

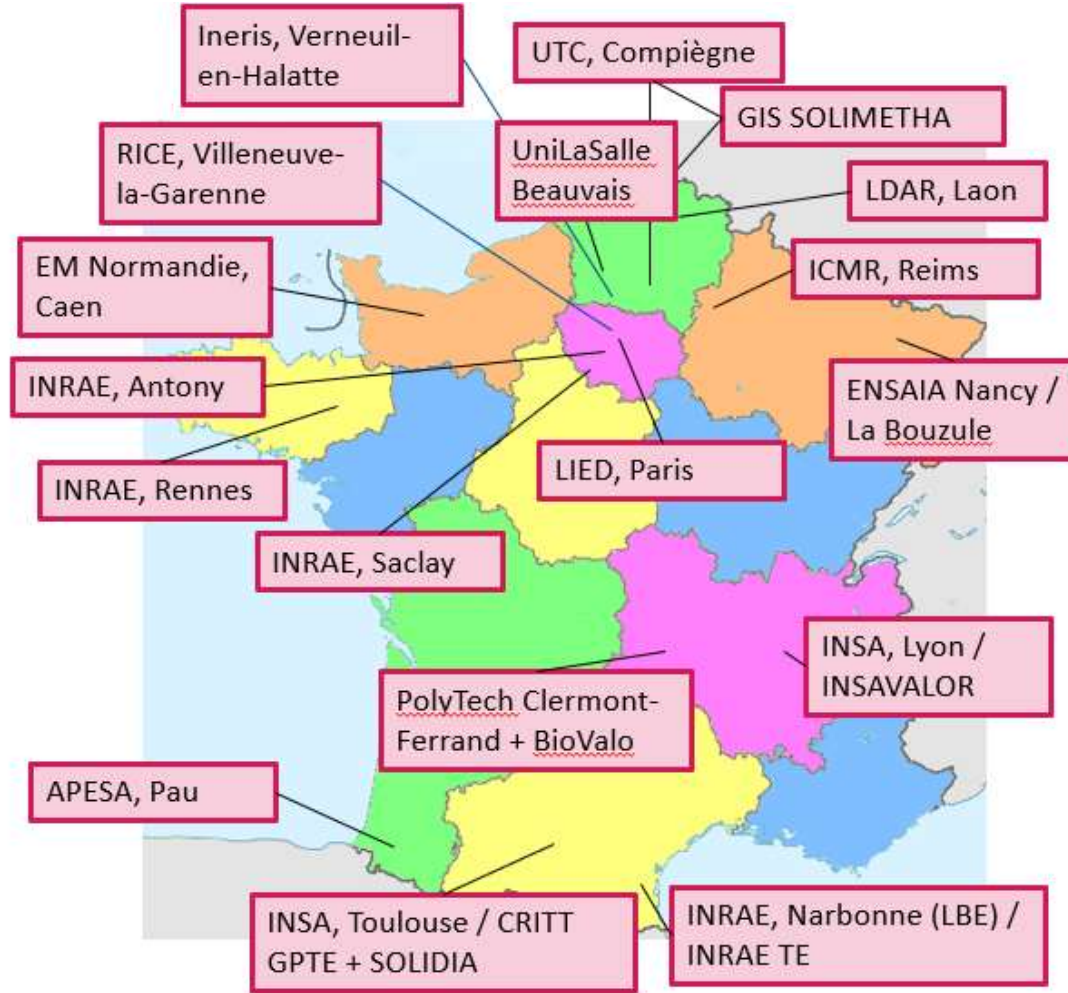


# Valorisations innovantes du CO2 issu de méthanisation

16 Octobre 2023

Timothé Husser, Fabien Michel, Stéphanie Heux

# Centre Technique national du Biogaz et de la Méthanisation



- Réseau des laboratoires
- Vecteur de diffusion des connaissances ([InfoMétha.org](http://InfoMétha.org) et [webinaires](#))
- Co-organisateur des [Journées Recherche Innovation](#)
- GT : Valorisation du CO<sub>2</sub>, Formations, Emissions fugitives
- Entité du Club Biogaz de l'ATEE, basée à La Défense
- Soutenu par l'ADEME depuis 2019

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



# Valorisations innovantes du CO2 de méthanisation

Présentation Blunomy

Timothé Husser

16 oct. 2023

# Présentation de Blunomy

## INTERVENANT

Timothé HUSSER – Manager en charge de l’activité gaz renouvelables  
 timothe.husser@theblunomy.com

## BLUNOMY

Cabinet de conseil en stratégie spécialisé en transition énergétique créé en 2007



ISABELLE KOCHER, anciennement DG d’Engie



NOUVEAUX PROFILS d’industries variées



**130** Employés spécialistes de la transition énergétique  
**6** bureaux  
**300+** projets par an

*Stratégies de décarbonation et de diversification*

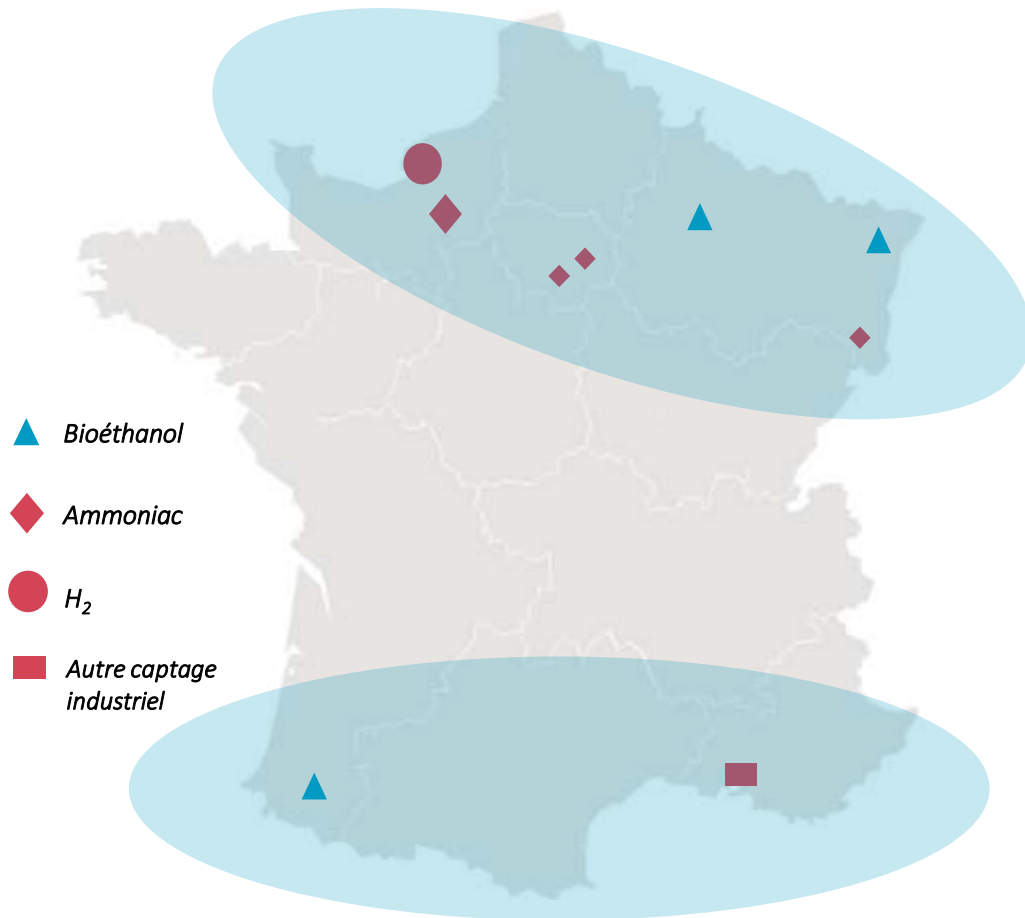
*Conseil financier et due diligence*

*Engagement de parties-prenantes et construction de coalitions*

*Développement et accélération de nouveaux modèles d’affaires – conseil en stratégie*

*Modélisation et data science appliquées aux systèmes énergétiques*

# Le marché du CO<sub>2</sub>: une offre et une demande amenées à évoluer fortement dans les prochaines années



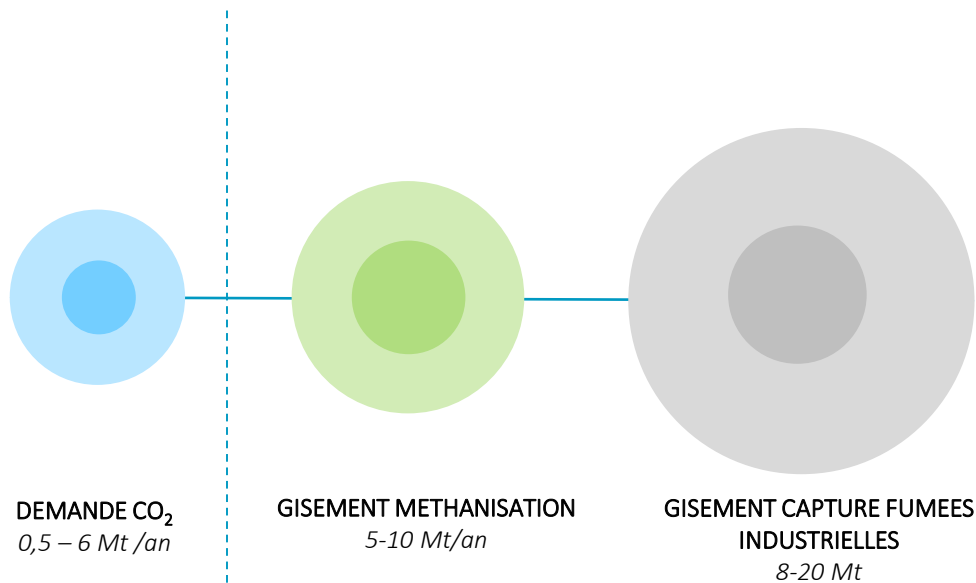
- **A L'HEURE ACTUELLE, le marché du CO<sub>2</sub> industriel :**
  - Un marché de « petite » taille (< 1 Mt/an)
  - Opéré par un nombre très réduit de fournisseurs privés
  - Servi par du CO<sub>2</sub> co-produit de l'industrie de l'ammoniac, du bioéthanol ou de l'H<sub>2</sub>
  - Forte dimension locale (*coûts logistiques, imports, exports*)
  - Sert des usages principalement centrés sur l'industrie agroalimentaire:

Serres	IAA	Autres
45%	30%	25%
Cultures (serres, ...)	Industries (carbonatation, ...)	Chaîne du froid
		Chimie
		Procédés industriels
		Traitement des eaux

- **DEMAIN :**
  - Augmentation très forte de l'offre:
    - Développement du captage de CO<sub>2</sub> industriel
    - Gisement de bioCO<sub>2</sub> issu de méthanisation
  - Augmentation forte de la demande
    - Efuels, méthanation, usages industriels

# Le bioCO<sub>2</sub> issu de méthanisation - une nouvelle offre de CO<sub>2</sub> compétitive et disponible sur le territoire qui ne demande qu'à être valorisée

Vision simplifiée de l'équilibre offre demande à l'horizon 2040



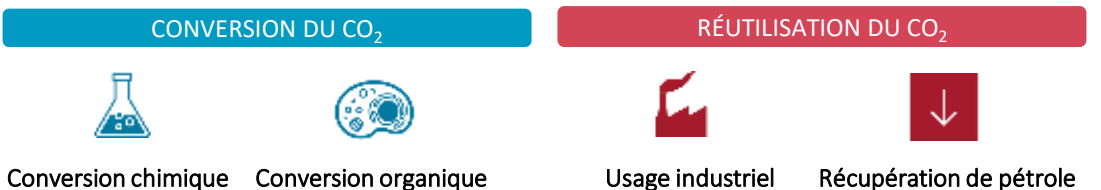
(~0,115 tCO<sub>2</sub>/MWh de biométhane)

• **La valorisation du BioCO<sub>2</sub> issu de méthanisation :**

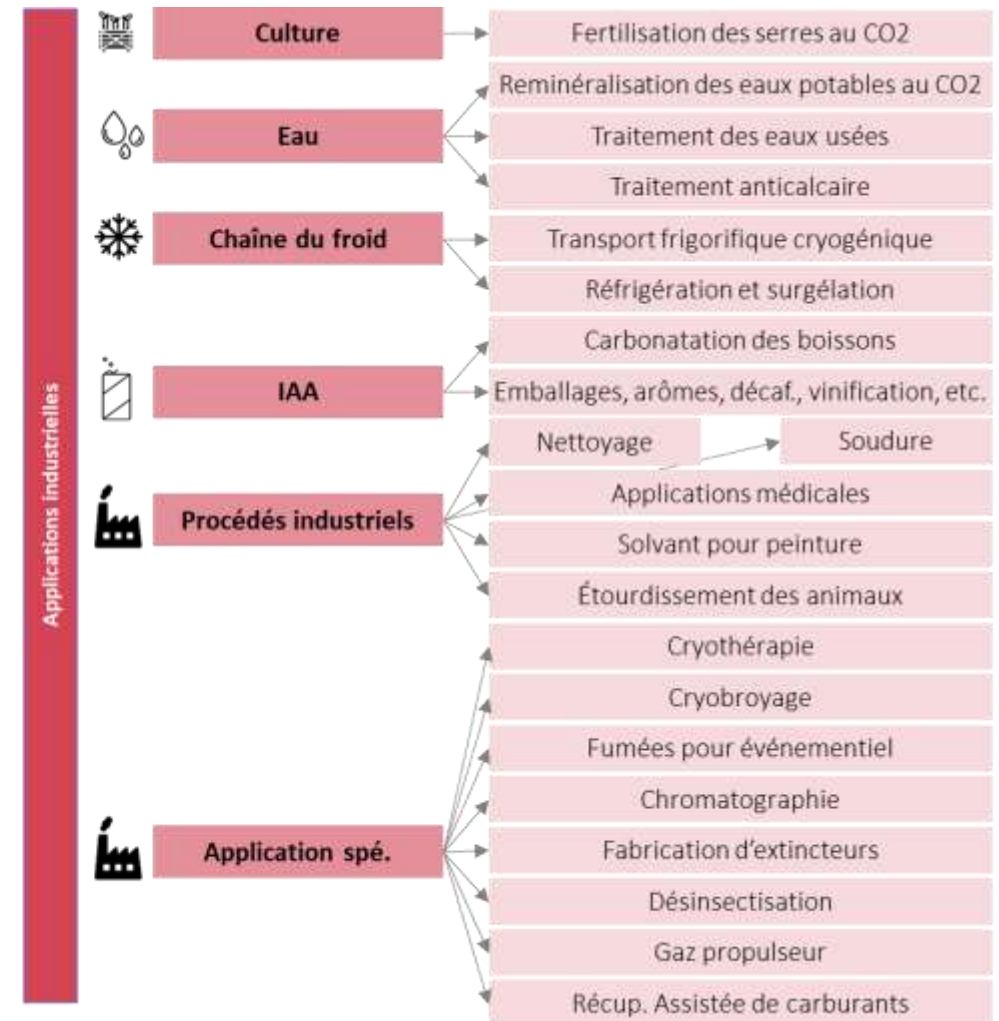
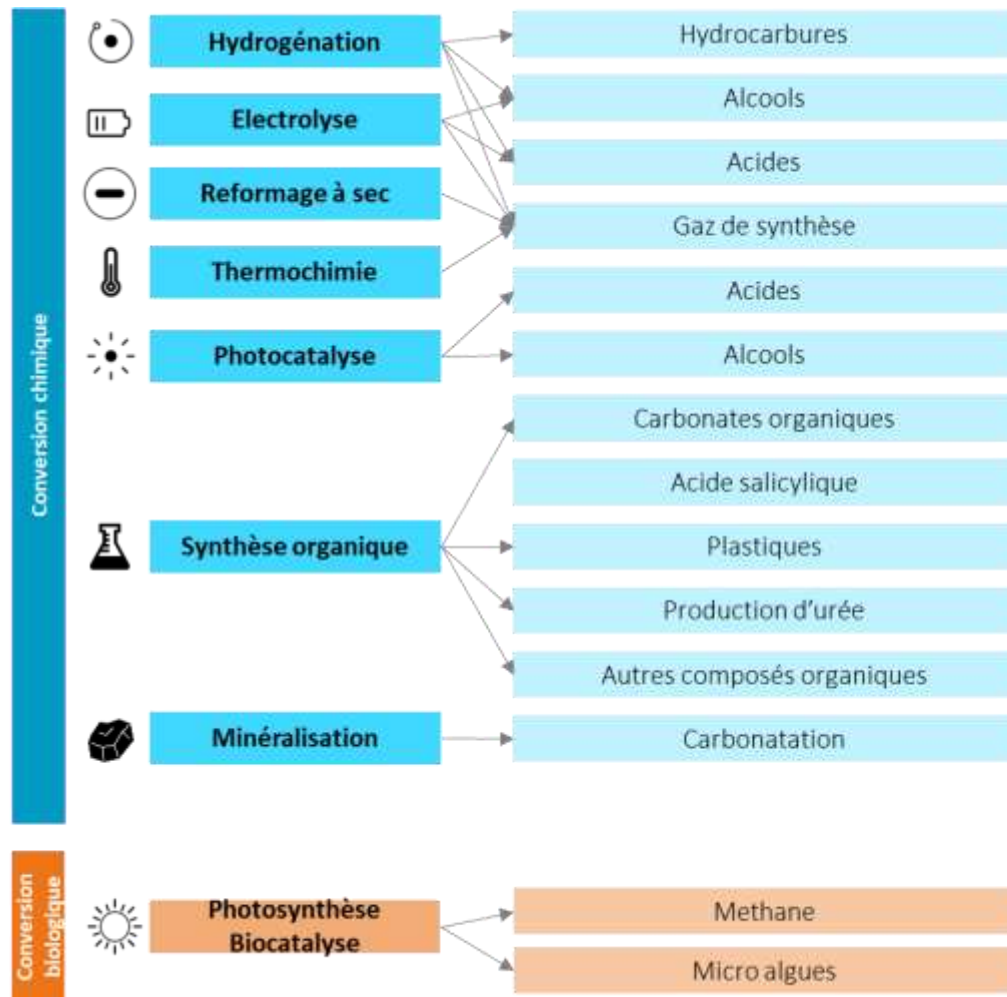
- Des volumes captables conséquents
- Une offre locale, alternative compétitive au CO<sub>2</sub> industriel sur certains usages
- Une traction forte pour l'utilisation de bioCO<sub>2</sub>
  - Règlement e-fuels: interdiction du CO<sub>2</sub> fossile d'ici 2041
  - Fiabilité
  - Valeur « locale »
  - La possibilité de « puits de carbone » selon l'usage
  - **De nouvelles voies d'utilisation du CO<sub>2</sub>**

• **Quelques grilles de lecture sur bioCO<sub>2</sub> et voies d'utilisation**

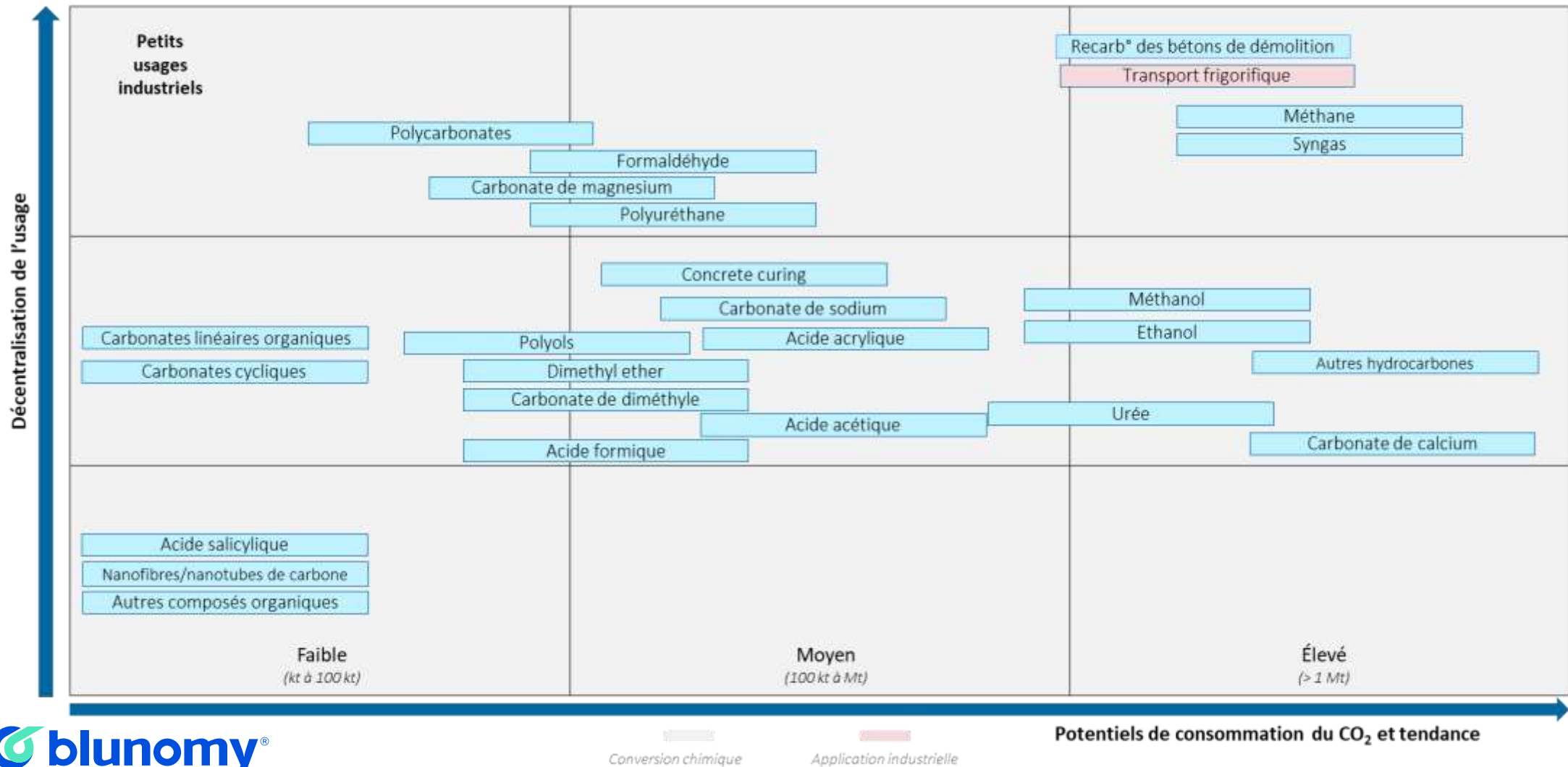
- **Durée de stockage du CO<sub>2</sub>** dans le produit : caractère « séquestrant »
- **Exigence en traçabilité et qualité des usages / voies de valorisation**
- **Catégories de voies de valorisation :**



Au-delà des voies existantes, de nombreuses alternatives innovantes se développent et pourraient à terme constituer de solides débouchés pour le bioCO2

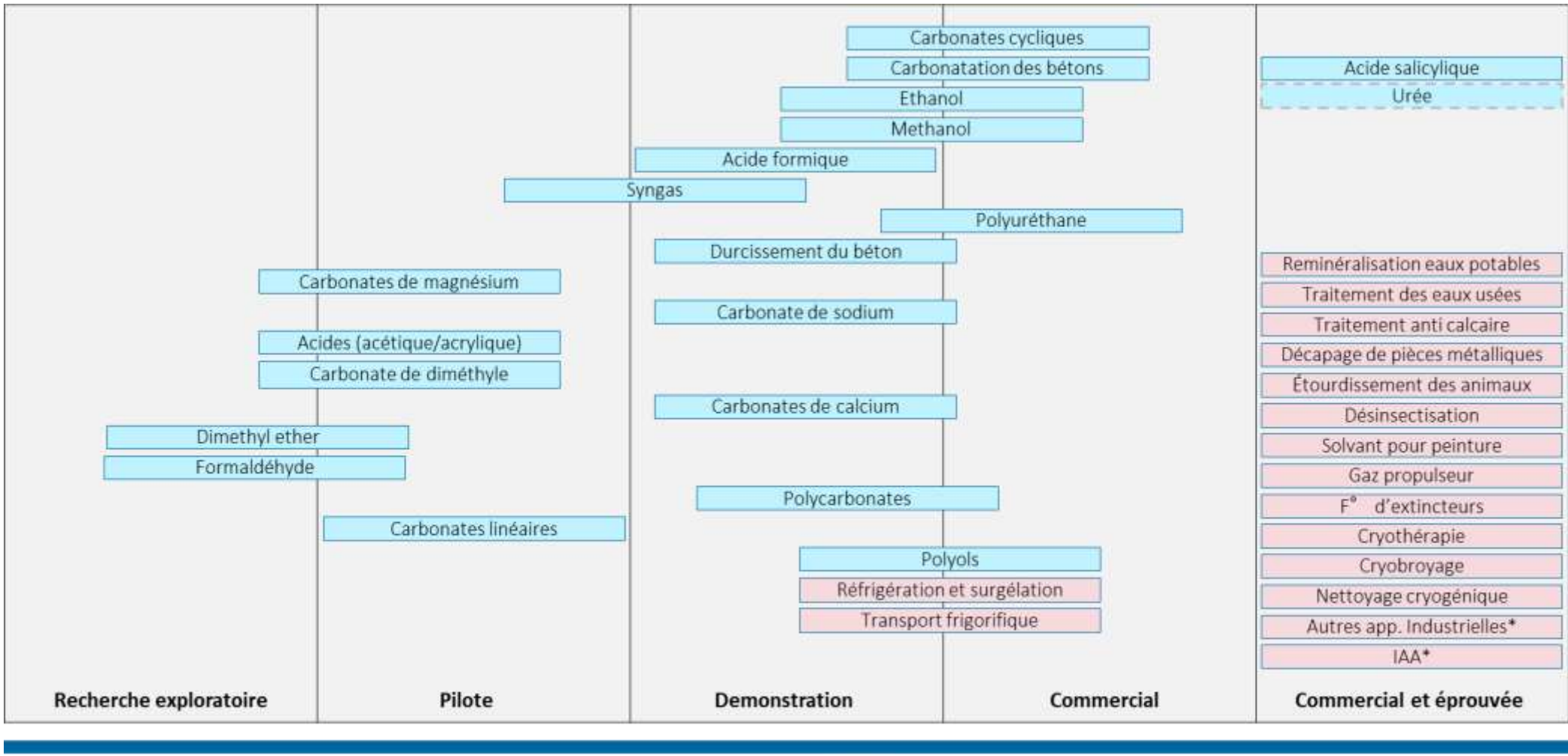


Au regard des caractéristiques du marché du CO<sub>2</sub>, il est important de considérer la taille des différents segments mais également d'apprécier leur caractère centralisé/décentralisé

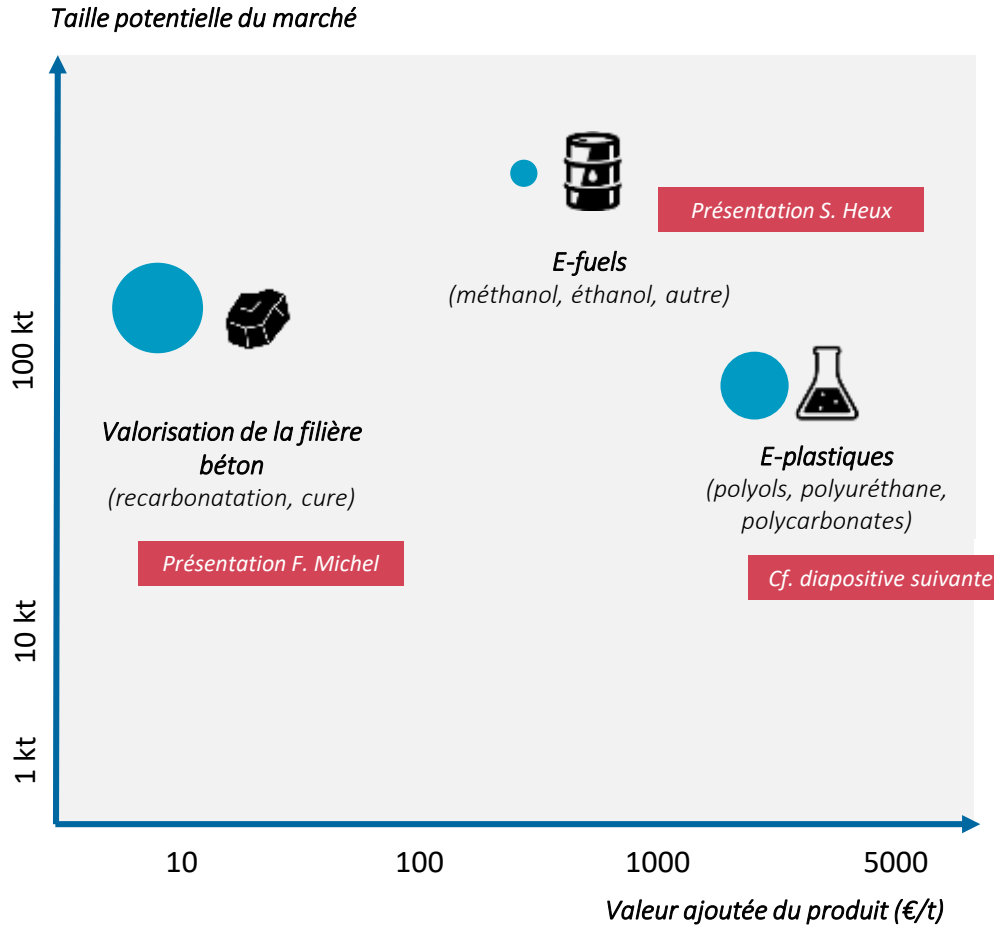




Si le bioCO<sub>2</sub> peut directement être utilisé dans plusieurs applications industrielles matures on recense de nombreuses voies de conversion du CO<sub>2</sub> à différents niveaux de maturité



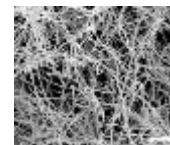
Parmi les nouvelles voies en développement, les usages « béton », la production de e-fuels ou encore de plastiques apparaissent comme particulièrement prometteuses



Présentation F. Michel

Présentation S. Heux

Cf. diapositive suivante

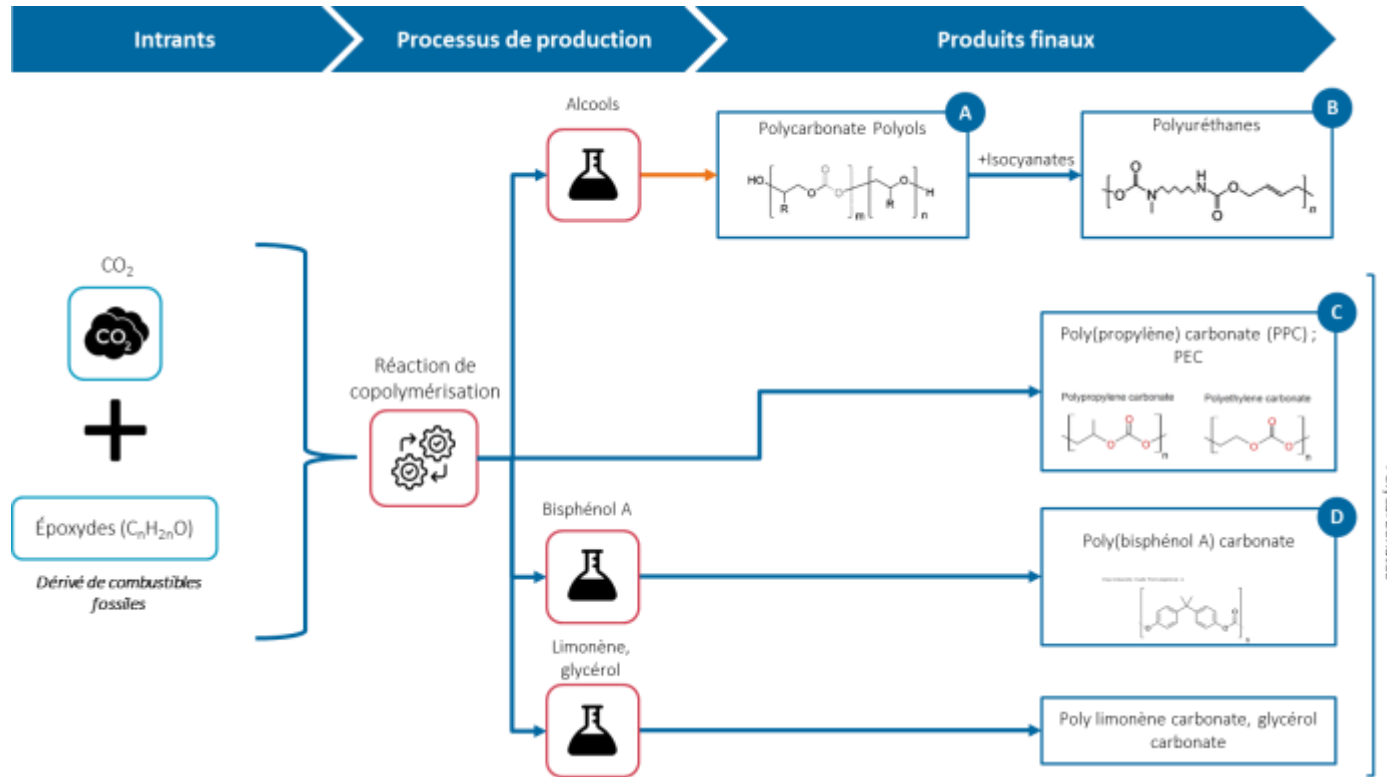


Nouvelles voies en développement –  
découchés « naturels » pour la filière  
méthanisation  
Ex: e-fuels, béton

Croissance de certains usages  
existants  
Ex: Fluide frigorigène

Voies innovantes de plus long terme  
Ex: Procédé de fabrication de  
nanotubes ou nanofibres de carbone,  
utilisé pour la construction,  
l'automobile

# Exemple – production de e-plastique



- **La production de e-plastique**

- Des projets pilotes développés en Europe
- Des volumes possiblement adaptés à l’offre bioCO<sub>2</sub>
- Un intérêt à consommer du bioCO<sub>2</sub> local

- **Exemples:**



Gamme	Usages
Cardyon	Matelas et rembourrage
Biohybrid	Sacs de transports
Wondelite et Infino	Etuis de téléphone et aux feux de véhicules
QPAC	Produits technologiques avancés
Converge	Revêtements, adhésifs
GreenPol	Adhésifs, isolants



# Minéralisation du CO2 issu de méthanisation

Fabien MICHEL, Dirigeant



16 Octobre 2023

# A propos



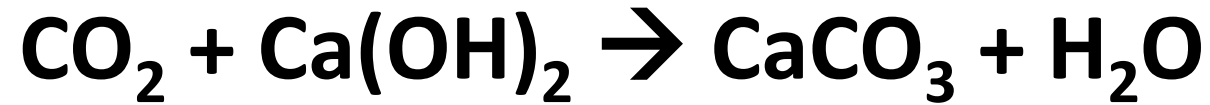
Notre expertise : l'innovation technologique bas carbone



Activité innovante dans la minéralisation du CO<sub>2</sub>

## Minéralisation du CO<sub>2</sub>

- Principe



Chaux hydraté,

Par ex. provenant de pâte cimentaire sur déchets de béton

Carbonate de Calcium

... principal composant du calcaire

- Caractéristiques :

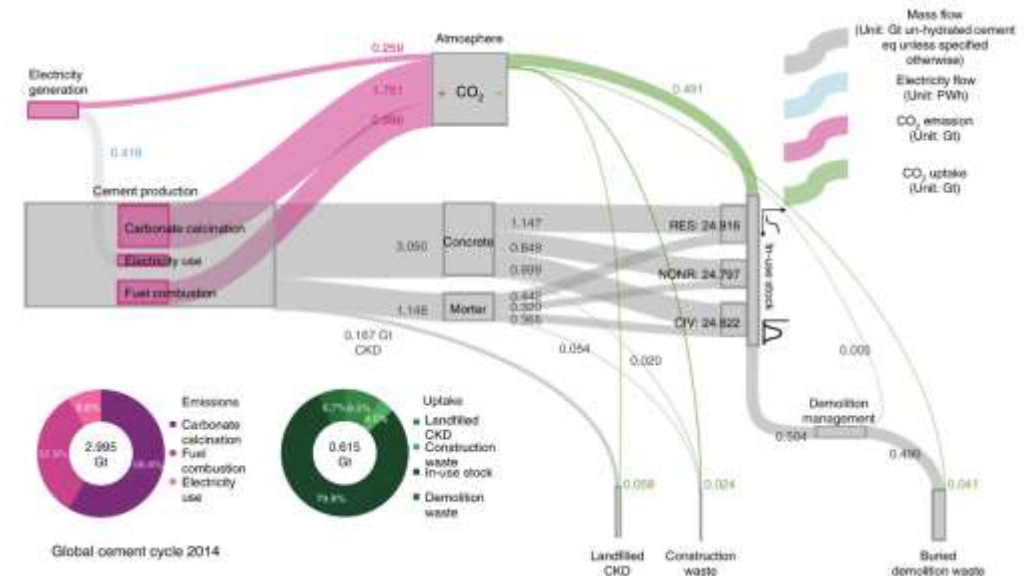
- Exothermique : génère de la chaleur. Les produits sont stables.
- Réaction possible même à 400ppm de CO<sub>2</sub> (atmosphérique), 20°C
- CaCO<sub>3</sub> : très stable
- D'autres substrats peuvent être carbonatés (MgO, CaSiO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>....)

# Minéralisation du CO<sub>2</sub>

- Une réaction naturelle bien connue dans le béton
  - Ca(OH)<sub>2</sub> présente dans la pâte cimentaire
  - Constatée depuis des décennies
    - Change le pH des bétons
    - Accélérant la corrosion des armatures
- Une réaction lente
- Limitée à une faible épaisseur en surface
  - => Moins de CO<sub>2</sub> capté que de CO<sub>2</sub> émis



Source : Wikipedia



# Exemple de démonstrateurs de minéralisation de CO<sub>2</sub>

- Programme FASTCARB (sur granulats de béton recyclés, en utilisant des fumées de cimenterie)  
(France, 2021)



Figure 5. Pilote FastCarb – Usine Lafarge France (Groupe Holcim) de Val d’Azergues

Le principe de fonctionnement est précisé sur la figure 6 :

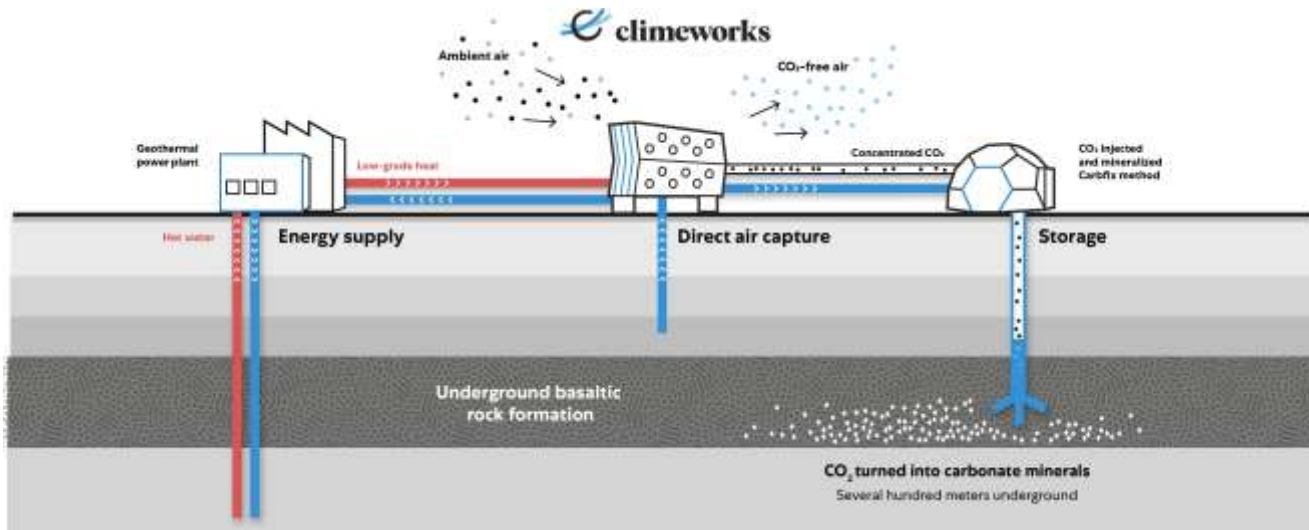


Figure 1. Pilote FastCarb – Usine Vicat de Créchy



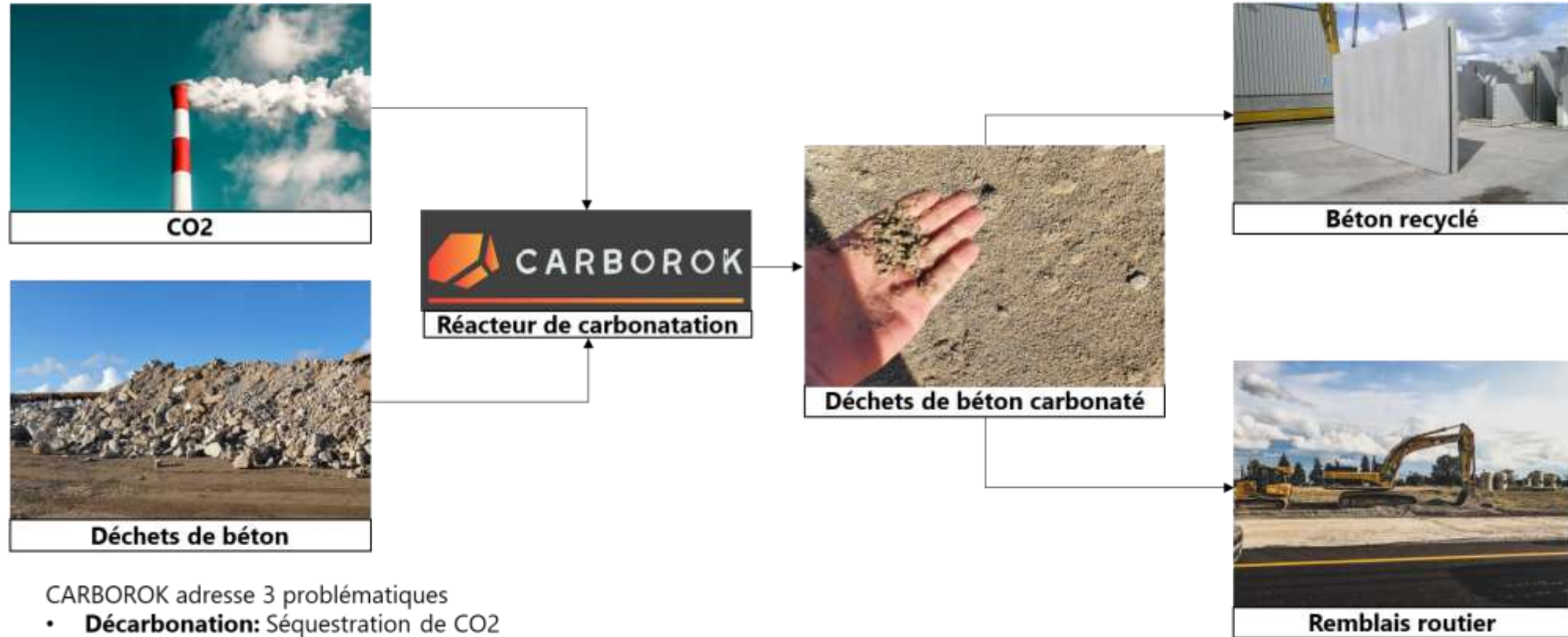
# Exemple de démonstrateurs de minéralisation de CO<sub>2</sub>

- [Projet CARBFIX \(Islande\)](#) (minéralisation de CO<sub>2</sub> dissous en carbonate)



## Exemple de mise en œuvre

Notre solution : les écosystèmes de minéralisation du CO2



CARBOROK adresse 3 problématiques

- **Décarbonation:** Séquestration de CO2
- **Bilan carbone béton :** Amélioration de la note environnementale du béton
- **Economie Circulaire :** Amélioration du produit carbonaté pour un meilleur recyclage dans le béton

Sources : VOLTIGITAL / CARBOROK

## Quelles applications pour le CO<sub>2</sub> de méthanisation ?

- Carbonatation accélérée, avec CO<sub>2</sub> concentré gazeux ou liquide
  - Gain de temps de la réaction (Année -> heures)
  - Gain de piégeage de CO<sub>2</sub> ( Maximiser la surface et la profondeur de pénétration)
  - Mise en place d'un plan de suivi pour vérification
- Choix de conception :
  - Choix du substrat : par exemple : granulats de béton recyclé
  - Transport des granulats OU du CO<sub>2</sub> ?
  - Paramètres opératoires (température, pression etc...)
  - Mise en œuvre (type de réacteurs, alimentation etc..)

# Quelques éléments pour un projet en méthanisation

- Taux de piégeage ('uptake') ~ 5%\*
  - 1000 tCO<sub>2</sub>/an seront piégées par 20 000 tgranulats
  - Soit 4 à 5 camions de 15 T par jour, x 300 jours/an

—————→ Les plateformes de recyclage font généralement de 10 à 100 kt/an
- Rendement carbone
  - $R = \text{Taux de CO}_2 \text{ séquestré} / \text{Taux de CO}_2 \text{ mis à disposition}$
  - de <10% (bof) à 98+ % (vertueux)
- Devenir des autres gaz (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>...O<sub>2</sub>) : séparés, détruits, accumulés, rejetés?
- Origine et destination des matières à carbonater
  - Economie Circulaire Locale = vertueux
  - Long trajet => non vertueux
- Consommation énergétique
  - Faible si optimisée, augmente si liquéfaction préalable du CO<sub>2</sub>
  - Voir consommation d'auxiliaires
- Analyse de cycle de vie complète
  - Transport de 20 000 t /an x 20km x 108gCO<sub>2</sub>e/t.km\* = 43 tCO<sub>2</sub>e émises

—————→ Le granulats se transporte peu, « c'est pas un camion d'iphone ». Sur de courtes distances, le gain CO<sub>2</sub> peut être très favorable :  
1000t séquestrée pour 43 tCO<sub>2</sub>e émises
- Modèle économique

\* Taux variable, 5% est un ordre de grandeur  
\*\*selon type de camion utilisé

# Quelles opportunités pour le CO<sub>2</sub> de méthanisation ?

- Revenus envisagés\* :
  - CO<sub>2</sub> biogénique séquestré => Certificat de piégeage\*\* du CO<sub>2</sub>
  - Amélioration des propriétés des granulats => premium\*\*\*
  - Amélioration du bilan carbone des granulats => premium
  - Amélioration du recyclage vers le béton de certaines fractions => rémunération dans le cadre de la REP
- Bonne répartition sur le territoire des sources de CO<sub>2</sub> et de matériaux
- Statut industriel
  - Des démonstrateurs sur des cas similaires
  - Peu ou pas de solutions encore disponibles
  - Mais des projets en émergence, dont CARBOROK
  - Une réaction simple, mais une mise en œuvre pas si simple

\* Ces modèles commerciaux sont en émergence

\*\* il existe un marché volontaire et significatif, depuis 2019

\*\*\* Revenu potentiel, selon la qualité du produit carbonaté, un granulats ne valant pas très cher à la tonne

## Conclusion

- La minéralisation du CO<sub>2</sub> est une opportunité pour le CO<sub>2</sub> issu de méthanisation
  - Revenus complémentaires pour l'exploitant
  - Amélioration de l'acceptabilité sociétale, par gestion du bilan carbone
  - Peut donner lieu à des projets d'économie circulaire à l'échelle d'un territoire
- CO<sub>2</sub> biogénique séquestré => top pour le climat
- Projets types pour 500 – 3 000 tCO<sub>2</sub>/an : très adaptés à la méthanisation
- France : 20 Mt de granulats x 5% uptake = 1MtCO<sub>2</sub> à séquestrer
- Maturité industrielle : émergente mais proche du marché
- Des choix de conception complexes : un partenariat est recommandé

## Pour en savoir plus

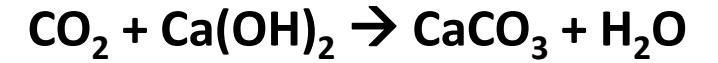
- Sur les statuts, partenariats possibles avec
  - => Fabien MICHEL, Voltigital



- Newsletter gratuite sur la capture et valorisation de CO<sub>2</sub> : sur [www.voltigital.com](http://www.voltigital.com)
- Sur les résultats du programme R&D Fastcarb \*
- Autres projets de minéralisation du CO<sub>2</sub> :
  - Carbfix (Islande)
- Autres ressources sur le site du CTBM et du CSF :
  - Guide pour mener un projet de valorisation du bioCO<sub>2</sub> issu de méthanisation

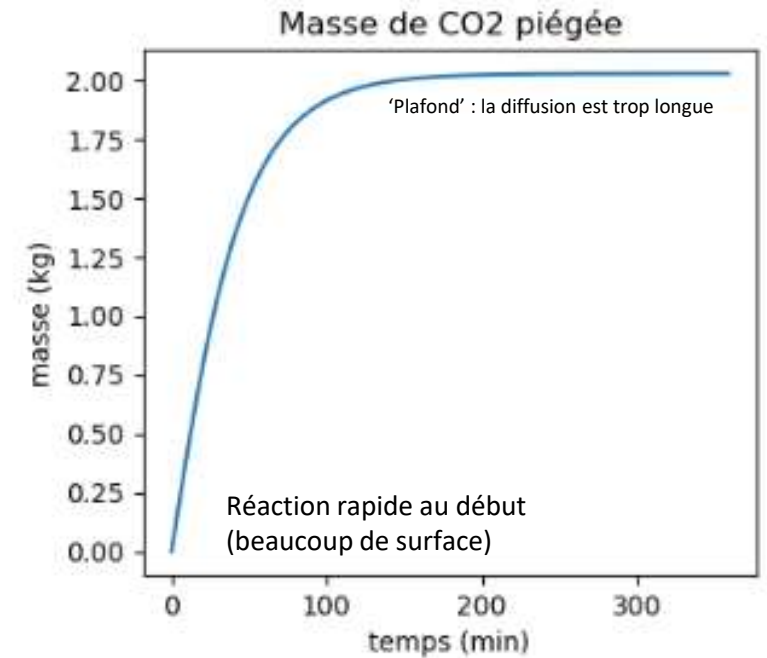
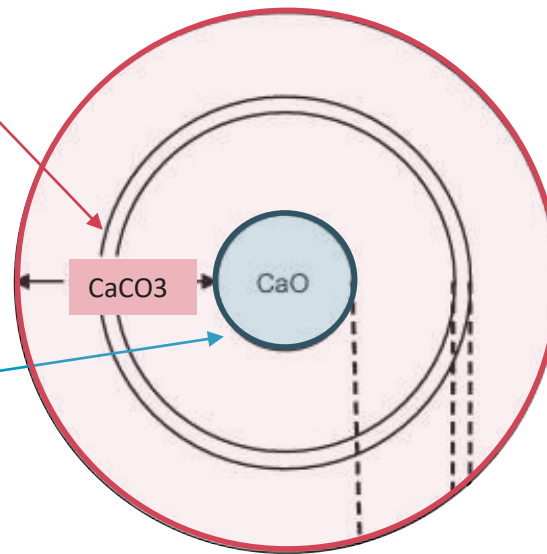
# Minéralisation du CO<sub>2</sub>

- Un mécanisme réactionnel de diffusion réaction complexe
  - Obstruction des pores par le CaCO<sub>3</sub> formé
  - Rôle de l'eau formée : compromis diffusion / dilution



**Matière ayant réagit qui freine le passage des réactifs (dont H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>)**

**Matière restant à réagir... si accessible**



Résultats de simulation, source VOLTIGITAL Base Calcium

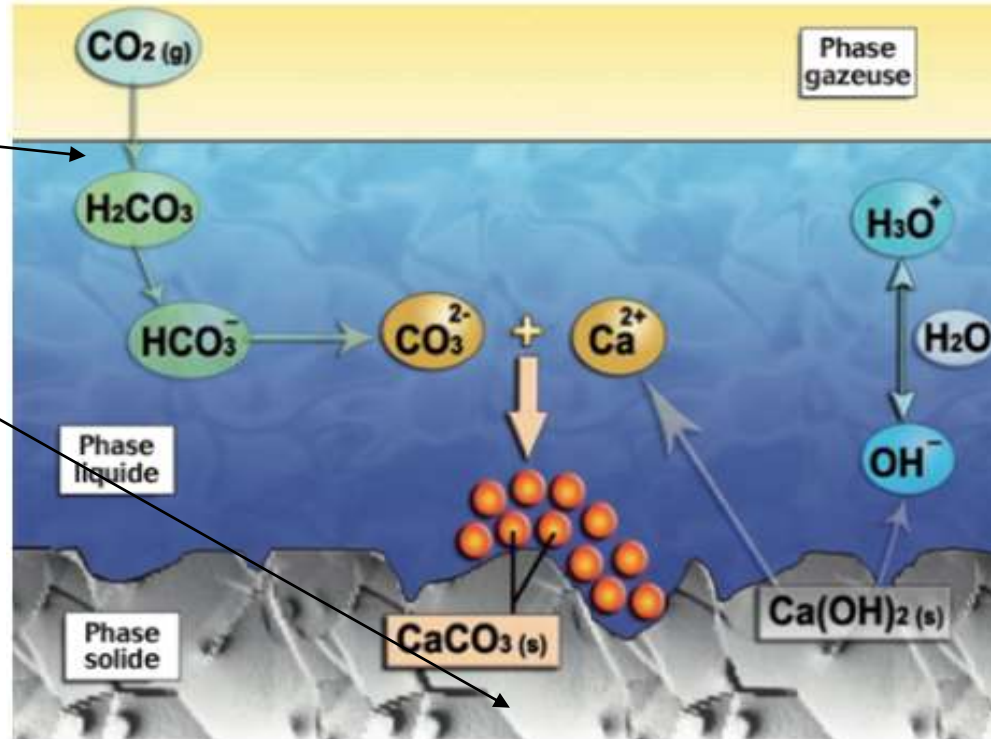


# Au-delà de $\text{CO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$

Points clés : l'aspect cinétique

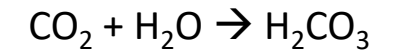
Diffusion Gaz – Liquide du  $\text{CO}_2$

Formation d'une couche 'passivante' de Carbonate, limitant la diffusion



Source image : M.Thierry 2005, IFSTAR

Dissolution et hydratation du gaz



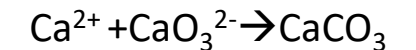
Dissociation de l'acide carbonique



Dissolution de la portlandite

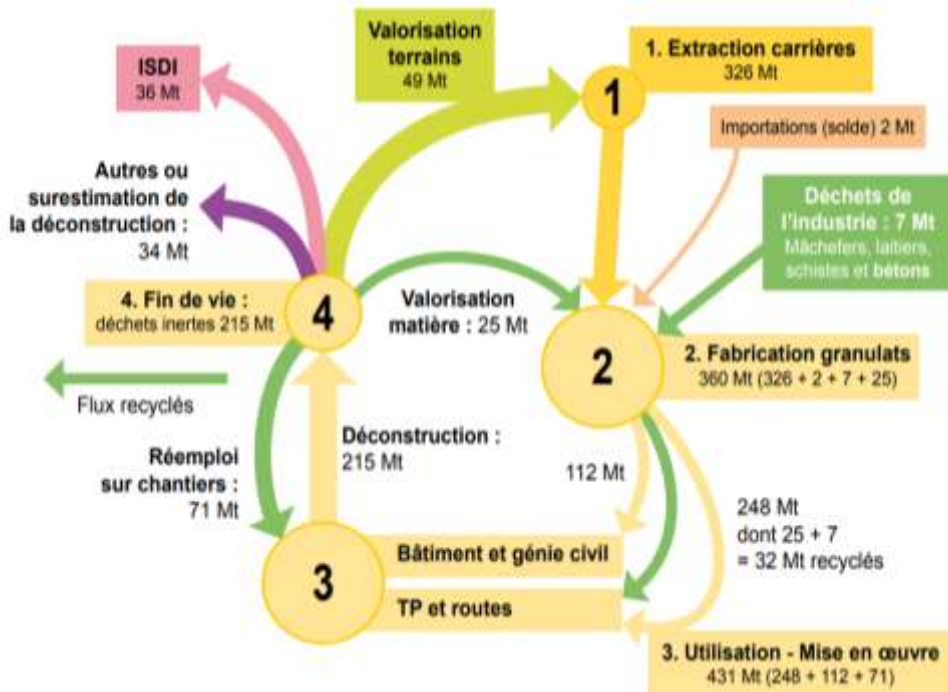


Précipitation des ions carbonates



Et le ciment n'est pas de la portlandite pure...

# Les granulats de béton recyclés (~20 Mt/an) constituent un gisement potentiel (important) pour piéger du CO<sub>2</sub>



Gisement de granulats recyclables dans le béton: 29 Mt en réalité.

Matériaux	Gisement total	Pourcentage de recyclage	Potentiel selon Recybéton
Mélanges	22 Mt	30 %	7 Mt
Graves et matériaux rocheux	27 Mt	75 %	20 Mt
Béton	19 Mt	60 %	12 Mt
Total	68 Mt	-	39 Mt

34 - Recyclage & Valorisation - n° 65/juin 2019

Une grande partie des déchets du bâtiment peuvent être valorisés.

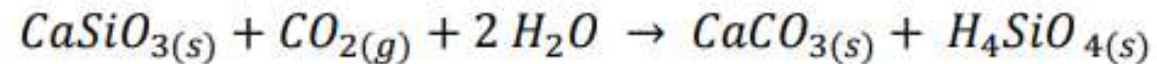
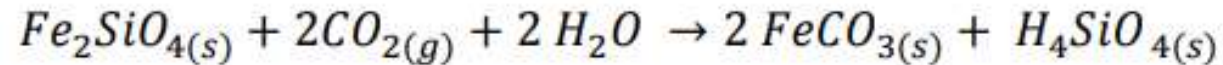
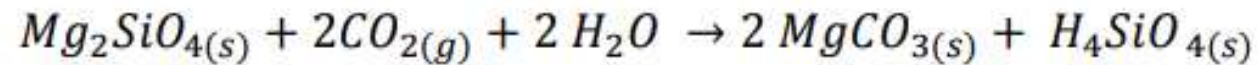
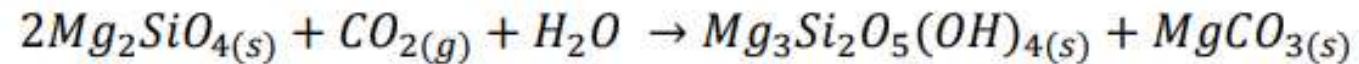
La norme **NF EN 206/CN 2022** autorise 40% de GBR et 10% de sable pour la formation de béton recyclé.

Sources : Étude ADEME REP Bâtiment (2021) ; UNICEM 2014 Evaluation des flux annuels de matériaux de construction, RECYBETON 2019, SNBPE (Syndicat National du Béton Prêt à l'Emploi) 2023.

## D'autres réactions de minéralisation du CO<sub>2</sub>

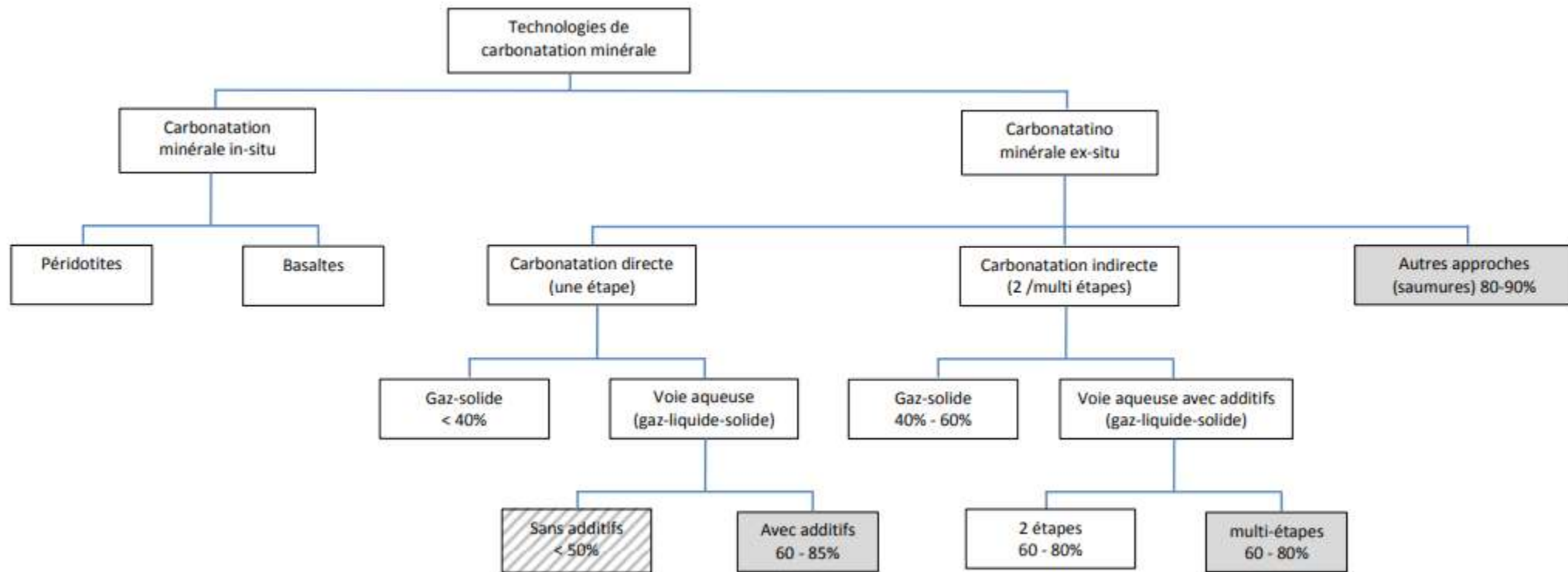
- Des réactions exothermiques mais
- Qui peuvent nécessiter des conditions / énergies d'activations plus importantes
- et n'être pertinentes (du point de vue cinétique) dans des conditions opératoires (P, T...) particulières

Exemples de réactions de carbonatation



# Technologies

## Différentes voies de minéralisation du CO<sub>2</sub>



Source : Florent Bourgeois, Carine Julcour-Lebigue. Carboscories : carbonatation minérale en NouvelleCalédonie. Rapport bibliographique. [Rapport de recherche] Programme Carboscories. Tome Nickel et Technologie, CNRT Nickel et son environnement. 2015, 41 p. ffrid-02160826f

# Au-delà de $\text{CO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$

## 6.6.3 Calibration de la cinétique de carbonatation par analyse inverse sur la pâte C45

Ce modèle simplifié de carbonatation à front non raide nécessite le calage du paramètre cinétique  $\tau/k$ . Une analyse inverse permet de l'évaluer à partir des profils de carbonatation

Extrait de Thiery et al., 2005, modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques

206

$$\begin{array}{l}
 \forall \eta \in [4\varepsilon, 1[ \quad \forall z \ll \frac{2\eta}{\varepsilon} \quad \begin{cases} u(\eta, z) = e^{-z} \\ v(\eta, z) = \eta e^{-z} \end{cases} \\
 \\
 \forall \eta \in [1, +\infty[ \quad Z_C(\eta) = \sqrt{2\eta - 1} - 1 \\
 \forall z \leq Z_C(\eta) \quad \begin{cases} u(\eta, z) = 1 + [u_Z(\eta) - 1] \frac{z}{Z_C(\eta)} \\ v(\eta, z) = 1 \end{cases} \\
 \\
 \forall z \geq Z_C(\eta) \quad \begin{cases} u(\eta, z) = \frac{1}{1+Z_C(\eta)} e^{-[z-Z_C(\eta)]} \\ v(\eta, z) = e^{-[z-Z_C(\eta)]} \end{cases}
 \end{array}$$

Tab. 6.1 – Tableau récapitulatif des formes analytiques des fonction  $u$  et  $v$ .

accélérée obtenus par analyse thermogravimétrique sur la pâte de ciment C45. Considéré comme indépendant de la formulation, sa valeur est ensuite utilisée pour appliquer ce modèle simplifié aux bétons.

La calibration est réalisée à partir de la pâte de ciment C45 de  $E/C = 0,45$  (pour les caractéristiques du ciment, cf. chapitre II, tableau 2.1). Ses caractéristiques physico-chimiques sont rappelées dans le tableau 6.2.



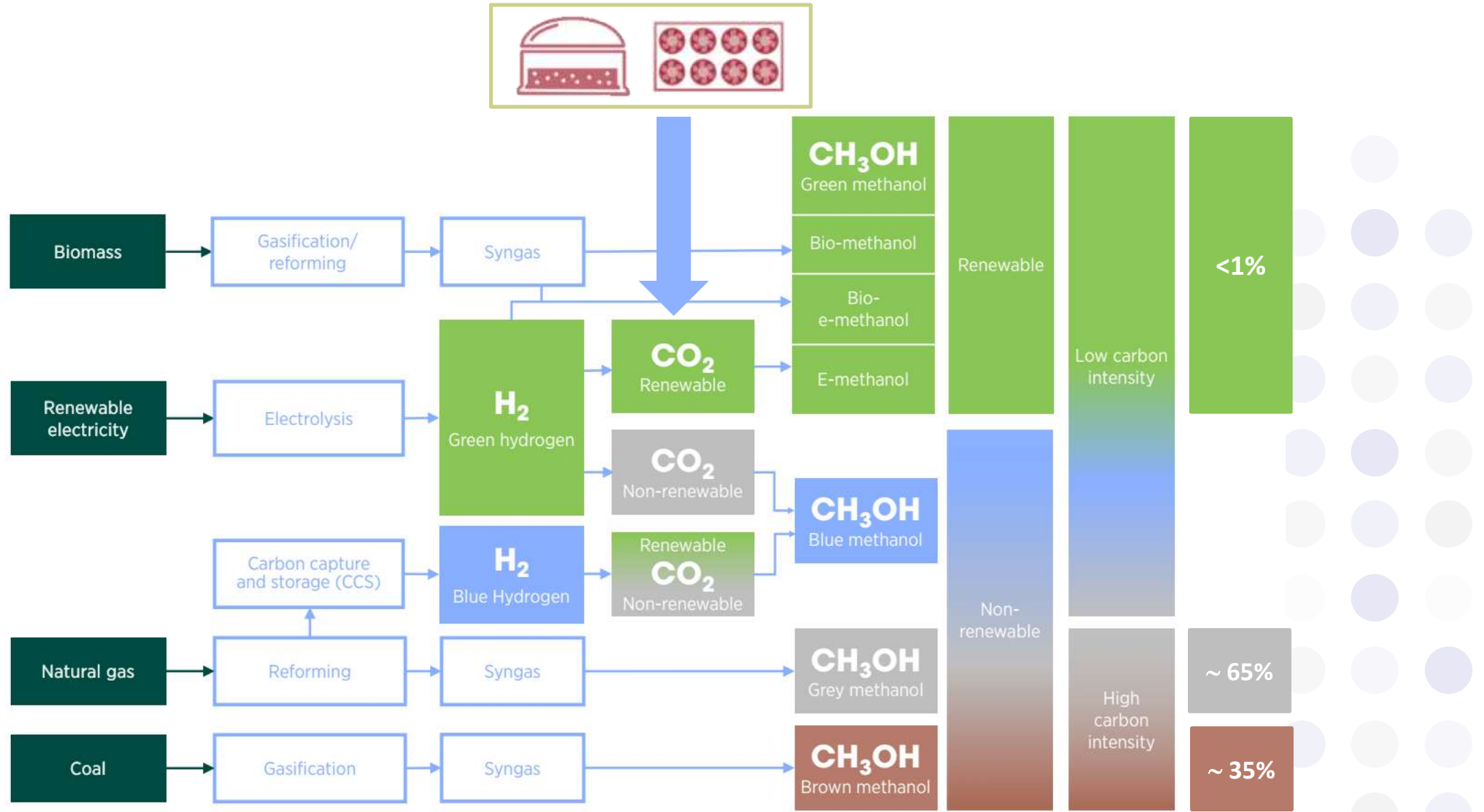
# Le E-méthanol : un débouché pour le bioCO<sub>2</sub>?

▶ HEUX Stéphanie, Directrice de recherche  
INRAE

▶ [heux@insa-toulouse.fr](mailto:heux@insa-toulouse.fr)

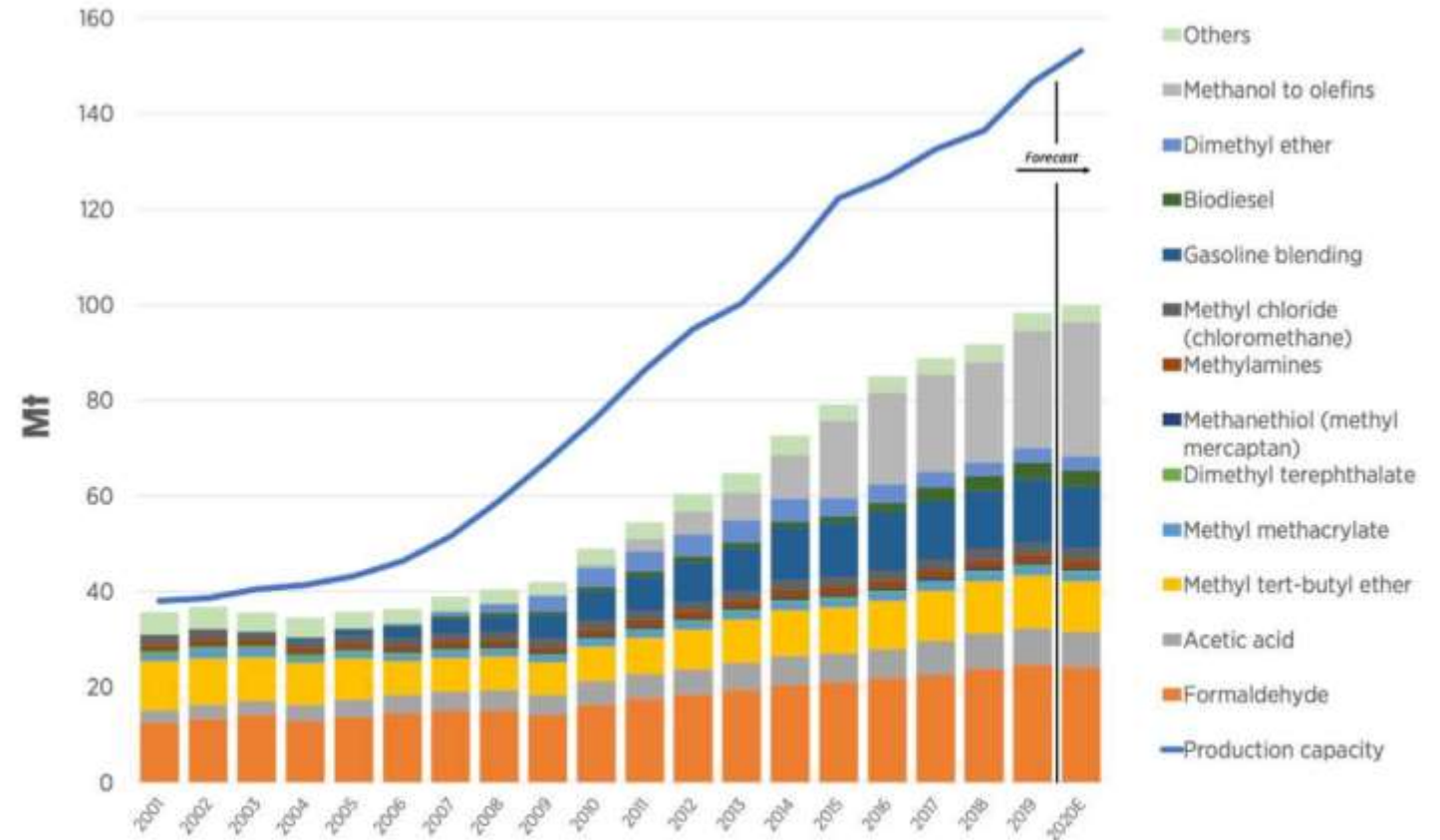


# C'est quoi le E-méthanol ?



Source: IRENA & MI (2021)

- Un marché du méthanol en pleine expansion
- Le méthanol est facilement transportable et stockable
- Le méthanol est entièrement biodégradable



Source: Based on data from MMSA (2020).



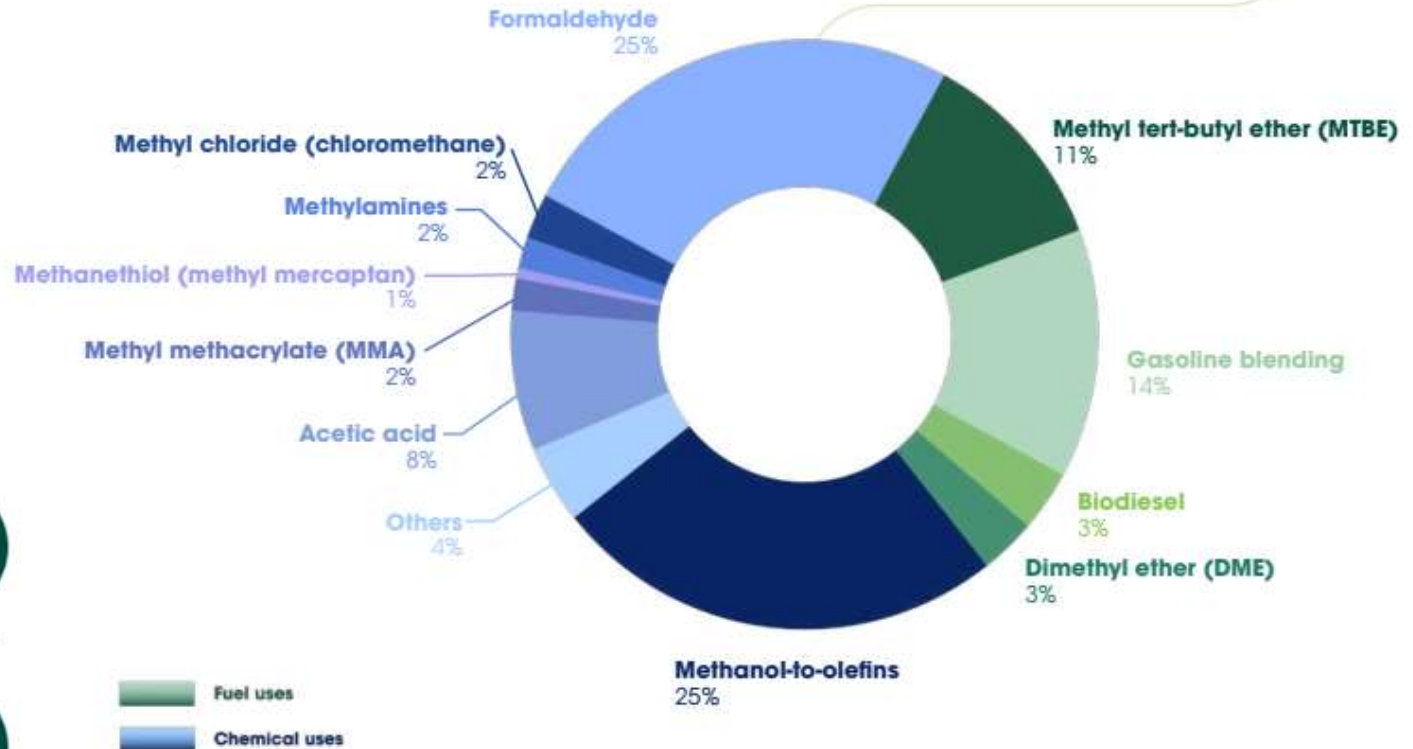
# A quoi sert le méthanol ?

- Environ 2/3 sont utilisés dans la production de **produits chimiques** et 1/3 dans la production de **carburants**.
- Les applications récentes, telles que la transformation du méthanol en oléfines (Mto) pour **les produits plastiques**, connaissent une **croissance rapide**.

Markets

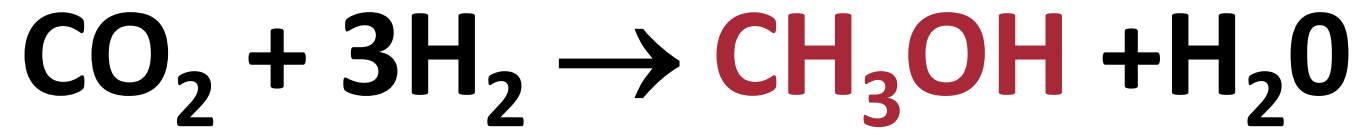


98 million tonnes



Source: Based on data from MMSA (2020)

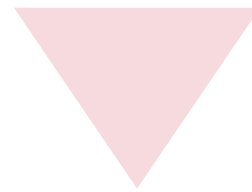
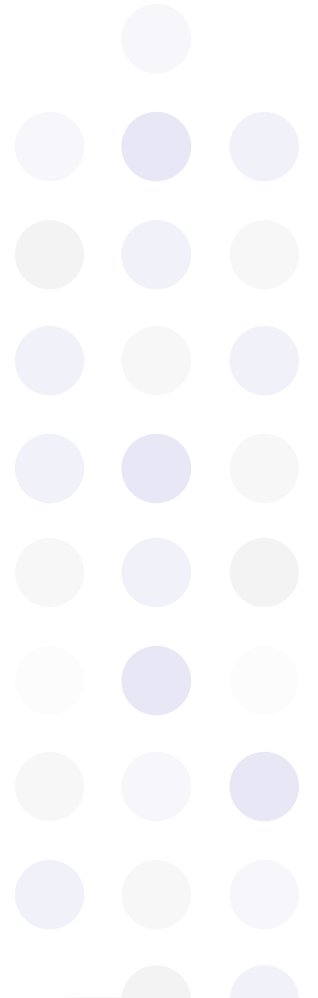
Sources: Chatterton (2019); Dolan (2020); MMSA (2020).



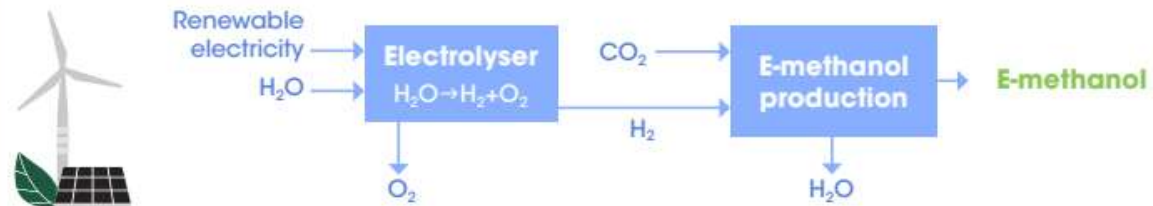
1,38 t



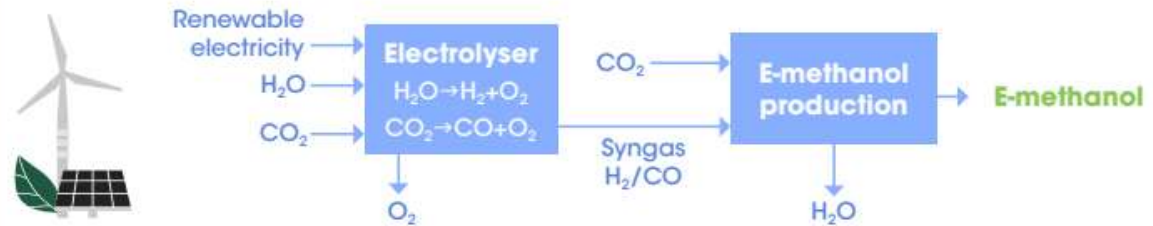
0,19 t

~ 1,7 t H<sub>2</sub>O**1 t**

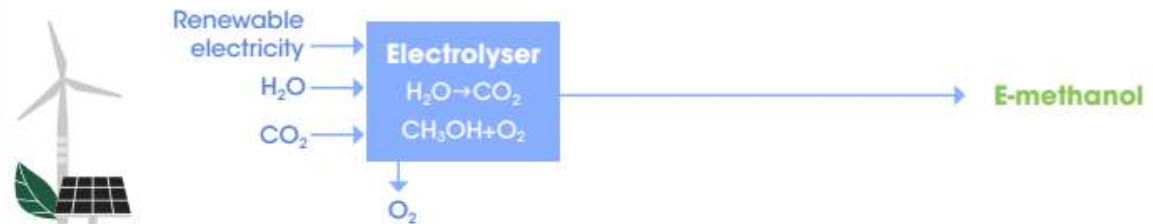
① Electrolysis of water to hydrogen followed by catalytic methanol synthesis



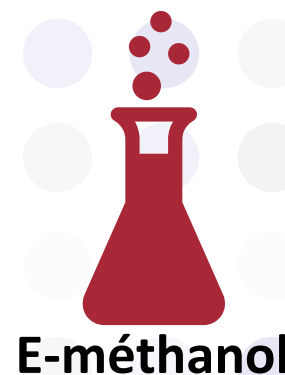
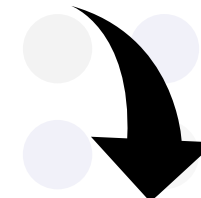
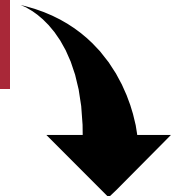
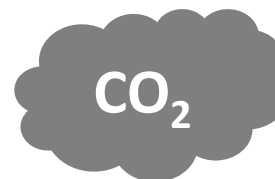
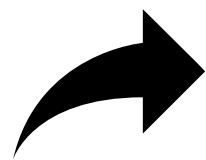
② Electrolysis of water and carbon dioxide to syngas followed by catalytic methanol synthesis



③ Direct electrocatalytic synthesis of methanol from water and carbon dioxide



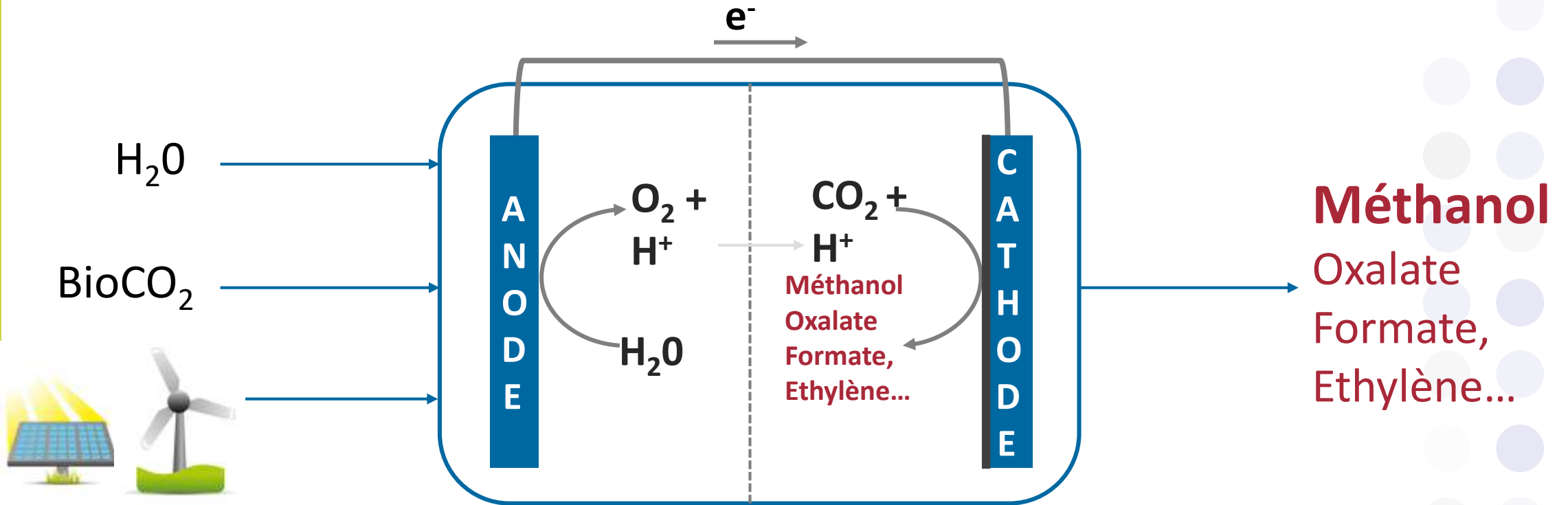
- ✓ Utilisé à l'échelle industrielle (1) et laboratoire (2)
- ✓ Rendement de production élevé
- ✓ Utilisation importante de produits chimiques
- ✓ Opère à hautes températures et pressions
- ✓ Testé à l'échelle du laboratoire
- ✓ Rendement de production faible
- ✓ Utilisation faible de produits chimiques
- ✓ Opère à température ambiante et pression atmosphérique



## Cellule électrochimique:

- Unité de conversion du **CO<sub>2</sub>** en **méthanol** par **réduction électrochimique directe**
- Opérable par un agriculteur
- Faibles impacts

# Comment fonctionne la cellule électrochimique ?



# Déroulé du projet

Phase I  
0-12 m

Sélection des cellules électro-chimiques selon 3 critères

Financement acquis

Phase II  
12-36 m

Validation technique en laboratoire

Phase III  
36-48 m

Pilote en environnement représentatif

Phase IV  
48-60 m

Pilote en environnement opérationnel

Phase V  
60-72 m

Industrialisation



**Heux Stéphanie**



Directrice de  
recherche INRAE

**Toinou Frezouls**

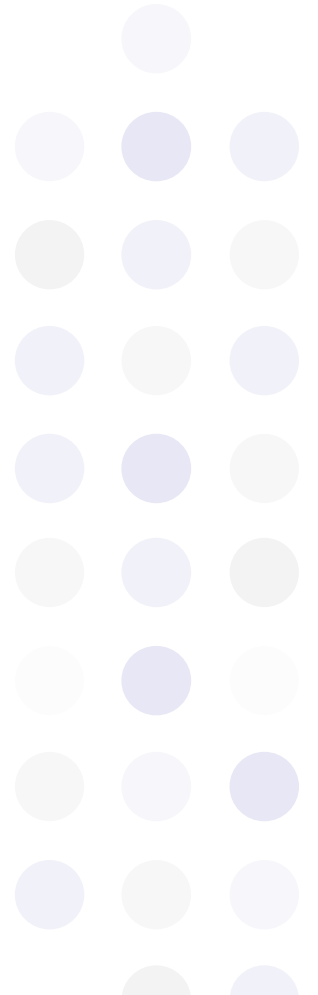


Ingénieur  
d'étude INRAE

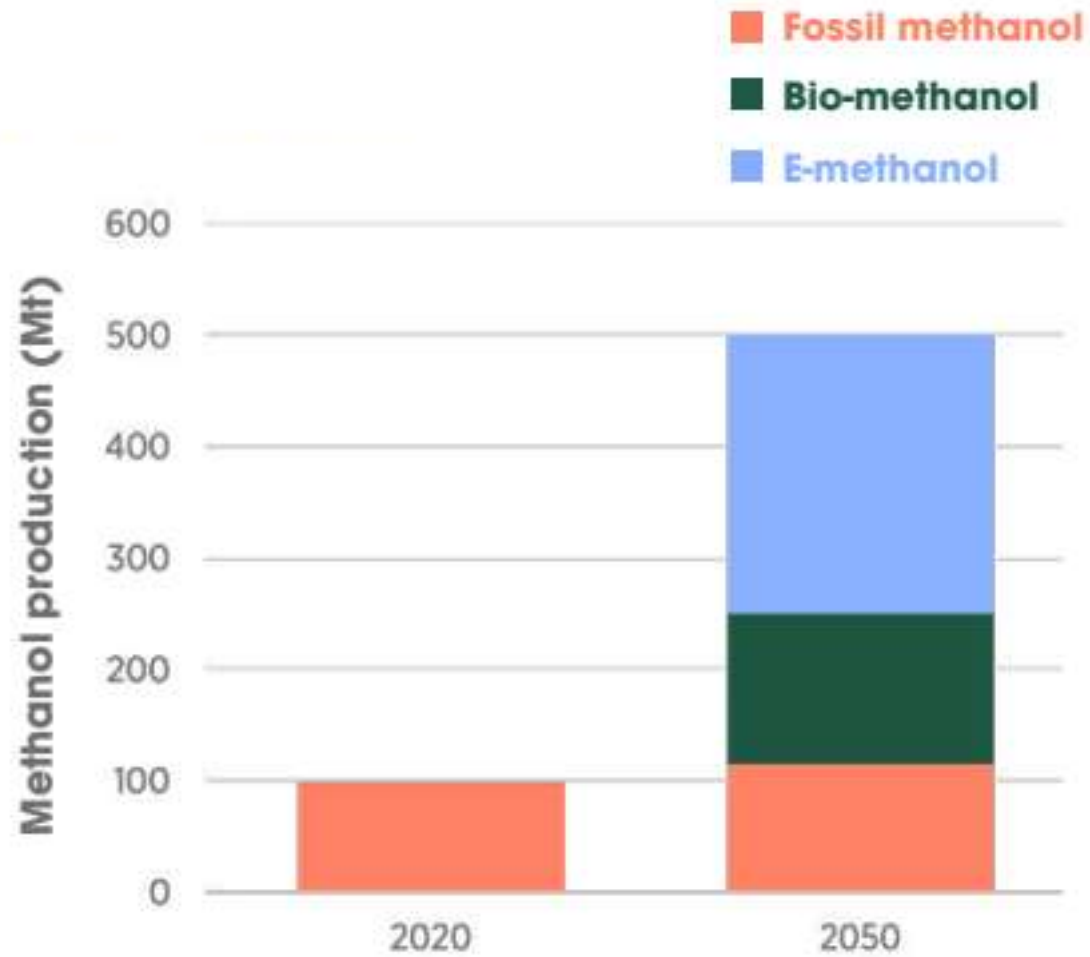
**Jocelyne Ehret**



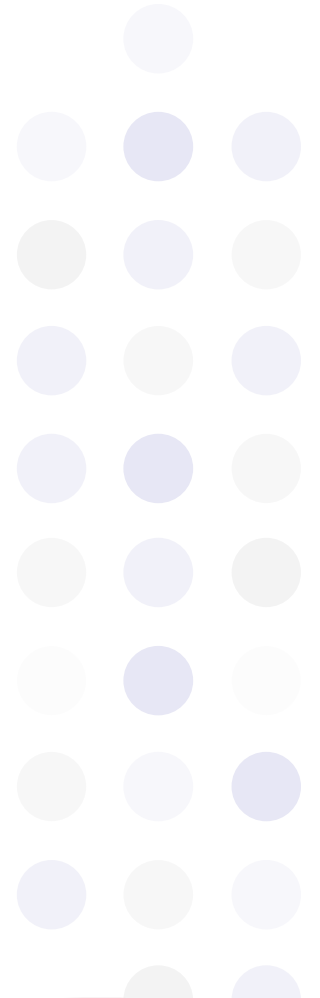
Fondatrice, The  
RIGHT PACKAGING



# Le E-methanol, molécule d'avenir!



Source: IRENA & MI (2021)







**MERCI**



SAVE THE DATES !!

**JRI**  
**2024**



26 - 28 mars 2024 PAU

## JOURNÉES RECHERCHE INNOVATION

**Prochain webinaire :**  
Résultats de Fleximétha  
CRITT GPTE  
4/12 11h

