



Guide technique

Valorisation du CO₂ de méthanisation



Ce guide est le produit des travaux du groupe de travail "Valorisation du CO₂ de méthanisation" du CTBM animé par Alice L'Hostis (directrice du CTBM) de juillet 2019 au printemps 2020.

Ce guide est un document d'aide réalisé par le CTBM de l'ATEE et n'a aucune valeur juridique. Il a été établi de bonne foi et représente l'état de la technique et des connaissances à ce jour (mars 2020). Il peut être sujet à des modifications ou amendements de la part de l'ATEE en fonction de l'évolution des techniques et connaissances, notamment en fonction de nouvelles réglementations ou normes. Les informations qu'il contient ont un caractère indicatif et ne prétendent pas à l'exhaustivité ou l'exactitude.

L'ATEE ne saurait être tenue responsable de toute décision fondée sur les informations mentionnées dans ce guide.



L'ATEE bénéficie du soutien de l'ADEME

Nous remercions tous les participants du groupe de travail, pour leur disponibilité et les documents qu'ils ont partagés avec le CTBM ainsi que pour leur relecture du guide :

Organisme	Participant
ADEME	Jean-François Blot, Thomas Ferenc
AGRIKOMP FRANCE	Paul Mouzay, Mélanie Krauth
AIR LIQUIDE	Véronique Grabie, Solène Valentin
ALCION	Jean-Philippe Ricard
APESA	Laurent Dumergues, Florian Monlau
ARISTOT	Christophe Mandereau, Fiona Mille
ASTRADE	Jacky Bonnin
BIOMASSE NORMANDIE	Marie Guilet, Benjamin Thomas
CH4 PROCESS	Fabien Hallier
CLARKE ENERGY FRANCE	Jean-Marc Colombani
CLUB BIOGAZ ATEE	Marc Schlienger
CMI ROULLIER	Frédéric Gobé
CRISTAL UNION	Benoît Lalizel
DALKIA WASTENERGY	Iran Charry Prada
EIFFAGE ENERGIE	Anne Bloas
ELANOR CONSULTING	Lionel Tricot, Nicolas Brémond
ENGIE	Sandrine Vaneph
ENOSIS	Vincent Guerré
ENSAIA	Stéphane Pacaud
EREP	Yves Membrez
EVALOR	Julien Mansuy
FONROCHE	Clément Madier
GRDF	Clotilde Mariusse, Bastien Praz

Organisme	Participant
GRTGAZ	Sylvain Lemelletier, Christian Copin, Pierre-Yves Le Strat
HOST FRANCE	Jean-Sébastien Tronc
IVALOE	Sylvie Fleury
MINES PARISTECH	Maroun Nemer, Rodrigo Rivera Tinoco, Haytham Salah
NIPPON GASES	Nathalie Brixy
RÉGION NOUVELLE-AQUITAINE	Gilles Bertoncini
PRODEVAL	Vincent Paolozzi, Kevin Villeneuve
REDÉO ENERGIES	Tonio Maritato
S3D	Matthieu Metayer
SEDE	Guillaume Ribes, Ronan Treguer
SIAAP	Stéphane Amosse
SOLAGRO	Sylvaine Berger, Simon Métivier
SUEZ	Gilles Bideux, Christelle Metral
SYCTOM	Frédérique David
SYSADVANCE	Patrick Barcia
TERÉGA	Laura Luu Van Lang
UNILASALLE	Thierry Ribeiro
VEOLIA	Paulo Fernandes, Philippe Maillard
VOL-V	Mathieu Chapelle, Olivier Chesnais
WAGA ENERGY	Nicolas Paget, Josiana Prada Afonso
WESSLING	Robin T'Jampens

Présentation

Le biogaz produit par méthanisation contient principalement du méthane (50 à 60%) et du dioxyde de carbone (CO_2 , 40 à 45%). Après épuration pour valoriser le biométhane, le flux rejeté, appelé "évent", contient entre 90 et 99% de CO_2 . Il pourrait être commercialisé, éventuellement après purification supplémentaire, pour compléter les revenus des installations. Ce CO_2 biogénique, car issu de ressources renouvelables, pourrait également constituer un produit "vert" pour les entreprises clientes.

Le Centre Technique national du Biogaz et de la Méthanisation édite ce guide sur la valorisation du CO_2 afin de rassembler les connaissances disponibles pour permettre le déploiement rapide de la pratique sur le marché français. Il est à destination des porteurs de projet d'unité de méthanisation, de leurs conseillers et des assistants en maîtrise d'ouvrage qui les accompagnent.

Pour les porteurs de projet de méthanisation, il est pertinent de prendre en compte ce souhait de valorisation dès la conception de l'unité, car cela peut avoir un impact sur le dimensionnement de l'ensemble ou sur le choix de la technique d'épuration pour limiter les frais liés à la valorisation du CO_2 . Il est aussi possible

de capter un flux de CO_2 sur une unité déjà en fonctionnement, ce qui offre l'avantage de pouvoir adapter la technique de purification aux propriétés du rejet d'épuration existant.

Les principaux usages envisagés aujourd'hui pour le CO_2 de méthanisation sont : l'enrichissement de serres (idéal en terme de distribution sur le territoire par rapport à la méthanisation, maintien du lien avec le monde agricole) ou de culture d'algues, l'industrie agro-alimentaire (gazéification, refroidissement) et l'usage en chimie (bicarbonate et autres composés).

D'autres valorisations dépendent des conditions économiques et d'un soutien public comme la méthanation qui permettrait de transformer le CO_2 en méthane de synthèse à ajouter au biométhane injecté dans les réseaux.

Après avoir déterminé le débit de CO_2 produit par son unité existante ou en projet, le porteur de projet doit étudier le marché local pour contacter des clients potentiels ayant les usages listés dans le guide. La décision d'investissement pourra être prise après dimensionnement de l'unité de purification et sécurisation d'un (ou plusieurs) client(s) avec un tarif adapté.

Guide technique

Valorisation du CO₂ de méthanisation

Présentation

1	Marché français et logistique du CO ₂	00
2	Qualité du produit	00
3	Valorisation du CO ₂ en agriculture	00
4	Valorisation du CO ₂ dans l'industrie	00
5	Pistes en développement	00
6	Récupérer le CO ₂ de méthanisation : modèle économique	00
7	Technologies de purification du CO ₂	00
8	Unités en France et en Europe	00
9	Conclusions	00

1

Marché français et logistique du CO₂

Le marché français du CO₂ représente aujourd'hui 1,1 million de tonnes par an. Il est inégalement réparti sur le territoire. Il y a donc une ouverture possible pour des usages locaux dans le cadre d'une économie circulaire, à condition de respecter les contraintes logistiques de conditionnement.

Marché français du CO₂

La production conventionnelle de CO₂ est réalisée soit par vaporeformage du gaz naturel dans des installations de type raffinerie, soit en coproduit des engrais azotés (ammoniac). Depuis quelques années, on capte aussi du CO₂ biogénique lors de la fermentation aérobie qui produit le bioéthanol.

Le prix pour le consommateur final peut varier en fonction des distances au lieu de production, de la saison et du volume consommé. Par exemple, la disponibilité est plus grande à

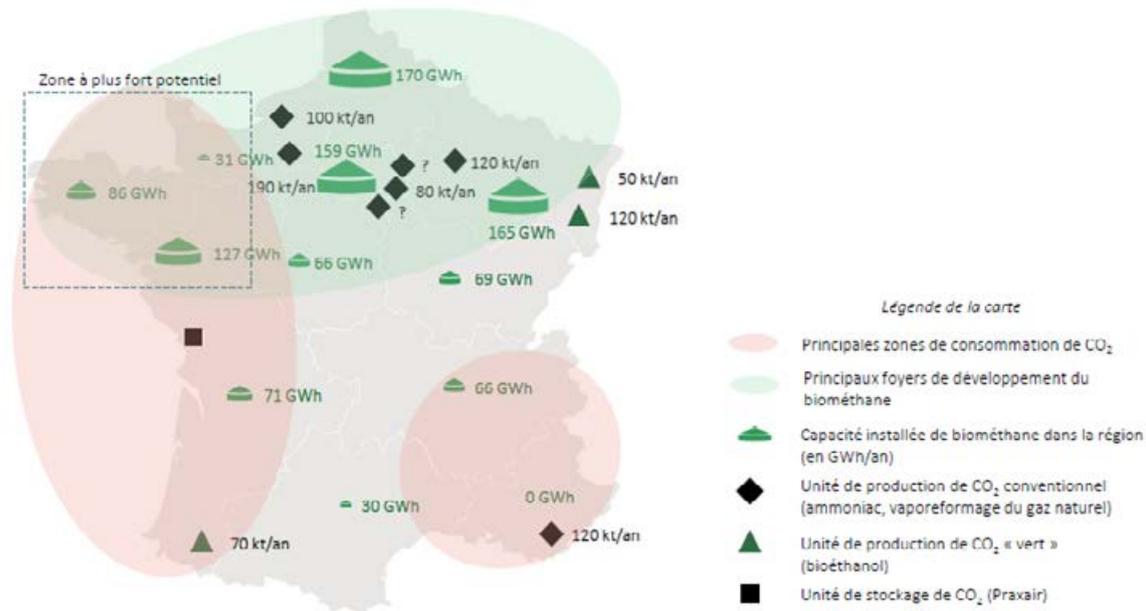
proximité d'usines de production conventionnelle ou biogénique de CO₂ et moindre en zone montagneuse et/ou isolée. Selon l'usage et la quantité, le CO₂ peut être commercialisé entre 50 et 200€/t H.T. Cela inclut le transport et le conditionnement qui peuvent représenter 50% du total.

Comme on le voit sur la Figure 1, la consommation de CO₂ est surtout présente sur la façade Ouest et le Sud-Est de la France, alors que la production conventionnelle ou en coproduit du bioéthanol est surtout concentrée au Nord.

Il reste donc une part importante du territoire située à plusieurs centaines de kilomètres des grandes unités de production, où une logique territoriale d'économie circulaire est pertinente et permettrait de limiter les coûts de transport.

▷ **FIG. 1 : LIEUX DE PRODUCTION ACTUELS DE CO₂ ET DE BIOMÉTHANE**

(source ENEA Consulting - GRDF 2019)



Le marché du CO₂ est soumis à une forte saisonnalité. En effet, l'industrie des boissons rafraîchissantes connaît un pic de production en été, ce qui fait monter le prix du CO₂. Les serristes font varier leur consommation de CO₂ selon la période de croissance des plantes, avec un maximum au printemps et un minimum en hiver.

Logistique

Un des enjeux de la valorisation est le conditionnement et le transport du CO₂ depuis des lieux de production de petite envergure. En effet, les CO₂ biogéniques actuellement commercialisés en Europe proviennent souvent d'installations de fermentation (vin, biocarburants) qui produisent entre 150 et 400 t/j de CO₂, soit 20 fois plus qu'une unité typique de méthanisation (pour 250 Nm³/h de biométhane, le GT estime à 300 kg/h la production de CO₂). Pour ces petites unités à moins de 10t/j, les membres du GT indiquent que purification et conditionnement peuvent représenter un coût de revient de 70 à 100€/t produite selon la technologie choisie et le débit traité.

Le CO₂ est souvent stocké sous forme liquide, en bouteilles pour des petits volumes ou en camion-citerne. Le transport sous forme gazeuse par canalisation peut s'envisager jusqu'à 5 ou

10 km de distance, par exemple pour alimenter un réseau de serres, au-delà les coûts deviennent trop importants.

La forme liquide exige une pression supérieure à 10 bar (souvent 15 à 20 bar) et peut imposer le maintien à basse température selon l'arbitrage fait (à 25°C, le CO₂ reste gazeux en-dessous de 57 bar). Elle permet un transport à coût raisonnable jusqu'à 200 km selon les régions.

Les camions peuvent être affectés à une qualité alimentaire ou non alimentaire (*voir section 2*), car ils ne peuvent transporter les deux successivement. Les principaux fournisseurs disposent chacun de quelques camions dédiés au CO₂ non-alimentaire.

POUR ALLER PLUS LOIN

- ▶ "Étude de marché de la vente du CO₂ en France", Decid & Risk pour BIOCARBO (2015), www.biocarbo.fr/wp-content/uploads/2015/10/2015-10_March%C3%A9-du-CO2_BIOCARBO_DR.pdf
- ▶ "Les nouveaux usages du CO₂", Sia Partners (2019): www.energylab.sia-partners.com/nouveaux-usages-co2

Qualité du produit

Le CO₂ peut être commercialisé pour des usages alimentaires (norme EIGA ou additif E290) ou industriels (pas de norme). Cela exige de purifier le flux sortant d'épuration pour réduire les concentrations de produits indésirables et d'assurer une traçabilité de la qualité du produit commercialisé par différentes analyses. Différentes technologies de purification ont été développées à cette fin depuis plusieurs années.

Composition

La qualité pour boissons (norme EIGA de 2017, voir tableau 1) impose des spécifications très strictes sur de nombreux contaminants potentiels. De plus, les critères de ce marché tendent à évoluer vers des concentrations limites de plus en plus faibles, descendant parfois aujourd'hui jusqu'aux ppb (parties par milliard) ou "traces". Les contaminants typiques du CO₂ conventionnel sont plutôt minéraux (résidus d'hydrocarbures, CO, O₂, soufre), mais les intrants organiques de la méthanisation font craindre que des contaminants organiques y compris pathogènes et

des composés azotés puissent y être détectés à terme. La norme EIGA impose des études de risque pour le cas de la méthanisation, avec une mise à jour en cas d'évolution des intrants.

Enfin pour l'industrie alimentaire, les consommateurs finaux ont un avis qui pèse sur le producteur en raison de son image. Si le fait d'utiliser du CO₂ "vert" peut être valorisé, certaines entreprises préfèrent éviter tout risque sanitaire provenant de l'utilisation de déchets agricoles, et d'autres préfèrent ne pas s'exposer à l'usage d'ingrédients qui pourraient être considérés comme non-halal.

En France, selon des producteurs de CO₂ interrogés en 2015, environ 80 % de la production commercialisée de CO₂ est utilisée dans l'industrie des aliments et des boissons et est référencée E290, additif alimentaire. Cette référence impose une pureté de 99 % en CO₂ et quelques tests concernant l'acidité, le monoxyde de carbone, des composés acides et des huiles, de façon bien moins détaillée que la norme EIGA.

▷ **TABLEAU 1: CRITÈRES DE CONCENTRATION POUR LA NORME EIGA (CO₂ LIQUIDE)**

Composé	Concentration
CO ₂	▶ 99.9% v/v min.
Humidité	▶ 20 ppm v/v max
Ammoniac	▶ 2.5 ppm v/v max.
Oxygène	▶ 30 ppm v/v max.
Oxydes d'azote (NO/NO ₂)	▶ 2.5 ppm v/v max. de chaque
Particules	▶ 10 ppm m/m max.
Résidus organiques non volatils (huiles)	▶ 5 ppm m/m max.
Total des hydrocarbures volatils (correspondance méthane)	▶ 50 ppm v/v max. dont 20 ppm v/v max d'hydrocarbures non-méthaniques.
Acétaldéhyde	▶ 0.2 ppm v/v max.
Hydrocarbures aromatiques	▶ 0.02 ppm v/v max.
Monoxyde de carbone	▶ 10 ppm v/v max.
Méthanol	▶ 10 ppm v/v max.

Les critères de la qualité technique (pour usage en froid ou chimie) varient selon les procédés.

Analyses du CO₂ pour sa commercialisation

Les seuils des spécifications en contaminants sont parfois inférieurs aux seuils de détection des appareils disponibles. Par ailleurs, il faut savoir quels contaminants on recherche quand il s'agit de traces, ce qui nécessite souvent de bien connaître les procédés ayant amené à la formation du CO₂.

La digestion anaérobie et l'épuration du biogaz sont des sources différentes des procédés de raffinage ou de production d'ammoniac qui sont les sources actuelles de CO₂ industriel.

Dans la norme EIGA, les tests contiennent aussi des essais organoleptiques (odeur, apparence du produit). En exploitation, les mesures se font avec 2 chromatographes et un appareil de mesure de la teneur en eau résiduelle. Il faut aussi produire toutes les 100 tonnes de production un pack de glace sèche (CO₂ solide) pour valider la quantité de solides résiduels, comme le résidu sec dans l'eau minérale.

Stabilité du produit

Un critère essentiel de qualité dans l'industrie est la stabilité dans le temps des caractéristiques du produit commercialisé. La méthanisation valorise des intrants en proportions variables

au fil de l'année, ce qui pourrait entraîner des évolutions dans les contaminants présents dans le biogaz brut.

Pour simplifier l'étape de purification du CO₂ après l'épuration, certaines unités (par exemple au Royaume-Uni) fonctionnent avec des intrants homogènes de type 100% cultures énergétiques qui offrent un produit stable. Pour une unité alimentée en mélange de différents intrants, on peut viser la stabilité en assurant une ration la plus constante possible dans l'année et en prévoyant que la purification couvre aussi des cas dégradés où les polluants sont plus nombreux qu'en régime normal.

RÉFÉRENCES

- ▶ **Norme EIGA (2016) pour les usages alimentaires (en anglais):** www.eiga.eu/publications/eiga-documents/doc-7017-carbon-dioxide-food-and-beverages-grade-source-qualification-quality-standards-and-verification/
- ▶ **Arrêté du 2 octobre 1997 relatif aux additifs pouvant être employés dans la fabrication des denrées destinées à l'alimentation humaine :** Annexe VI-C, E290 Anhydride carbonique.

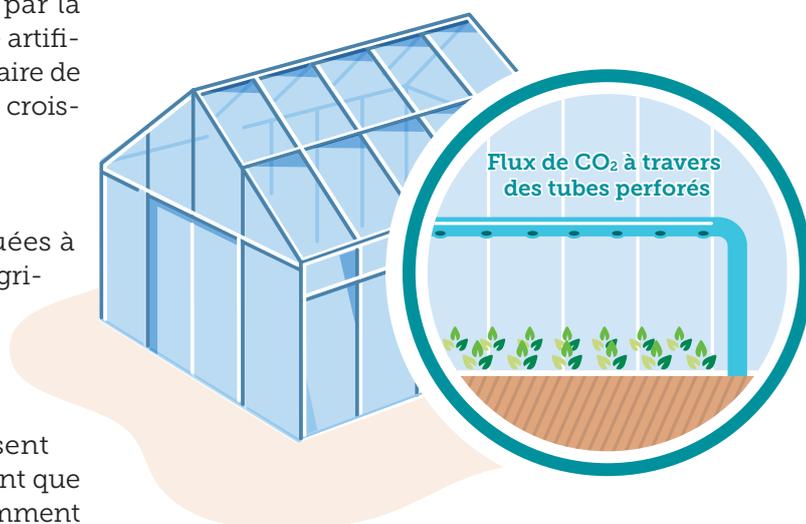
Valorisation du CO₂ en agriculture

Il existe plusieurs valorisations pour le CO₂ pour des cultures en milieu confiné : essentiellement les cultures sous serres et les algues. En effet, le dioxyde de carbone est consommé par la photosynthèse. Quand l'air est renouvelé artificiellement, apporter un débit supplémentaire de CO₂ permet d'augmenter le rendement de croissance des plantes de 15 à 40 %.

Usage en serres

Ainsi, un couplage avec des serres situées à proximité d'une unité de méthanisation agricole sera pertinent si celles-ci n'utilisent pas déjà les fumées de leur chauffage riches en CO₂. Il n'y a pas de réglementation concernant l'air ventilé dans les serres, mais les serristes se fournissent auprès des gaziers qui ne commercialisent que de la qualité alimentaire (EIGA). Ils consomment jusqu'à 7000 t de CO₂ par an pour les grandes surfaces (maximum 300 t/ha/an en Belgique),

▷ FIG. 2 : EXEMPLE D'INJECTION DE CO₂ EN SERRES À TRAVERS UN TUBE PERFORÉ.



ce qui est du même ordre de grandeur que la production de CO₂ d'une unité de méthanisation (2 500 t/an environ pour 250 Nm³/h de biométhane injecté, voir encadré p 00).

La consommation du CO₂ dépend bien sûr du type de cultures, mais aussi du mode de contrôle de l'éclairage : un éclairage sur 12 mois implique des cultures et du CO₂ toute l'année. Ce débouché a une saisonnalité non négligeable : la consommation est à son maximum au printemps et au minimum en hiver. Au total, cela représente 3 500 h de fonctionnement par an.

Certains serristes arbitrent leur consommation en fonction du prix du CO₂ qui augmente durant les mois d'été, car l'avantage apporté en productivité n'est pas toujours suffisant pour justifier les coûts supplémentaires.

Cultures d'algues

Le CO₂ de méthanisation peut aussi nourrir des cultures d'algues à différents usages : produc-

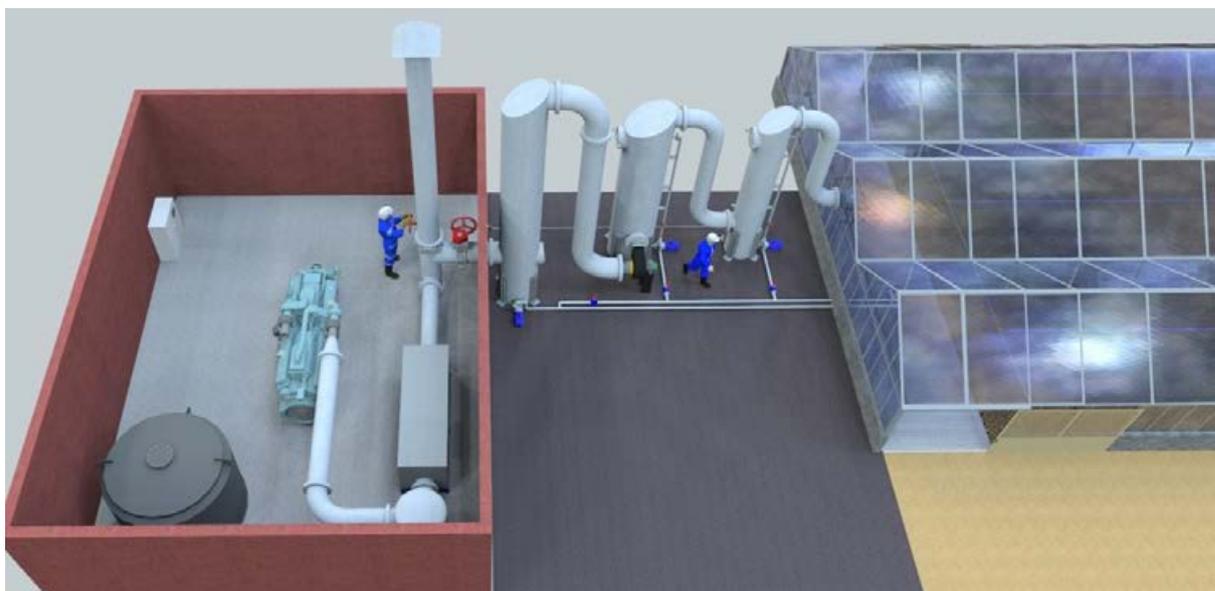
tion supplémentaire (spiruline), alimentation du bétail en substituant des protéines de soja ou biomasse à méthaniser. Cela concerne aussi bien les unités agricoles que des unités de valorisation des déchets ou de traitement des eaux, par exemple à Versailles avec Suez depuis début 2020.

La culture d'algues ajoutée à une unité agricole pourrait absorber des fumées de moteur de cogénération biogaz après un traitement chimique (projet AlgoSyn de Kempro Environnement) pour augmenter l'autonomie des exploitations.

POUR ALLER PLUS LOIN / RÉFÉRENCES

- *Utilisation rationnelle de l'énergie dans les serres*, Rapport CTIFL-Astredhor-INH pour l'ADEME de 2007.

► FIG. 3 : PROJET ALGOSYN DE KEMPRO ENVIRONNEMENT: RÉCUPÉRATION DES FUMÉES DE COGÉNÉRATION POUR ALIMENTER UNE CULTURE D'ALGUES



4

Valorisation du CO₂ dans l'industrie

Cette section détaille les usages du CO₂ les plus courants et les plus consommateurs recensés dans les industries en France (cf. tableau 2).

Le CO₂ peut être utilisé sous ses trois états : gaz, liquide ou solide. Les usages s'appuient sur différentes propriétés du produit. Ainsi, ses propriétés

calorifiques en font un fluide réfrigérant moins nocif pour l'environnement que les mélanges de fluides frigorigènes courants. De nouveaux usages sont développés régulièrement mais ne devraient pas représenter à moyen terme une consommation massive de dioxyde de carbone.

▷ TABLEAU 2 : LISTE D'USAGES DU CO₂ PAR SECTEUR ET PAR ÉTAT

État	Secteur	Usages
Gaz	Industrie agro-alimentaire	▶ Injection de CO ₂ pour des boissons gazeuses, anesthésie avant abattage, emballage, etc.
	Autres industries	▶ Inertage, expansion de mousses isolantes, minéralisation d'eau en potabilisation, acidification d'effluents industriels basiques (laiterie, papeterie), etc.
Liquide	Industries variées	▶ Fluide réfrigérant : surgélation, transport ; Remplissage d'extincteurs
Solide	Alimentaire	▶ Refroidissement et transport de produits
	Industrie	▶ Nettoyage cryogénique, refroidissement pièces, cryobroyage, etc.
	Spectacle	▶ Effets scéniques (fumées)

Visuel à venir

La production de boissons gazeuses rafraîchissantes constitue une part importante du marché, soumise à la qualité alimentaire et déterminante pour la variation des prix en été (cf. section 3). Les usages à l'état solide représentent un marché restreint à l'échelle nationale, mais correspondent à des besoins réguliers et de petites quantités, pas toujours à proximité des centres de production actuels. Il peut s'agir par exemple de décapage industriel ou de cryobroyage dans des usines.

Le CO₂ peut être utilisé comme produit dans des réactions chimiques, pour produire des combustibles (méthane, méthanol) ou des matériaux utilisés en construction ou en chimie fine (polycarbonates polyols par exemple). Ces voies chimiques de transformation du CO₂ ont souvent lieu à température élevée (600-1 000°C) et consomment de l'énergie. Pour éviter l'encrassement des catalyseurs utilisés, les gaz entrants ne doivent comporter aucun de leurs poisons. Ceux-ci varient selon la réaction concernée et induisent donc des spécifications

différentes selon les industriels, qui peuvent demander à contrôler la présence d'huile, d'eau, de composés organiques volatils ou d'autres composés.

De façon générale, les voies de valorisation chimique d'un CO₂ "récupéré" se heurtent à la concurrence du fonctionnement actuel de l'industrie chimique, qui utilise d'autres matières en entrée, pour la plupart nettement moins coûteuses (dont l'usage de carbone des raffineries).

POUR ALLER PLUS LOIN

- ▶ *Les filières de valorisation du CO₂ : État de l'art et avis d'experts, Cas des activités de traitement et valorisation des déchets, Rapport final (septembre 2014), L. Dumergues, B. Favier, R. Alvaro Claver – APESA*
- ▶ *Valorisation chimique du CO₂, Étude ENEA Consulting-Ereie pour l'ADEME (juillet 2014).*

Pistes en développement

D'autres voies de valorisation du CO₂ sont actuellement à différents stades de développement. Elles ne sont pas exploitées à grande échelle par des acteurs industriels en France. Il est possible pour une unité de production de biométhane de s'associer à un ou des partenaire(s) travaillant sur ces solutions, mais cela induit des aléas supplémentaires plus ou moins élevés en fonction de la maturité industrielle des technologies. Il est possible que le pilote ne fonctionne pas dans les délais prévus et ne soit pas maintenu en activité au-delà de la période d'essais du projet. Elles ne constituent donc pas début 2020 un débouché pérenne pour le CO₂ d'une unité en fonctionnement ou en projet.

Par exemple, les voies biologiques de transformation du CO₂ en molécules organiques sont à l'étude en laboratoire. Ainsi, des pilotes de quelques m³ existent pour faire produire des molécules complexes par des algues ou des

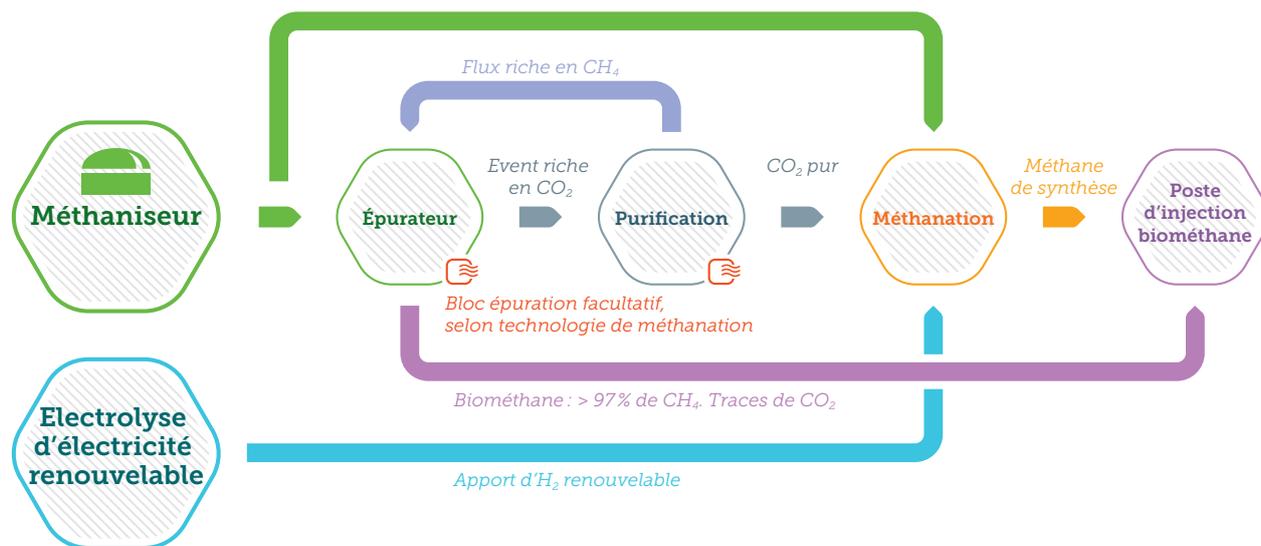
bactéries, mais l'usage de la biomasse reste souvent limité par le coût (énergétique ou financier) de l'extraction des composés d'intérêt.

Cas de la méthanation

Une valorisation est particulièrement envisagée dans le secteur énergétique : la méthanation. Elle combine le CO₂ et l'hydrogène obtenu à partir d'électrolyse de l'eau pour produire du méthane de synthèse CH₄, produit identique et injectable dans les réseaux de gaz comme le biométhane. Cette voie aurait l'avantage de ne pas impliquer un client tiers mais de valoriser le CO₂ directement au sein de l'unité pour en améliorer le taux de production de méthane.

La méthanation catalytique à base de CO₂ est commercialisée et développée à l'échelle industrielle. Elle est sensible à certains gaz empoisonnant les différents catalyseurs. La méthanation biologique, moins sensible à la

▷ FIG. 4 : SCHÉMA DE PRINCIPE DU COUPLAGE MÉTHANISATION/MÉTHANATION RENOUVELABLE



pureté des flux, est en phase de démonstration industrielle.

Dans certaines configurations, la méthanation pourrait être utilisée comme moyen d'enrichir le biogaz directement sans passer par une épuration classique. Des pilotes industriels sont en train de voir le jour avec des mises en service 2021-2022, par exemple le projet CO₂METH de Teréga qui traitera du CO₂ de méthanisation pour injection de méthane de synthèse dans le réseau avec un dimensionnement de 100 Nm³/h. Ces pilotes ont pour objectif de valider un modèle économique rentable pour la valorisation du méthane de synthèse.

Des mécanismes de soutien sont en discussion avec les pouvoirs publics concernant l'hydrogène d'origine renouvelable et pourraient mener à un cadre pour le méthane de synthèse. La viabilité économique dépendra aussi des gains de coûts à venir sur les technologies d'électrolyse et de méthanation.

POUR ALLER PLUS LOIN

- ▶ *Les filières de valorisation du CO₂ : Etat de l'art et avis d'experts, Cas des activités de traitement et valorisation des déchets*, Rapport final (septembre 2014), L. Dumergues, B. Favier, R. Alvaro Claver – APESA
- ▶ "Étude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire", 2014, E&E consultant/Solagro/Hespul pour ADEME/GRTgaz/GRDF. www.ademe.fr/etude-portant-lhydrogene-methanation-comme-procede-valorisation-lelectricite-excedentaire
- ▶ "Les nouveaux usages du CO₂", Sia Partners (2019)

Récupérer le CO₂ de méthanisation : modèle économique

La valorisation du CO₂ de méthanisation rencontre des problématiques techniques et de qualité traitées en section suivante, mais aussi économiques et logistiques. En effet, la valorisation choisie peut contraindre un éventuel stockage sur site ou favoriser une technologie de purification.

Démarche

Pour valoriser le CO₂ d'une unité existante ou en projet, les étapes suivantes sont à réaliser par le porteur de projet :

- ▶ 1. Calculer le débit de CO₂ produit (*voir encadré*)
- ▶ 2. Faire une étude de marché : Identifier dans les environs (jusqu'à 20 km) les besoins des entreprises ayant les activités listées en section 3 et 4 du guide
- ▶ 3. Evaluer le besoin d'investissement correspondant selon le débit à purifier et la qualité à atteindre, en contactant les fournisseurs d'unité de purification (liste indicative p. 20)
- ▶ 4. Démarcher les clients potentiels ou contac-

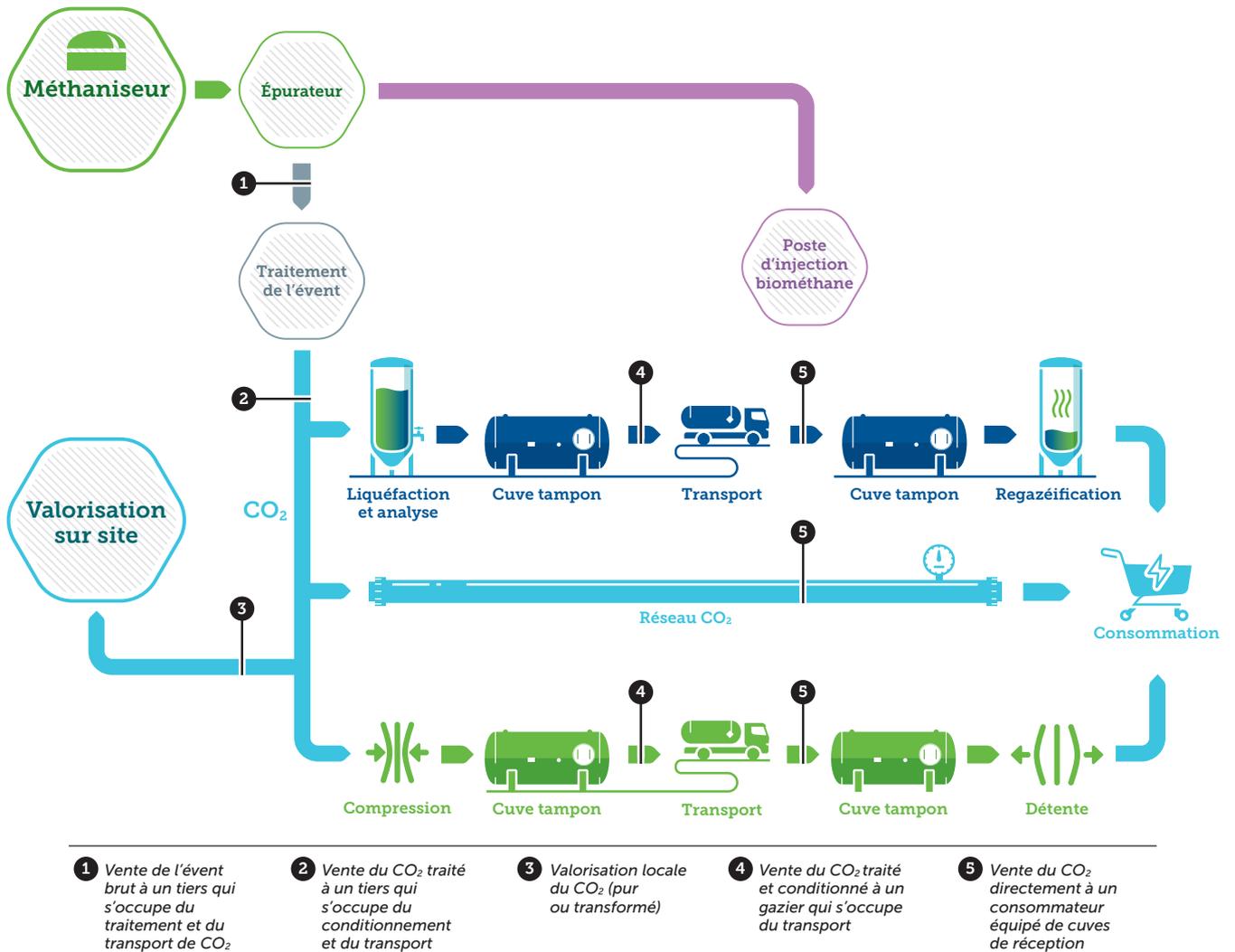
ter un distributeur de gaz industriels avec une proposition de prix correspondant à la solution technique retenue

- ▶ 5. Valider un engagement d'un (ou plusieurs) client(s)
- ▶ 6. Engager les études pour travaux d'adaptation de l'unité.

Différents modèles économiques sont possibles, présentant des charges et des risques différents. Ils sont schématisés dans la figure 5 ci-dessous. L'unité de méthanisation peut céder directement l'évent brut (principalement de CO₂) de l'épuration ou le traiter sur site.

En l'absence d'intermédiaire, il est plus simple pour le porteur de projet de contractualiser avec un seul client final. Mais il doit alors trouver un client à proximité qui soit prêt à consommer toute la production de CO₂. Il est alors extrêmement dépendant de l'activité de ce client (rythme, risque de défaillance, etc.). Il ne faut pas oublier que, contrairement à plusieurs activités de valorisation,

▷ FIG. 5: SOURCE "VALORISATION DU CO₂ DE MÉTHANISATION", GRDF (2019)



la méthanisation produit du dioxyde de carbone à débit à peu près constant durant toute l'année.

Selon les membres du GT, les distributeurs de gaz industriels (ACP, Air Liquide, Linde, Messer, Nippon Gases, etc.) peuvent assurer la purification du CO₂ puis son conditionnement, le plus souvent sous forme liquide. Ils gèrent en tout cas la relation avec le client final du CO₂, assumant le risque lié à la saisonnalité de la demande (important pour les usages agro-alimentaires) et le démarchage comme la répartition de production. Les contrats de vente intègrent alors typiquement des spécifications de qualité, un volume donné à un prix fixé et un lieu de production.

Production de CO₂ à partir du débit en méthane

$$Q_c = 1,97 \frac{1-p}{p} Q$$

Avec Q_c débit de CO₂ en kg/h, la part de méthane dans le biogaz et Q_M le débit de biométhane injecté en Nm³/h.

Exemple : pour un biogaz contenant 40% de CO₂, la production de 250 Nm³/h de CH₄ correspond à 300 kg/h de CO₂.

Technologies de purification du CO₂

Les événements d'épuration ne sont pas aujourd'hui considérés comme du CO₂ pur à cause du méthane résiduel et des autres contaminants éventuels : principalement azote, oxygène et eau, mais on pourrait aussi y trouver des composés organiques plus lourds ou des composés azotés. Il est donc nécessaire de traiter les événements pour purifier le CO₂ afin d'atteindre les critères de qualité demandés par le(s) client(s) et présentés en section 2 de ce guide.

Contenu des événements d'épuration

Des analyses effectuées sur des événements d'épuration en France au cours des dernières années indiquent une teneur sous les seuils de détection pour les principaux contaminants du biogaz brut : hydrogène sulfuré (H₂S), siloxanes et composés organiques volatils (COV). Ceux-ci sont le plus souvent captés avant l'épuration du biométhane. Selon la technique employée en épuration, l'événement contiendra plus ou moins de dioxyde de carbone. Parmi les technologies courantes, seul le lavage à l'eau ne fournit pas un événement assez riche en CO₂ pour entrer dans le cadre de la purification présentée dans cette section.

La composition pour les gaz analysés est indiquée ci-dessous, pour des événements d'épuration

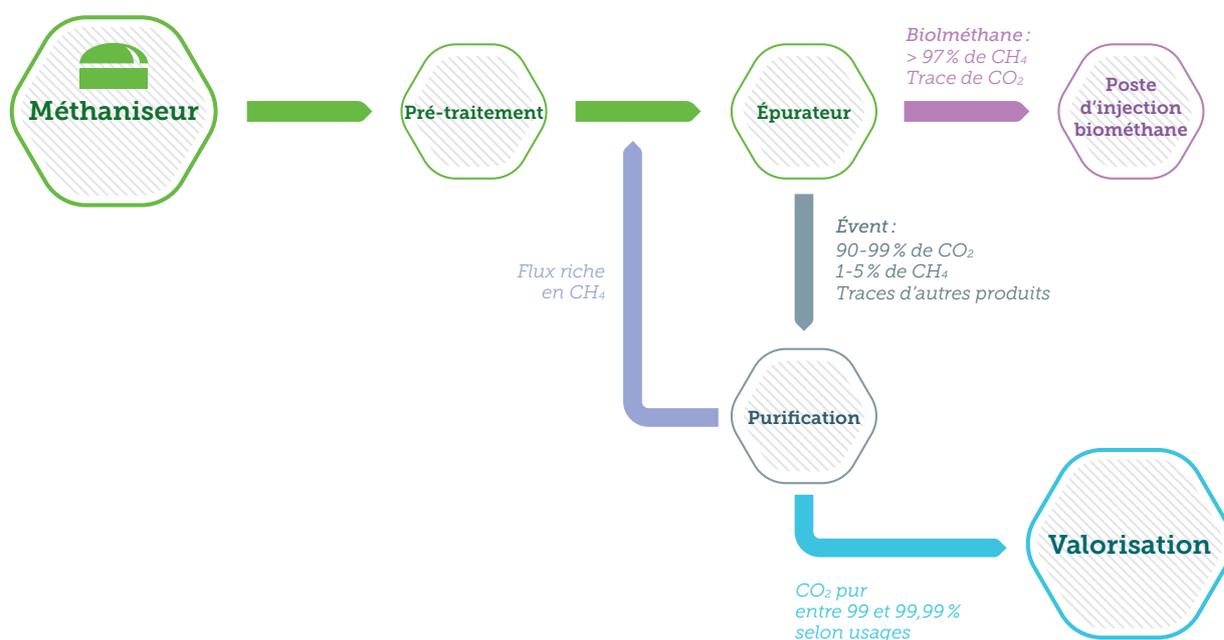
membranaires de deux fournisseurs différents et un événement de PSA (Pressure-Swing Adsorption). L'épuration du biométhane par distillation cryogénique produit du CO₂ liquide en général plus riche que les autres techniques d'épuration mais n'est pas très répandue aujourd'hui en France.

Le méthane résiduel dans les événements peut représenter de 1 à 5% du flux. La récupération du méthane lors de l'épuration de CO₂ peut augmenter le débit de biométhane injecté et donc le rendement de l'unité de méthanisation. Un traitement minimal de filtration pour le soufre est toujours appliqué avant valorisation.

▷ TABLEAU 3 : COMPOSITION D'ÉVÉNEMENTS D'ÉPURATION

Gaz	Échantillon M1	Échantillon M2	Échantillon PSA
CO ₂	95,2	98,2	94,1
CH ₄	1,7	0,9	4,6
N ₂	1,1	0,26	1
H ₂ O	1,97	—	0
O ₂	—	0,64	0,3

▷ FIG. 6: FLUX DU BIOGAZ BRUT AUX VALORISATIONS DES GAZ



Unités de purification des événements

Il existe des unités de purification pour amener le CO₂ à une pureté de 99% ou plus. La plupart appliquent des techniques déjà éprouvées pour l'épuration du biogaz :

- ▶ Pressure-swing adsorption (PSA),
- ▶ Absorption par un solvant,
- ▶ Distillation cryogénique.

En ajoutant un deuxième élément après l'épuration, elles permettent de prolonger la séparation entre méthane et dioxyde de carbone. Il est aussi possible de faire réagir le flux de CO₂ avec du carbonate de sodium pour former du bicarbonate, qui peut être vendu directement ou fournir une source de CO₂.

Ces unités de purification représentent un investissement de plusieurs centaines de milliers d'euros, variant peu selon le débit de CO₂ traité. Les instruments nécessaires pour les analyses peuvent représenter un coût supplémentaire non négligeable si ces dernières doivent être effectuées sur place (cas de la qualité alimentaire). Il est envisageable à l'avenir que certaines unités de purification soient louées plutôt qu'achetées par l'exploitant de l'unité de méthanisation, pour réduire les investissements.

Le tableau 4 recense des solutions de purification proposées sur le marché français en mars 2020 à la rédaction de ce guide. Il est incomplet car toutes les informations ne sont pas publiées.

▷ TABLEAU 4 : LISTE INDICATIVE D'UNITÉS DE PURIFICATION DU CO₂

Produit	Valecarb	CO ₂ Recovery Plants		Carbogen
Fournisseur	Alcion (SEDE)	Clarke Energy/TPI	VerdeMobil	Sysadvance
Technologie	Réaction avec carbonate	Distillation cryogénique	Distillation cryogénique	VPSA
Teneur min de CO ₂ en entrée (%)		5-99		
Pureté du CO ₂ (%)		99,99	99,7	99,9
Pression opératoire (bar)		0.5-18		
Température (°C)		-30°C à -22°C		
Débit min (kg/h)		50		180
Débit max (t/h)		5		1,8
Emprise au sol	50 m ² pour 200 kg/h			
Investissement	Entre 500 et 1000 k€			
Consommation électrique (kWh/kg)		0,15 - 0,25		0,15
Autres consommations	Carbonate de soude	Matières dessiccantes, charbons adsorbants		
Contact	jean-philippe.ricard@alcion-env.com	jean-marc.colombani@clarke-energy.com	contact@verdemobil.com	patrick.barcia@sysadvance.com
Unités installées		9	1 en essais	

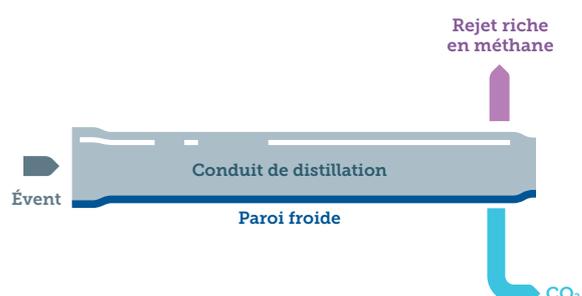
Chacune des lignes est aussi une question à poser aux fournisseurs avant de faire un choix de technologie. Elles permettent de vérifier l'adéquation de la solution au besoin du consommateur de CO₂ (pureté en sortie), mais aussi à l'unité de méthanisation (pression de sortie de l'épurateur, surface disponible, etc.). Il faut retenir aussi que la purification d'un flux dépend de son taux d'impuretés aussi bien que de la pureté à atteindre : ainsi, il peut être plus simple de purifier le CO₂ de 94% à 99% que de 98 à 99%.

D'autres offres existent mais ne sont pas encore présentes en France (en mars 2020). Par exemple, la technologie cryogénique est aussi proposée par CryoPur et Pentair. ASCO propose une autre technologie par absorption.

Principes de fonctionnement des techniques de séparation du méthane et du dioxyde de carbone

La plus utilisée dans les références existantes de purification du CO₂ en Europe est la **distillation cryogénique**. Elle fonctionne sur le principe de la distillation, mais à basse température, comme montré sur la figure 7. Comme le dioxyde de

▷ FIG. 7: SCHÉMA DE PRINCIPE DE LA DISTILLATION CRYOGÉNIQUE



carbone s'évapore à plus haute température que le méthane et les autres indésirables éventuels, le gaz récupéré en haut du conduit de distillation est plus pauvre en CO₂ que le flux initial.

Le dioxyde de carbone est récupéré sous forme liquide en bas du conduit et peut directement être stocké.

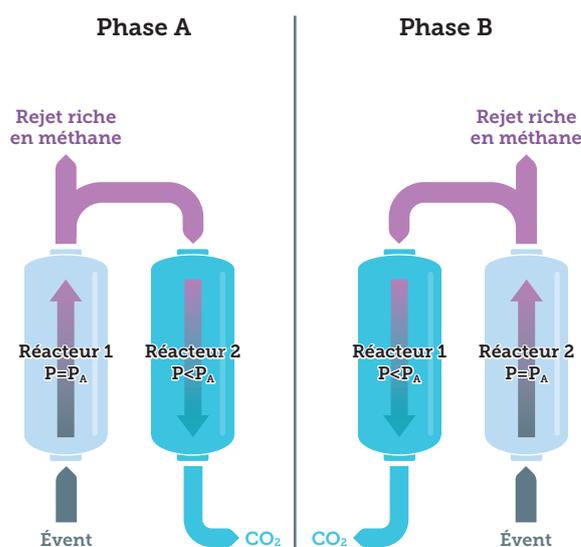
La principale différence avec la distillation de l'alcool par exemple est que la température d'ébullition est négative (entre -50 et -10°C) et que l'ensemble du dispositif est placé sous pression. Il faut donc refroidir et comprimer le flux gazeux en entrée avant d'entrer dans la colonne de distillation.

L'adsorption par inversion de pression (**Pressure-Swing Adsorption** (PSA) en anglais) fait passer le mélange à haute pression P_A dans un réacteur qui contient un adsorbant. Le CO₂ est alors capté sur cet adsorbant et le gaz qui ressort est plus riche en méthane. Pour libérer le CO₂, il faut régénérer l'adsorbant en baissant la pression de gaz. Cela se fait en alternant entre deux réacteurs : l'un se vide pendant que l'autre se remplit. La figure 8 montre le principe pour deux réacteurs en alternance. Selon l'adsorbant choisi (zéolithe, charbon actif, etc.) et le débit de fonctionnement, la pression P_A varie entre 4 et 10 bar.

Une variante appelée VPSA travaille à des pressions plus basses que la pression atmosphérique, selon le même principe de variations successives de pression entre les réacteurs.

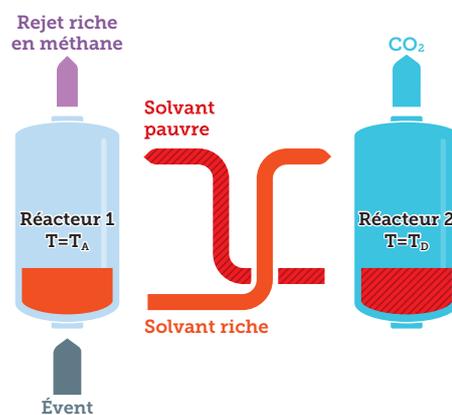
La purification par **absorption**, schématisée en figure 9, fait réagir le CO₂ du biogaz avec un solvant dans un premier réacteur, à une température d'absorption T_A . Puis le solvant riche en CO₂ circule jusqu'à un deuxième réacteur où il est chauffé pour libérer le CO₂ à une température T_D . Les solvants les plus utilisés sont les amines, mais d'autres composés peuvent être employés.

▷ FIG. 8 : SCHÉMA DE PRINCIPE DE LA PURIFICATION PAR PSA



▷ FIG. 9 : SCHÉMA DE PRINCIPE DE LA PURIFICATION PAR ABSORPTION

Absorption par un solvant



Unités en France et en Europe



▷ FIG. 10: UNITÉ DE RÉCUPÉRATION DU CO₂ DE TPI

Depuis 2010, différents projets de valorisation de CO₂ employant les technologies décrites dans les sections précédentes ont été mis en œuvre en Europe. Certains récupèrent du CO₂ de différentes sources pour des usages innovants, d'autres valorisent du CO₂ de méthanisation après purification.

En France, en mars 2020, aucune unité ne valorise du CO₂ de méthanisation, mais plusieurs projets sont à différents niveaux de maturité et devraient fonctionner d'ici fin 2020.

Au Royaume-Uni, des unités de méthanisation équipées par Air Liquide commercialisent le CO₂ issu de l'épuration du biométhane depuis 2016. Il s'agit d'un modèle 100% cultures énergétiques et grande taille qui ne correspond pas aux unités de méthanisation françaises actuelles.

Audi a construit en Allemagne deux unités de méthanation dans les années 2010 pour accompagner sa gamme de véhicules GNV. L'une des unités, construite par la start-up Etogas (rachetée

par HZI), utilise un mécanisme catalytique pour produire 1000 t de méthane de synthèse par an, vendu initialement à perte au prix du gaz naturel fossile. Le CO₂ provient d'un biogaz épuré aux amines, l'hydrogène étant produit sur place à partir des excédents d'un parc éolien (4 000 h de fonctionnement par an). Une deuxième unité de méthanation, utilisant cette fois-ci un mécanisme biologique et une ressource en CO₂ non précisée, est développée avec le groupe Viessmann.

Depuis 2016, TPI (filiale du groupe Kohler en Italie) a installé 9 unités de purification du CO₂ par adsorption sur des événements d'épuration de biométhane en Europe (Italie, Royaume-Uni, Pays-Bas), sur des capacités de 600 à 4 000 kg/h. Plusieurs d'entre elles commercialisent le CO₂ en norme EIGA/ISBT. Clarke Energy TPI (filiale du groupe Kohler) représente TPI en France.

En France, l'unité de production de biométhane MéthaTreil (44) construite par agriKomp France avec le bureau d'études Astrade sera équipée d'une valorisation du CO₂ en serres à proximité. L'unité de purification cryogénique et liquéfaction du bioCO₂ conçue et commercialisée par Verdemobil Biogaz est en phase de livraison, avec des essais prévus à l'été 2020.

Les intrants de la méthanisation sont constitués d'effluents d'élevage, eaux vertes et blanches d'élevage, résidus végétaux du maraîchage et cultures intermédiaires. Les 10 hectares de serres maraîchères à proximité recevront 1500 t de CO₂ par an, correspondant à 125 Nm³/h de biométhane injecté, ce qui permet au client de mieux maîtriser son approvisionnement en CO₂ même si cela ne couvre pas entièrement sa consommation.

▷ FIG. 11: CUVE DE STOCKAGE DU BIOCO₂ DURANT LE CHANTIER À MÉTHATREIL





Le Centre Technique national du Biogaz et de la Méthanisation (CTBM), hébergé par l'ATEE, anime et coordonne le **réseau Recherche et innovation** pour offrir les moyens techniques et humains de soutien au développement de la méthanisation. Il participe à la capitalisation et la diffusion des connaissances sur la filière et ses impacts.

Le CTBM co-organise, avec un partenaire académique, les **Journées Recherche Innovation biogaz méthanisation**, événement fédérateur de la communauté scientifique française autour de la méthanisation.

En lien avec ces experts, le CTBM **anime le site d'information sur la méthanisation *infometha.org***.

Il pilote **deux groupes de travail au sein de la filière : le GT Valorisation du CO₂ et le GT Formations**.

► **Plus d'informations:**

<https://atee.fr/energies-renouvelables/club-biogaz/ctbm>

► **Contact:**

Alice L'HOSTIS,
Directrice du CTBM
Tél. 01 46 56 41 45

Guide technique

Valorisation du CO₂ de méthanisation

Mai 2020



ATEE • Tour Eve - 1 place du Sud
CS20067 - 92800 PUTEAUX
Tél. : 01 46 56 91 43 • www.atee.fr

