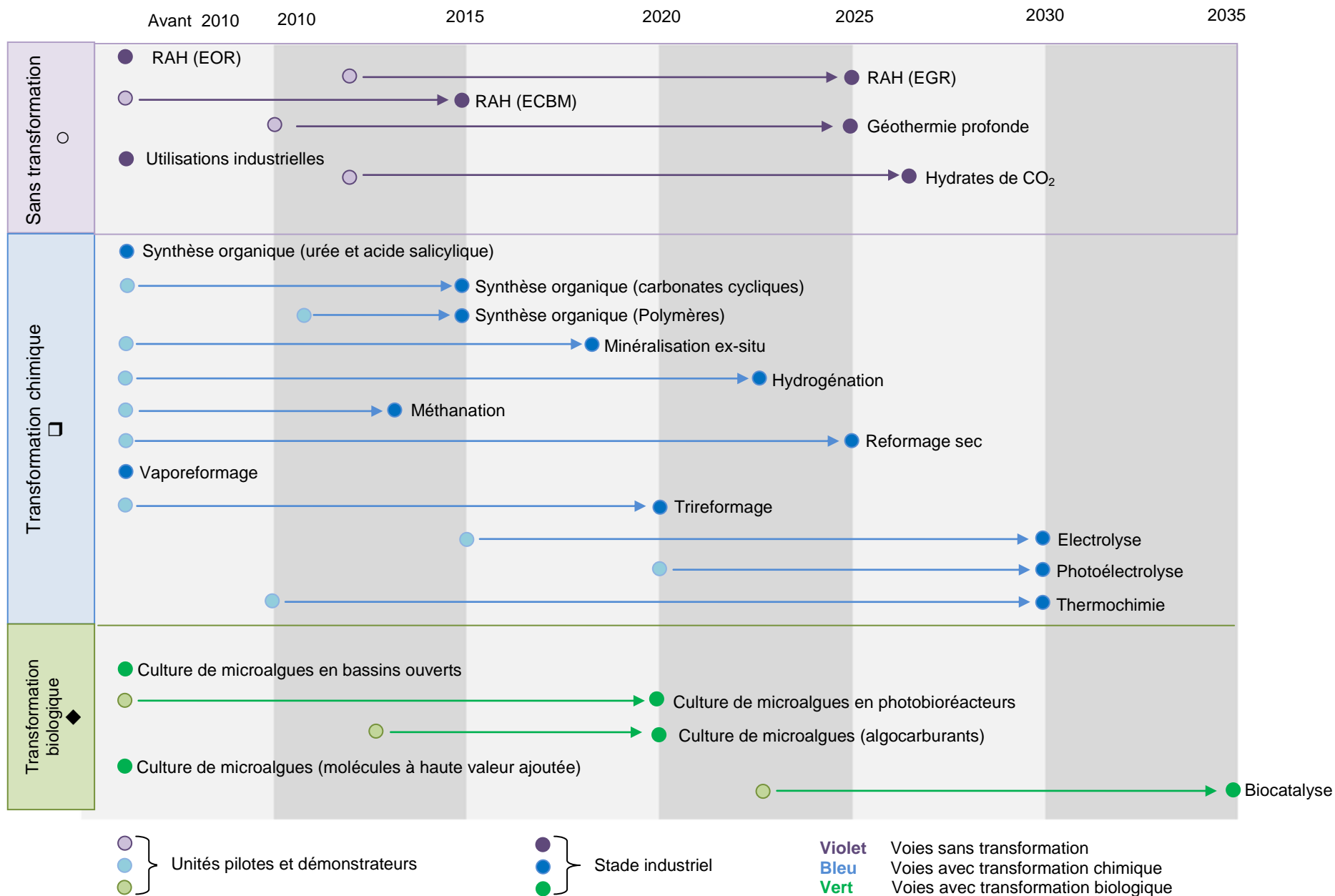


Figure 102 : Stade de maturité technologique des différents procédés permettant la valorisation du CO₂

3.2.2 POTENTIELS DE VALORISATION DU CO₂ A L'HORIZON 2050

Le Figure 103 représente la valorisation actuelle du CO₂ et le potentiel en 2050 estimé par les experts d'après les ressources disponibles et le développement de la technologie. Les données et estimations ne sont disponibles que pour huit voies. Concernant l'hydrogénation et la méthanation, les experts estiment que le potentiel de valorisation du CO₂ par ces voies est supérieur à 300 Mt/an (représentation en dégradé bleu). Pour la récupération assistée de pétrole (EOR), les experts estiment une capacité maximale de 300 Mt/an en 2050. Ces trois dernières voies citées ainsi que la culture de microalgues et la synthèse organique de polymères semblent être celles les plus susceptibles de se développer.

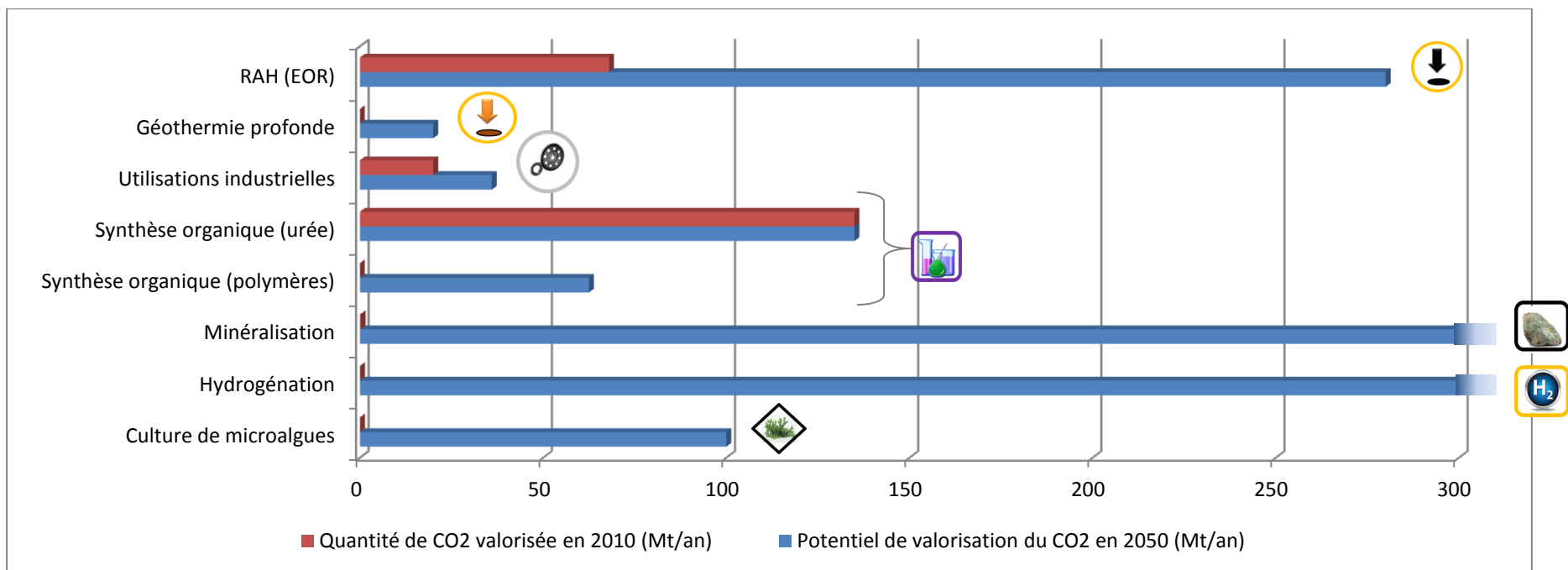


Figure 103 : Quantités de CO₂ actuellement valorisées et estimations en 2050 pour différentes voies

3.2.3 PURETE DU GAZ ENTRANT ET TENEUR EN CO₂

La Figure 104 schématise la pureté préférentielle (composition en CO₂ du gaz entrant) selon le type de valorisation. Les voies industrialisées sont mentionnées en gras, alors que celles au stade de recherche et développement en gris. Les voies restantes sont au stade de démonstration (échelle du pilote).

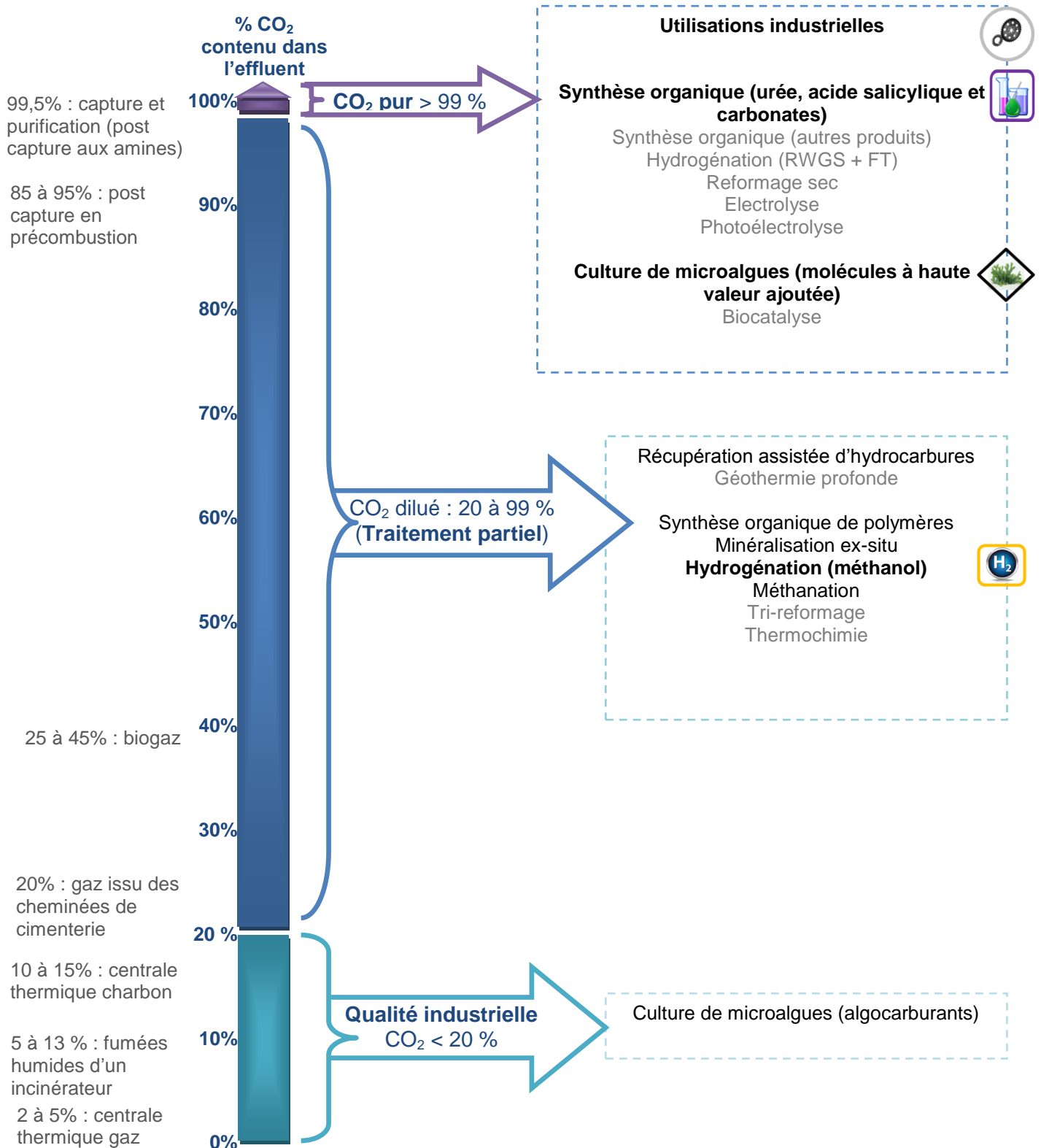


Figure 104 : Pureté du gaz entrant et possibilités de valorisation du CO₂

Pour les voies de valorisation par transformation chimique, des traitements du gaz entrant sont généralement nécessaires (ex : désulfuration) car les catalyseurs employés sont sensibles aux impuretés. L'enjeu de la recherche est d'utiliser des fumées moins concentrées en CO₂ et/ou des catalyseurs moins sensibles. Certaines réactions peuvent se dérouler avec de faibles concentrations en CO₂ mais le rendement obtenu est faible, limitant le développement de cette technique à l'échelle industrielle (ex : la thermochimie).

Selon les applications visées et les exigences des marchés, les concentrations utilisées peuvent être différentes pour une même technologie (exemple de la culture de microalgues).

Remarque : Davantage de détails concernant la pureté du CO₂ à valoriser sont recensés dans la partie 2 au sein de chaque voie décrite.

3.2.4 CONDITIONS OPERATOIRES DES PROCÉDES

Les réactions impliquées dans les procédés se réalisent à des pressions et températures particulières. Ces conditions opératoires varient selon la technologie et influencent le coût global de la voie de valorisation : les conditions opératoires recherchées privilégieront les pressions et températures proches des conditions normales à moins que le bilan énergétique global du procédé et son efficacité ne soient améliorés dans des conditions différentes

Le graphique suivant positionne différentes voies de valorisation en fonction des conditions de pression et température. Pour rappel, les conditions correspondant à une pression de 74 bars et une température de 31°C sont les conditions dans lesquelles le CO₂ est à l'état supercritique.

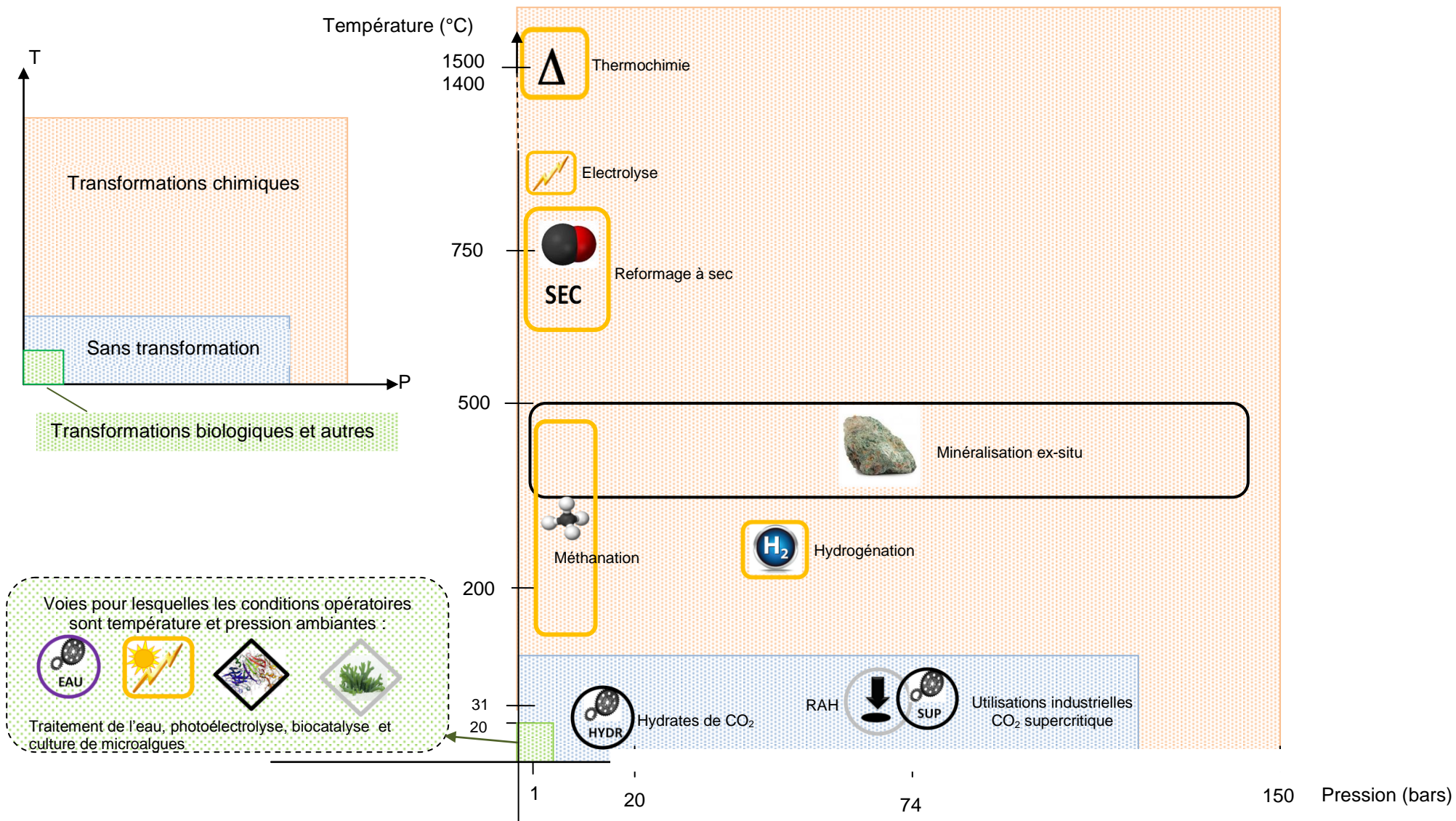


Figure 105 : Conditions opératoires (pression et température) pour les différentes voies de valorisation du CO₂

NB : Les synthèses organiques à partir du CO₂ ne sont pas représentées sur ce graphique. Le chapitre consacré aux synthèses chimiques détaille déjà les conditions (répétées ci-dessous).

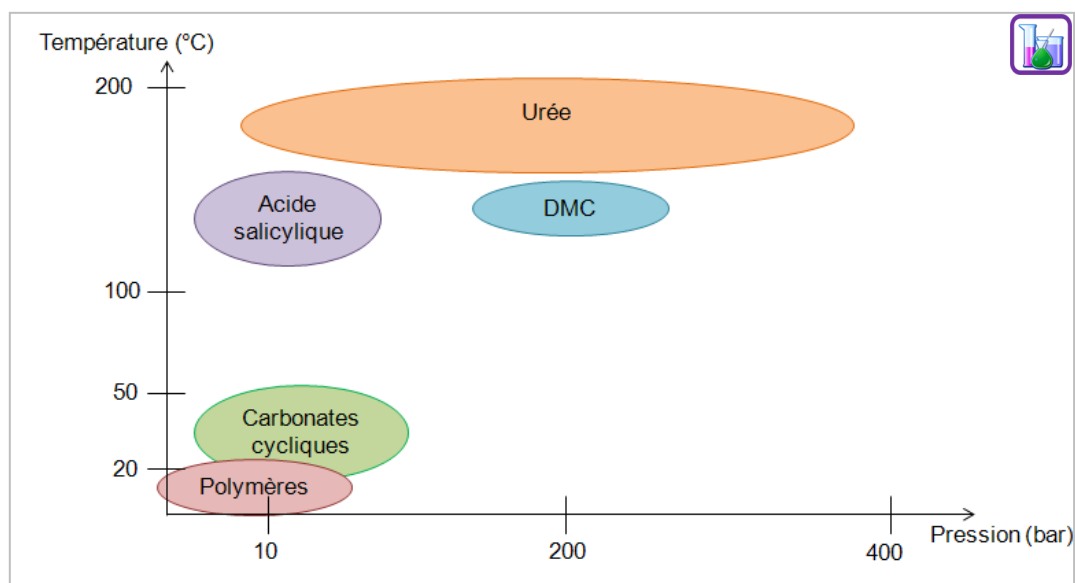


Figure 106 : Conditions opératoires (pression et température) pour différentes synthèses organiques du CO₂

3.2.5 RECAPITULATIF DES INTRANTS NECESSAIRES POUR L'ENSEMBLE DES VOIES CONSIDEREES

Chaque technologie nécessite un apport d'énergie associé à d'autres intrants tels que l'eau, les minéraux, etc. Ces intrants conditionnent fortement la mise en application d'un procédé, selon la disponibilité ou non de la ressource nécessaire. Ils représentent donc des contraintes, ou du moins des verrous à lever en termes d'approvisionnement, de logistique et de coûts supplémentaires.

Prenons l'exemple de la minéralisation ex-situ, qui nécessite de grandes quantités de minéraux carbonatés. Pour mettre en œuvre une usine de minéralisation, il est nécessaire d'avoir à proximité des minéraux. Les sites favorables au développement de ce procédé sont ceux proches de mines, carrières, Dans le cas contraire, ce sont des dizaines de camions qui devraient amener au quotidien les minéraux carbonatés pour faire fonctionner l'usine.

Le tableau ci-après résume les besoins en intrants (énergie, eau, catalyseurs, minéraux et intrants spécifiques) pour les différentes technologies ainsi que les principales contraintes de mise en œuvre (liste non exhaustive).

Légende du tableau

●●● : Consommation importante et/ou sensible de cette ressource, constituant un problème prioritaire. Ce point fait l'objet de recherches en termes d'amélioration d'efficacité et de rationalisation.

●● : Consommation relativement importante et/ou sensible de cette ressource, mais ne représente pas un problème prioritaire pour cette voie.

● : Consommation de cette ressource en quantité raisonnable, ne représente aucun problème ni objet d'amélioration important.

Tableau 48 : Récapitulatif des enjeux sur les intrants et les contraintes spécifiques pour chaque voie de valorisation

	Energie	Eau	Catalyseurs ³³	Minéraux	Intrants spécifiques	Contraintes spécifiques (<i>non exhaustif</i>)
Récupération assistée des hydrocarbures	●●	—	—	—	—	Investissement élevé et proximité entre la source de CO ₂ et le puits d'exploitation
Géothermie profonde	●●	—	—	—	—	Proximité du réseau électrique, de la source de CO ₂ et du site
Utilisations industrielles	●	●	—	—	Variable selon l'application	CO ₂ entrant pur à 99,99 %
Synthèse organique	●	—	●●●	—	—	Limitation du volume de CO ₂ valorisable
Minéralisation ex-situ	●●●	—	—	●●●	Minéraux carbonatables	Proximité des minéraux carbonatables, de la source de CO ₂ et de l'usine de minéralisation
Hydrogénation	●●●	●●	●●●	—	—	Production d'hydrogène en grande quantité nécessaire pour cette voie
Méthanation	●●●	●●	●●●	—	—	Besoins importants en eau et en énergie
Reformage sec	●●●	●●	●●●	—	—	Consommation d'énergie très élevée
Electrolyse	●●●	●●	●●●	—	Chaleur	Performance du procédé, durabilité des matériaux et coût d'investissement élevé
Photoélectrolyse	●●	●●	●●●	—	—	Durabilité des matériaux
Thermochimie	●	●●	●●●	—	—	Surface et infrastructures nécessaires, coût d'investissement élevé et durabilité des matériaux
Culture de microalgues en bassins ouverts	●●●	●●●	●● ³⁴	●●	Azote, phosphore et potassium	Besoin en surface important
Culture de microalgues en photobioréacteurs	●●●	●●	●● ¹⁰	●●	Azote, phosphore et potassium	Besoin en surface important
Biocatalyse	●	●● ³⁵	●●● (biocatalyseurs)	—	Nutriments	Coût élevé, instabilité des enzymes et apports d'eau et de nutriments

³³ Les catalyseurs, généralement composés d'un centre métallique à base de métaux nobles, représentent un problème pour ces technologies. La disponibilité de ces métaux, ainsi que leur recyclage après utilisation sont deux enjeux majeurs. Les recherches actuelles se concentrent sur le développement de nouveaux catalyseurs.

³⁴ Utilisation possible de catalyseurs pour cette technologie (dépend des produits souhaités).

³⁵ La consommation d'eau pour la biocatalyse pourrait devenir problématique en cas de développement de cette technologie à grande échelle.

Remarque : Pour assurer la pérennité économique de la voie de valorisation, une attention particulière doit porter en parallèle (au-delà des intrants, des ressources nécessaires et des contraintes spécifiques) sur la **valorisation des produits et coproduits générés**.

3.2.6 EMISSIONS DE GAZ A EFFET DE SERRE : REALISATION DE BILANS CO₂

L'objectif de valoriser du CO₂, principal gaz à effet de serre anthropique, est d'en limiter le surplus d'émission dans l'atmosphère. Des résultats d'ACV utilisant comme unité fonctionnelle la valorisation d'une tonne de CO₂ permettent de comparer neuf voies distinctes en termes d'émission de CO₂. Les équivalents CO₂ prennent en compte les émissions de CO₂ et des autres gaz à effet de serre tels que le méthane. Les résultats sont représentés sur la Figure 107.

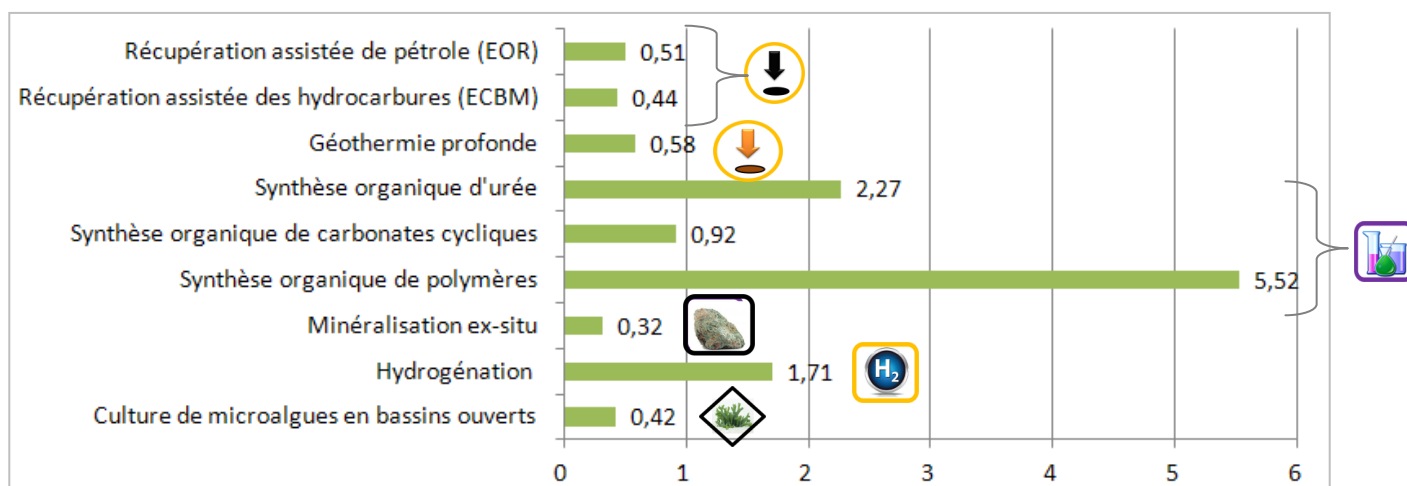


Figure 107 : Bilan CO₂ (tonne d'équivalent CO₂ émis / tonne de CO₂ valorisé)³⁶

Compte tenu de ces résultats correspondant à des retours d'expériences, les voies les plus favorables semblent être la minéralisation ex-situ, la culture de microalgues et la récupération assistée des hydrocarbures, les émissions d'équivalents CO₂ étant les plus faibles. Les réactions de synthèse organique (urée, polymères et carbonates cycliques) semblent peu intéressantes dans l'objectif unique de diminuer le bilan CO₂.

De nombreux projets de bilans environnementaux et d'étude des émissions de CO₂ sont en cours pour les autres voies. Les résultats devraient être publiés rapidement.

3.2.7 COMPARAISON DES COÛTS DES TECHNOLOGIES ENVISAGEES

Deux graphiques présentent des ordres de grandeur de coûts.

- Le premier représente les coûts de production d'un kilogramme de produit (Cf. Figure 108). Par exemple, la production d'un kilogramme de méthanol par hydrogénation et en utilisant de l'énergie d'origine éolienne a un coût de 1,99 €.
- Le graphique suivant donne des ordres de grandeurs de coûts de l'utilisation d'une tonne de CO₂ pour différents procédés (Cf. Figure 109). Par exemple, valoriser une tonne de CO₂ pour produire des polymères par synthèse organique revient à environ 940 €.

Remarque : Les coûts de traitement du CO₂ relatifs à la synthèse organique ne comprennent pas dans ce cas le coût de fabrication et/ou d'achat des catalyseurs impliqués.

³⁶ Ces données correspondent à des ACV réalisées sur des cas particuliers. Un changement d'approvisionnement énergétique peut impacter significativement le résultat.

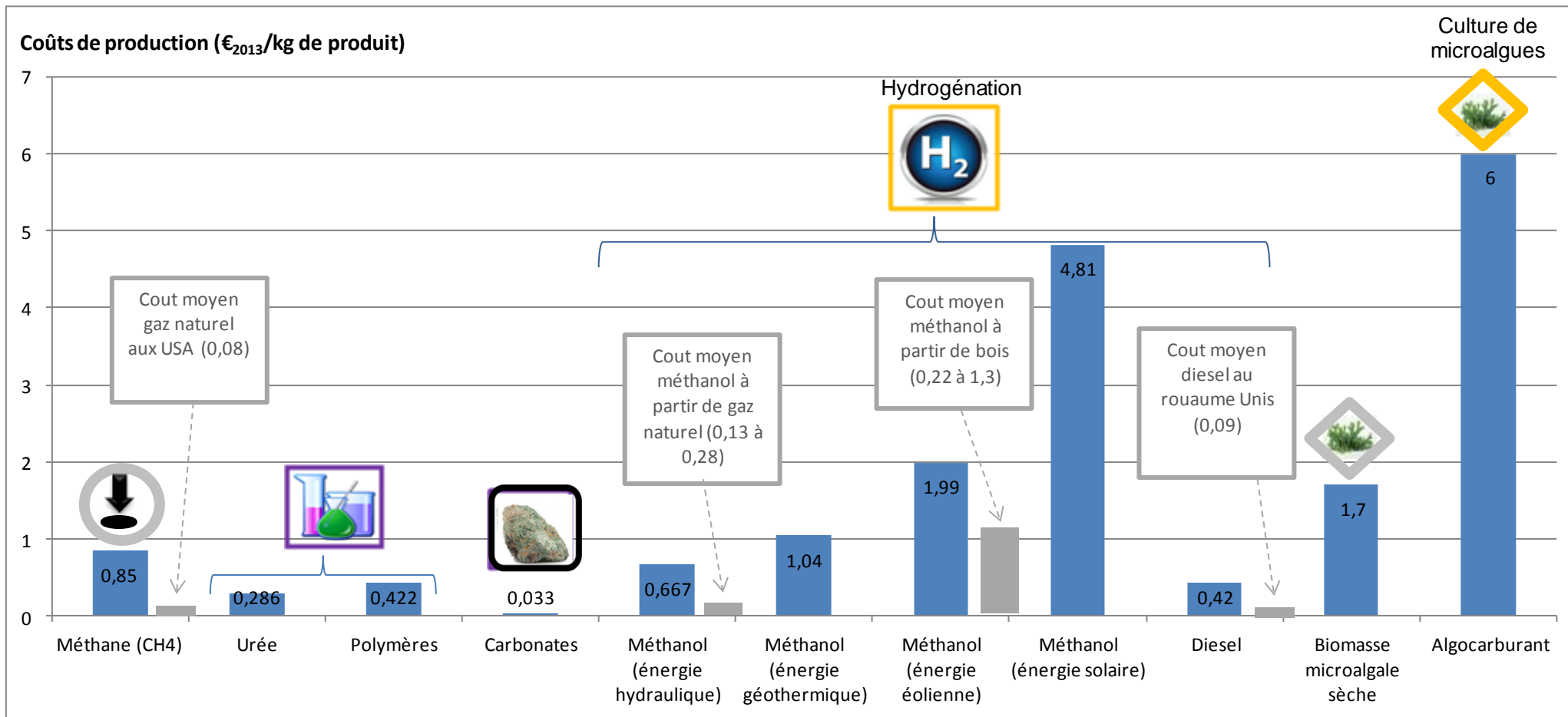


Figure 108 : Ordres de grandeur de coûts de production

Remarque : des prix de production du marché actuel ont été proposés. Il s'agit d'ordres de grandeurs dans la mesure où les coûts de production sont dépendant de multiples variables : disponibilité et tension sur le marché des matières premières, spécificités locales (approvisionnement électrique de bon marché, coût de la main d'œuvre, etc), valorisation ou pas de coproduits, etc...

- Méthanol : d'après la synthèse bibliographique de 2013 de l'IRENA-ETSAP, les coûts de production du méthanol sont, à partir du gaz naturel de 0,13 à 0,28 €/kg, à partir de végétaux en culture de 0,2 à 1,12 €/kg, à partir de bois de 0,22 à 1,3€/kg (et de 0,28 à 0,7 €/kg lorsque la vapeur « fatale » est valorisée), à partir de CO₂ de 0,7 à 1,3 €/kg (400)
- Diesel : le coût de production/distribution au Royaume Unis est de l'ordre de 0,074€/l soit 0,089€/kg (401)
- Méthane : en 2012, le coût de production aux Etats Unis est de \$14.72 par baril de pétrole équivalent soit 0,08€/kg (402)

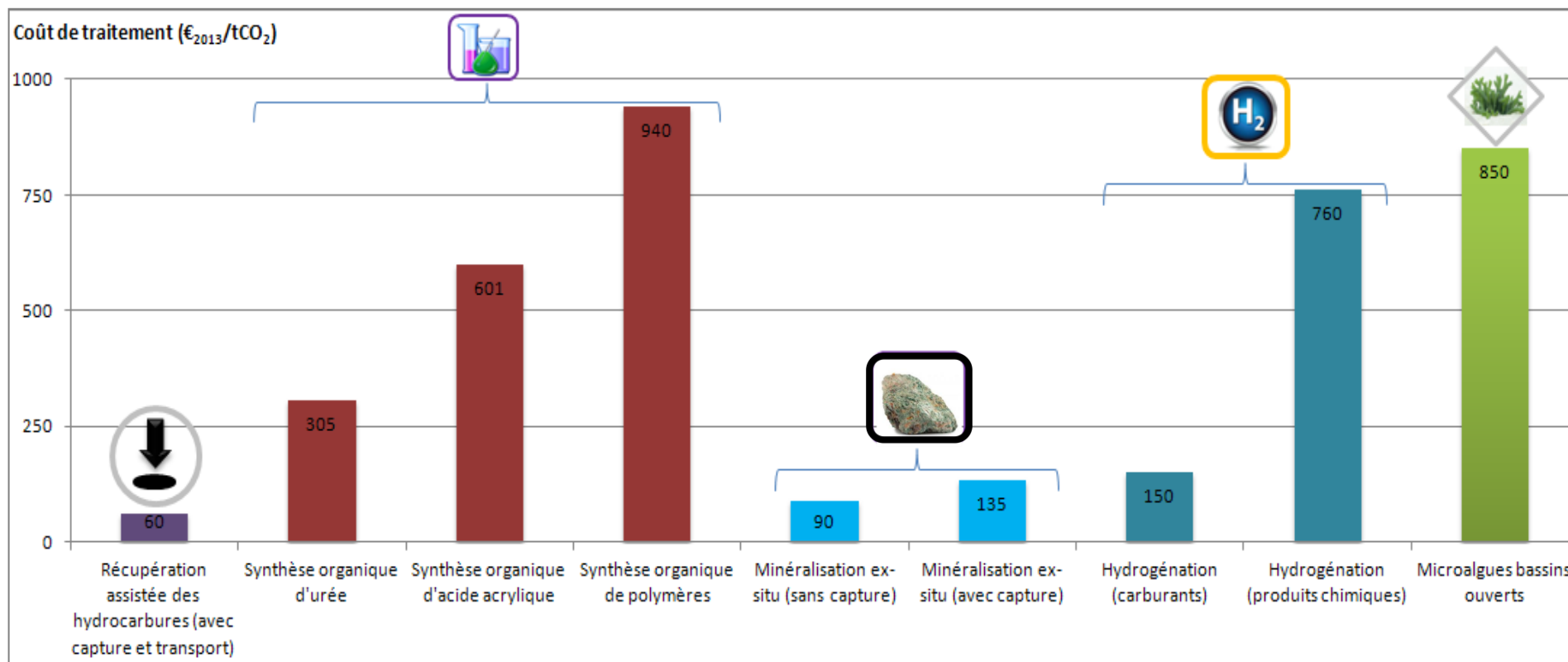


Figure 109 : Synthèse des coûts de valorisation d'une tonne de CO₂

3.2.8 PRISE EN COMPTE DE L'ACCEPTABILITE SOCIALE (POINTS POSITIFS ET ASPECTS NEGATIFS)

Quelques enjeux d'acceptabilité sociale sont recensés dans le Tableau 49 (non exhaustif).

Tableau 49 : Principaux facteurs positifs et négatifs d'acceptabilité sociale des technologies de valorisation du CO₂

	Acceptabilité sociale	
	Points positifs	Points négatifs
Récupération assistée des hydrocarbures	Stockage permanent du CO ₂	Risque de rejet du CO ₂ stocké et incertitudes sur les quantités d'hydrocarbures récupérables
Géothermie profonde	Demande en eau moins importante que pour la RAH	Risque de rejet du CO ₂ stocké et incertitudes sur la durée de vie des sites géothermiques
Utilisations industrielles	Substitution de produits/solvants toxiques grâce au CO ₂ et bilan environnemental positif	Limitation du marché mondial
Synthèse organique	Substitution de produits toxiques et durée de séquestration relativement longue	Limitation du marché mondial
Minéralisation	Durée de séquestration du CO ₂ importante et possible utilisation de déchets et fumées industriels	Acceptabilité des produits pas encore acquise
Hydrogénation / Méthanation	Stockage des énergies renouvelables et produits à valeur énergétique obtenus de manière décarbonée	Forte consommation énergétique et incertitudes économiques pour cette filière
Reformage	Utilisation de deux gaz à effet de serre : CO ₂ et CH ₄	Consommation énergétique élevée
Electrolyse	Couplage possible de ce procédé avec des énergies renouvelables	Manipulation d'hydrogène, source de craintes pour la population
Photoélectrolyse	Utilisation de l'énergie solaire	
Thermochimie	Utilisation et stockage de l'énergie solaire et aucune pollution engendrée	Craintes de la part des populations locales et impact visuel
Culture de microalgues (en systèmes ouverts et fermés)	Utilisation de l'énergie solaire, traitement des eaux usées, reconversion de zones industrielles en déclin, marché alimentaire non affecté et non compétitivité avec des terres agricoles	Développement des OGM, grandes surfaces nécessaires (impact visuel) et fortes consommations en eau et en énergie
Biocatalyse	Utilisation de matériaux biologiques et bilan environnemental encourageant	Possible développement des OGM, besoins en énergie élevés et future consommation d'eau problématique

3.3 Utilisation du CO₂ dans la filière de traitement des déchets

Les possibilités de valoriser du CO₂ sont nombreuses. Le choix d'une voie de valorisation peut être affiné selon différents critères tels que la pureté du CO₂, la proximité ou la disponibilité de ressources (eau, énergie, minéraux, etc.) (Cf. Figure 110).

Un des premiers paramètres à considérer lors de la recherche d'une voie de valorisation est la pureté du CO₂ requise. Avec un traitement du gaz entrant, la pureté peut être améliorée, ce qui permet d'élargir l'éventail des voies de valorisation.

Dans le cas de la filière de traitement des déchets, la qualité et la quantité de CO₂ généré vont orienter vers des techniques de valorisation différentes. Deux approches simplifiées sont présentées ci-dessous : celle d'un incinérateur et celle d'une Installation de Stockage pour les Déchets Non Dangereux (ISDND).

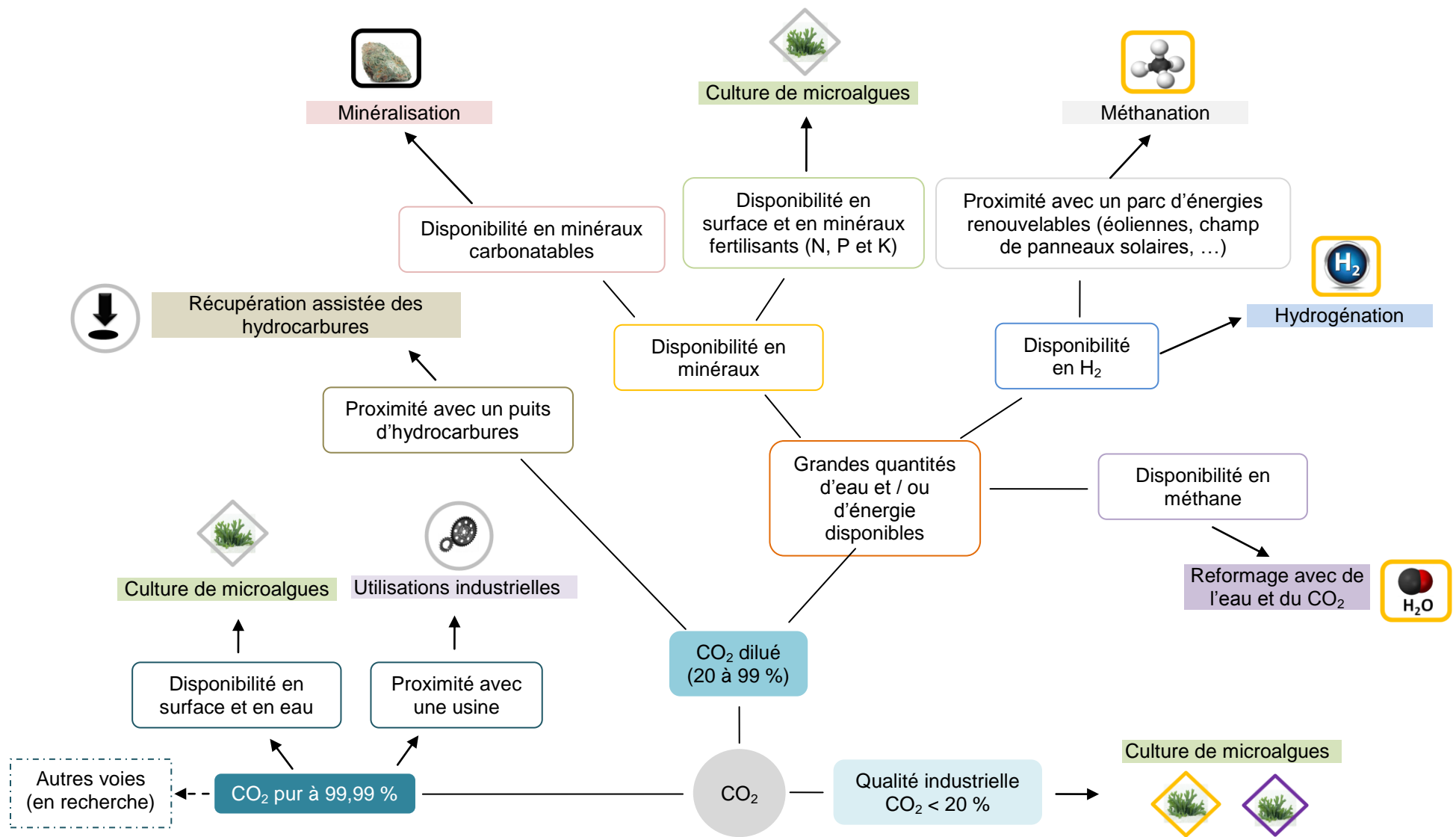


Figure 110 : Critères de choix simplifiés des voies de valorisation








❖ Valorisation du CO₂ en sortie d'un incinérateur

En sortie d'incinérateur, la composition des fumées est très variable et dépend des déchets présents à l'origine. Toutefois, on peut considérer que la **teneur en CO₂** des fumées humides moyenne est comprise **entre 5 et 13 %** (396).

On retrouve au sein de ces fumées de l'eau (entre 10 et 20 %), du dioxyde d'azote (NO₂), de l'oxygène, du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de soufre (SO₂), du chlorure d'hydrogène (HCL), du fluorure d'hydrogène (HF) ainsi que des métaux lourds en très faibles quantités.

Tableau 50 résume les possibilités et freins pour différentes techniques quant à la valorisation du CO₂ issu d'un incinérateur. Les données et éléments s'appuient sur les retours d'expériences propres à chaque voie et présentés au sein de la partie 2.

Tableau 50 : Bilan des données de l'utilisation du gaz en sortie d'incinérateur pour différentes voies de valorisation

	RAH 	Utilisations industrielles 	Minéralisation 	Hydrogénation 	Méthanation 	Reformage 	Culture de microalgues 
Quantité de CO₂ : <i>Entre 90 000 et 110 000 tonnes de CO₂/an³⁷</i>	++ <i>(Quantité correspond aux projets actuels)</i>	— <i>(Potentiel de croissance de cette voie très faible)</i>	++ <i>(Objectif du démonstrateur GreenMag : valoriser 100 000 tonnes de CO₂/an)</i>	— <i>(Quantité trop élevée ; Usine Carbon Recycling International en Islande : 4 500 tonnes de CO₂/an)</i>	— <i>(Pilotes à ce jour ; projet Audi : 3 086 tonnes de CO₂/an)</i>	++ <i>(l'usine de production de méthanol par reformage en Iran produit 3030 tCH₃OH par jour soit une consommation de 4 166 tonnes de CO₂/j)</i>	+ <i>(Capacité de traitement dépend de la surface disponible pour la culture)</i>
Teneur en CO₂ ➤ De 5 à 13 % (sans traitement)	—	—	◆	◆	+	—	++
➤ > 90 % (après traitement)	++	++	++	++	++	++	++
Eau (entre 10 et 20 %)	+	—	◆	◆	◆	+	++
O₂	—	—	◆	◆	—	+	—
CO	—	—	◆	◆	+	●	◆
SO₂	—	—	◆	—	—	—	—
H₂S	—	—	◆	—	—	—	◆
Métaux lourds	●	—	◆	—	—	—	◆

++ : Favorable

+ : Neutre

— : Défavorable

◆ : Axe de recherche actuel

● : Aucune information

³⁷ Moyenne nationale : 100 000 tCO₂/an/incinérateur (6) (17)

Afin de valoriser le CO₂ issu des fumées d'incinérateur, deux options sont envisageables. Il est possible de mettre en place une culture de microalgues ou de traiter les fumées pour utiliser le CO₂ au sein d'une autre technologie plus exigeante en termes de qualité.

En effet, les pilotes menés en Israël à Ashkelon et en France au sein de la cimenterie Ciment Calcia montrent que les rendements de production sont encourageants avec des fumées de qualité industrielle et non traitées. Il est donc envisageable de valoriser le CO₂ d'un incinérateur par la culture de microalgues. Toutefois, il faut prendre en compte que le volume de CO₂ produit est élevé (moyenne de 100 000 tonnes/an). Les installations nécessaires au traitement de ces fumées demandent une surface disponible importante, à l'échelle du problème à traiter.

Les voies par transformation chimique nécessitent l'utilisation de catalyseurs, sensibles aux impuretés, d'où le prétraitement des fumées. Il s'agit du principal enjeu de ces techniques, les mécanismes étant compris et les produits intéressants dans le contexte actuel (notamment les molécules énergétiques via les voies hydrogénation et méthanation). Des recherches sont en cours pour diminuer la sensibilité des catalyseurs, et envisager dès lors l'utilisation directe de fumées d'incinérateur.

❖ Valorisation du CO₂ en sortie d'une ISDND

Une Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux (ISDND) est un site d'enfouissement des déchets ménagers et assimilés. Des géomembranes sont mises en place entre les déchets et le sol, afin d'éviter les pollutions. Dans une telle installation fermée, les déchets fermentent et du biogaz est alors produit.

Ce biogaz produit en sortie d'une installation de stockage est majoritairement composé de méthane et de CO₂, dont le rapport varie selon le substrat d'origine. Cette composition est très variable. La teneur en CH₄ sera d'autant plus importante que les déchets seront riches en éléments H et C. Le Tableau 51 donne des ordres de grandeur de concentrations des composés contenus dans un biogaz.








Tableau 51 : Composition moyenne d'un biogaz « générique » (396) (403)

Composés	Concentrations dans un biogaz « générique »
CH ₄	50 – 75 % vol.
CO ₂	25 – 45 % vol.
H ₂ O	2 – 7 % vol.
H ₂ S	20 – 20 000 ppm _v
N ₂	< 2 % vol.
O ₂	< 2 % vol.
H ₂	≤ 1 % vol

Dans ce cas, le volume de biogaz produit est moindre que celui des fumées issues d'un incinérateur. De ce fait, les principales caractéristiques pour une ISDND sont la disponibilité du CO₂ (en termes de volume) moins importante qu'en sortie d'incinérateur et l'importante teneur en méthane CH₄.

Le Tableau 52 synthétise les possibilités et freins pour différentes techniques quant à la valorisation du biogaz issu d'une ISDND. Les données et éléments s'appuient sur les retours d'expériences propres à chaque voie et présentés au sein de la partie 2.

Tableau 52 : Bilan des données de l'utilisation du gaz en sortie d'une ISDND pour différentes voies de valorisation

	RAH 	Utilisations industrielles 	Minéralisation 	Hydrogénation 	Méthanation 	Reformage 	Culture de microalgues 
Quantité de CO₂ : <i>Entre 10 600 et 44 700 tonnes de CO₂/an (moyenne de 17 ISDND = 32 950 tonnes de CO₂/an)³⁸</i>	— <i>(Quantité de l'ISDND trop diffuse et peu importante par rapport aux besoins en CO₂ : 1,7Mt CO₂/an en moyenne sur Weyburn entre 2000 et 2010)</i>	+	+	— <i>(Quantité trop élevée ; Usine Carbon Recycling International en Islande : 4 500 tonnes de CO₂/an)</i>	— <i>(Pilotes à ce jour ; projet Audi : 3 086 tonnes de CO₂/an)</i>	+	+
Teneur en CO₂ ➤ De 25 à 45 % (sans traitement)	—	—	++	◆	++	—	++
➤ > 90 % (après traitement)	++	++	++	++	++	++	++
CH₄ (de 50 à 75 %)	—	—	—	—	++	++	●
Eau (de 2 à 7 %)	+	—	◆	◆	◆	+	++
H₂S	—	—	◆	—	—	—	++
N₂	—	—	◆	◆	+	●	●
O₂	—	—	◆	◆	+	+	—
H₂	—	—	◆	++	++	—	●
Métaux lourds	●	—	◆	—	—	—	◆

++ : Favorable

+ : Neutre

— : Défavorable

◆ : Axe de recherche actuel

● : Aucune information

³⁸ Moyenne des ISDND de 02320 Allemant, 06270 Villeneuve-Loubet, 13090 Aix-en-Provence, 13240 Septèmes-les-Vallons, 14190 Urville, 26300 Chatuzange-le-Goubet, 26920 Donzère, 33620 Lapouyade, 38290 Satolas-et-Bonce, 54700 Lesménils, 57365 Flévy, 57385 Teting-sur-Nied, 60800 Crépy-en-Valois, 63000 Clermont-Ferrand, 68210 Retzwiller, 88700 Ménarmont, 83340 Le Cannet-des-Maures. Source : données 2011 – IREP (18)

Pour valoriser du CO₂ en sortie d'une ISDND, les options directes sont la culture de microalgues ou la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées pour supprimer les impuretés. La présence de méthane au sein de ces fumées favorise le recours à certaines techniques. Les voies préférentielles sont la méthanation (production de CH₄) et le reformage du méthane avec de l'eau et du CO₂ (nécessitant du CH₄ en grande quantité).

Pour le procédé de méthanation, le pilote d'Etogas a utilisé comme intrant du CO₂ provenant d'un site de production de biogaz. Les résultats ont été positifs, avec un effluent de sortie contenant près de 93 % de méthane et correspondant aux caractéristiques du réseau de gaz allemand.

La technologie de reformage du méthane avec de l'eau et du CO₂ est industrialisée depuis quelques années. La présence de méthane dans le gaz entrant est favorable au procédé.

Pour les autres voies étudiées, la présence de CH₄ et autres composés affectent la réaction (sensibilité des catalyseurs) et/ou diminuent la productivité.

❖ Bilan

Le choix d'une voie de valorisation du CO₂ appropriée dépend de nombreux paramètres qui sont à la fois propres à l'installation de traitement des déchets (caractéristiques des déchets, localisation, quantité et qualité des fumées, etc.) et spécifiques à la voie de valorisation choisie (maturité technologique, efficacité énergétique, disponibilité des intrants nécessaires, acceptabilité sociale...). Ce choix est éminemment lié au marché actuel et potentiel (stable ou en croissance).

Pour l'instant, un obstacle important à la valorisation du CO₂ des unités de traitement de déchets est lié à sa pureté. Des recherches sont en cours pour que certaines voies de valorisation puissent fonctionner directement avec des fumées de combustion. Celles qui nécessitent un CO₂ d'une pureté élevée, sont pénalisées économiquement par les coûts supplémentaires liés au captage du CO₂.

Dans le secteur du traitement de déchets et au niveau économique, les voies préférentielles visant à valoriser le CO₂ peuvent aujourd'hui suivre des stratégies de :

- **limitation des coûts** : la minéralisation ou la récupération assistée de pétrole par exemple offrent des coûts de traitement du CO₂ de moins de 100€/tonne CO₂. *Ces coûts sont cependant à regarder sur l'ensemble de la filière. Si l'on rajoute les étapes de captage (compris entre 40 et 60€/tCO₂ captée) le coût total de traitement d'une tonne de CO₂ (correspondant aux émissions totales d'une tonne de déchets d'ordures ménagères incinérée) est de l'ordre de 135€ dans ce cas Ce qui reste plus élevé que le coût de traitement actuel d'une tonne de déchets par incinération ! (404)*

- **générer des produits à forte valeur ajoutée** : l'acide acrylique généré par hydrogénation du CO₂ permet un bénéfice net proche de 1500€/ t CO₂ utilisé.

- **investissement** : la production d'énergie représente un enjeu majeur actuel et possède un potentiel de marché important. Les voies de valorisation du CO₂ peuvent proposer dans ce domaine :

- une production d'énergie : le coût de production de diesel à partir de CO₂ par hydrogénation peut atteindre moins de 0,5€/kg. Valoriser le CO₂ peut aboutir à différents types de combustibles : méthane, méthanol, hydrocarbures divers, CO, etc...
- une amélioration de l'efficacité énergétique comme pour la géothermie profonde.
- une solution de stockage d'énergie comme pour la méthanation.

- **anticipation de coûts à venir** liés à des **taxes réglementaires** par exemple. Différentes voies de valorisation permettent globalement de réduire l'émission de CO₂ et donc de limiter l'impact de taxe carbone. Il s'agit par exemple de l'EOR, la géothermie profonde, la minéralisation, la culture de microalgues, la synthèse organique de carbonates cycliques qui ont un rapport « quantité de CO₂ émis par quantité de CO₂ valorisé » inférieur à 1.

Les technologies étudiées évoluent au quotidien grâce aux recherches menées et à l'évolution du contexte économique, politique, social et environnemental.

Les avancées technologiques des voies actuellement en phase de R&D et l'industrialisation à venir de techniques pour le moment à l'échelle pilote vont offrir de plus grandes possibilités pour le secteur du traitement des déchets.

Conclusion

Les activités qui génèrent du CO₂ sont nombreuses. Dans les inventaires de gaz à effet de serre, sont comptabilisées différentes sources d'émissions comme la fabrication et l'utilisation de l'énergie, le transport de personnes et de marchandises, la fabrication de produits manufacturés, de produits agricoles, etc.

L'activité de traitement des déchets émettrait annuellement au niveau nationale de l'ordre de 35Mt de CO₂d'après les estimations calculées par la méthode Bilan Carbone® à partir des quantités de déchets produites et traitées en France.

De l'ordre de 83% de ces émissions totales sont canalisées, soit près de 30Mt de CO₂. Cette quantité de carbone est particulièrement intéressante puisqu'elle peut faire l'objet de potentielle valorisation directement, ou après transformation chimique ou biologique.

Parmi les voies actuellement au stade industriel, la **récupération de pétrole** (EOR) utilisant du CO₂ consommerait au niveau mondial environ 70 MtCO₂ (d'une pureté requise de 95%). Elle offre un potentiel de 275Mt à l'horizon 2050. Son utilisation sur le sol français reste néanmoins limitée. Au contraire, la **récupération assistée de la chaleur géothermique profonde** à l'aide de CO₂ a un potentiel de développement en France. Cette technique se trouve pour le moment dans une phase de recherche et développement et pourrait atteindre le stade industriel à l'horizon 2030. Ces deux voies sont intéressantes d'un point de vue stockage de CO₂ puisqu'elles génèrent de l'ordre d'une demi-tonne de CO₂ par tonne de CO₂ utilisé (qui se retrouve en partie stocké de façon permanente).

Les **utilisations industrielles directes** de CO₂ sous forme de solvant, d'agent inerte, de fluide réfrigérant, d'agent « gonflant », de neutralisant chimique, etc....sont nombreuses mais restent limitées quantitativement. Le marché mondial utilise actuellement près de 20 millions de tonnes de CO₂, soit 0,06% des émissions annuelles de CO₂ d'origine anthropique.

En revanche, l'usage futur du CO₂ en **synthèse chimique organique** (sans considérer les produits à valeur énergétique) pourrait atteindre 500 millions de tonnes par an. Actuellement, les voies industrialisées concernent par exemple l'urée fabriquée depuis plus de 40 ans (de l'ordre de 135-138 millions de tonnes de CO₂ valorisé par an), mais aussi l'acide salicylique, les carbonates cycliques... Les améliorations de ces procédés portent notamment sur l'utilisation de CO₂ dilué et contenant des impuretés. A noter que ces réactions de synthèse organique (urée, polymères et carbonates cycliques) semblent peu intéressantes dans l'objectif unique de diminuer le bilan CO₂. La synthèse de l'urée génère en effet plus de 2 tonnes de CO₂ par tonne de CO₂ utilisé. Pour la production de polymère, ce ratio se monte à 5,5.

L'emploi de CO₂, provenant de gaz de combustion préalablement chauffé, pour produire du gaz de synthèse (CO+H₂) à partir de méthane dans les procédés de **reformage**, est intéressant du point de vue environnemental : deux gaz à effet serre sont utilisés comme réactifs. En France, pour améliorer la technique, la recherche concernant le reformage porte aussi bien sur l'amélioration du procédé (catalyseurs, réacteurs) que sur des filières telles que celle de la transformation de biogaz issu de la biomasse (en sortie d'un méthaniseur, composé à 50 % de CH₄ et 50 % de CO₂) en gaz de synthèse puis en biodiesel via le procédé Fischer-Tropsch.

La culture de microalgues consiste à se servir du CO₂ comme d'un « engrais carboné » nécessaire au développement de la matière organique. Elle présente des atouts : utilisation de l'énergie solaire, reconversion de zones industrielles en déclin, non compétitivité avec des terres agricoles, traitement potentiel des eaux usées,... mais doit faire face à une complexité de mise en œuvre, des coûts d'investissement et de production élevés associés à de fortes consommations en eau et en énergie. La quantité de CO₂ nécessaire à cette culture en moyenne est de l'ordre 800 kg de CO₂ par hectare et par jour.

Actuellement, les applications industrielles rentables des micro algues concernent la synthèse de molécules à haute valeur ajoutée.

Les voies classées au stade « pré industriel », ayant un potentiel de développement industriel sous les 5 ans concernent des variantes des techniques précédemment citées. Il s'agit par exemple de la **récupération assistée de gaz naturel dans les veines de charbon**, de **synthèse organique de carbonates cycliques**, de **polymères** ... Dans ces différentes synthèses organiques, l'enjeu principal

est le développement et l'amélioration des catalyseurs. A ce jour, les recherches sont orientées vers le développement de catalyseurs performants, simples de conception, stables, peu coûteux et facilement recyclables.

La **méthanation**, qui consiste à transformer le CO₂ en méthane à partir de H₂ par la réaction de Sabatier, connaît un regain d'intérêt via le procédé Power to Gas. Celui-ci consiste à utiliser les excès de production électrique d'origine renouvelable pour électrolyser de l'eau (production de H₂), capter du CO₂ et le transformer en méthane, facilement stockable et distribuable grâce au réseau d'infrastructures déjà mis en place à travers l'Europe. Cette technologie, dont les premières unités industrielles sont accessibles sur le marché allemand pourrait devenir abordable et toucher un marché de masse d'ici quelques années sous réserve de lever les incertitudes économiques sur cette filière.

D'autres voies, en cours de développement sont testées ou améliorées sur des unités pilotes. Leur développement industriel reste étroitement lié au contexte économique, réglementaire et politique.

La **minéralisation et l'hydrogénation** ont un potentiels d'utilisation de plus de 300Mt de CO₂ chacune à l'horizon 2030 au niveau mondial.

La **minéralisation** du CO₂ consiste à faire réagir le CO₂ avec des oxydes de magnésium ou de calcium pour produire des produits inertes et stables : les carbonates (MCO₃). Cette réaction lente naturellement nécessite d'être accélérée pour une application à l'échelle industrielle. Elle peut demander des pressions allant jusqu'à 150 Bar en minéralisation aqueuse mono étape et des températures de 500°C pour une minéralisation gaz- solide... Elle offre néanmoins une possibilité d'utilisation de fumées industrielles directement sans utilisation de catalyseurs. Cette solution est intéressante de par la disponibilité naturelle des oxydes de magnésium ou de calcium et par le stockage « permanent » du CO₂ qui en résulte (bilan carbone favorable). La minéralisation est une technique appropriée pour la filière de traitement de fumées ou de déchets : des usines de carbonatation utilisant les résidus de déchets urbains traités par incinération fonctionnent déjà et fabriquent des granulats valorisables en travaux publics.

L'**hydrogénation** (réaction chimique avec addition d'une molécule de dihydrogène) du CO₂ permet d'obtenir des produits à valeur énergétique ainsi que des produits chimiques : méthanol, éthanol, hydrocarbures... A ce jour, cette technologie n'est pas compétitive économiquement par rapport à la fabrication de produits issus de la pétrochimie mais sera d'autant plus intéressante commercialement que les produits obtenus seront valorisables et que l'énergie utilisée proviendra de ressources renouvelables (surplus non consommé d'énergie solaire ou éolienne par exemple).

La production d'algo **carburant par la culture d'algues** peut utiliser des effluents industriels peu concentrés en CO₂. Elle présente un potentiel de croissance très important à l'horizon 2020. Le développement de ce marché, qui offre une alternative aux produits pétroliers, est dépendant des conditions économiques et de la volonté politique.

D'autres voies de valorisation du CO₂ actuellement au stade de recherche pourraient atteindre le stade industriel à partir de 2030 (?) en fonction des efforts accomplis en R&D.

Il s'agit par exemple des techniques permettant de produire des hydrocarbures de synthèse et des composés oxygénés telles que d'**Electrolyse**, qui correspondent à la réduction électrochimique du CO₂, ou la **photoélectrolyse**.

La **thermolyse**, qui utilise la chaleur solaire pour décomposer le CO₂ nécessite des infrastructures conséquentes et des températures élevées (>1200°C). En France pays pionnier qui possède un savoir-faire reconnu dans le domaine de la thermochimie (four solaire d'Odeillo), les recherches se concentrent sur l'élaboration/caractérisation de matériaux, l'optimisation des rendements chimiques et énergétiques, le développement de réacteurs solaires et la réalisation d'expérimentations afin d'évaluer les performances à grande échelle.

En **biocatalyse**, le CO₂ peut servir de réactif et être transformé en molécules organiques d'intérêt pour la production d'énergie, de biocarburants ou encore de substances pharmaceutiques. Une avancée significative au niveau de la recherche et notamment une meilleure compréhension des mécanismes et le développement de biocatalyseur sont nécessaires pour permettre un déploiement de cette voie de valorisation.

En termes de traitement des déchets, le choix d'une voie de valorisation du CO₂ appropriée dépend de nombreux paramètres qui sont à la fois propres à l'installation de traitement des déchets (caractéristiques des déchets, localisation, quantité et qualité des fumées, etc.) et spécifiques à la voie de valorisation choisie (maturité technologique, efficacité énergétique, disponibilité des intrants nécessaires, infrastructures, acceptabilité sociale...). Ce choix est éminemment lié aux conditions du marché et à la conjoncture économique (coût de la tonne de CO₂, taxes réglementaires, prix de l'énergie, subventions, valorisation du produit obtenu ...).

Pour l'instant, un des obstacles à la valorisation du CO₂ des unités de traitement de déchets est lié à sa pureté. Des recherches sont en cours pour que certaines voies de valorisation puissent fonctionner directement avec des fumées de combustion. Celles qui nécessitent un CO₂ d'une pureté élevée, sont pénalisées économiquement par les coûts supplémentaires liés au captage du CO₂.

En pratique, pour valoriser le CO₂ issu des fumées d'incinérateur, deux options sont envisageables. Il est possible de mettre en place une culture de microalgues ou de traiter les fumées pour utiliser le CO₂ au sein d'une autre technologie plus exigeante en termes de qualité.

En ce qui concerne le CO₂ issue d'une ISDND, les options directes sont la culture de microalgues ou la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées pour supprimer les impuretés. La présence de méthane au sein des gaz générés conduit naturellement à certaines techniques. Les voies préférentielles sont la méthanation (production de CH₄) et le reformage du méthane avec de l'eau et du CO₂ (nécessitant du CH₄ en grande quantité). Pour les autres voies étudiées, la présence de CH₄ et autres composés affectent la réaction (sensibilité des catalyseurs) et/ou diminuent la productivité

Dans le secteur du traitement de déchets et au niveau économique, les voies préférentielles visant à valoriser le CO₂ peuvent aujourd'hui suivre des stratégies de :

- limitation des coûts : la minéralisation ou la récupération assistée de pétrole par exemple offrent des coûts de traitement du CO₂ de moins de 100€/tonne CO₂. *Ces coûts sont cependant à regarder sur l'ensemble de la filière. Si l'on rajoute les étapes de captage (compris entre 40 et 60€/tCO₂ captée) le coût total de traitement d'une tonne de CO₂ (correspondant aux émissions totales d'une tonne de déchets d'ordures ménagères incinérée) est de l'ordre de 135€ dans ce cas Ce qui reste plus élevé que le coût de traitement actuel d'une tonne de déchets par incinération !*

- générer des produits à forte valeur ajoutée : l'acide acrylique généré par hydrogénation du CO₂ permet un bénéfice net proche de 1500€/ t CO₂ utilisé.

- investissement stratégique : la production d'énergie représente un enjeu majeur actuel et possède un potentiel de marché important. Les voies de valorisation du CO₂ peuvent proposer dans ce domaine :

- une production d'énergie : le coût de production de diesel à partir de CO₂ par hydrogénation peut atteindre moins de 0,5€/kg. Valoriser le CO₂ peut aboutir à différents types de combustibles : méthane, méthanol, hydrocarbures divers, CO, etc...
- une amélioration de l'efficacité énergétique comme pour la géothermie profonde.
- une solution de stockage d'énergie comme pour la méthanation.

- anticipation de coûts à venir liés à des taxes réglementaires par exemple. Différentes voies de valorisation permettent globalement de réduire l'émission de CO₂ et donc de limiter l'impact de taxe carbone. Il s'agit par exemple de l'EOR, la géothermie profonde, la minéralisation, la culture de microalgues, la synthèse organique de carbonates cycliques qui ont un rapport « quantité de CO₂ émis par quantité de CO₂ valorisé » inférieur à 1.

Les technologies étudiées évoluent au quotidien grâce aux recherches menées et à l'évolution du contexte économique, politique, social et environnemental.

Les avancées technologiques des voies actuellement en phase de R&D et l'industrialisation à venir de techniques pour le moment à l'échelle pilote vont offrir de plus grandes possibilités pour le secteur du traitement des déchets.

4 Bibliographie

1. **ADEME.** *Déchets - Edition 2012 - Chiffres clés.* s.l. : © ADEME Éditions 2012, 2012. p. 50.
2. **INSEE.** Enquête sur la production de déchets non dangereux en 2006 et en 2008. 2010. www.insee.fr/fr/themes/detail.asp?reg_id=99&ref_id=dechets.
3. **Ministère de l'écologie et du développement durable.** *Etude pilote sur les déchets de l'agriculture en France - Rapport final.* Mars 2005.
4. **ADEME.** Déchets du bâtiment. ADEME. [En ligne] [Citation : 26 septembre 2013.] <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?m=3&cid=96&catid=24697>.
5. —. *ITOM : les Installations de Traitement des Ordures Ménagères - Résultats 2010.* 2012. p. 17.
6. **CITEPA.** *OMINA - Organisation et Méthodes des Inventaires Nationaux des émissions Atmosphériques en France.* 2012. <http://citepa.org/publications/Inventaires.htm>. Réf. CITEPA 956.
7. **SINOE.** Déchets : Observer - Analyser - Decider. SINOE. [En ligne] 2012. <http://www.sinoe.org/>.
8. **Association Bilan carbone.** Tableurs Bilan Carbone® V7.1.04. [Logiciel]. 2013. <http://www.associationbilancarbone.fr/le-bilan-carbone%C2%AE/telechargements>.
9. **RECORD.** *Application de la méthode Bilan Carbone® aux activités de gestion des déchets.* 2008. p. 133. n°07-1017/1A.
10. **IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change.** Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories - Volume 5 - Waste. [En ligne] 2006. <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol5.html>.
11. **ADEME.** Bilan Carbone Entreprises et Collectivités - Guide des facteurs d'émission - v6.1. *Chapitre 7 – Prise en compte des déchets directs et des eaux usées.* [En ligne] Juin 2010. http://www.associationbilancarbone.fr/private/88/field-fichier/guides_facteurs_demissions_v6.1.zip.
12. **FNADE.** *Le secteur des déchets ménagers et son rôle dans la lutte contre le changement climatique.* 2007.
13. **ADEME.** *Programme de recherche de l'ADEME sur les émissions atmosphériques du compostage. Connaissances acquises et synthèse bibliographique.* 2012. p. 243.
14. **Base Carbone.** [En ligne] 2013. www.basecarbone.fr.
15. **APESA.** *Banque de données – expérimentations Potentiels Méthanogènes.* 2013. Données non publiées.
16. **Spokas et al.** *Methane mass balance at three landfill sites: What is the efficiency of capture by gas collection systems?* 2005.
17. **European Environment Agency (EEA)** . National emissions reported to the UNFCCC and to the EU Greenhouse Gas Monitoring Mechanism . [En ligne] 2013. Created : May 28, 2012 Published : Sep 05, 2012 Last modified : Jan 10, 2013 03:19 PM . <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/national-emissions-reported-to-the-unfccc-and-to-the-eu-greenhouse-gas-monitoring-mechanism-6>.
18. **CNIID.** La France de l'Incineration. [En ligne] 2012. <http://www.france-incineration.org/>.
19. **IREP - Registre français des émissions polluantes.** Données 2011. [En ligne] 2013. <http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php>.
20. **CITEPA.** Présentation. *Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique.* [En ligne] 2013. <http://www.citepa.org/fr/le-citepa/presentation>.
21. —. rapport CCNUCC. *Rapport national pour la France au titre de la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC).* [En ligne] Mars 2012. 1364 pages. http://www.citepa.org/images/III-1_Rapports_Inventaires/ccnucc_france_2012_sec.pdf.
22. —. Rapport Secten - Inventaires des émissions des polluants dans l'atmosphère en France. [En ligne] avril 2012. www.citepa.org/images/III-1_Rapports_Inventaires/secten_avril2012-indb_sec.pdf.
23. **Braschel, Nina et Alfred, Posch.** A review of system boundaries of GHG emission inventories in waste management. *Journal of Cleaner Production.* 2013, Vol. 44, pp. 30-38.
24. **RECORD.** *Les procédés de capture du CO2. Cas des unités de traitement et de valorisation thermique des déchets. Etat de l'art.* 2013. p. 119. n°11-0236/1A.
25. **APESA.** *Projet Gestinn, Guide sur l'Eco-innovation, Valorisation du CO2.* 2008.
26. **Global CCS institute.** *Accelerating the uptake of CCS: Industrial use of captured carbon dioxide.* 2011. p. 260.
27. **House of Commons Science and Technology Committee.** *Meeting UK energy and climate needs : the role of carbone captage and storage.* 2006.
28. **ARI.** *Optimization of CO2 Storage in CO2 Enhanced Oil Recovery Projects.* 2010.
29. *Récupération assistée de gaz non conventionnels par injection de CO2.* **Broseta, Daniel.** Paris : s.n., 2013.
30. **ADEME.** *Panorama des voies de valorisation du CO2.* 2010.

31. **National Energy Technology Laboratory.** *CO2 Impurity Design Parameters.* 2012. DOE/NETL-341/011212.
32. **Smith, S.A., et al.** *Zama Acid Gas EOR, CO2 Sequestration, and Monitoring Project.* 2011. pp. 3957–3964.
33. **GreenFire Energy.** *Update of a trial of CO2-based geothermal at the St.Johns Dome.* 2012.
34. **Chambron, N. (Air Liquide).** *La capture du CO2.* 2011.
35. **Melzer, L. Stephen.** *Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery (CO2 EOR): Factors Involved in Adding Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS) to Enhanced Oil Recovery.* 2012.
36. **NETL.** *Improving Domestic Energy Security and Lowering CO2 Emissions with "Next Generation" CO2-Enhanced Oil.* 2011.
37. **Lindauer, R. et Lindauer, J.** *Recovery of hydrocarbons from subterranean reservoirs.* 2885003 1959.
38. **Koottungal, L.** *Special Report: EOR/Heavy Oil Survey: 2010 Worldwide EOR Survey.* 2010.
39. **Carbon Sequestration Leadership Forum.** *CO2 Utilization Options Task Force Phase 1 Report.* 2012. CSLF-T-2012-14.
40. **NETL.** *Storing CO2 and Producing Domestic Crude Oil with Next Generation CO2-EOR.* 2009.
41. **Carbon Management Canada.** [En ligne] 2012. <http://www.cmc-nce.ca/research/recovery/>.
42. **Sharman, H.** *CO2 Based EOR Projects – Potential, Difficulties and Opportunities.* 2004.
43. **Metstor.** *Combien coûtera le captage et stockage du CO2. Metstor — captage & stockage du CO2 - Système d'information géographique sur le captage et stockage géologique du CO2 en France.* [En ligne] 2013. <http://www.metstor.fr/Combien-couter-le-captage-et.html>.
44. **Denbury Resources Inc.** *Anthropogenic CO2 Sources.* 2009.
45. **Jaramillo, P., Michael Griffin, W. et McCoy, S.T.** *Life Cycle Inventory of CO2 in an Enhanced Oil Recovery System.* 2009.
46. **République Française - Ministère des affaires étrangères.** *Etude d'impact, Projet de loi OSPAR.*
47. **Olah G. et al.** *Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons.* 2009.
48. **IFP, ADEME, BRGM.** *Les projets de captage et stockage du CO2 dans le monde (poster).* 2009.
49. **IAE.** *Joint IEA-OPEC workshop on CO2-enhanced oil recovery with CCS.* Kuwait : s.n., 2012.
50. **Lessons Learned: IEAGHG Weyburn-Midale CO2 Monitoring & Storage Research Project.** **Whittaker, Steve et Wildgust, Neil.** Dusseldorf : s.n., 2011.
51. **TNO.** *K12-B, CO2 storage and enhanced gas recovery.* [En ligne] 2012. www.tno.nl/downloads/357beno.pdf.
52. **CO2-Cato.** [En ligne] <http://www.co2-cato.org/cato-2/locations/regions/western-netherlands/gdf-k12-b-offshore-co2-injection-project>.
53. **Upstream.** [En ligne] 2012. <http://www.upstreamonline.com/live/article1247878.ece>.
54. **ADEME.** *VASCO Valorisation et Stockage du CO2.* Synthèse publique de projet de R&D sur le captage, stockage géologique et valorisation du CO2. 2011. Convention 1194C0001.
55. **Marseille Fos.** *The VASCO: project Valuation and storage of CO2.* CSS Paris Symposium. 2009.
56. **Global CCS institute.** *Accelerating the uptake of CCS: Industrial use of captured carbon dioxide.* 2011.
57. **Pruess, Karsten.** *Enhanced geothermal systems (EGS) using CO2 as working fluid - A novel approach for generating renewable energy with simultaneous sequestration of carbon.* 2006.
58. **Randolph, Jimmy B., et al.** *Wellbore Heat Transfer in CO2-based Geothermal Systems.* 2012.
59. **Enhanced Oil Resources Inc.** [En ligne] 2009. www.thefreelibrary.com/Enhanced+Oil+Resources+Inc.+Announces+Joint+Venture+with+GreenFire...-a0207111742.
60. **Global CCS institute.** *Accelerating the uptake of CCS: Industrial use of captured carbon dioxide.* 2011.
61. **Gurgenci, Hal.** *Electricity generation using a supercritical CO2 geothermal siphon.* 2009.
62. **GreenFire Energy.** [En ligne] 2013. <http://www.greenfireenergy.com/commercialization-of-co2g/superior-economics.html>.
63. **Buscheck, Thomas A., et al.** *Analysis on operational strategies for utilizing CO2 for geothermal energy production.* 2013.
64. **Tonnet, Nicolas.** *Animateur de recherche au service Recherche et Technologies avancées de l'ADEME.* Mars 2014.
65. **U.S. Department of Energy (DOE).** *Laboratory and Field Experimental Studies of CO2 as Heat Transmission Fluid in Enhanced Geothermal Systems (EGS).* 2010.
66. **GreenFire Energy.** [En ligne] 2010. <http://www.businesswire.com/news/home/20100922005827/en/GreenFire-Energy-Announces-2-Million-DOE-Grant>.

67. **Geodynamics**. [En ligne] 2013. <http://www.geodynamics.com.au/Our-Projects/Innamincka-Deeps.aspx>.
68. **U.S. Department of Energy (DOE)**. [En ligne] March 2013. <http://www4.eere.energy.gov/geothermal/projects/173>.
69. **Clean Energy Cryostar**. [En ligne] 2008. <http://www.energie-propre-en-alsace.fr/projet-geothermie-soultz-sous-forets.php>.
70. **EDF**. [En ligne] 2013. <http://collectivites.edf.com/actualites-et-temoignages/actualites-et-temoignages/toutes-les-actualites/un-projet-visionnaire-geothermie-a-soultz-sous-forets-52365.html>.
71. **Brown, Donald W**. *Geothermal power production utilizing supercritical CO2 combined with deep earth carbon sequestration*. Los Alamos National Laboratory. 2000.
72. **Mahboub, Radia**. *Applications du CO2 supercritique en synthèse organique et obtention de molécules organiques finement divisées*. 2011.
73. **Casamyou, Yannick et Dumergues, Laurent**. *Etude technico-économique sur la mise en place de filières de valorisation de CO2 en Aquitaine - Dans le cadre du projet ANR 'PYROCAPT'*. 2011.
74. **Techniques de l'Ingénieur**. CO2 supercritique : mais pour quelles applications industrielles ? *Techniques de l'Ingénieur*. [En ligne] novembre 2009. http://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/environnement-thematique_191/co2-supercritique-mais-pour-quelles-applications-industrielles-article_6502/.
75. **Amsonic**. Nettoyage CO2 liquide. *Amsonic-Hamo*. [En ligne] 2013. <http://www.amsonic-hamo.com/amsonic-webseite/uploadfiles/cc83632/83e6b70a-19dc-4569-80f3-9024462d9796.pdf>.
76. **AXIMA Réfrigération GDF Suez**. CO2 en réfrigération. *AXIMA Réfrigération GDF Suez*. [En ligne] http://www.aximaref.com/francais/co2/refrigeration/index_refrigeration.php.
77. **ADEME, Laurent Gagnepain** -. *La climatisation automobile - Evolution de la réglementation*. 2005.
78. **Parsons Brinckerhoff and Global CCS Institute**. *Accelerating the uptake of CCS : Industrial use of captured carbon dioxide*. Mars 2011.
79. **AQUAM régénération**. Traitement CO2. *AQUAM régénération*. [En ligne] <http://www.aquam.fr/traitement.pdf>.
80. **Cemagref et Unité de recherche Génie des Procédés Frigorifiques**. *Valorisation des hydrates de gaz pour la réalisation de nouveaux fluides frigoporteurs diphasiques*. 2005.
81. **PlanèteTerre - Les sciences de la Terre pour la société**. *Les hydrates de gaz*. 2007.
82. **Aresta, Michele**. Greenhouse gases: Mitigation and utilization. *Carbon Dioxide Utilization: Chemical, Biological and Technological Applications*. 2007.
83. **Messer France & Techniques de l'ingénieur**. L'impact carbone de l'utilisation de gaz industriels. *Techniques de l'ingénieur*. [En ligne] 4 mai 2011. http://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/environnement-securite-energie-thematique_191/l-impact-carbone-de-l-utilisation-de-gaz-industriels-article_60020/.
84. **Zalomaeva, Olga V., et al**. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides or olefins and CO2 catalyzed by metal-organic frameworks and quaternary ammonium salts. *Journal of Energy Chemistry*. 2013, Vol. 22, pp. 130–135.
85. **Aresta, Michele**. Carbon Dioxide Reduction and Uses as a Chemical Feedstock. *Activation of Small Molecules*. Weinheim : Edited by William B. Tolman, 2010.
86. **North, Michael**. Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides. *New and Future Developments in Catalysis*. Amsterdam : Steven L. Suib, Elsevier, 2013, Chapter 13, pp. 379-413. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53882-6.00014-0>.
87. **Sakadura, Toshiyasu, Choi, Jun-Chul et Yasuda, Hiroyuki**. Transformation of Carbon Dioxide. *Chemical Reviews*. 2007, Vol. 107, pp. 2365-2387.
88. **Styring, Peter et Jansen, Daan**. *Carbon Capture and Utilisation in the green economy: Using CO2 to manufacture fuel, chemicals and materials*. Centre for Low Carbon Futures. 2011. p. 68. Report no. 501. ISBN: 978-0-9572588-1-5.
89. **BASF**. Scientists to produce superabsorbents from carbon dioxide. *BASF - The Chemical Company*. [En ligne] 26 Novembre 2010. <http://basf.com/group/pressrelease/P-10-495>.
90. **Behr, A. et Henze, G**. Use of carbon dioxide in chemical syntheses via a lactone intermediate. *Green Chemistry*. 2011, Vol. 13, pp. 25-39.
91. **Ballivet-Tkatchenko, Danielle**. CNRS Bourgogne - Thématique de la synthèse organique à partir de CO2. *Entretien téléphonique*. 11 Juillet 2013.
92. **FERTIL**. CO2 Recovery Plant to Urea production in Abu Dhabi. *Zero Emission Resource Organisation*. [En ligne] 2008. <http://www.zeroco2.no/projects/co2-recovery-plant-to-urea-production-in-abu-dhabi>.
93. **Kim, Seung Hyo, Kim, Kwang Hee et Hong, Soon Hyeok**. Carbon Dioxide Capture and Use: Organic Synthesis Using Carbon Dioxide from Exhaust Gas. *Angewandte Chemie International Edition*. Décembre 2013, Vol. 53, 3, pp. 771 –774.

94. *Synthesis of Cyclic Carbonates From Waste CO₂ or Atmospheric*. **North, Michael, et al.** Alexandria : s.n., 2013. 12th International Conference on Carbon Dioxide Utilization.
95. **Aresta, Michele.** Carbon Dioxide Utilization: Chemical, Biological and Technological Applications. [éd.] Canada Ed. Kingston. *Greenhouse gases: Mitigation and utilization*. Kingston : s.n., 2007, pp. 123-149.
96. **Ceresana.** [En ligne] 2012. <http://www.ceresana.com/en/market-studies/agriculture/urea/>.
97. **Novomer.** *Novomer : catalyzing green chemistry*. [En ligne] [Citation : 19 septembre 2013.] <http://www.novomer.com/?action=main>.
98. **Gresser, Robert.** *CO₂ valorization: a new opportunity for a sustainable industry*. 2011.
99. **VCI, DECHEMA.** *Position paper: Utilisation and Storage of CO₂*. 2009.
100. *European Workshop: "CO₂: From Waste to Value"*. **Leitner, Walter.** Brussels : s.n., 2011.
101. **Mazaud, Jean-Paul.** *Urée*. s.l. : Techniques de l'Ingénieur, 2001.
102. *Novel Catalytic Transformations for the Chemical Recycling of CO₂*. **Cantat, Thibault (CEA).** Paris : Journée CO₂ : Déchet ou molécule valorisable ?, 2013.
103. **Bayer Material Science.** CO₂ as a new source of carbon. From climate offender to useful material. *Bayer Material Science*. [En ligne] 2013. <http://www.materialscience.bayer.com/Media/Special/Features/CO2-Projects.aspx>.
104. **CORDIS Europa.** [En ligne] 2013. http://cordis.europa.eu/search/index.cfm?fuseaction=proj.document&PJ_RCN=12385455.
105. *Chemical utilization of CO₂, sustainability assessment*. **Pongracz, Eva, et al.** [éd.] Hyvärinen M., Pitkäaho S. and Keiski R. L. (eds.) Pongrácz E. University of Oulu, Finland : s.n., 2010. Clean air research at the University of Oulu. pp. 93 - 96. Proceeding of the SkyPro conference. ISBN 978-951-42-6199-2.
106. **Styring, Peter et Armstrong, Katy.** *Catalytic carbon dioxide conversions to value-added chemicals*. 2011.
107. *European Workshop: "CO₂: From Waste to Value"*. **Gürtler, Christoph.** Brussels : s.n., 2011.
108. **Gresser, Robert.** Coordinateur du projet Vitesse2. *Entretien téléphonique*. Mai 2013.
109. *Properties of poly (propylene carbonate) produced via SK energy's Greenpol TM technology*. **Ok, Myung-Ahn et Jeon, Minh.** 2011. ANTEC - CONFERENCE PROCEEDINGS-; 2134-2139 .
110. **Chemicals Technology.** Bayer MaterialScience CO₂-to-Plastics Pilot Plant, Germany. *Chemicals Technology*. [En ligne] 2012. <http://www.chemicals-technology.com/projects/bayer-co2-plastics/>.
111. **Cardia Bioplastics.** Cardia and University of Sydney explore PPC applications. [En ligne] 2013. <http://www.cardiabioplastics.com/news/13/57/2013-04-23/cardia-and-university-of-sydney-explore-ppc-applications/?page=1>.
112. **SAHYOG.** [En ligne] 2013. <http://www.sahyog-projects-database.eu/details.php?id=265>.
113. **ANR (Agence Nationale de la Recherche).** Chimie et procédés pour un développement durable (CP2D) 2008 : projet SUSE. [En ligne] 2008. [http://www.agence-nationale-recherche.fr/projet-anr/?tx_lwmsuivibilan_pi2\[CODE\]=ANR-08-CP2D-0018](http://www.agence-nationale-recherche.fr/projet-anr/?tx_lwmsuivibilan_pi2[CODE]=ANR-08-CP2D-0018). ANR-08-CP2D-0018 .
114. **SUSE.** *Sustaining carbonic esters synthesis with carbon dioxide feedstock (SUSE) - Annual Report 2010*. Oulu (Finlande) : Sustainable Production and Products, 2010. <http://www.aka.fi/Tiedostot/Tiedostot/KETJU/Vuosiraportit%202010/SUSE%20SUSTAINING%20CARBONIC%20ESTERS%20SYNTHESIS%20WITH%20CARBON%20DIOXIDE%20FEEDSTOCK.pdf> .
115. **CyclicCO₂R.** [En ligne] 2013. <http://www.cyclicco2r.eu/about-cyclicco2r/overview-of-work-packages/>.
116. **Centre for Low Carbon Futures.** *Carbon Capture and Utilisation in the green economy: Using CO₂ to manufacture fuel, chemicals and materials*. 2011.
117. **Baciocchi, Renato.** *Ex-situ mineral carbonation*. Université de Rome. 2008.
118. **Intergovernmental Panel on Climate Change.** *Carbon Dioxide Capture and Storage*. 2005.
119. *Le stockage du CO₂ dans les résidus miniers : une composante de la mine verte*. **Beaudoin, Georges.** Québec : s.n., 2012.
120. **Bonfils, Benjamin.** *Mécanismes et verrous de la carbonatation minérale du CO₂ en voie aqueuse*. Thèse (Université de Toulouse). 2012.
121. **Bourgeois, Florent.** *Laboratoire de Génie Chimique (UMR5503), INP-ENSIACET (Toulouse)*. 25 Juin 2013.
122. **Gimenez, Michel.** Directeur Projets CO₂ chez Lafarge. *Entretien téléphonique*. 26 Juin 2013.
123. **BRGM.** *Identification de sites miniers favorables pour la carbonatation minérale ex-situ du CO₂*. 2011.
124. **Smart Planet.** [En ligne] Juin 2012. <http://www.smartplanet.com/blog/intelligent-energy/skyonics-twist-on-carbon-capture-turns-co2-into-baking-soda/17059>.
125. **Greening of Oil.** [En ligne] 2010. <http://www.greeningofoil.com/post/Calera-aims-to-eliminate-CO2-emissions-threat.aspx>.

126. **Brown Coal Innovation, Anlec r&d, Global CCS Institute.** *Novel CO2 Capture Task Force Report.* 2011.
127. **Zevenhoven, Ron et Fagerlund, J.** *CO2 fixation by mineral matter; the potential of different mineralization routes.* 2009.
128. **Jones, Joe.** Carbon Capture and mineralization: coal's new savior. s.l. : Energy Digital, Août 2012. <http://www.energydigital.com/magazines/11482>.
129. **Priestnall, Michael.** *Making money from mineralisation of CO2.* Carbon Capture Journal. 2013. <http://www.globalccsinstitute.com/institute/news/making-money-mineralisation-co2>.
130. **Bodénan, Françoise.** BRGM (coordinatrice du projet CARMEX). *Entretien téléphonique.* 27 Juin 2013.
131. **Verduyn, Marcel, et al.** *Review of the various CO2 mineralization product forms.* 2011.
132. **Rayson, M. et al.** *Mineral Sequestration on CO2 - Group 2, Phase 3.* University of Newcastle. 2008. Pris du Rapport: Novel CO2 capture task force report.
133. *The ICS Process — Carbon capture and storage by integrated mineralisation.* **Hunwick, Richard.** Berlin : s.n., 2010. EXPPERTS 2010 Conference.
134. **Werner, Mischa et al.** *Direct flue gas CO2 mineralization using activated serpentine: Exploring the reaction kinetics by experiments and population balance modelling.* 2011.
135. **Khool, H.H. et al.** *Carbon capture and utilization: preliminary life cycle CO2, energy, and cost results of potential mineral carbonation.* 2011.
136. **International Aluminium Institute.** *Bauxite Residue Management: Best Practice.* 2013.
137. **Calera.** [En ligne] 2012. http://calera.com/index.php/about_us/.
138. **Skyonic.** *DOE Awards Skyonic \$25M to Build Largest Carbon Mineralization Plant.* Juillet 2010.
139. **NSW Government.** [En ligne] <http://www.resources.nsw.gov.au/resources/low-emissions-coal/nsw-clean-coal-fund-research-projects>.
140. **Carbon 8.** Discover our award-winning, patented solution for soil & waste treatment: Accelerated Carbonation Technology. [En ligne] 2008. <http://www.c8s.co.uk/technology.php>.
141. **Universität Bayreuth, Department of Hydrology.** [En ligne] 2011. http://www.hydro.uni-bayreuth.de/hydro/en/forschung/proj/detail.php?id_obj=63066&no_frame=1.
142. **Council for Geoscience.** *Scoping Study on CO2 Mineralization Technologies.* 2011.
143. **CARMEX.** [En ligne] <http://carmex.brgm.fr/default.aspx>.
144. **SAPICO2.** *SAPICO2. Programme européen de coopération transfrontalière.* [En ligne] 2013. http://www.interreg4a-manche.fr/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=3&sobi2Id=3129&Itemid=0&lang=fr.
145. **IPCC.** *Carbon Dioxide Capture and Storage.* 2005.
146. **Journal de l'environnement.** [En ligne] Juin 2012. <http://www.journaldelenvironnement.net/article/la-mineralisation-du-co2-une-fausse-bonne-idee,29676>.
147. **Kauw, M.** *Recycling of CO2, the perfect biofuel?* 2012.
148. **Carbon Recycling International.** *Technology. Carbon Recycling.* [En ligne] 2012. http://www.carbonrecycling.is/index.php?option=com_content&view=article&id=3&Itemid=2&lang=en.
149. **Ministère des Affaires Étrangères et Européennes.** L'acide méthanoïque CH2O2 pourrait-il remplacer l'essence? *Bulletins Electroniques.* [En ligne] 2008. <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/54627.htm>.
150. *Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuel.* 148, 2009, Catalysis Today, pp. 191-205.
151. **DotyEnergy.** *Overview of the Energy Challenge, and the Science and Engineering of WindFuels/CARMA.* 2012.
152. **Collignon, Nathalie.** AREVA (Direction de Recherche et Innovation). *Entretien téléphonique.* 24 Juin 2013.
153. **Boretti, Alberto.** *Renewable hydrogen to recycle CO2 to methanol.* 2013.
154. **Abidin V. et al.** *Valorization of CO2 Emissions into Ethanol by an Innovative Process .* 2011.
155. **Doty Energy.** *Toward efficient reduction of CO2 to CO for renewable fuels.* 2010.
156. **Broust, F. et al.** *Biocarburants de seconde génération et bioraffinerie.* 2013.
157. **Welker-Nieuwoudt, C.** *The Fischer-Tropsch Process: generating synthetic fuels.* 2011.
158. **Carbon Recycling International.** *Carbon Recycling.* [En ligne] 2013. http://www.carbonrecycling.is/index.php?option=com_content&view=article&id=14&Itemid=8&lang=en.
159. **Bartels, Jeffrey R., Pate, Michael B. et Olson, Norman K.** *An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources.* 2010. pp. 8371-8384.
160. **Collignon, N.** *Low CO2 electricity massive Storage & Carbon matters Recycling.* [En ligne] 2012. http://gdfsuez.university.momindum.com/journee-prospective-2012/sequence6_en/index.html#.
161. **CEA.** www.cea.fr. [En ligne] 2012. <http://www.cea.fr/jeunes/themes/les-energies-renouvelables/l-hydrogene/les-modes-de-production-de-l-hydrogene>.

162. —. *Les technologies de l'hydrogène au CEA*. 2012.
163. *Green Diesel from Biomass via Fischer-Tropsch synthesis: new insights in gas cleaning and process design*. **Boerrieger, H. et Den Uil, H.** Strasbourg : s.n., 2002, Pyrolysis and gasification of biomass and waste, Expert meeting.
164. **Mannvit**. Ground Breaking for first CO₂ to Methanol Plant. *Mannvit*. [En ligne] 2009. <http://www.mannvit.com/AboutUs/News/Readarticle/ground-breaking-for-first-co2-to-methanol-plant->
165. **Mitsui Chemical** . [En ligne] 2008. <http://www.mitsuichem.com/release/2008/080825e.htm>.
166. **National Renewable Energy Laboratory**. NREL Improves System Efficiency and Increases Energy Transfer with Wind2H₂ Project, Enabling Reduced Cost Electrolysis Production. [En ligne] 2010. http://www.nrel.gov/hydrogen/renew_electrolysis.html.
167. **U.S. Department of Energy**. DOE Announces New Hydrogen Cost Goal. *Energy Efficiency & Renewable Energy*. [En ligne] 2005. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/news_cost_goal.html.
168. **Doty Windfuels**. Introduction to WindFuels and CARMA Economics. [En ligne] Octobre 2012. <http://www.dotyenergy.com/Economics/EconOverview.htm>.
169. **Bucaille A. (AREVA)**. *Can we recycle CO₂? Technical considerations*. 2010.
170. **Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible**. *Rapport annuel d'activités H₂ et piles à combustible*. 2011.
171. **Doty WindFuels**. *Doty Energy*. [En ligne] 2008. <http://www.dotyenergy.com/Introduction/primer.htm>.
172. **Green Freedom**. *A concept for producing carbon-neutral synthetic fuels and chemicals*. 2007.
173. **Blue Fuel Energy**. [En ligne] 2013. <http://bluefuelenergy.com/>.
174. **CHFCA**. [En ligne] 2012. <http://www.chfca.ca/members/member-directory/small-business-members/blue-fuel-energy-corporation-273>.
175. **Wesselbaum S. et al.** *Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol by Using a Homogeneous Ruthenium-Phosphine Catalyst*. 2012.
176. **Universität Freiburg**. Green Fuel from Carbon Dioxide. *Alphagalileo*. [En ligne] 2013. <http://www.alphagalileo.org/Organisations/ViewItem.aspx?OrganisationId=7745&ItemId=120991&CultureCode=en>.
177. **U.S. Naval Research Laboratory**. From Seawater to CO₂. *NRL Navy*. [En ligne] 2013. <http://www.nrl.navy.mil/media/news-releases/2012/fueling-the-fleet-navy-looks-to-the-seas>.
178. **Mitsui Chemicals**. [En ligne] 2013. http://www.mitsuichem.com/techno/strategy_01.htm.
179. **Air Fuel Synthesis**. [En ligne] 2011. <http://www.airfuelsynthesis.com/technology.html>.
180. **Volkswagen**. Biofuel: Daimler and Volkswagen acquire a stake in Choren Industries. [En ligne] 2013. <http://088892.com/Biocarburant-Daimler-et-Volkswagen-entrent-au-capital-de-Choren-Industries-2259.htm>.
181. **Chemicals Technology**. George Olah CO₂ to Renewable Methanol Plant, Reykjanes, Iceland. *Chemicals-Technology*. [En ligne] 2012. www.chemicals-technology.com/projects/george-olah-renewable-methanol-plant-iceland/.
182. **Carbon Recycling International**. *Carbon Recycling*. [En ligne] 2010. Landsvirkjun and CRI in joint feasibility study on locating Renewable Methanol plant near Krafla geothermal power station. http://www.carbonrecycling.is/index.php?option=com_phocadownload&view=category&id=1%3Aenglish&lang=en.
183. **Gresser, Robert**. projet VITESSE2. *ANR*. [En ligne] 2010. [http://www.agence-nationale-recherche.fr/programmes-de-recherche/energie-durable/systemes-energetiques-efficaces-et-decarbones/fiche-projet-eesi-2010/?tx_lwmsuivibilan_pi2\[CODE\]=ANR-10-EESI-0006](http://www.agence-nationale-recherche.fr/programmes-de-recherche/energie-durable/systemes-energetiques-efficaces-et-decarbones/fiche-projet-eesi-2010/?tx_lwmsuivibilan_pi2[CODE]=ANR-10-EESI-0006).
184. **Energine**. Gaya : la France bénéficiera d'une aide de 18,9 ME . *Energine*. [En ligne] 2010. <http://www.energine.com/6/9419+gaya---la-france-beneficiera-dune-aide-de-18-9-me+.html>.
185. **IFP Energies Nouvelles**. The BioTfuel project - Questions to Laurent Bournay, IFPEN Project Manager. *IFP Energies Nouvelles*. [En ligne] 2013. <http://www.ifpenergiesnouvelles.com/axes-de-recherche/energies-renouvelables/carburants-ex-biomasse/le-projet-biotfuel-questions-a-laurent-bournay-chef-de-projet-ifpen>.
186. *Projet GAYA: vers l'industrialisation du biométhane de 2ème génération*. **GDF Suez**. Nimes : s.n., 2011.
187. **ADEME**. Biocarburants de 2ème Génération: Biotfuel. *ADEME*. [En ligne] Avril 2012. <http://www2.ademe.fr/servlet/doc?id=82653&view=standard>.
188. **Bournay, L.** Le projet BioTfuel. *IFP Energies Nouvelles*. [En ligne] 2013. <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/axes-de-recherche/energies-renouvelables/carburants-ex-biomasse/le-projet-biotfuel-questions-a-laurent-bournay-chef-de-projet-ifpen>.
189. **FEDRE**. *FEDRE*. [En ligne] 2012. <http://www.fedre.org/content/recycler-le-co2-en-carburant>.
190. **Halper, M.** *Renewable Energy Focus*. 2011. pp. 56-58.
191. **Sabatier, Paul et Senderens, J.B.** 1902, C. R. Acad. Sci. , Vol. 134, p. 514.
192. **Park, J.N. et McFarland, E.W.** 266, 2009, J.Catal., pp. 92-97.

193. **Wang, Wei et al.** *Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide*. 2011. pp. 3703-3727.
194. **Ocampo, F.** *Développement de catalyseurs pour la réaction de méthanation du dioxyde de carbone*. Strasbourg : s.n., 2011.
195. **Paun, Florin.** *Analyse d'une stratégie de valorisation de la production solaire d'énergie dans le but de créer du combustible renouvelable basé sur du CO2 recyclé*. 2011.
196. **Baurens, Pierre.** Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA). *Entretien téléphonique*. 05 juin 2013.
197. **Bedel, Laurent.** CEA (Département des technologies Biomasse et Hydrogène). *Entretien téléphonique*. 18 Juin 2013.
198. **NegaWatt.** [En ligne] 2011. <http://www.negawatt.org/reseaux-electricite-gaz-p94.html>.
199. **Boulanger, Vincent.** Stockage d'électricité. *Energie Plus*. Mai 2012, 485, pp. 22-23.
200. **Hoekman, Kent, et al.** *CO2 recycling by reaction with renewably-generated hydrogen*. 2010. pp. 44-50.
201. **Rieke, Stephan.** ETOGAS. *Entretien téléphonique*. 2013.
202. —. Stockage d'électricité. s.l. : Magazine: Energie & Climat, Mai 2012.
203. **Specht, M., et al.** *Storing Renewable Energy in the Natural Gas Grid. Methane via Power-to-Gas (P2G): A Renewable Fuel for Mobility*. 2010.
204. **DVGW Forschung.** *Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung, Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methanis Erdgasnetz*. 2013.
205. **Proglio, Henri.** Coût réel de l'électricité : l'audition d'Henri Proglio (II) . *Energine*. [En ligne] 2012. <http://www.energine.com/15/13786+cout-reel-de-lelectricite---laudition-dhenri-proglio-ii+.html>.
206. **Word Industrial Reporter.** [En ligne] Décembre 2012. <http://www.worldindustrialreporter.com/audi-tops-out-synthetic-methane-plant/>.
207. **Word Watch Institute.** World Watch Institute. [En ligne] 2011. <http://blogs.worldwatch.org/revolt/is-%E2%80%9Crenewable-methane%E2%80%9D-energy-storage-an-efficient-enough-option/>.
208. **Solar Fuel.** [En ligne] Décembre 2011. http://www.etogas.com/fileadmin/user_upload/111214-SolarFuel-StudiesEnergyStorage.pdf.
209. **Michael Hess, J.** SolarFuel pioneers Power to Gas technology and new multi-billion Euro market. [En ligne] 2011. <http://www.allocate.de/en/solarfuel-pioneers-power-to-gas-technology-and-new-multi-billion-euro-market/>.
210. **Chezel, E.** *Le stockage chimique de l'énergie : développement d'une filière hydrogène ou renforcement de la filière méthane ?* 2012.
211. **Brooks, Kriston P. et al.** *Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors*. 2007. pp. 1161-1170.
212. **Trost, Tobias, Sterner, Michael et Jentsch, Mareike.** *Mobility costs analysis and life cycle assessment of power-to-gas as alternative fuel*. 2011.
213. **ZSW.** [En ligne] 2013. <http://www.fuelcelltoday.com/news-events/news-archive/2013/january/%E2%82%AC33-million-power-to-gas-project-to-develop-megawatt-scale-electrolysers-in-germany>.
214. **Zuberbühler, Ulrich.** ZSW. *Entretien téléphonique*. 2013.
215. **Jentsch, Mareike.** Fraunhofer IWES. *Entretien téléphonique*. 2013.
216. **Strohbach, Oliver.** Product and Technology Communications, Audi. *Entretien téléphonique*. 2013.
217. **Desert Research Institute.** [En ligne] 2010. <http://www.dri.edu/rec-projects/214-renewable-energy-production-via-carbon-capture-and-recycling>.
218. **Reichert, F.** *Wind-to-Gas-to-Money? Economics and Perspectives of the Power-to-Gas Technology*. 2012.
219. **Tohoku Institute of Technology.** Global Carbon Dioxide Recycling. [En ligne] Hashimoto Laboratory, 22 Avril 2005. http://www.tohtech.ac.jp/~envvis/kk/lab_hp/has_meg/lab/english/co/co2.htm.
220. **Hashimoto, K., et al.** Materials for global carbon dioxide recycling. *Corrosion Science*. 44, 2002, pp. 371 - 386.
221. **Damien, Alain.** EDF - Recherche et Développement. *Entretien téléphonique*. 10 juillet 2013.
222. **Reichert, Fabian.** *Wind-to-Gas-to-Money? Economics and Perspectives of the Power-to-Gas Technology*. 2012.
223. **NegaWatt.** [En ligne] <http://www.negawatt.org/reseaux-electricite-gaz-p94.html>.
224. **ZSW, IWES, SolarFuel.** *Storing Renewable Energy in the Natural Gas Grid, Methane via Power-to-Gas (P2G): A Renewable Fuel for Mobility*. 2010.
225. **Papot, Jean François.** Méthanation, une solution d'avenir pour pallier la variabilité de production des EnR. *Actu Environnement*. [En ligne] 2012. <http://www.actu-environnement.com/ae/news/avis-expert-jeanfrancois-papot-enr-methanation-intermittence-15627.php4>.

226. **Rihko-Struckmann, LK, et al.** Assessment of Methanol Synthesis Utilizing Exhaust CO₂ for Chemical Storage of Electrical Energy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010, Vol. 49, 21, pp. 11073-11078.
227. **Zinser, A., Rihko-Struckmann, L. K. et Sundmacher, K.** ICCDU XI., Dijon : 11th International Conference on Carbon Dioxide Utilization - 27-30 juin 2011, 2011, Energetic Comparison of the Utilization of CO₂ for Production of Methanol or Methane as a Chemical Storage for Renewable Energy.
228. **Enertrag.** [En ligne] 2012. <https://www.enertrag.com/fr/developpement-de-projet/la-centrale-hybride.html>.
229. **ZSW.** [En ligne] 2012. World's largest Power-to-Gas plant for generating methane enters operation. <http://www.zsw-bw.de/uploads/media/pi-2012-ZSWIWESSolarFuel-Inauguration250kW-Plant-1.pdf>.
230. **Deutsche Energie-Agentur (DNA).** *Power to gas.* [En ligne] 2013. <http://www.powertogas.info/power-to-gas/pilotprojekte/verbundprojekt-power-to-gas.html>.
231. **La gazette de l'hydrogène.** *Le power to gas.* 2012. p. 3.
232. *Stockage du vent et du soleil : du méthane dans et sous le capot.* **Boulanger, Vincent.** 217, s.l. : Systèmes solaires, 2013, Le journal des énergies renouvelables.
233. **Audi .** Audi balanced mobility – The route to CO₂-neutral mobility. [En ligne] 2011. http://www.volkswagenag.com/content/vwcorp/info_center/en/themes/2011/05/Audi_balanced_mobility__The_route_to_CO2-neutral_mobility.html.
234. **CO2Chem.** [En ligne] 2010. <http://co2chem.co.uk/carbon-utilisation/co2rrect>.
235. **RWE.** *RWE.* [En ligne] 2012. <http://www.rwe.com/web/cms/en/1014526/rwe-power-ag/innovations/coal-innovation-centre/conversion-of-co2-into-synthesis-gas/>.
236. **Bensmann, Boris.** Max Planck Institut Magdeburg. *Entretien téléphonique.* 2013.
237. **Waidhas, Manfred.** Siemens. *Entretien téléphonique.* 2013.
238. **Science-Allemagne.** [En ligne] Mai 2012. <http://www.science-allemagne.fr/fr/actualites/energie/ic4-integrated-carbon-capture-conversion-and-cycling-le-nouveau-cluster-en-baviere/>.
239. **ANR.** [En ligne] 2012. [http://www.agence-nationale-recherche.fr/projet-anr/?tx_lwmsuivibilan_pi2\[CODE\]=ANR-11-SEED-0005](http://www.agence-nationale-recherche.fr/projet-anr/?tx_lwmsuivibilan_pi2[CODE]=ANR-11-SEED-0005).
240. **Coutouly, Rodrigue.** La méthanation, une stratégie industrielle pour préparer l'avenir. *Le Cercle Les Echos.* [En ligne] 2012. <http://lecercle.lesechos.fr/economie-societe/energies-environnement/energies-renouvelables/221144354/methanation-strategie-indus>.
241. **Kheffache, Ouzna.** *Reformage sec du méthane en présence de catalyseurs métalliques promus par différents oxydes.* 2012.
242. **Gallon, H.J.** *Dry Reforming of Methane Using Non-Thermal Plasma-Catalysis.* 2010.
243. **Fidalgo Fernandez, Beatriz.** *Reformado de metano con CO₂ asistido con microondas.* 2010.
244. **Van Der Laan, G.P.** *Kinetics, Selectivity and Scale-Up of the Fischer-Tropsch Synthesis.* 1999.
245. **Djebbari, B. et al.** *CO₂ Reforming of Methane Over Hydrotalcite Derived Catalysts, Effet of Si Introduction.* 2012.
246. **Nikravech, Mehrdad.** Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux - CNRS, Université Paris 13. *Entretien téléphonique.* 18 Juin 2013.
247. **Mourad, Halouane.** *Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés.* 2011.
248. **Haldor Topsoe.** *Large Scale Methanol Production from Natural Gas.* 2008.
249. **Chiyoda Corporation.** [En ligne] 2013. http://www.chiyoda-corp.com/technology/en/future/co2_reforming.html.
250. **Bradford, M.C.J. et Vannice, M.A.** *CO₂ reforming CH₄.* 1999.
251. **Solov'ev, S.A., et al.** *Tri-reforming of methane on structured Ni-containing catalysts.* 2012.
252. **Wolan, J.T. et Kuhn, J.** *Tri-reforming of Methane and CO₂: A Novel concept for Catalytic Production of Solid Waste Syngas with Desired H₂/CO Ratios for Liquid Biofuels.* 2010.
253. **Bozorgzadeh, Hamid Reza, et al.** *Carbon Dioxide Reforming of Methane via DC Corona Streamer Discharge.* 2011.
254. **Bouallou, Chakib.** MINES Paris Tech. *Entretien téléphonique.* 18 Juin 2013.
255. **Jiang, Z., et al.** *Turning carbon dioxide into fuel.* 2010.
256. **Teuner, C., Neumann, P. et Von Linde, F.** *The Calcor Standard and Calcor Economy Processes.* 2001.
257. **Er-Rbib, Hanaâ, Bouallou, Chakib et Werkoff, François.** *Dry reforming of methane - Review of feasibility studies.* 2012.
258. **Gangadharan, Preeti, Kanchi, Krishna C. et Lou, Helen H.** *Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane.* 2012.
259. **Centi, Gabriele et Perathoner, Siglinda.** *Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels.* 2009.

260. **Li, Yan, et al.** *Utilization of carbon dioxide from coal-fired power plant for the production of value-added products.* 2006.
261. **Li, Lei, et al.** *A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences.* 2013.
262. **Gallon, Helen J.** *Dry Reforming of Methane Using Non-Thermal Plasma-Catalysis.* 2010.
263. **Vega, Lourdes F.** *El CO₂ como recurso.* 2010.
264. **Karlsruhe Institute of Technology.** *Catalytic dry reforming of methane.* 2013.
265. **McGlocklin, Kristin Hew.** *Economic analysis of various reforming techniques and fuel sources for hydrogen production.* 2006.
266. *Production of synthetic gasoline and diesel fuel from dry reforming of methane.* **Er-rbib, Hanaâ, Bouallou, Chakib et Werkoff, François.** [éd.] *Energy Procedia.* 2012. World Hydrogen Energy Conference 2012. Vol. 29, pp. 156 – 165.
267. **Holm-Larsen, H.** *Alternative Process Routes to Low Cost Methanol.* Copenhagen : s.n., 2000.
268. **Mindrex.** [En ligne] 2013. http://www.midrex.com/handler.cfm/cat_id/11/section/global.
269. **Steelmaking Wordpress.** [En ligne] 2008. <http://steelmaking.wordpress.com/2008/12/01/direct-reduction-process-midrex/>.
270. **corporation, Chyoda.** *CO₂ Reforming Process for Chemical Use.* 2012. <http://www.energypublishing.org/publication/conference-proceedings/wpc-proceedings/20th-wpc-proceedings/block-1/forum-4/posters/co2-reforming-process-for-chemical-use>.
271. **ZEEP.** [En ligne] 2013. <http://www.zeep.com/projects-development.html>.
272. **Louisiana Economic Development.** [En ligne] 2013. http://www.prd1.doa.louisiana.gov/lanews/publicpages/Dsp_PressRelease_Display.cfm?PressReleaseID=3408&Rec_ID=7.
273. **Kheffache, Ouzna.** *Reformage sec du méthane en présence de catalyseurs métalliques promus par différents oxydes.* 2012.
274. **Green Car Congress.** [En ligne] Decembre 2010. <http://www.greencarcongress.com/2010/12/csi-20101228.html>.
275. **Zhang, Jianguo, Wang, Hui et Dalal, Kumar.** *Catalyst for Production of Synthesis Gas.* *US 2009/0314993* 24 Decembre 2009.
276. **Carbon Sciences.** *Making cleaner gasoline from natural gas.* *Carbon Sciences.* [En ligne] <http://www.carbonsciences.com/>.
277. **Wang, Hui, Jianguo, Zhang et Dalai, Kumar.** *CO₂ Reforming of CH₄ over Xerogel Ni-Ti and Ni-Ti-Al Catalysts.* 2009.
278. **LSPM-CNRS, Université Paris Nord 13.** *Mise en oeuvre de procédé de reformage CH₄ - CO₂ par voie plasma catalyse.* 2013.
279. **Neiva, Laédna et Gama, Lucianna.** *The importance of natural gas reforming.* 2010.
280. **Gurav, Hanmant R., et al.** *Carbon dioxide reforming of methane over ruthenium substituted strontium titanate perovskite catalyst.* 2012.
281. **Renault, Franck Carré et Claude.** *Réacteurs nucléaires du futur.* 2013.
282. **Cuong Pham-Huu, Gauthier Winé, CNRS Strasbourg.** *Conversion du CO₂ en hydrocarbures par électroréduction en flux continu.* 2007.
283. **Li W, et al.** *Performance and methane production characteristics of H₂O-CO₂ co-electrolysis in solid oxide electrolysis cells.* s.l. : *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013.
284. **Stempien, Jan, et al.** *Energy and exergy analysis of Solid Oxide Electrolyser Cell (SOEC) working as a CO₂ mitigation device.* Singapour et Chine : s.n., 2012.
285. **ADEME.** *Le captage, transport, stockage géologique et la valorisation du CO₂.*
286. **Huayi, Yin et al.** *Capture and electrochemical conversion of CO₂ to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis.* [En ligne] février 2013. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/EE/C3EE24132G>.
287. **Salehi-Khojin, Amin et al.** *Nanoparticle Silver Catalysts That Show Enhanced Activity for Carbon Dioxide Electrolysis.* [En ligne] janvier 2013. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp310509z>.
288. **Li et al.** *Composite fuel electrode La_{0.2}Sr_{0.8}TiO_{3-d}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-d} for electrolysis of CO₂ in an oxygen-ion conducting solid oxide electrolyser.* 2012.
289. **Mines ParisTech et le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives.** *Competitiveness of hydrogen production by High Temperature Electrolysis : Impact of the heat source and identification of key parameters to achieve low production costs .* 2010.
290. **E.ON.** *E.ON démarre la construction d'une centrale pilote "power-to-gas" en Allemagne.* Août 2012.
291. **Techno-sciences.** *Produire du carburant liquide à partir d'hydrogène et de CO₂.* *Techno-sciences.net.* [En ligne] juin 2012. <http://www.techno-science.net/?onglet=news&news=10483>.
292. **CEA.** *Les technologies de l'hydrogène au CEA.* mai 2012.

293. **Green Car Congress**. Co-electrolysis of CO₂ and H₂O for the production of liquid fuels. *Green Car Congress*. [En ligne] 23 juillet 2010. <http://www.greencarcongress.com/2010/07/lenfest-20100723.html>.
294. **Bouallou, Chakib**. Mines Paris Tech. *Entretien téléphonique*. 18 Juin 2013.
295. **El Fouih, Youness et Bouallou, Chakib**. *Recycling of carbon dioxide to produce ethanol*. 2013.
296. **ANR Agence Nationale de la Recherche**. Fiche projet - SEED. *ANR Agence Nationale de la Recherche*. [En ligne] http://www.agence-nationale-recherche.fr/programmes-de-recherche/energie-durable/systemes-energetiques-efficaces-et-decarbones/fiche-projet-seed/?tx_lwmsuivibilan_pi2%5BCODE%5D=ANR-11-SEED-0005.
297. **CORDIS**. Un projet développé par l'UE dévoile les nouvelles opportunités offertes par la conversion du CO₂. *CORDIS Le coin de la presse*. [En ligne] 12 2008. http://cordis.europa.eu/result/report/rcn/47082_en.html.
298. **Abidin et al., MINES Paris Tech, Centre énergétique et Procédés (CEP)**. *Valorization of CO₂ Emissions into ethanol by an Innovative Process*.
299. **Kiesgen de Richter et al.** *Fighting global warming by photocatalytic reduction of CO₂ using giant photocatalytic reactors*. 2012.
300. **MINATEC**. Photovoltaïque : les cellules à colorants cassent les prix. *Campus d'innovation pour les micro et nanotechnologies*. [En ligne] 2009. <http://www.minatec.org/vie-de-campus/minanews/breve/photovoltaique-cellules-colorants-cassent-prix>.
301. **Centi, Gabriele et Perathone, Siglinda**. *Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels*. 2009.
302. **Ambassade de France au Japon**. Un photocatalyseur avec un rendement quantique de 90 % ! *Bulletins électroniques - Actualité technologique internationale*. [En ligne] juin 2010. <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/63712.htm>.
303. *Chapitre 3 : Photodégradation de molécules organiques par le TiO₂ supporté sur de la fibre de verre*. [En ligne] http://www.titanium-innovations.com/pdf/these/these_chap3.pdf.
304. **Girault, James et Monfort - ENSTA ParisTech**. *Les cellules Grätzel : L'avenir de la filière photovoltaïque ?*. 2011.
305. **Portail pour la Science de l'ambassade de France en Allemagne**. IC4 (Integrated Carbon Capture, Conversion and Cycling) le nouveau cluster en Bavière. *Portail pour la Science de l'ambassade de France en Allemagne*. [En ligne] mai 2012. <http://www.science-allemande.fr/fr/actualites/energie/ic4-integrated-carbon-capture-conversion-and-cycling-le-nouveau-cluster-en-baviere/>.
306. **Xu, Loli et Laborde**. *Projet : revalorisation du CO₂ par voie chimique*. Université de Pau et des pays de l'Adour : s.n., 2013.
307. **Kalyanasundaram et Graetzel**. *Artificial Photosynthesis : biomimetic approaches to solar energy conversion and storage*. 2010.
308. *Dissociation thermo-chimique et recyclage du CO₂ en combustible solaire*. **Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire et l'Institut Européen des Membranes**. 2011.
309. **ADEME**. *Feuille de route solaire "thermodynamique"*. 2010.
310. **Los Alamos National Laboratory**. *Renewable Energy Feasibility Study*. 2008.
311. **Abanadès, Stéphane**. Entretien téléphonique. *Laboratoire PROMES / Four solaire d'Odeillo*. 15 juillet 2013.
312. Four solaire d'Odeillo à Font-Romeu : un laboratoire unique au monde. *TravelPics*. [En ligne] 28 août 2010. [Citation : 9 juillet 2013.] <http://www.travelpics.fr/2010/08/four-solaire-odeillo-font-romeu-pyrenees-france.html>.
313. *Production de carburants solaires à partir de cycles thermo-chimiques de dissociation de CO₂ à haute température*. **Abanadès, Stéphane**. Paris : s.n., 9 juillet 2013.
314. **Ferrière, Alain**. *Centrales solaires thermodynamiques*. 2008.
315. **CNRS**. Procédés, Matériaux et Energie Solaire UPR 8521. *CNRS INSIS UPR 8521*. [En ligne] juin 2012. [Citation : 9 juillet 2013.] <http://www.promes.cnrs.fr/index.php?page=presentation-generale>.
316. La tour solaire à concentration solaire PS20, inaugurée. *Energine - L'énergie au quotidien*. [En ligne] septembre 2009. [Citation : 11 juillet 2013.] <http://www.energine.com/1/8380+la-tour-solaire-a-concentration-ps20-inauguree+.html>.
317. La PSA como gran instalación solar . *Plataforma de Almeria*. [En ligne] [Citation : 12 juillet 2013.] <http://www.psa.es/webesp/gen/objetivos.php>.
318. L'Institut Paul Scherrer en bref. *Paul Scherrer Institut*. [En ligne] [Citation : 10 juillet 2013.] <http://www.psi.ch/le-psi-en-bref>.
319. Présentation de l'Institut de la recherche solaire . *Institute of Solar Research*. [En ligne] [Citation : 10 juillet 2013.] <http://www.dlr.de/sf/en/>.
320. **Le Huffington Post**. On peut fabriquer des biocarburants avec du gaz carbonique. *Le Post archives*. [En ligne] mars 2008. [Citation : 11 juillet 2013.] [Etude RECORD n° 12-0237/1A](http://archives-</p>
</div>
<div data-bbox=)

- lepost.huffingtonpost.fr/article/2008/03/07/1111394_on-peut-fabriquer-des-biocarburants-avec-du-gaz-carbonique.html.
321. **CNRS-PROMES**. Production d'électricité par turbine à gaz et énergie solaire . *PEGASE*. [En ligne] [Citation : 9 juillet 2013.] <http://www.promes.cnrs.fr/pegase/>.
322. SOCRATE : La plateforme nationale de recherche et développement sur le solaire concentré. *SOCRATE*. [En ligne] [Citation : 9 juillet 2013.] <http://www.equipex-socrate.fr/>.
323. Solar Facilities for the European Research Area. *SFERA*. [En ligne] [Citation : 9 juillet 2013.] <http://sfera.sollab.eu/>.
324. The European Alliance SolLab - Alliance of European Laboratories for Research and Technology on Solar Concentrating systems. *SolLab*. [En ligne] [Citation : 9 juillet 2013.] <http://www.sollab.eu/>.
325. Solar Steam Reforming of Methane Rich Gas for Synthesis Gas Production (SOLREF) . *CORDIS Simple Search*. [En ligne] [Citation : 11 juillet 2013.] http://cordis.europa.eu/search/index.cfm?fuseaction=proj.document&PJ_RCN=7496076.
326. **Aerosol and Particle Technology Laboratory**. Solar Hydrogen via Water Splitting in advanced monolithic reactors for future solar power plants (HYDROSOL II). *The HYDROSOL Projects*. [En ligne] 2008. [Citation : 11 juillet 2013.] <http://160.40.10.25/hydrosol/hydrosol2-info.html>.
327. **Pruvost J., Cornet J.F., Le Borgne F. et Jenck J.** *Production industrielle de microalgues et cyanobactéries*. 2011.
328. *Transition Micro-algues - Une conférence collaborative sur les opportunités générées par les micro-algues ! Arnaud Muller Feuga (Mycrophyt)* . Château de Vert-Mont - Rueil-Malmaison : s.n., 3 juin 2013. Les conditions de la diversification des algues exploitées.
329. **Person, Julie et Adebiotech**. Algues, filières du futur - Livre Turquoise . *Adebiotech*. [En ligne] 17-19 Novembre 2011. http://www.adebiotech.org/home/img/algues/LIVRE_TURQUOISE-V.screen.pdf.
330. *Les microalgues dans un contexte de bioraffinerie environnementale - Conférence Transition Micro-algues*. **Steyer, Jean-Philippe**. 3 juin 2013.
331. *Les conditions de la diversification des microalgues exploitées - Conférence Transition Micro-algues*. **Muller-Feuga, Arnaud**. 3 juin 2013.
332. **IFREMER**. La culture des microalgues. *IFREMER*. [En ligne] <http://www.ifremer.fr/ncal/Biodiversite-et-ressources/Microalgues/Culture-de-microalgues>.
333. **Montpellier SupAgro - Projet d'élève ingénieur**. *Dimensionnement d'une raffinerie de biodiesel - Production à partir de Dunaliella Salina sur le site des salins de Giraud*. 2009.
334. **Steyer, Jean-Philippe**. Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement. *Entretien téléphonique*. 16 mai 2013.
335. **Legrand, Jack**. Directeur du laboratoire Génie des Procédés Environnement Agroalimentaire (GEPEA). *Entretien téléphonique*. 12 juin 2013.
336. **Lasserre, Thomas**. Compagnie du Vent GDF Suez. *Entretien téléphonique*. 15 mai 2013.
337. **Yang, J., et al.** *Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: Water footprint and nutrients balance*. *Bioresour*. 2010.
338. **The Israel Project**. *Innovations israéliennes dans l'AGRITECH*. 2011.
339. **BioTechInfo** . Les microalgues, de Nantes à Saint-Nazaire. *Bio Energies - Biomasse Environnement Développement durable*. 2012, 8.
340. **CRIGEN de GDF Suez** . *Biométhane de microalgues - Evaluation du potentiel de production en France aux horizons 2020 et 2050*. Février 2013.
341. **Raphael Slade, Ausilio Bauen**. *Micro-algae cultivation for biofuels : Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects*. 2012.
342. **Site Officiel de la chambre de commerce France - Israël**. Seambiotic et IDE Tech : Coopérations Chine - Israël. [En ligne] 23 janvier 2013. <http://www.israelvalley.com/news/2013/01/23/38931/seambiotic-et-ide-tech-cooperations-chine-israel>.
343. **Collet, Pierre, et al.** *Dynamic Life Cycle Assessment of Biogas Production from Microalgae*. 2009.
344. **Sander, Kyle et Ganti, Murthy**. *Life cycle analysis of algae biodiesel*. 2010.
345. **Lardon, Laurent ; INRA, UR50 Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement**. *Life-cycle Assessment of Biodiesel production from algae*. 2009.
346. **Delbecq, Denis**. Des algo-carburants jusqu'à la soif. *Effets de terre*. [En ligne] 23 avril 2011. <http://effetsdeterre.fr/2011/04/14/des-algo-carburants-jusqua-la-soif/>.
347. **Earthrise**. Welcome to Earthrise. *Earthrise*. [En ligne] décembre 2012. <http://www.earthrise.com/>.
348. **Pôle Mer PACA**. Salinalgue : Cultures de micro-algues pour la production de bioénergies et de bioproduits. *Pôle Mer PACA*. [En ligne] <http://www.polemerpaca.com/Ressources-biologiques-marines/Biotechnologies-bleues/SALINALGUE>.
349. **IFREMER**. Physiologie et biotechnologie des algues : Projet SALINALGUE. *IFREMER*. [En ligne] 27 août 2012. <http://www.ifremer.fr/pba/Projets/Salinalgue>.

350. **ADEME.** VASCO - Synthèse publique de projet de R&D sur le captage, stockage géologique et valorisation du CO₂. Octobre 2011.
351. **IFREMER.** Réunion finale du projet VASCO à Palavas. *L'IFREMER en Méditerranée*. [En ligne] 28 janvier 2013. <http://wwz.ifremer.fr/mediterranee/l-actu-lfremer-Mediterranee/Reunion-finale-du-projet-VASCO-a-Palavas>.
352. **Ministère des affaires étrangères et européennes.** Biocarburants : conférence à Berlin pour un secteur industriel dans l'incertitude. *Bulletins électroniques - Veille technologique internationale*. [En ligne] 7 février 2013. <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/72170.htm>.
353. All-Gas. *All-Gas Project*. [En ligne] <http://www.all-gas.eu/Pages/default.aspx>.
354. **EnAlgae.** Présentation - Home. *EnAlgae Collaborate Innovate Communicate*. [En ligne] 2013. <http://www.enalgae.eu/index.htm>.
355. **La Gazette de Sète et du bassin de Thau.** Culture des algues - L'espoir du bassin de Thau. *La Gazette de Sète et du bassin de Thau*. 2011, 267.
356. **Agence Régionale Energies Réunion (ARER).** *Les projets énergies de la mer en cours à l'île de la Réunion*. 2010.
357. **SITIOSOLAR.** El portal de energías renovables. *SITIOSOLAR*. [En ligne] <http://www.sitiosolar.com/>.
358. **Kaidi, Fayrouz.** *Photobioréacteur de type colonne à bulles : Caractérisation hydrodynamique*. Algérie : s.n., 2011.
359. **Lombard, Christophe.** Chef du projet relatif au traitement des émissions de CO₂ pour le groupe Italcementi. *Entretien téléphonique*. 12 juin 2013.
360. *Une nouvelle génération de culture de microalgues - Conférence Transition Micro-algues*. **Calleja, Pierre**. 3 juin 2013.
361. **Mertens, Lara et Roiz, Julie.** *Les biocarburants non conventionnels : quelles opportunités pour la Belgique en 2020 ?* 2010.
362. **SODIM.** *Développement d'une technologie de production de microalgues et de produits à valeur ajoutée*. 2007.
363. **Jonker et Faaij.** *Techno-economic assessment of micro-algae as feedstock for renewable bio-energy production*. 2012.
364. **Chemicals-technology.com.** Algenol Biofuels Pilot-Scale Integrated Bio-Refinery, Florida, United States of America. *Chemicals-technology.com*. [En ligne] <http://www.chemicals-technology.com/projects/algenol-biofuels-integrated-bio-refinery-florida/>.
365. **International Cleantech Network.** Solix from ICN cluster in Colorado reaches milestone for promising algae technology. *International Cleantech Network*. [En ligne] 7 août 2012. <http://www.internationalcleantechnetwork.com/news/latest-news/solix-from-icn-cluster-in-colorado-reaches-milestone-for-promising-algae-technology.aspx>.
366. **Bio Fuel Systems.** Interview de Pierre Baros, directeur développement Europe, BFS - Salon Planète Mode Emploi - Septembre 2009. *Terre.tv*. [En ligne] septembre 2009. [Citation : 2 juillet 2013.] http://www.terre.tv/fr/2370_bfs--le-recyclage-du-co2.
367. **ParisTech Review.** Des micro-algues au pétrole bleu. *ParisTech Review*. [En ligne] 1er décembre 2011. <http://www.paristechreview.com/2011/12/01/micro-algues-petrole-bleu/>.
368. **BIOSOLIS.** Programme de recherche BIOSOLIS. *BIOSOLIS*. [En ligne] <http://www.biosolis.org/accueil.html>.
369. **Agence Nationale de la Recherche.** Fiche projet - Bio-ME DIESALG. *Agence Nationale de la Recherche*. [En ligne] http://www.agence-nationale-recherche.fr/programmes-de-recherche/energie-durable/bio-matieres-et-energies/fiche-projet-bio-me/?tx_lwmsuivibilan_pi2%5BCODE%5D=ANR-12-BIME-0001.
370. **IBERDROLA Ingeniería y Construcción.** Bienvenidos a la web del proyecto CENIT VIDA. *VIDA*. [En ligne] 2012. <http://www.cenitvida.es/index/index.asp>.
371. **Ministère des affaires étrangères et européennes.** De nouvelles subventions pour la production de biocarburants à base d'algues. *Bulletins électroniques - Veille technologique internationale*. [En ligne] février 2012. <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/69523.htm>.
372. **Séché Environnement.** La production de biomasse "algale" à des fins de valorisation est un axe de recherche confirmé pour le groupe Séché Environnement. *Défi-µAlg - Dossier de Presse - 9 janvier 2013*.
373. *Symbio2 : le projet hybride de cultures de microalgues en façades de bâtiments - Conférence Transition Micro-algues*. **Legendre, Anouk et Durécu, Sylvain**. 3 juin 2013.
374. *Les microalgues : ressources pour l'énergie et l'agrochimie. Les perspectives du projet "Défi-Alg" - Conférence Transition Micro-algues*. **Legrand, Jack**. 3 juin 2013.
375. **CADORET, Jean Paul.** Responsable du laboratoire Physiologie et Biotechnologie des Algues - IFREMER. Janvier 2014. <http://www.ifremer.fr/pba>.
376. **Fermentalg.** Fermentalg. *Fermentalg*. [En ligne] <http://www.fermentalg.com/>.
377. **Calleja, Pierre.** Entreprise Fermentalg. *Entretien téléphonique*. 30 mai 2013.

378. *Micro-algues, développement industriel et innovation produits pour des entreprises déjà rentables - Conférence Transition Micro-algues.* **Lépine, Olivier.** 3 juin 2013.
379. *L'approche industrielle des micro-algues - Conférence Transition Micro-algues.* **Roquette, Marc.** 3 juin 2013.
380. **Combes, Didier et Monsan, Pierre.** *Biocatalyse ou catalyse enzymatique.* INSA Toulouse : s.n., Novembre 2009.
381. **Monot, Frédéric.** IFP Energies Nouvelles. *Entretien téléphonique.* 27 mai 2013.
382. **CO2 Solutions.** Capture du CO2 à faible coût par la catalyse enzymatique. Salon des technologies environnementales du Québec : s.n., 2012.
383. **Pompon, Denis.** Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP). *Entretien téléphonique.* 29 mai 2013.
384. **ANR - Agence Nationale de la Recherche.** Projet "CarBioRed" - Réduction catalytique de CO2 bioinspirée. [En ligne] 2012. [Citation :] [http://www.agence-nationale-recherche.fr/projet-anr/?tx_lwmsuivibilan_pi2\[CODE\]=ANR-12-BS07-0024](http://www.agence-nationale-recherche.fr/projet-anr/?tx_lwmsuivibilan_pi2[CODE]=ANR-12-BS07-0024).
385. **Ambassade de France en Espagne.** Des bactéries capables de produire du biodiesel plus propre et plus efficace. *Bulletins-électroniques.com : Veille technologique internationale.* [En ligne] 17 septembre 2013. [Citation : 23 septembre 2013.] <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/73961.htm>.
386. **Carbon Sciences, Inc.** Making Cleaner Gasoline From Natural Gas. *Carbon Sciences.* [En ligne] <http://www.carbonsciences.com/>.
387. **Novomer.** Novomer - Catalyzing Green Chemistry - . *Novomer* . [En ligne] <http://www.novomer.com/?action=main>.
388. **Venter, J.Craig.** J. Craig Venter Institute. *J. Craig venter Institute.* [En ligne] <http://www.jcvi.org/cms/research/groups/synthetic-biology-bioenergy/>.
389. **Centre en Chimie Verte et Catalyse (CCVC).** Axes de recherche. *Centre en Chimie Verte et Catalyse (CCVC)* . [En ligne] <http://www.cvc.umontreal.ca/research/recherche.html>.
390. **Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP).** AXE 1 : Biocatalyse. *Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP).* [En ligne] http://www.lisbp.fr/fr/la_recherche/axe_biocatalyse.html.
391. **Toulouse White Biotechnology.** Toulouse White Biotechnology - Démonstrateur préindustriel. *Toulouse White Biotechnology - Center of excellence* . [En ligne] [Citation : 30 mai 2013.] <http://www.toulouse-white-biotechnology.com/>.
392. **Collège de France.** Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques. *Collège de France.* [En ligne] <http://www.college-de-france.fr/site/recherche/index.htm#|m=1342433440806|p=/site/laboratoires/laboratoire-de-chimie-des-processus-biologiques.htm>].
393. **Université de Technologie de Compiègne.** La recherche à l'UTC. *Université de Technologie de Compiègne.* [En ligne] http://www.utc.fr/utc_espacepresse/iso_album/la_recherche_a_l_utc_2012_web.pdf.
394. **CNRS Centre National de la Recherche Scientifique.** Un nouveau catalyseur enzymatique pour produire du biodiesel. *CNRS - Communiqués de Presse* . [En ligne] 27 juin 2011. <http://www2.cnrs.fr/presse/communique/2205.htm?debut=32&theme1=5>.
395. **Casamayou, Yannick et Dumergues, Laurent.** *Etude technico-économique sur la mise en place de filières de valorisation du CO2 en Aquitaine - Dans le cadre du projet ANR 'PYROCAPT'*. 2011.
396. **RECORD.** *Les procédés de capture du CO2 - Cas des unités de traitement et de valorisation thermique des déchets - Etat de l'art.* Janvier 2013.
397. Capture et stockage du CO2 (CSC). *Connaissance des énergies.* [En ligne] 2010. [Citation : 18 septembre 2013.] <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/capture-et-stockage-du-co2-csc>.
398. **I.E.A. International Energy Agency** . *Cost and Performance of Carbon Dioxide Capture from Power Generation.* 2011. p. 51. <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,3950,en.html>.
399. **Metz, B., et al.** *Piégeage et stockage du dioxyde de carbone - Rapport spécial du GIEC.* 2005.
400. **IRENA - ETSAP.** *Production of Bio-methanol. technology brief.* 2013. www.irena.org/Publications.
401. **RAC Foundation - Deloitte.** *UK Fuel Market Review.* 2013. www.racfoundation.org/uk-fuel-market-review.
402. **EY's Global Oil & Gas Center.** *US oil and gas reserves study 2013.* 2013.
403. **INERIS.** *Etude de la composition du biogaz de méthanisation agricole et des émissions en sortie de moteur de valorisation.* 2009.
404. **Lalet, Alexandra.** Chargée de missions Gaz à effet de serre. *SITA France - Direction de la Performance Opérationnelle - Environnement Qualité & Innovation.* Janvier 2014.

405. **Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire.** *Elements de contexte et réglementation française relatif à la valorisation des boues issus du traitement des eaux usées.* 2009. http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/DGALN_-_090504_lpdi_boue_synthese_internet_francais_v1.pdf.
406. **Massachusetts Institute of Technology.** *The future of geothermal energy: Impact of enhanced geothermal systems on the United States in the 21st Century.* 2006.
407. **INP Toulouse.** [En ligne] 2012. <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00002101/>.
408. **Ycharts.** [En ligne] 8 Avril 2013. [Citation : 2013.] http://ycharts.com/indicators/natural_gas_spot_price.
409. **Bucaille, Alain.** *Comptes rendus de l'officine parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.* 2011. <http://www.senat.fr/compte-rendu-commissions/20111121/office.html>.
410. **Bernard, Catherine.** [En ligne] Avril 2013. <http://www.slate.fr/story/46785/nucleaire-eolien-energie-moins-cher-france>.
411. **ADEME.** *Panorama des voies de valorisation du CO2.* 2010.
412. **La France de l'incinération.** Emissions de CO2 par installation. *La France de l'incinération.* [En ligne] [Citation : 24 septembre 2013.] <http://www.france-incineration.org/>.
413. **MEDDE - Ministère de l'écologie du développement durable et de l'Energie.** *Chiffres et statistiques.* numéro 404. 2013. www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr.
414. **Brown University.** CO2 could produce valuable chemical cheaply. *Brown University.* [En ligne] 2013. <http://news.brown.edu/pressreleases/2013/03/acrylate>.

5 Annexes

5.1 Synthèses de données utilisées pour les estimations d'émissions de CO₂ générées par la filière déchet en France (Bilan Carbone® CO₂ biogénique + anthropique – Hors autres GES)

	❶ Transport Collecte des déchets	❷ Fonctionnement du centre de traitement			Emission spécifique liée au traitement du déchet								Corg (kg/t PB)		
		ISDND	Inciné ration	Tri	❸ Inciné ration (carbone fossile)	❹ Inciné ration (autres GES en eqCO ₂)	❺ Inciné ration (carbone biogénique)	❻ Compo stage (autres GES en eqCO ₂)	❼ 'bis' Métha nisation (autres GES en eqCO ₂)	❼ Compo stage (carbone biogénique)	❼ bis Métha nisation (carbone biogénique)	❽ ISDND (autres GES en eqCO ₂) - hors puit		❾ ISDND (carbone biogénique)	
Origine du CO ₂	Fossile	Fossile			Fossile	X	Biogénique		X	Biogénique	Biogénique	X	Biogénique		
Type d'émission	indirecte	indirecte			Directe	Directe	Directe	Directe	Directe	Directe	Directe	Directe	Directe		
Pris en compte dans les inventaires d'émission (type Bilan Carbone®)	Oui	Oui			Oui	Oui	X	Oui	Oui	X	X	Oui	X		
Pris en compte dans la quantification de cette étude	Oui	Oui			Oui	X	Oui	X	X	Oui	Oui	X	Oui		
Pureté du rejet															
Polluants	Combustion														
Rejet canalisé?	Oui	X	X	X	Oui	Oui	Oui	X	Oui	X	Oui	Oui	Oui		
Température du rejet								ambiante		ambiante					
Pression du rejet								ambiante		ambiante					
en kgeqCO ₂ / t déchets		❶	❷			❸	❹	❺	❻	❼ bis	❼	❼ bis	❽	❾	
Métaux	18	14,7	18,3	14,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Verre	18	14,7	18,3	14,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Plastique	18	14,7	18,3	14,7	2 633	11	0	0	0	0	0 ?	0	0	0	0
Carton	18	14,7	18,3	14,7	0	11	1393	71,8	6,7	532	213	792	558	324	
Papier	18	14,7	18,3	14,7	0	11	1393	71,8	6,7	532	213	821	579	324	
Déchets alimentaires	18	14,7	18,3	14,7	0	11	523	71,8	6,7	532	45	513	362	183	
Ordures ménagères moyenne	18	14,7	18,3	14,7	315	11	444	71,8	6,7	532	75	351	247	111	
Divers non combustible et non fermentescible	18	14,7	18,3	14,7	0	0	0	71,8	6,7	532	0	0	0	0	
Végétaux	18	14,7	18,3	14,7	0	11	491	71,8	6,7	532	45	500 ?	424	134	
Boues de STEP	18	14,7	18,3	14,7	0	11	211	71,8	6,7	532	21	500?	182	48 à 67	

Sources : (8)(9) (15) - Données APESA déduites de mesures laboratoire (proportion de carbone organique dans la matière brute) (15) - Données par défaut – Valeurs en kgeqCO₂/ t déchets

❶ **Transport / Collecte** : Opérations de transport et collecte de déchets. Emission de CO₂ par combustion, dans les gaz d'échappements canalisés de source mobile.

❷ **Fonctionnement des centres de valorisation** : Fonctionnement des centres de traitement (production d'électricité, construction des unités amorties sur les années de fonctionnement, ...)

❸ **Emission de CO₂ liée à la combustion**

❹ **Emission de N₂O liée à la combustion**

❺ **Combustion de matière organique**

❻ **Dégradation anaérobie en compostage / Ⓞ bis méthanisation**

❼ **Dégradation aérobie de déchets en CO₂ en compostage / Ⓞ bis méthanisation**

❸ **Dégradation anaérobie en ISDND : Méthane**

❹ **Dégradation aérobie en ISDND de déchets fermentescibles**

■ Quantité et répartition de traitement des déchets de collectivités / ménages

	Poids total traité (t)*	Remarque(s)	Proportion traitement (moyenne française)**					
			ISDND avec captage sans valorisation	ISDND avec captage et valorisation	Incinération	Recyclé	Compostage	Méthanisation
Métaux		Comptabilisés dans ordures ménagères moyennes et divers non combustibles et non fermentescibles	60%	0%	0%	40%	0%	0%
Verre			40%	0%	0%	60%	0%	0%
Plastique			37%	21%	32%	10%	0%	0%
Carton			8%	4%	7%	80%	1%	0%
Papier			15%	9%	14%	60%	2%	0%
Déchets alimentaires			35%	20%	31%	0%	12%	2%
Ordures ménagères moyenne	37 000 000	Déchets ménagers et assimilés (composés de 12,5 Mt déchetteries et encombrants, 0,1 MT de déchets dangereux, 19,3 Mt OM et 4,8 Mt d'OM industrie (considérés comme non comptabilisés par l'INSEE (2) dans le tableau suivant)	26%	14%	55%	1%	3%	1%
Végétaux	1 000 000	Déchets verts de collectivités (1 Mt).					80%	
Boues de STEP	1 300 000	Boues de STEP de collectivités (1,3 Mt).	10%***		20%***		70%***	

Source : * : (1) - ** : (8) - ***(405) - Données par défaut

■ Quantité et répartition de traitement des déchets d'activités (hors agriculture, sylviculture, BTP et construction)

	Poids total traité (t)*	Remarque	Proportion traitement (moyenne entreprises françaises)					
			Enfouissement sans valorisation	Enfouissement avec valorisation	Valorisation énergétique	Valorisation matière (Recyclé)	Compostage	Méthanisation
Métaux	3 970 337	Poids du métal (3960 kt) + équipement en fin de vie (10 kt)	2%		0%	97%		
Verre	305 495		10%		3%	87%		
Plastique	467 333		26%		6%	68%		
Caoutchouc	81 220	Hypothèse : les facteurs d'émissions, par défaut sont ceux du carton (contenant du carbone d'origine végétale). La répartition est bien celle du caoutchouc.	45%		9%	46%		
Papier	1 997 818	Papier + carton	11%		4%	83%		
Déchets alimentaires	33 533	Proportion "moyenne française" utilisée. Remarque : les chiffres clés de l'ADEME 2012 donnent 41,2 Mt de déchets organiques hors agriculture et sylviculture...correspondant aux déchets organiques de l'industrie agro alimentaire (1)... contre 0,033 Mt de l'INSEE pour l'ensemble des déchets d'activités alimentaires (2). La valeur de l'INSEE est retenue.	35%	20%	31%	0%	12%	2%
Ordures ménagères moyenne	2 183 265	Proportion "moyenne française" utilisée. Poids de déchets en mélange (2160kt) + textile (23kt)	26%	14%	55%	1%	3%	1%
Divers non combustible et non fermentescible	2 310 812	Proportion "moyenne française" utilisée	50%	0%	0%	50%	0%	0%
Végétaux	5 546 456	Le poids inclus les déchets d'espace vert 17kt et le bois 5 530kt. Hypothèse : répartition de traitement du bois est utilisée	2%		32%		66%	

Source : * : (2) - ** : (8) - Données par défaut

5.2 Résultat de Bilan Carbone® national de la filière « déchets » en France

Ces résultats sont repris dans les Figure 20 et Figure 22.

Répartition des émissions de gaz à effet de serre de la filière « traitement des déchets industriels»

Résultat en kt de CO2

	① Transport / Collecte des déchets	② Fonctionnement du centre de traitement	③ Incinération (carbone fossile)	④ Incinération (autres GES en eqCO2)	⑤ Incinération (carbone biogénique)	⑥ Compostage (autres GES en eqCO2)	⑥ 'bis' Méthanisation (autres GES en eqCO2)	⑦ Compostage (carbone biogénique)	⑦ bis Méthanisation (carbone biogénique)	⑧ ISDND (autres GES en eqCO2) - hors puit	⑨ ISDND (carbone biogénique)
Métaux	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Verre	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Plastique	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Carton	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Papier	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Déchets alimentaires	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ordures ménagères moyenne	666	617	6413	224	9040	80	2	591	28	5195	3661
Divers non combustible et non fermentescible	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Végétaux	18	12	0	0	0	57	0	426	0	0	0
Boues de STEP	23	681	0	286	5482	65	0	484	0	6500	2367
Total	707	1310	6413	510	14522	202	2	1500	28	11695	6028

Répartition des émissions de gaz à effet de serre de la filière « traitement des déchets ménagers et municipaux»

Résultat en kt de CO2

	① Transport / Collecte des déchets	② Fonctionnement du centre de traitement	③ Incinération (carbone fossile)	④ Incinération (autres GES en eqCO2)	⑤ Incinération (carbone biogénique)	⑥ Compostage (autres GES en eqCO2)	⑥ 'bis' Méthanisation (autres GES en eqCO2)	⑦ Compostage (carbone biogénique)	⑦ bis Méthanisation (carbone biogénique)	⑧ ISDND (autres GES en eqCO2) - hors puit	⑨ ISDND (carbone biogénique)
Métaux	71	58	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Verre	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Plastique	8	7	74	0	0	0	0	0	0	0	0
Caoutchouc	1	1	0	0	10	0	0	0	0	29	20
Papier	36	29	0	1	111	0	0	0	0	180	127
Déchets alimentaires	1	1	0	0	5	0	0	2	0	9	7
Ordures ménagères moyenne	39	36	378	13	533	5	0	35	2	307	216
Divers non combustible et non fermentescible	42	34	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Végétaux	100	88	0	20	872	263	0	1947	0	55	47
Boues de STEP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	304	258	452	34	1532	268	0	1984	2	581	417
Total global	1012	1568	6865	544	16054	470	3	3485	29	12276	6446

Principales abréviations (hors nom d'organismes, de projets ou produits chimiques)

ACV : Analyse de Cycle de Vie
BTP : Batiment et Travaux Publics
CPG : CO₂-Plum Geothermal
DMA : Déchets ménagers et assimilés
DNI : Direct Normal Irradation
EC : Carbonate d'éthylène
ECBM : Enhanced Coal Bed Methane Recovery (récupération de méthane dans les veines de charbon)
E.G.H.R : Enhanced Gas Hydrate Recovery
EGR : Enhanced Gas Recovery
EGS : Enhanced Geothermal System
EOR : Enhanced Oil Recovery
GNL : Gaz Naturel Liquéfié
IAA : Industrie agro-alimentaire
ISDND : Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux
ITOM : Installations de Traitement des Ordures Ménagères.
LCOE: Levelized Cost of Energy
OMR : Ordures Ménagères Résiduelles
ORC : Organic Rankine Cycle
PPC : carbonate de polypropylène
RAH : Récupération assistée de Pétrole
ROZs : Residual Oil Zones
RWGS : Reverse Water Gas Shift
SOEC : Solid Oxid Electrolysis Cells
WAG : Water Alternating Gas