

**SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT**  
FRANÇAIS / ENGLISH

**LES FILIERES DE VALORISATION DU CO<sub>2</sub>**

**ETAT DE L'ART ET AVIS D'EXPERTS**

**CO<sub>2</sub> REUSE. STATE OF THE ART AND EXPERT OPINION**

**CASE OF WASTE TREATMENT ACTIVITIES**

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 CO<sub>2</sub>. 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](http://www.ademe.fr)

© RECORD, 2014

## **RESUME**

La présente étude s'appuie sur l'avis d'experts pour présenter différentes filières de valorisation du CO<sub>2</sub> issu des activités de traitement et de valorisation des déchets.

Emettre du CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub>. Actuellement, au niveau mondial, plus de 150Mt de CO<sub>2</sub> seraient ainsi utilisées par l'industrie. En France, les estimations d'émissions de CO<sub>2</sub> liées à l'activité de traitement de déchets atteignent jusqu'à plusieurs dizaines de millions de tonnes selon les inventaires.

Le CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> dans ces secteurs est réel depuis de nombreuses années mais présente un potentiel de développement quantitatif limité.

L'utilisation du CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> en sortie d'une ISDND et de le transformer en méthane « renouvelable ».

La valorisation biologique qui consiste à utiliser le CO<sub>2</sub> comme nutriment auprès d'organismes qui réalisent la photosynthèse (ex : algues), présente plusieurs intérêts dont celui de pouvoir utiliser directement du CO<sub>2</sub> contenu dans les fumées d'incinérateurs.

## **MOTS CLES**

CO<sub>2</sub>, 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**

CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> appears to be obvious. Currently, more than about 150 millions of tones of CO<sub>2</sub> are used by industry worldwide. In France, estimates of CO<sub>2</sub> emissions related to the activity "waste treatment" are up to several tens of millions of tonnes according to emission inventories.

The CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> directly out of landfill sites and convert it in "renewable" methane.

The biological use of CO<sub>2</sub> as a nutrient to organisms that perform photosynthesis (eg algae), has several advantages including the possibility to use directly the "poor CO<sub>2</sub> quality" from the incinerator exhaust.

## **KEY WORDS**

CO<sub>2</sub> 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

## Contexte et objectif de l'étude

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 (CO<sub>2</sub>), 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 CO<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>**, sur les procédés de transformation associés ainsi que sur le potentiel d'émergence des différentes techniques.

## Context and purpose of the study

The current economic model is based essentially on the use of non-renewable, fossil resources such as oil, natural gas and coal. These are used extensively in a variety of sectors like energy, transportation, the chemical industry, etc. which, at the end of the cycle, all produce a gas, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), the main greenhouse gas (GHG) generated by human activity.

The waste treatment sector is no exception to the rule, as the different thermal or biological waste treatment procedures all end up generating CO<sub>2</sub>. Regardless of the upstream efforts made to reduce the quantity of waste, to produce eco-designs, to optimize treatment processes, etc.... carbon dioxide is inevitably given off, which will increasingly require the implementation of downstream reduction measures in view of the impacts on global warming, rising environmental taxes, etc.

In this aim to limit emissions and from the more global perspective of a circular economy, CO<sub>2</sub> can be considered as a gas with an industrial advantage and/or, as a new source of carbon for the preparation of mineral or organic compounds of commercial interest. The outlets and extra costs associated with these different means of recovery and usage are, however, still the subject of extensive debate.

The purpose of this study is to give an **expert opinion**, based on a review of current knowledge, **on the different ways of using CO<sub>2</sub>**, on the associated transformation processes and on the potential each of the different techniques has of emerging.

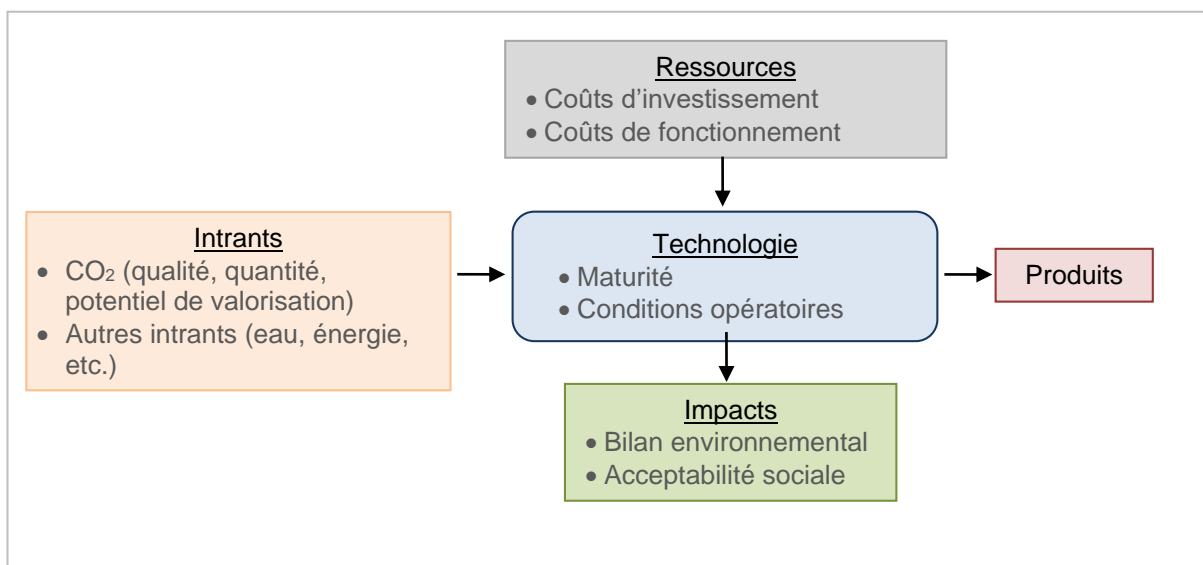


Figure 1 : Points de comparaison de différentes voies de valorisation du CO<sub>2</sub>

La première partie de cette étude présente la filière déchet en termes de potentiel de production de CO<sub>2</sub>. Plusieurs résultats d'inventaire d'émissions sont proposés et comparés à un inventaire réalisé sur un périmètre exhaustif.

Dans la deuxième partie, les différentes voies d'utilisation du CO<sub>2</sub> sont décrites en s'appuyant sur les retours de différents spécialistes du domaine. Ils mettent en lumière l'état des connaissances actuelles sur des voies de valorisation du CO<sub>2</sub> qui s'articulent en trois catégories : utilisation directe sans transformation, transformation chimique, ou transformation biologique.

The first part of this study presents the waste sector in terms of its CO<sub>2</sub> production potential. Numerous **emissions inventory** results are proposed and compared with an inventory run on an exhaustive perimeter.

The second part describes the various **ways in which CO<sub>2</sub> can be used**, based on the experience from different specialists in this field. They reveal the state of current knowledge regarding the recovery and use of CO<sub>2</sub>, which can be divided into three categories: direct use without transformation, chemical transformation or biological transformation.

Enfin, la troisième partie propose succinctement un bilan sur les techniques de valorisation du CO<sub>2</sub> et leurs potentiels d'utilisation dans la filière « déchet ».

Finally, the third part is a brief **report** on CO<sub>2</sub> development techniques and the ways in which they might be used in the "waste" sector.

## Emissions nationales de CO<sub>2</sub> issues de la filière « Déchet »

## French CO<sub>2</sub> emissions from the "Waste" sector

Les activités qui génèrent du CO<sub>2</sub> 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.

There are many, many activities that generate CO<sub>2</sub>. Greenhouse gas inventories account for the different emission sources such as the production and use of energy, transportation of people and goods, the manufacture of industrialized products, agricultural products, etc.

L'activité de traitement des déchets émettrait annuellement au niveau nationale de l'ordre de 35Mt de CO<sub>2</sub> ....d'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 CO<sub>2</sub>. Cette quantité de carbone est particulièrement intéressante puisqu'elle peut faire l'objet de potentielles valorisations soit directement, ou après transformation chimique ou biologique.

National waste treatment is said to produce approximately 35Mt of CO<sub>2</sub> every year....according to the estimates calculated using the Bilan Carbone®<sup>1</sup> method with the quantities of waste produced and treated in France. Around 83% of the total emissions are channelled to be used, i.e. almost 30Mt of CO<sub>2</sub>. This quantity of carbon is particularly interesting as it can be used in different ways either directly, or after chemical or biological transformation.

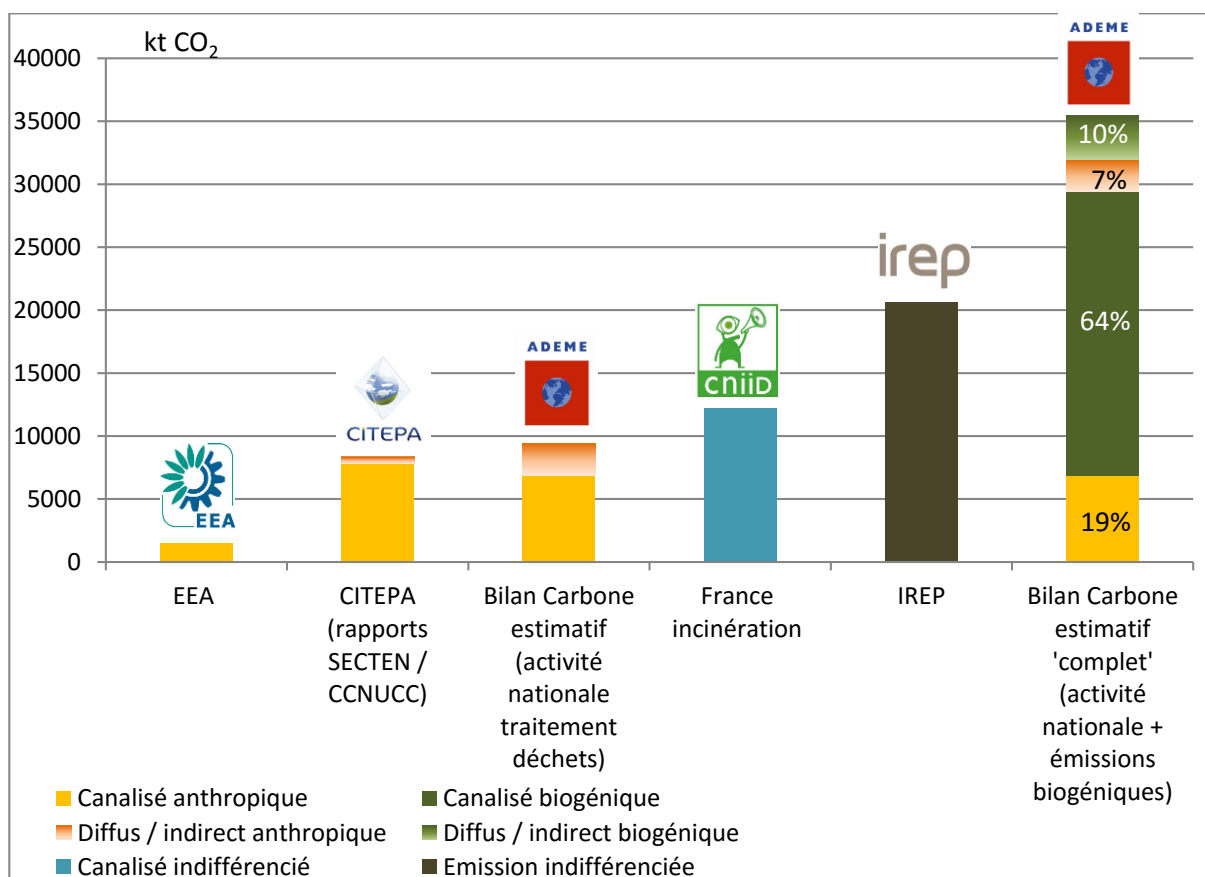


Figure 2 : Résultats d'inventaires d'émissions CO<sub>2</sub> liés à la filière déchets proposés par différents organismes

(Remarque : les périmètres de comptabilisation des émissions de ces différents inventaires ne sont pas les mêmes : définition de la filière de « management de déchets » pas clairement harmonisée, émissions de CO<sub>2</sub> d'origine biogénique généralement pas comptabilisées, etc...).

(N.B. the perimeters for quantifying the emissions in the different inventories are not the same: the definition of the "waste management process" is not clearly standardized, CO<sub>2</sub> emissions of biogenic origin are not usually included, etc.).

<sup>1</sup> name for the Carbon footprint method developed by the French Environment and Energy Management Agency – ADEME

## Voies de valorisation du CO<sub>2</sub>

Le CO<sub>2</sub> peut être utilisé de différentes façons généralement classées en 3 voies : sans transformation, transformation chimique, transformation biologique.

























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), l'alimentaire ou la construction.

## Alternative uses for CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> can be used in a variety of ways, and the processes involved can usually be divided into three different categories: direct use without transformation, chemical transformation or biological transformation.

The main areas of application concern the **chemical** (e.g. organic synthesis), the **energy** (e.g. improvement of the yield in thermal extraction processes or the synthesis of molecules with an energy value), **food** or **construction** industries.

Tableau 1 : Principales voies de valorisation du CO<sub>2</sub>

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

Parmi les voies actuellement au stade industriel, la **récupération de pétrole** (EOR) utilisant du CO<sub>2</sub> consommerait au niveau mondial environ 70 MtCO<sub>2</sub> (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 CO<sub>2</sub> a un potentiel de développement en France. Cette technique se trouve pour le

Among the applications currently at the industrial stage, **enhanced oil recovery** (EOR) using CO<sub>2</sub> is said to consume, internationally, approximately 70 MtCO<sub>2</sub> (of a required purity of 95%). It offers a potential of 275Mt by 2050 but its usage in France is nonetheless limited. However, **enhanced recovery of deep geothermal heat** using CO<sub>2</sub> has development potential in France. This technique is currently in a research and development stage

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 CO<sub>2</sub> puisqu'elles génèrent de l'ordre d'une demi-tonne de CO<sub>2</sub> par tonne de CO<sub>2</sub> utilisé (qui se retrouve en partie stocké de façon permanente).

Les **utilisations industrielles directes** de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>, soit 0,06% des émissions annuelles de CO<sub>2</sub> d'origine anthropique.

En revanche, l'usage futur du CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> valorisé par an), mais aussi l'acide salicylique, les carbonates cycliques... Les améliorations de ces procédés portent notamment sur l'utilisation de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>. La synthèse de l'urée génère en effet plus de 2 tonnes de CO<sub>2</sub> par tonne de CO<sub>2</sub> utilisé. Pour la production de polymère, ce ratio se monte à 5,5.

L'emploi de CO<sub>2</sub>, provenant de gaz de combustion préalablement chauffé, pour produire du gaz de synthèse (CO+H<sub>2</sub>) 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 CH<sub>4</sub> et 50 % de CO<sub>2</sub>) en gaz de synthèse puis en biodiesel via le procédé Fischer-Tropsch.

**La culture de microalgues** consiste à se servir du CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> nécessaire à cette culture en moyenne est de l'ordre 800 kg de CO<sub>2</sub> par hectare et par jour. Actuellement, les applications industrielles rentables des microalgues 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 CO<sub>2</sub> en méthane à partir de H<sub>2</sub> par la réaction de Sabatier, connaît un regain

*and could reach the industrial stage by 2030. These two processes are advantageous regarding CO<sub>2</sub> storage, as they generate approximately a half-tonne of CO<sub>2</sub> per tonne of CO<sub>2</sub> used (part of which ends up being permanently stored).*

*There are many examples of the **direct industrial uses** of CO<sub>2</sub> as a solvent, inert agent, cooling fluid, "blowing" agents, chemical neutralizer, etc....but they are not yet widespread. The world market currently uses about 20 million tonnes of CO<sub>2</sub>, i.e. 0.06% of annual CO<sub>2</sub> emissions generated by human activity.*

*Conversely, the future use of CO<sub>2</sub> in **organic chemical synthesis** (without considering chemicals with an energy value) could reach 500 million tonnes a year. Today, the industrialized processes concern, for example, urea, manufactured for over 40 years (approximately 135-138 million tonnes of CO<sub>2</sub> monetized annually), but also salicylic acid, cyclic carbonates, etc. Improvements to these processes focus in particular on the use of diluted CO<sub>2</sub> that contains impurities. It should be noted however that these organic synthesis reactions (urea polymers and cyclic carbonates) seem of little interest for the unique purpose of reducing the CO<sub>2</sub> footprint. The synthesis of urea effectively generates over 2 tonnes of CO<sub>2</sub> per tonne of CO<sub>2</sub> used, and in polymer production, this ratio increases to 5.5.*

*The use of CO<sub>2</sub>, from fuel gas that has been heated previously, to produce synthesis gas (CO+H<sub>2</sub>) from methane in **reforming** procedures is interesting from an environmental standpoint: two greenhouse gases are used as reactants. In France, to improve the technique, research efforts on reforming are being channelled into improving the process (catalysers, reactors) and methods such as the transformation of biogas from biomass (output from a methaniser, comprising 50 % of CH<sub>4</sub> and 50 % CO<sub>2</sub>) into synthesis gas then to biodiesel using the Fischer-Tropsch process.*

*The **cultivation of microalgae** consists in using CO<sub>2</sub> as a "carbon fertilizer", required for the development of organic matter. It holds numerous advantages such as the use of solar energy, the reconversion of dilapidated industrial sites without threatening farmland, potential treatment of waste waters, etc. Implementing the process is complex however; investment and production costs are high and it consumes large volumes of water and energy. The quantity of CO<sub>2</sub> required for cultivating microalgae is, on average, approximately 800 kg of CO<sub>2</sub> per hectare and per day. Current, cost-effective industrial applications of microalgae concern the synthesis of molecules with a high added value.*

*The uses at the pre-industrial stage, with a potential for industrial development within five years, are all variations on the techniques mentioned above and include for example, the **enhanced recovery of natural gas from coal veins**, the **organic synthesis of cyclic carbons, polymers**, etc. The main challenge in these organic syntheses is the development and improvement of the catalysts. Current research focuses on the development of efficient catalysts with a simple design and which are stable, inexpensive and easy to recycle.*

***Methanation**, which consists in transforming CO<sub>2</sub> into methane from H<sub>2</sub> using the Sabatier reaction, is attracting renewed interest through the Power to Gas process. This consists in using the excess production of electricity from*

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 H<sub>2</sub>), capter du CO<sub>2</sub> 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.

*renewable sources to electrolyze water (producing H<sub>2</sub>), capture CO<sub>2</sub> and transform it into methane that can be easily stored and distributed using the existing European infrastructure network. This technology, whose first industrial units are available on the German market, could become economically accessible and reach a mass market in a few years' time, provided that certain economic uncertainties are lifted.*

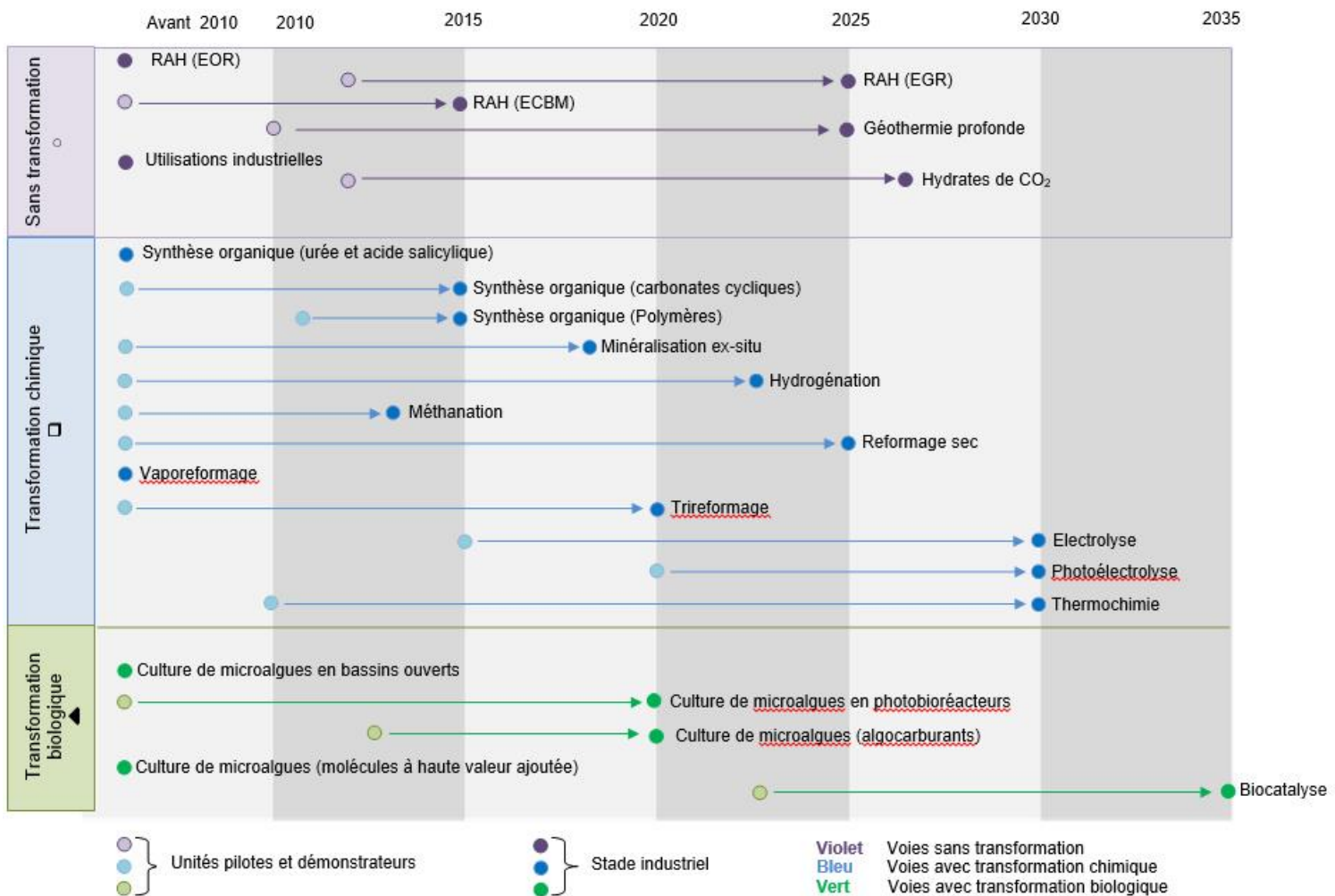


Figure 3 : Stade de maturité technologique des différents procédés permettant la valorisation du CO<sub>2</sub>

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.

*Other methods, currently being developed are tested and improved on pilot units. Their industrial development is inextricably linked to the economic, regulatory, and political context.*

La **minéralisation et l'hydrogénation** ont un potentiels d'utilisation de plus de 300Mt de CO<sub>2</sub> chacune à l'horizon 2030 au niveau mondial.

**Mineralisation and hydrogenation**, could potentially use over 300Mt of CO<sub>2</sub> each by 2030 worldwide.

La **minéralisation** du CO<sub>2</sub> consiste à faire réagir le CO<sub>2</sub> avec des oxydes de magnésium ou de calcium pour produire des produits inertes et stables : les carbonates (MCO<sub>3</sub>). 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

**Mineralising CO<sub>2</sub>** consists in reacting CO<sub>2</sub> with magnesium or calcium oxides to obtain inert, stable chemicals, the carbonates (MCO<sub>3</sub>). This naturally slow reaction needs speeding up before it can be applied on an industrial scale. It can require pressures of up to 150 bar in single-phase aqueous mineralisation and temperatures up to 500°C for gas-solid mineralization... It does offer however, a possibility for the direct use of industrial emissions without using catalysers. This solution is interesting owing to the natural availability of magnesium or calcium oxides and the



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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 de **carburant par la culture d'algues** peut utiliser des effluents industriels peu concentrés en CO<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>, ou la **photoélectrolyse**.

**La thermolyse**, qui utilise la chaleur solaire pour décomposer le CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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.

## Bilan : valorisation du CO<sub>2</sub> dans la filière déchets

En termes de traitement des déchets, le choix d'une voie de valorisation du CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>, taxes réglementaires,*

*"permanent" storage of the resultant CO<sub>2</sub> (favourable carbon account). Mineralisation is a suitable technique for the treatment of waste or emissions: carbonatation plants using the residues from incinerated urban waste are already up and running, and produce aggregates that can be used in road works.*

*The **Hydrogenation** (chemical reaction with the addition of molecular hydrogen) of CO<sub>2</sub> is used to obtain products with an energy value as well as chemicals: methanol, ethanol, hydrocarbons, etc. This technology is not economically viable to date, compared with the manufacture of products from petrochemicals, but will be all the more interesting from a commercial standpoint given that the products obtained can be monetized and that the energy used will come from renewable resources (e.g. unconsumed surplus solar or wind energy).*

*The production of **fuel by cultivating algae** can use industrial effluents with low concentrations of CO<sub>2</sub>. The process will have a very large growth potential by 2020. The development of this market, which offers an alternative to petroleum products, depends on the economic conditions and political will and determination.*

*Other methods for the use of CO<sub>2</sub> are currently at the research stage but could reach the industrial stage as of 2030 (?) according to the progress made in R&D.*

*These include techniques that produce synthetic hydrocarbons and oxygenated compounds such as **Electrolysis**, which corresponds to the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>, or **photoelectrolysis**.*

***Thermolysis**, which uses solar energy to decompose CO<sub>2</sub>, requires substantial infrastructures and high temperatures (>1,200°C). In France, a pioneer country which has a recognised know-how in thermochemistry (solar furnace in Odeillo, eastern Pyrenees), research efforts focus on the development/characterisation of materials, the optimisation of chemical and energy yield, the development of solar reactors and the running of experiments to evaluate performance on a large scale.*

*In **biocatalysis**, CO<sub>2</sub> can be used as a reactant and transformed into organic molecules useful for the production of energy, biofuels or pharmaceutical substances. However, widespread deployment of this method requires significant progress to be made in terms of research and in particular a more in-depth understanding of the mechanisms and the development of biocatalysts.*

## Review: monetising CO<sub>2</sub> in the waste sector

*Regarding waste treatment, selecting a suitable method for using CO<sub>2</sub> depends on a number of factors which are both specific to the waste treatment facilities (waste characteristics, location, quantity and quality of emissions, etc.) and specific to the chosen method (technological maturity, energy efficiency, availability of required feeder elements, infrastructures, social acceptability, etc.). The choice is also highly dependent on market conditions and the economic context (cost of a ton of CO<sub>2</sub>, regulatory taxes, the price of energy, subsidies, monetization of the end product, etc.).*

*One of the obstacles hindering the use of CO<sub>2</sub> from waste treatment plants is the **purity of the effluent containing***

prix de l'énergie, subventions, valorisation du produit obtenu ...).

Pour l'instant, un des obstacles à la valorisation du CO<sub>2</sub> des unités de traitement de déchets est lié à la **pureté de l'effluent contenant le CO<sub>2</sub>**. Des recherches sont en cours pour que certaines voies de valorisation puissent fonctionner directement avec des fumées de combustion. Celles qui nécessitent un CO<sub>2</sub> d'une pureté élevée, sont pénalisées économiquement par les coûts supplémentaires liés au captage du CO<sub>2</sub>.

En pratique, pour valoriser le CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> au sein d'une autre technologie plus exigeante en termes de qualité.

En ce qui concerne le CO<sub>2</sub> 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 CH<sub>4</sub>) et le reformage du méthane avec de l'eau et du CO<sub>2</sub> (nécessitant du CH<sub>4</sub> en grande quantité). Pour les autres voies étudiées, la présence de CH<sub>4</sub> et autres composés affectent la réaction (sensibilité des catalyseurs) et/ou diminuent la productivité.

Plus généralement, au **niveau économique**, les voies préférentielles visant à valoriser le CO<sub>2</sub> dans le secteur du traitement de déchets 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 CO<sub>2</sub> de moins de 100€/tonne CO<sub>2</sub>. 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€/tCO<sub>2</sub> captée) le coût total de traitement d'une tonne de CO<sub>2</sub> (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 CO<sub>2</sub> permet un bénéfice net proche de 1500€/ t CO<sub>2</sub> utilisé.
- **investissement stratégique** : la production d'énergie représente un enjeu majeur actuel et possède un potentiel de marché important. Les voies de valorisation du CO<sub>2</sub> peuvent proposer dans ce domaine :
  - une production d'énergie : le coût de production de diesel à partir de CO<sub>2</sub> par hydrogénation peut atteindre moins de 0,5€/kg. Valoriser le CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> émis par quantité de CO<sub>2</sub> valorisé » inférieur à 1.

**the CO<sub>2</sub>**. Research is in progress to enable certain monetization methods to operate directly using combustion smokes. Those that require a purer quality of CO<sub>2</sub> are penalized in economic terms, by the extra costs associated with CO<sub>2</sub> capture.

In practice, to monetize the CO<sub>2</sub> contained in **incinerator smokes**, there are two possible options: either set up an area to cultivate microalgae, or treat the smoke to use the CO<sub>2</sub> in another technology that is more exacting in terms of quality.

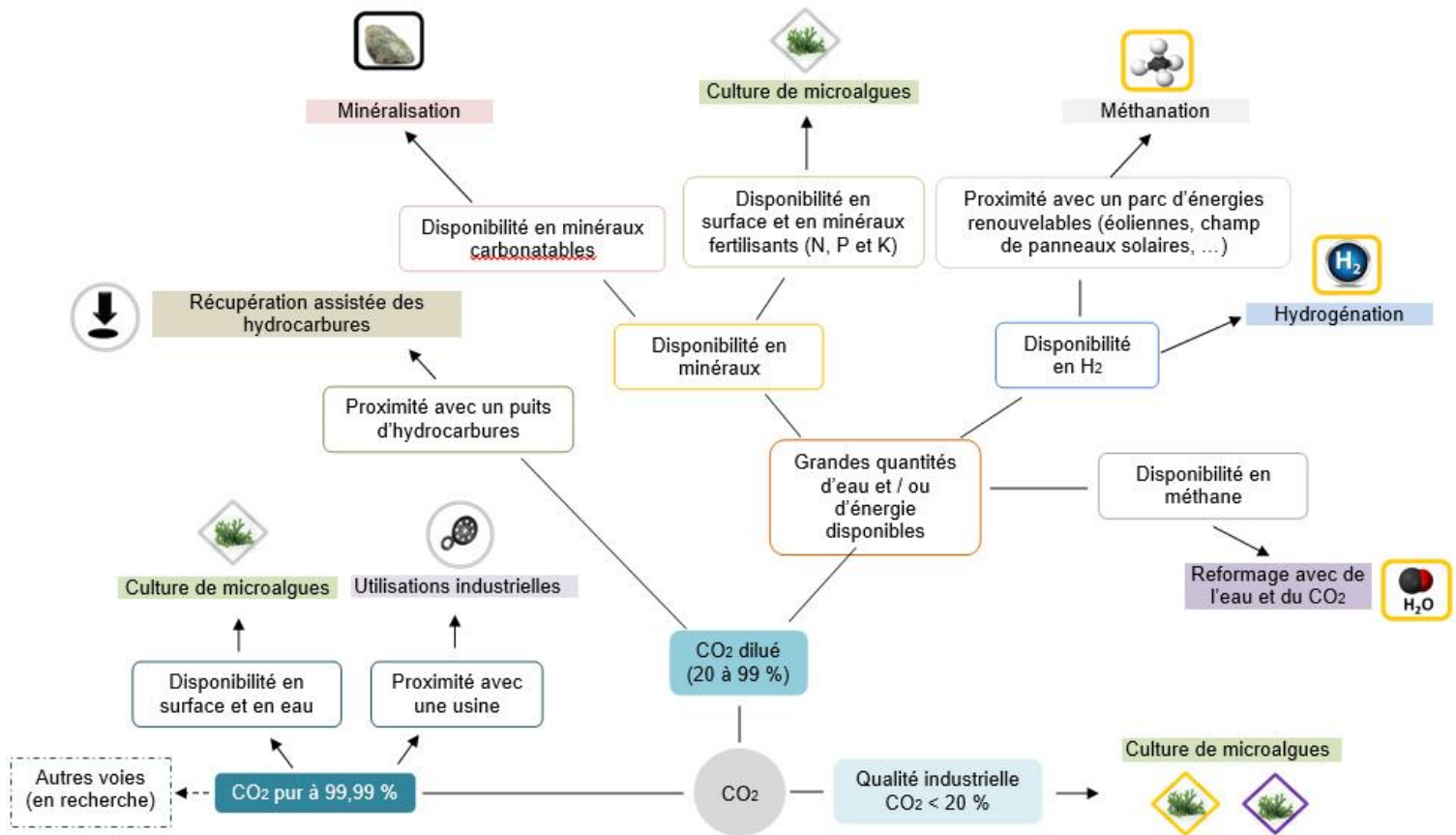
As for CO<sub>2</sub> from **non-hazardous waste storage facilities (ISDND in French)**, the straightforward options are the cultivation of microalgae or the installation of a smoke treatment system to remove the impurities. The presence of methane in the gases generated, naturally points to certain techniques, the preferred methods being methanation (production of CH<sub>4</sub>) and methane reforming using water and CO<sub>2</sub> (which requires large quantities of CH<sub>4</sub>). For the other methods investigated, the presence of CH<sub>4</sub> and other compounds affect the reaction (catalyst sensitivity) and/or reduce productivity.

More generally speaking, on an **economic level**, the preferred routes for using CO<sub>2</sub> in the waste treatment sector can now follow strategies involving:

- **cost limitation**: for example, the CO<sub>2</sub> treatment costs for mineralisation or enhanced oil recovery are less than 100€/tonne CO<sub>2</sub>. However, this figure must be examined across the entire sector. If the capture stage is added (between 40 and 60€/tCO<sub>2</sub> captured), then the total cost of processing a tonne of CO<sub>2</sub> (which corresponds to the total emissions from a tonne of incinerated household waste) is somewhere in the region of 135€ in this case .... Which is higher than the current cost of incinerating a tonne of waste!
- **the generation of products with a high added value**: the acrylic acid generated by the hydrogenation of CO<sub>2</sub> produces a net profit of nearly 1,500€/ t CO<sub>2</sub> used.
- **strategic investment**: the production of energy is currently a major issue and holds significant market potential. In this sector, the different methods of monetising CO<sub>2</sub> can offer:
  - energy production: the cost of producing diesel from CO<sub>2</sub> by hydrogenation can be less than 0.5€/kg. CO<sub>2</sub> can also be used to produce different types of fuels, such as methane, methanol, various hydrocarbons, CO, etc.
  - improved energy efficiency, as for deep geothermal techniques,
  - an energy storage solution, as for methanation.
- **forecasting future costs generated by regulatory taxes** for example. Certain monetisation methods generally help to reduce CO<sub>2</sub> emissions and therefore limit the impact of the carbon tax. These include EOR, deep geothermal, mineralization, the cultivation of microalgae, and the organic synthesis of cyclic carbonates, which have a "quantity of CO<sub>2</sub> emitted per quantity of CO<sub>2</sub> used" ratio of less than 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.

*The technologies studied evolve on a daily basis owing to progress made in research and the evolution of the economic, political, social and environmental context. The technological progress made on methods that are currently in the R&D phase, and the forthcoming industrialisation of techniques that are now in the pilot phase, will open up a much wider range of possibilities for the waste treatment sector.*



**Figure 4 : Critères de choix simplifiés des voies de valorisation**