Conception d'une unité Fischer-Tropsch pour AIR Liquide

Mathilde BOHN

Mohammed CHLIEH

Benoît DE MALET

Rémy DUBOIS

Victor LAIGLE

Alexia MEYNIER

Elsa OTA

Mathilde PELLIZZARI

Dilshad SURROOP

Alexandre THIERY

Aimée QUINAOU

Ce projet étudie la possibilité d'implanter une unité de production de biocarburant à partir de biomasse. Elle comprend une étude à la fois stratégique et technique des procédés choisis.

Novembre – Décembre 2014

Table des matières

Introduction **3**

1 Étude de marché **4**
1.1 Contexte énergétique en 2014 . . . 4
1.2 Résolution des problématiques soulevées . . . 4
1.3 Choix d'une implantation . . . 7

2 De la matière première au biogaz : étape de méthanisation **10**
2.1 Présentation générale, enjeux . . . 10
2.1.1 Enjeu énergétique . . . 10
2.1.2 Procédé naturel . . . 10
2.2 Réactions chimiques . . . 10
2.3 Caractérisation physico-chimique de la méthanisation . . . 12
2.4 Choix du réacteur : maîtrise technologique de la méthanisation . . . 12
2.5 Conception et dimensionnement de notre unité de production de biogaz . . . 12

3 Transformation du biogaz en gaz de synthèse **15**
3.1 Traitement du biogaz . . . 15
3.1.1 Présentation générale du traitement . . . 15
3.1.2 Impuretés traitées dans notre procédé . . . 15
3.2 Du Biogaz au Syngas : présentation des différentes méthodes . . . 16
3.3 Choix de la méthode . . . 17
3.4 Description du procédé utilisé . . . 18
3.4.1 Dry Reforming . . . 18
3.4.2 Water Gas Schift . . . 18
3.4.3 Séparation du CO_2 . . . 19

4 Du syngas au carburant : synthèse Fischer-Tropsch **21**
4.1 Synthèse Fischer-Tropsch . . . 21
4.2 Raffinage . . . 24
4.2.1 Choix des unités de traitements . . . 24
4.2.2 Hydrocraquage . . . 24
4.2.3 Distillation . . . 24
4.2.4 Produits finaux . . . 25
4.2.5 Propriétés du diesel en sortie . . . 25
4.2.6 Conclusion sur les propriétés du diesel . . . 25

5 Chiffrage énergétique & optimisation du procédé **27**
5.1 Modélisation AspenPlus . . . 27
5.2 Limites du modèle . . . 28
5.3 Dimensionnement et chiffrage économique . . . 28
5.3.1 Syngas . . . 28
5.3.2 Fischer Tropsch . . . 29
5.3.3 Raffinage . . . 29

6 Viabilité du projet **30**
6.1 Récapitulatif économique . . . 30
6.2 Insertion dans le marché . . . 32
6.3 Bilan économique . . . 34

Conclusion **35**

Remerciements **36**

Glossaire **37**

Annexes **38**

A Analyse fonctionnelle de notre unité de production **39**

B Historique de la synthèse Fischer-Tropsch **41**

C Choix d'une matière première **42**

D Étude de marché **44**

E Enjeux environnementaux liés à la méthanisation **53**

F Processus biochimique de la réaction de méthanisation **55**

G Choix des conditions physico chimiques **57**

H Choix du réacteur de méthanisation **59**

I Présentation des différentes méthodes de réformage **61**

J Techniques de séparation du CO_2 **64**

K Cinétique Fischer-Tropsch **66**

L Conditions opératoires matures industriellement **70**

M Propriétés du diesel **71**

N Modélisation de la synthèse Fischer Tropsch sur AspenPlus **75**

O Contexte énergétique global **79**

P Calcul économique **82**

Q Dimensionnement **84**

R Analyse économique de notre unité de production **91**

S Journal de bord **95**

Bibliographie **100**

Introduction

Aujourd'hui, Air Liquide est le leader mondial de la production de gaz, vecteur énergétique essentiel. Demain, de nouveaux procédés émergeront sur le devant de la scène, afin de répondre à la fois à l'augmentation de la demande en énergie et aux exigences environnementales. Air Liquide peut jouer un rôle majeur, tant au niveau de la recherche et de l'élaboration de nouveaux procédés qu'au niveau de leur industrialisation.

Le domaine des transports connaît une expansion particulièrement importante, et sa part dans les émissions de gaz à effet de serre est non négligeable. C'est pourquoi il est nécessaire d'investir dans de nouvelles solutions pour la production de nouveaux carburants.

L'objet du projet MIG Jag'AIR est de concevoir la totalité du projet d'implantation d'une usine « Fischer-Tropsch », transformant du syngas en carburant. Dans le cadre de notre étude, nous avons particulièrement prêté attention au souci de l'indépendance énergétique, lié à celui de l'innovation. Nous voulons que la nouvelle unité de production proposée à Air Liquide positionne le groupe en pionnier à l'échelle internationale, et également qu'elle puisse favoriser l'indépendance énergétique de la France. Nous devons donc répondre à la question suivante : quelle est la réunion optimale des diverses conditions technico-économiques pour la mise en place de cette nouvelle production innovante ?

Afin de rendre un projet concret et complet, tous les aspects de l'implantation d'une telle usine ont été étudiés. Tout d'abord, une étude rigoureuse du marché a été effectuée, ainsi que l'analyse des différentes matières premières, leur coût et leur disponibilité. Ensuite, les solutions techniques ont été étudiées puis adaptées à notre usine. Nous avons testé le fonctionnement de notre installation par une modélisation à l'aide du logiciel Aspen Plus, et nous en tirons des résultats sur les objectifs de rendements de l'installation et de qualité du carburant produit. Enfin, une analyse économique a été élaborée pour justifier la rentabilité de l'installation.

Nous avons consacré trois semaines à l'élaboration de ce projet, au cours desquelles nous nous sommes rendus sur divers sites d'Air Liquide (CRCD, Centre d'ingénierie à Champigny, site de production à Vitry), au CEA à Grenoble, et nous avons reçu à l'école des Mines différents experts pour diverses interventions. Après ces trois semaines et une phase de rédaction, nous soumettons à Air Liquide dans le présent rapport le projet final d'implantation d'une unité de production de nouveaux carburants.

Partie 1

Étude de marché

1.1 Contexte énergétique en 2014

L'essor démographique mondial sans précédent, combiné à l'accélération de l'industrialisation et de l'urbanisation, fait de la demande énergétique un enjeu primordial du $XXI^{ème}$ siècle. Si les prévisions concernant la demande énergétique reposent sur certains aspects difficiles à évaluer précisément, elles manifestent cependant des tendances indéniables. La figure 1.1. ci-dessous montre l'augmentation des approvisionnements en énergie entre 1971 et 2012. Selon les prévisions de l'IFP (Institut Français du Pétrole), l'augmentation de la demande mondiale en énergie primaire entre 2007 et 2030 devrait s'élever à 40% [70].

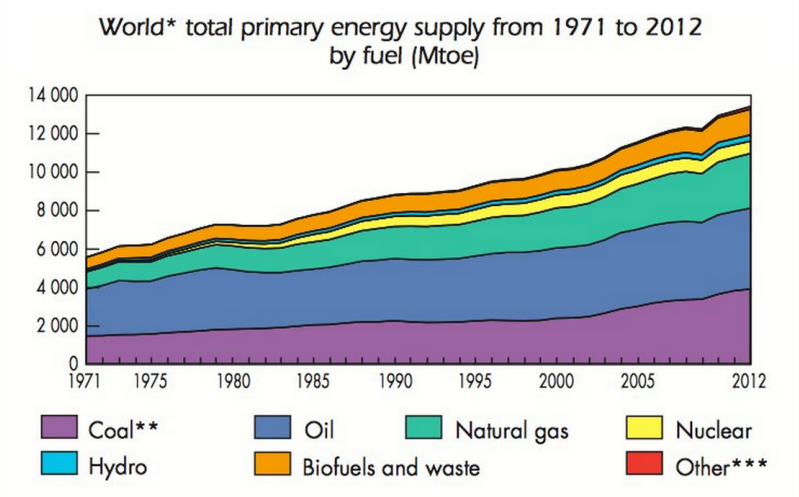


FIGURE 1.1 – Réserve d'énergie primaire mondiale (en Mtep) entre 1971 et 2012 par carburant, référence [4]

Par ailleurs, le réchauffement climatique est plus que jamais un enjeu majeur, et de nombreux pays ont pris des engagements ambitieux, notamment avec le protocole de Kyoto à l'échelle mondiale, ou Horizon 2020 à l'échelle européenne. Le $XXI^{ème}$ siècle devra être celui d'une importante transition énergétique, nécessaire pour garantir sur le long terme le mode de vie des pays développés ainsi que le développement des pays émergents.

1.2 Résolution des problématiques soulevées

Il s'agit de juger les solutions proposées non seulement sur les réponses qu'elles offrent aux questions environnementales mais aussi à l'impact qu'elles auront sur la société. C'est dans cette optique que la synthèse de biodiesel à partir du procédé Fischer-Tropsch a été choisie, dont l'histoire est présentée en annexe B.

Description succincte du procédé Fischer-Tropsch (FT)

Le procédé entier comprend trois étapes :

Production du gaz de synthèse ou gazéification : c'est une réaction d'oxydation actuellement envisageable à partir de charbon, de gaz naturel et de biomasse.

Transformation de Fischer-Tropsch formule générale :
$nCO + 2nH_2 = (CH_2)_n + nH_2O \quad \Delta_r H$ = -158kJ/mol
C'est une réaction exothermique.
Formation d'alcanes : $nCO + (2n+1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O$
Formation d'alcènes : $nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n} + nH_2O$
Formation d'alcools : $nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n} + OH + (n-1)H_2O$

Séparation des constituants : selon la matière première et les technologies utilisées, les réactions chimiques forment aussi des produits qu'il faut séparer du carburant, notamment du dioxyde de carbone CO_2, du méthane CH_4, des impuretés telles que des NOx, SOx, etc... Néanmoins, il est envisageable de récupérer ces déchets et d'en valoriser une partie.

Différents produits

Les carburants alors produits par le processus FT sont d'une haute qualité car ils sont exempts de soufre et d'aromaticité. On obtient entre autres du kérosène et du carburant diesel (gasoil), mais il n'est pas toujours possible de répondre aux spécifications concernant les carburants par raffinage seul des produits FT. Certaines propriétés ne peuvent être obtenues qu'en rajoutant des additifs, ou en mélangeant le produit FT avec des carburants d'autres sources. En effet, le diesel Fischer-Tropsch ne répond pas aux spécifications européennes à l'issue du procédé total.

Une autre application des matériaux dérivés de produits FT est la production de BUFF, un kérosène particulier demandé par le Département de la Défense Américaine pour ses véhicules militaires.

Hormis les carburants, d'autres produits peuvent être obtenus suite à la synthèse FT et après traitement, comme de l'éthylène, du propène, des oléfines, des alcools, des cétones, des solvants, des cires de spécialité, et d'autres encore. L'unité de production Sasol produit par exemple une centaine de produits différents après synthèse Fischer-Tropsch, dont seulement une petite partie est du carburant.

Nous avons choisi de produire du diesel et du kérosène. Ce choix s'est appuyé sur le constat d'un fort développement en France des moteurs diesel, de sorte que 60% du parc automobile fonctionne au gazole (chiffre 2010) et cela représente 80% du carburant vendu en France. Il en résulte une demande très déséquilibrée, la France étant contrainte d'importer de plus en plus de gazole, alors qu'elle doit exporter les excédents de supercarburant, comme le montre la figure 1.2. [12]. Cette demande en hausse en Diesel est d'autant plus intéressante sur le long terme que la demande en carburant est indépendante des fluctuations économiques, en opposition avec le marché des produits chimiques, qui a connu suite à la crise de 2008 un fort ralentissement de la production.

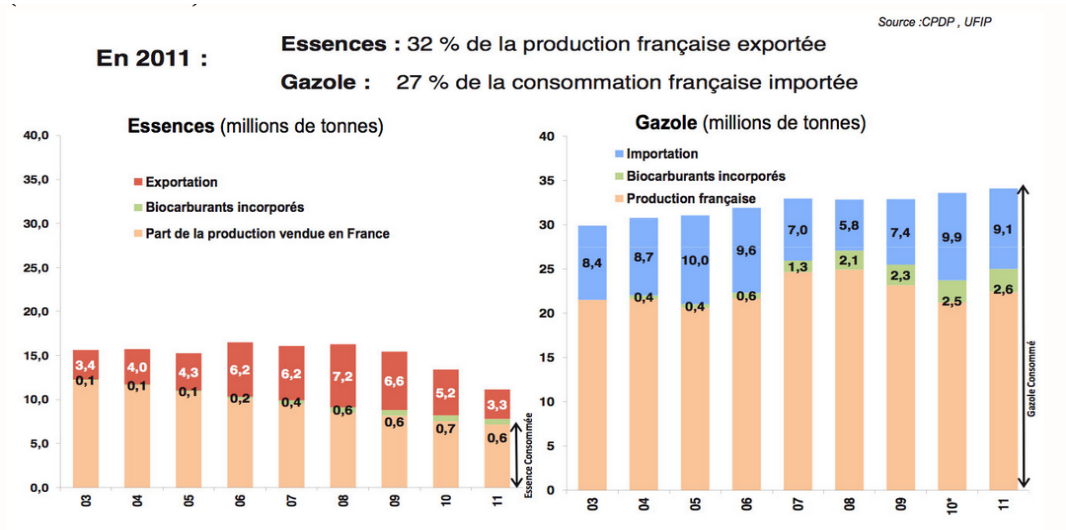


FIGURE 1.2 – Importation ou exportation des carburants essence et diesel en France en 2011

Par ailleurs, les Directives européennes mettent l'accent sur une part des biocarburants de plus en plus forte, la production de ceux-ci offrant une meilleure balance écologique que celle de leurs homologues fossiles.

La fabrication d'un biodiesel Fischer-Tropsch s'inscrit ainsi dans la droite lignée de ces efforts de conversion énergétiques.

Enfin, ce même contexte énergétique et environnemental nous amène à réfléchir sur des évolutions indispensables dans le secteur des transports. En effet 20% des émissions de gaz à effet de serre sont issues de ce secteur [21], et 92% des énergies mises en jeux sont issues du pétrole [49]. Ces chiffres ne peuvent que diminuer, des marchés de carburants alternatifs et renouvelables se mettront alors en place.

Différentes matières premières

Nous présentons en annexe C les différentes matières premières envisagées. Après étude de tous les critères nous avons choisi d'utiliser de la biomasse [1] : en effet dans une logique de sensibilisation des pays européens à la transition énergétique nous étions tentés de valoriser cette filière écologique.

Cependant, la production de biocarburant par cette voie, appelée BTL (Biomass To Liquids) reste encore à l'étape de démonstration. Il s'agit donc encore d'adapter les procédés et d'étudier la faisabilité d'un tel projet. Une présentation des différents projets pilotes de production de biocarburant 2G est proposée en annexe C.

Même si les substituts à l'essence tels que le biométhanol ou d'autres biométhanes suscitent l'intérêt d'industriels et d'universitaires, les technologies ayant jusqu'à ces années récentes mobilisé le plus de moyens de recherche sont celles qui produisent du bioéthanol, du gazole et du kérozène de synthèse, biocarburants liquides de référence. Par exemple en France, le projet BioTfueL vise à développer une offre intégrée pour 2020.

Malgré ces progrès, le développement de la filière des biocarburants 2G reste soumis à des facteurs tels que la crise économique et les cadres règlementaires stables qui tardent à se mettre en place.

L'optimisation du coût de revient du produit final repose sur un facteur d'échelle : des tailles d'installations importantes permettent une meilleure rentabilité. Les ressources seront donc de divers types et compositions pour assurer un approvisionnement constant. Ainsi, l'étape de prétraitement de la biomasse avant gazéification est importante car elle permet de convertir la biomasse en une charge de qualité homogène pour le gazéifieur.

Cependant, la biomasse a une densité massique et énergétique très faible qui implique des volumes, et donc des coûts de transports, considérables. En outre, des problèmes logistiques liés à la variabilité de l'offre selon les saisons viennent compliquer les estimations.

Le co-traitement de charges de biomasse et de ressources fossiles pourrait alors être une solution permettant de lever progressivement ces verrous en attendant la mise en place de systèmes d'approvisionnement en biomasse adaptés. Total a opté pour cette solution avec le projet BioTFuel alliant charbon et biomasse en entrée.

Choix d'un procédé

Compte tenu de notre choix de matière première, la biomasse, et des produits que nous souhaitons obtenir, deux voies possibles ont été identifiées pour la première étape :

1. biomasse → pré-traitement (torréfaction ou pyrolyse) → gaz de synthèse (gazéification)
2. biomasse → méthanisation (obtention de biogaz) → gaz de synthèse (dry-reforming)

La deuxième option a l'avantage, avec les procédés bien adaptés, de ne créer presque aucun dioxyde de carbone. En effet, si la réaction de méthanisation produit du CO_2, celle de dry-reforming (produisant du CO et du H_2 à partir de CH_4) le consomme.

Par ailleurs, la voie 2 n'a encore jamais été développée, même à l'échelle pilote. Un engagement dans cette voie semble donc plus complexe, puisque le processus global est à redéfinir : il ne s'agit plus de reproduire des processus industriels effectifs actuellement à l'échelle mondiale.

Remarquons cependant que cette deuxième voie est à rapprocher de la filière GTL (Gas To Liquids) à ceci près que nous ne partons pas de gaz naturel mais de biogaz produit par méthanisation. Il est donc raisonnable de supposer que nous pouvons bénéficier d'une certaine expertise dans la filière GTL pour une partie de notre projet.

La première voie quant à elle est d'ores et déjà à l'étude au stade pilote. Nous pouvons citer les projets Syndièse, OPTFUEL, Ajos BTL, Stracel BtL actuellement en développement.

Nous avons finalement opté pour la voie 2, novatrice et prometteuse mais encore jamais étudiée pour un projet industriel.

1. La biomasse est la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers.

Le choix du type de biomasse est donc désormais lié à l'optimisation de l'étape de méthanisation. Or si toute matière organique fraîche et non lignifiée peut être méthanisée, toutes n'ont pas le même potentiel méthanogène [2]. La figure 1.4 ci-dessous donne le potentiel méthanogène de différents substrats.
Ainsi, la méthanisation est bien adaptée au traitement de déchets humides et d'effluents liquides chargés en matières organiques (eaux usées d'origine domestique par exemple).

Une solution fonctionnelle consiste à associer des effluents d'élevage (faible potentiel méthanogène mais pouvoir tampon et apporte des bactéries nécessaires à la méthanisation) et des résidus de cultures ou d'industries agro-alimentaires (bon potentiel méthanogène) [55].

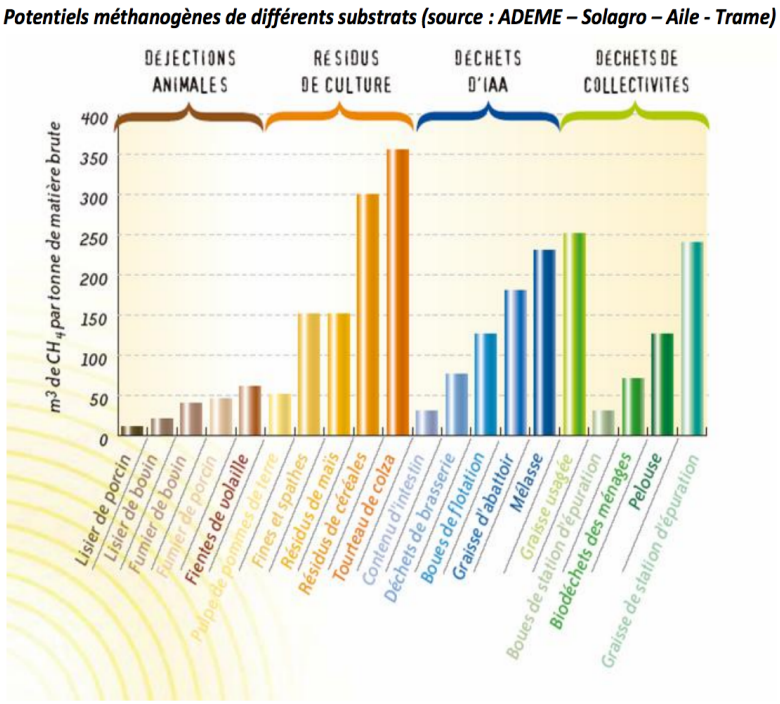


FIGURE 1.3 – Potentiels méthanogènes de différents substrats

1.3 Choix de la zone d'implantation

La stratégie du choix de la zone d'implantation de l'unité de méthanisation repose sur les critères suivants : accès aux différents types de biomasse, proximité des marchés potentiels, subventions locales pour de tels projets et prix des terrains constructibles. Les données seront représentées sous forme de carte, les précisions supplémentaires non détaillées sont fournies en annexe D.

Accès à la biomasse

La biomasse est une matière première difficile à mobiliser car elle est répandue sur le territoire de manière diffuse. La répartition globale est donnée sur la figure 1.5. De plus, sa densité énergétique impose le traitement de volumes importants. Ainsi, l'acheminement des matières premières vers l'unité de méthanisation entraîne d'importants coûts de transport. Afin de les minimiser, on cherche une zone d'implantation dans laquelle la biomasse recherchée est disponible au sein d'un périmètre restreint. Les estimations données par l'ADEME des disponibilités en biomasse tiennent compte des contraintes de mobilisation des ressources, précisions en annexe D).

Pour les résidus agricoles, l'utilisation actuelle qui en est faite ainsi que la nécessité de laisser une partie de ces résidus sur place ont été prises en compte.
Pour les déjections animale, le pourcentage "récupérable" par rapport au gisement disponible a été évalué ainsi par l'ADEME [29] :

2. la digestibilité anaérobie des substrats est généralement évaluée par mesure de la quantité de méthane synthétisée en 50 jours à partir d'une masse de déchets connue.

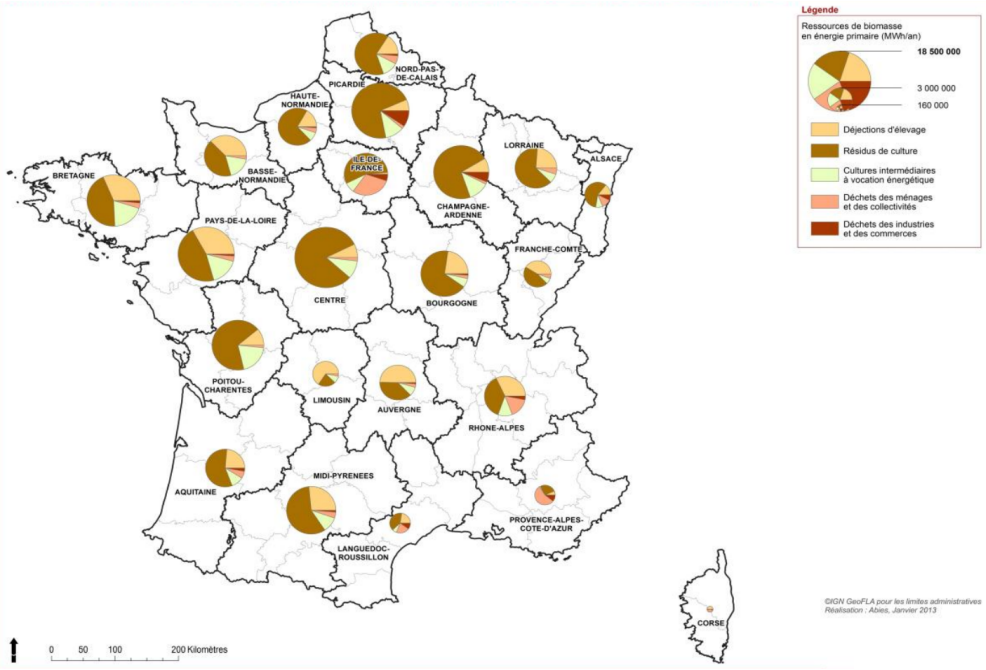


FIGURE 1.4 – Répartition des ressources annuelles de biomasse disponible par secteur par région en France en énergie primaire (GND) [29]

Fumier : 60% du gisement net disponible
Lisier : 50% du gisement net disponible
Ces taux prennent en compte le taux d'adhésion des éleveurs à un projet individuel ou collectif.

Nous avons choisi de mélanger les types de biomasse afin d'augmenter le rendement d'une part et d'assurer une stabilité de la matière première selon les saisons d'autre part. L'unité de méthanisation sera approvisionnée avec un élément de chaque "famille" de biomasse (présentées dans la figure 1.3.). Nous avons privilégié la disponibilité de la paille de céréales, la quantité de déchets verts (tontes de pelouse et déchets des jardins de particuliers), et de déchets d'industries agro-alimentaires. Les déjections animales seront aussi utilisées pour leurs propriétés fermentescibles.

Marchés pour les produits obtenus [65]

L'étude de la répartition géographique des raffineries en France fournit des informations utiles quant aux débouchés possibles pour notre unité de production. En effet, nous avons précisé que le diesel Fischer-Tropsch obtenu ne répond pas aux normes européennes et doit donc être mélangé à d'autres carburants (fossiles) avant d'être implémenté dans le réseau de distribution de carburant.
Implanter notre unité de production à proximité d'une raffinerie ou d'un dépôt pétrolier permettrait de limiter le transport de notre produit vers ces débouchés et correspond ainsi à un gain économique non négligeable. La carte de la figure 1.6. montre les chaînes d'approvisionnement pétrolier en France.

La poursuite de notre étude repose sur l'analyse des subventions et aides financières accordées par les institutions locales pour chaque région, paramètre important pour l'étude de la faisabilité économique du projet. Cette analyse est fournie en annexe D.

Choix de la zone d'implantation

Au vu des données précédentes, nous avons présélectionné cinq zones : la Bretagne (proximité avec les raffineries du Havre et de Saint-Nazaire, gisements en biomasse conséquents), la Picardie (importance des gisements disponibles, dépôts pétroliers à proximité), le Nord-Pas-de-Calais, l'Aquitaine et la région PACA (pour les mêmes raisons).
Nous avons ensuite attribué des notes à chaque localisation pour chaque critère. Par ailleurs chaque critère est affecté d'un coefficient : nous avons privilégié l'accès aux différentes ressources, d'une part afin de minimiser les coûts de transport et d'autre part afin d'assurer un approvisionnement varié et ainsi un meilleur rendement.

Notre choix se portera donc sur Dunkerque dans le Nord Pas de Calais.

FIGURE 1.5 – La chaîne d'approvisionnement pétrolier en France

TABLE 1.1 – Comparaison des régions envisagées sur différents critères

	Nord-Pas-de-Calais	Picardie	Bretagne	PACA	Aquitaine	Coefs
Disponibilité de la biomasse						12
Disponibilité de la paille de céréale	5	5	1	0	0	5
Disponibilité des déchets verts	4	2	2	5	2	4
Proximité d'industries dont les déchets sont récupérables (agro-alimentaires)	4	1	5	2	3	3
Proximité du réseau des raffineries	4	3	2	5	1	5
Prix des terrains constructibles	1	5	4	2	3	1
Aides régionales au développement des bioénergies	2	4	5	2	4	3
Total	80	68	57	59	37	

Partie 2

De la matière première au biogaz : étape de méthanisation

2.1 Présentation générale, enjeux

2.1.1 Enjeu énergétique

La production de carburant à partir de biomasse est une technologie mature qui peut répondre aux besoins en énergie croissants sans pour autant dépendre d'un fournisseur de matière première.
Nous allons présenter le procédé en trois étapes majeures :

— Production de méthane à partir de biomasse par digestion anaérobie
— Transformation du méthane en gaz de synthèse par dry reforming
— Transformation du gaz de synthèse en carburant par le procédé de Fischer-Tropsch

En ordre de grandeur, $1m^3$ de méthane et 1,15L d'essence sont équivalents énergétiquement. Ainsi, calculons la quantité d'énergie produite par une unité existante (ferme de Brie) produisant 2 MNm^3 de biogaz par an. Le méthane est le composant principal du biogaz (de 60 à 90%). Pour une fraction de 70%, et connaissant le PCI de l'essence (35 000 kJ/L), l'unité prise en exemple produit environ $6.10^7 MJ$ à l'année.

C'est donc un procédé efficace de production d'énergie. De plus, il présente certains avantages environnementaux, à savoir, une réduction des émissions de CO_2 d'origine fossile, et la revalorisation de déchets (détails en annexe E)

2.1.2 Procédé naturel

La méthanisation, aussi appelée digestion anaérobie, est un procédé naturel de dégradation qui s'apparente à la formation de pétrole. Un réacteur de méthanisation consomme moins d'énergie que des réacteurs classiques (ex : réacteur aérobie) [66], car les réactions chimiques ont lieu dans des conditions de pression et de température relativement courantes.

La méthanisation met en jeu des bactéries et ne nécessite pas de dioxygène pour avoir lieu. De fait, on travaille en absence totale de dioxygène. La digestion anaérobie présente un autre avantage : elle permet de se passer des frais d'aération des procédés d'épuration aérobie classiques, qui consomment beaucoup d'électricité.

Le procédé de méthanisation est mis en oeuvre à grande échelle, comme le montre le schéma de la figure 2.1.

Si l'objectif du projet est d'étudier la production de carburant à partir de biomasse, nous ne tenons pas compte de la production d'électricité, qui est une autre voie de valorisation du biogaz.

2.2 Réactions chimiques

La méthanisation est un ensemble de réactions enzymatiques qui orientent les flux de carbone vers une production de méthane et de dioxyde de carbone.
On peut décomposer la réaction en quatre étapes générales correspondant à des étapes biochimiques, ces dernières correspondant à l'action des différents groupes bactériens :

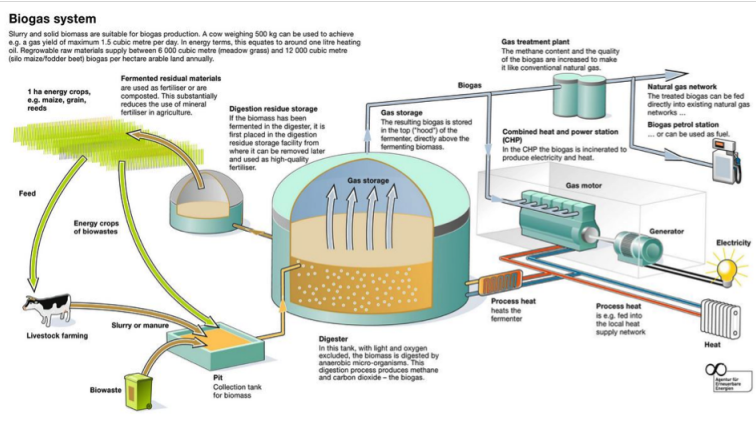


FIGURE 2.1 – [7].

— hydrolyse des composés organiques : résidus d'origine agricole (fumiers et résidus de récolte), résidus agro-industriels, déchets des collectivités (domestiques et alimentaires), co-substrats des agro industries (surtout céréales)
— acidogenèse des monomères en acides organiques
— acétogenèse des ces produits qui conduit à la formation d'acétate, de dihydrogène et de dioxyde de carbone
— méthanogenèse d'acide acétique/acétate, dihydrogène et dioxyde de carbone, conduisant à la formation de méthane

Ces quatres étapes sont résumées dans le schéma de la figure 2.2., tiré des Techniques de l'Ingénieur :

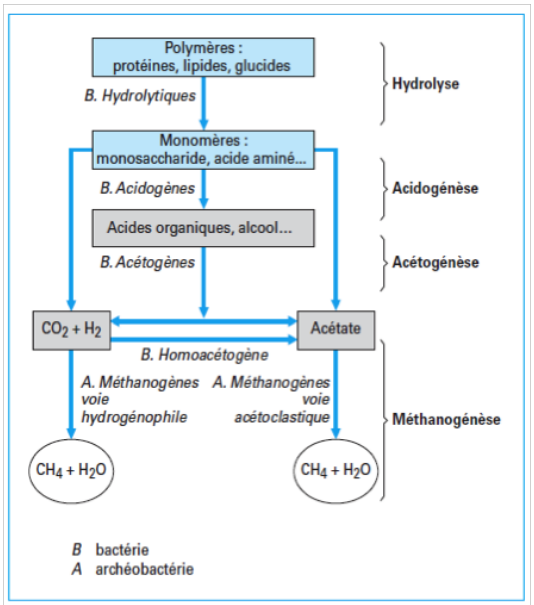


Figure 1 – Schéma métabolique des composés organiques lors de la digestion anaérobie

FIGURE 2.2 – [48].

La biomasse est composée de molécules différentes, ce qui rend l'étude des réactions chimiques extrêmement difficile. Pour simplifier, on considère dans la suite la transformation du glucose, qui est le principal monomère issu de l'hydrolyse des substrats de biomasse. Cette hypothèse est souvent faite dans la littérature spécialisée. L'équation bilan de la méthanisation à partir du glucose s'écrit :

$$C_6H_{12}O_6 + 3H_2O \rightarrow 3CH_4 + 3HCO_3 + 3H^+ \tag{2.1}$$

Les quatres étapes majeures de la méthanisation sont détaillées en annexe F.

2.3 Caractérisation physico-chimique de la méthanisation

L'ensemble des réactions chimiques de la méthanisation sont issues du monde du vivant : elles ont lieu à l'état naturel, ce qui nous impose des conditions physico-chimiques bien définies. Un écart trop important à ces conditions inhibe les réactions. Il est donc essentiel de définir ces conditions en trouvant un optimum et de les maintenir à l'intérieur du réacteur. Il sera donc important, lors du choix du réacteur, de penser à installer un système de contrôle ainsi que des capteurs et un analyseur de gaz. Nous avons choisi de détailler certains de ces critères dans les paragraphes qui suivent, mais nous ne tiendrons pas compte de tous les critères pour simplifier l'étude, et nous supposerons les conditions adéquates réalisées.

Anaérobiose

Comme précisé plus tôt, la méthanisation se déroule en anaérobiose stricte.
En effet, en présence de dioxygène, toute molécule de méthane formée est oxydée pour former une molécule d'acide acétique et une molécule d'eau.

De plus, les bactéries sont très sensibles à l'oxygène, donc au potentiel d'oxydoréduction du milieu. Pour les bactéries anaérobies, on considère que le potentiel doit être compris entre -150 et -420mV [57].
En milieu anaérobie, le potentiel d'oxydo-réduction varie entre -500 et -300mV. Les enthalpies libres de Gibbs dépendent du potentiel, qui dépend lui-même du pH.

Nous avons décidé de fixer les paramètres suivants :
- pH relativement neutre, autour de 7
- température de travail à 37-38$°C$
- faible pression partielle en dihydrogène (centaine de ppm)
- effluent concentré, concentration supérieure à 2000mg/L

Les raisons qui nous ont amenés à faire ces choix ainsi que les problèmes entrainés par certains composés inhibiteurs sont détaillés en annexe G.

2.4 Choix du réacteur : maîtrise technologique de la méthanisation

Les technologies utilisées dans les réacteurs ont beaucoup évolué. Aujourd'hui, il existe quatre familles de réacteurs, qui correspondent à chaque génération développée. Nous avons choisi d'opter pour un réacteur UASB ou à boues granulaires en raison de ses performances, bien qu'il puisse être moins robuste que les autres réacteurs. C'est le type de réacteur le plus répandu, qui repose donc sur une technologie fiable.

La biomasse doit être homogène en entrée. Une fois dans le réacteur, l'activité des bactéries conduit à la formation de sludge, formé de granules d'une taille caractéristique de l'ordre du millimètre. Le biogaz est recueilli en haut du réacteur dans une cloche de séparation, ce qui assure la séparation des granules.

Le raisonnement mené quant au choix du réacteur est détaillé en annexe H.

2.5 Conception et dimensionnement de notre unité de production de biogaz

Les différentes étapes de la méthanisation n'ont pas lieu dans le réacteur, comme le montre le schéma simplifié 2.3

Une fois dans le réacteur, il faut néanmoins tenir compte de plusieurs contraintes supplémentaires, dont les plus fondamentales sont détaillées ci-dessous :

Contact entre molécules polluantes et bactéries de turbulence dans le réacteur

Si la biomasse de départ est considérée comme liquide, la vitesse de diffusion des molécules est relativement faible. Ainsi, pour renouveler régulièrement le contact entre le liquide et les bactéries des boues libres et des agrégats, et ainsi entretenir la réaction, il faut prévoir une mise en mouvement du milieu réactionnel. Nous optons donc pour un milieu réactionnel turbulent. Ces turbulences sont générées par les débits liquides et gazeux qui circulent dans les réacteurs. Un débit de recirculation permet aussi d'améliorer la fluidisation du lit. Néanmoins, il faut aussi tenir compte des bulles de biogaz produites par la réaction de méthanisation, qui peuvent être à l'origine des mouvements de circulation interne de la masse liquide. Elles peuvent perturber le maintien des boues dans les réacteurs.

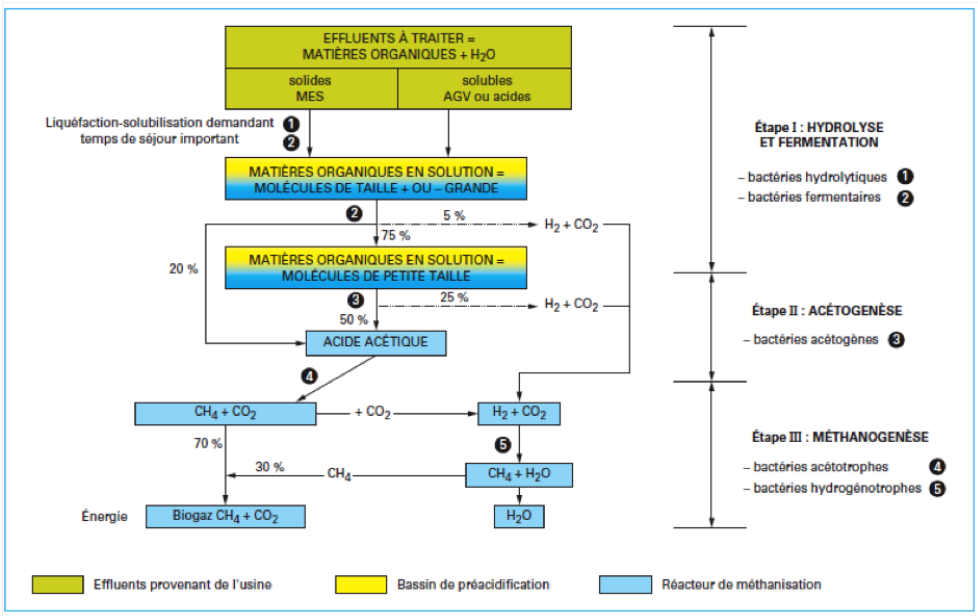


Figure 1 – Schéma simplifié global du processus biochimique de méthanisation

FIGURE 2.3 – [11]

Choix de la température de digestion

Pour les raisons données en partie 2, on choisit de travailler autour d'une température de $37°C$, en régime mésophile. C'est d'ailleurs une température de travail couramment choisie pour les réacteurs de méthanisation. Il existe deux possibilités pour maintenir la température dans l'enceinte du réacteur : cette chaleur peut venir d'ailleurs, elle peut par exemple provenir d'un échangeur de chaleur, ou être créée par autoconsommation d'une partie du biogaz produit, ce qui est aujourd'hui fait dans la majorité des unités de méthanisation. Disposant de quantités de chaleur importantes pouvant provenir du raffinage, nous pouvons envisager de récupérer une partie de la chaleur dégagée.

Contrôle automatique de l'installation

Comme décrit précédemment, la réaction de méthanisation impose des conditions de travail très précises. Il est donc utile de prévoir un système de contrôle automatique de l'installation, pour réguler la température (un ordinateur relié à des capteurs de température peut chauffer ou laisser refroidir le réacteur si nécessaire, la température extérieure pouvant varier), le pH (le réacteur doit être équipé d'une entrée pouvant ajouter une solution acide ou basique au milieu réactionnel pour réajuster le pH).

Dimensionnement du réacteur

Pour simplifier l'étude, nous faisons l'hypothèse supplémentaire d'une perte de charge nulle du réacteur. Nous avons choisi de traiter les déchets suivants : paille de céréales, déchets verts (pelouse) et autres déchets agricoles. Le diagramme 1.3. (source ADEME) présente les potentiels méthanogènes de certains substrats. Le tableau 2.1 présente, pour quatre types de substrats, le potentiel méthanogène ainsi que la disponibilité en m^3.

TABLE 2.1 – Potentiel méthanogène et disponibilité de quatre substrats différents

Substrat	Paille	Déchets verts (pelouse)	Déchets agroalimentaires	Déjections
Pouvoir méthanogène en m^3 de CH_4 par tonne de biomasse	300	130	150	40
Disponibilité de la biomasse en tonnes à l'année	1 000 000	150 000	400 000	1 000 000
Volume de méthane espéré à l'année	300 000 000	19 500 000	60 000 000	40 000 000

En ordre de grandeur, on peut espérer 419 500 000 m^3 de méthane à l'année. Toujours en ordre de grandeur, avec une proportion $CH_4 - CO_2$ de 65%-35%, ceci correspond à un volume de biogaz de 645 000 000 m^3. La quantité de biogaz nécessitée par le procédé de reformage est de 4 000 000 m^3 donc à priori il ne sera pas nécessaire de collecter toute cette biomasse. L'unité sera donc largement alimentée en biomasse.

En réalité, il est impératif d'avoir une biomasse homogène en entrée pour éviter de dérégler le réacteur, même si nous sommes conscients du fait que la disponibilité des substrats, et donc la composition de notre biomasse peut varier d'une saison à l'autre.

Les calculs menés quant au dimensionnement du réacteur aboutissent à un résultat aberrant. En effet, le volume du réacteur obtenu est 10^3 fois plus petit que le volume des réacteurs réels.

Dans la littérature, les réacteurs de type UASB ont un volume bien plus important. Nous nous fierons aux chiffres fournis dans les Techniques de l'Ingénieur, sur la figure 2.4.

Tableau 4 – Données dimensionnelles utilisées pour chaque type de technologies

Procédé	Charge volumique maximale (kg DCO/m³·j)	Charge massique (kg DCO/kg MVS · j)	Vitesse hydraulique maximale (m/h)	Hauteur maximale de la cuve* (m)
Boues libres	4	0,4 à 0,5	–	15
Boues fixées	10	0,4 à 0,5	1 à 2	12
Lits fluidisés	15	0,4 à 0,5	4 à 10 (a)	15
UASB	12	0,4 à 0,5	1	6
EGSB	18	0,4 à 0,5	2 à 3	14
Double étage	20 à 25	0,4 à 0,5	6 à 8 (b)	28

(a) La vitesse hydraulique peut varier en fonction du support utilisé et des besoins de fluidisation.
(b) La valeur donnée concerne uniquement le second étage du réacteur où peu de biogaz est produit. La vitesse hydraulique maximale est donc égale à la vitesse totale maximale du tableau 2.
(*) Il s'agit d'un avis technique qui peut différer selon le choix de matériau fait pour réaliser le réacteur.

Tableau 5 – Prédimensionnement des réacteurs anaérobies

Procédé	Volume du réacteur (m³)	Nombre de réacteurs	Estimation du diamètre réacteur* (m)	Hauteur du réacteur* (m)
Boues libres	8 750	2	19,3	15
Boues fixées	3 500	1	19,3	12
Lits fluidisés	2 333	4 ou 5	6 à 8	15 à 17
UASB	2 916	1	32,5 × 15	6
EGSB	1 950	1	13,3	14
Double étage	1 400	1	8,5	24

(*) Il s'agit de valeurs estimatives qui devront être confirmées selon les standards des constructeurs.

FIGURE 2.4 – [11]

Partie 3

Transformation du biogaz en gaz de synthèse

3.1 Traitement du biogaz

3.1.1 Présentation générale du traitement

Le biogaz nécessite généralement un traitement, qui dépend de sa composition et de l'usage que l'on veut en faire.
La composition du biogaz varie fortement en fonction du substrat et des conditions opératoires. On peut toutefois dégager la composition typique du biogaz produit à partir de biomasse : il contient entre 60 et 70 % de CH_4, entre 40 et 30% de CO_2 et diverses impuretés : vapeur d'eau, hydrogène sulfuré (H_2S), dihydrogène, CO, siloxanes (composés de la forme $R2SiO$) et ammoniac (NH_3) (teneur particulièrement faible) [50][28]. Les substances les plus problématiques sont habituellement le CO_2, la vapeur d'eau, l'H_2S et les siloxanes [28]. Leurs effets indésirables sont indiqués dans le tableau 3.1. ci-dessous.

Table 3.1 – Principales espèces critiques dans le biogaz. Source [28]

Vapeur d'eau	Corrosive si association avec d'autres gaz. Traces, obstructions des canalisations si condensats
L'hydrogène sulfurisé (H_2S)	Fortement corrosif
Les siloxanes	Dépôts de silice endommageant les moteurs
Le dioxyde de carbone (CO_2)	Corrosif en solution et diminue teneur en méthane

Le traitement du biogaz est choisi en fonction de l'usage que l'on veut en faire. Dans le cas le plus exigeant, on veut produire du biométhane c'est-à-dire un équivalent du gaz naturel. Le traitement se fait alors en deux étapes. Premièrement, l'épuration consiste à éliminer les impuretés. Dans un deuxième temps, on enrichit le biogaz (« upgrading ») c'est-à-dire qu'on réduit sa teneur en CO_2 pour avoir plus de méthane. Dans d'autres cas moins exigeants, seule l'épuration est nécessaire.

Biogaz (CH_4, CO_2, impuretés) → Epuration → Enrichissement → Biométhane (CO_2, et beaucoup de CH_4)

3.1.2 Impuretés traitées dans notre procédé

Dans notre procédé, les impuretés les plus gênantes sont l'eau et l'H_2S, pour les raisons citées plus haut et aussi parce que l'H_2S est un poison pour le catalyseur de la réaction de Dry Reforming en aval. Nous traitons aussi les siloxanes et le NH_3. Le H_2 et le CO ne sont pas problématiques : nous cherchons en effet à en produire pour obtenir notre gaz de synthèse (H_2+CO) [1]. Nous ne cherchons pas à réduire la teneur en CO_2 : en effet il sera utilisé comme réactif du Dry Reforming. Le choix du Dry Reforming permet d'éviter l'étape d'enrichissement : le traitement du biogaz se réduit donc à son épuration. Le processus d'épuration retenu est le suivant :

Biogaz → élimination H_2O, NH_3 → élimination siloxanes → élimination H_2S → Biogaz épuré vers DMR

1. N.B : Dans la simulation ASPEN, la teneur en CO, très faible, du biogaz a été supposée nulle pour simplifier.

Séchage : 4 techniques sont possibles pour éliminer l'eau [28]. L'élimination mécanique utilise un tracé adapté des tuyaux, des pots de condensation et des purges automatiques pour condenser et retirer l'eau. La réfrigération consiste aussi à condenser l'eau, mais cette fois en la refroidissant grâce à un échangeur de chaleur. On peut utiliser l'air ambiant ou le sol comme source froide, ou utiliser un système de réfrigération électrique [67]. Une troisième manière consiste à adsorber l'eau sur des gels de silice ou des oxydes d'aluminium ou de magnésium. La $4^{ème}$ possibilité utilise l'absorption sur du glycol ou des sels hygroscopiques.

Nous choisissons de condenser l'eau en refroidissant le biogaz par échange de chaleur avec le sol. Ainsi, nous avons un dispositif efficace sans coûts supplémentaires d'approvisionnement en électricité, d'adsorbants ou d'absorbants. L'ammoniac étant très soluble dans l'eau, il peut être presque totalement éliminé en même temps que l'eau lors du séchage [67].

Elimination des siloxanes : nous proposons pour cette étape d'utiliser une adsorption sur charbons actifs. Cette méthode est efficace pour traiter de faibles concentrations en siloxanes et pour un débit de biogaz inférieur à 500 m^3/h. Dans le cas de débits et de concentrations plus grands, on peut la combiner à un refroidissement [28]. Nous supposons que la composition du substrat est telle que suffisamment peu de siloxanes apparaissent, et que le débit de biogaz est suffisamment faible.

Elimination de l'H_2S : nous avons choisi le procédé qu'Air Liquide utilise pour la purification du gaz naturel pour produire du H_2 et du CO [5]. Il a l'avantage d'être bien connu et d'être assez simple à réaliser. Il s'agit de l'adsorption sur lit d'oxyde de zinc. Elle s'effectue selon la récation : $H_2S + ZnO = H_2O + ZnS$. On utilise pour cela deux réacteurs adiabatiques, placés en série pour permettre une meilleure efficacité. L'intérieur des réacteurs est tapissé d'oxyde de zinc, et la réaction a lieu entre 350 et 400°C. Un exemple de réacteurs utilisés par Air Liquide est montré sur la figure 2.6. [34], [5]

FIGURE 3.1 – Réacteurs où s'effectue l'adsorption sur oxyde de zinc. Site de Port Jérôme, Air Liquide [5]

D'autres techniques sont possibles, mais n'ont pas été retenues : notamment la désulfuration biologique et l'oxydation biologique, qui utilisent des micro-organismes ; la précipitation par ajout de chlorure ferrique, de Fe^{2+} ou de Fe^{3+} et l'adsorption sur charbon actif.

3.2 Du Biogaz au Syngas : présentation des différentes méthodes

Après la méthanisation de la biomasse, et l'obtention du biogaz, nous nous sommes penchés sur la conversion de ce dernier en syngas (ou gaz de synthèse), c'est-à-dire un mélange plus ou moins homogène de H_2 et de CO. Pour la fabrication de diesel à partir du procédé Fischer-Tropsch, on veut obtenir un ratio molaire H_2/CO légèrement supérieur à 2 dont il faudra tenir compte pour choisir la méthode de transformation du biogaz.
Le passage du biogaz au syngas peut se faire par au moins quatre méthodes différentes, qui sont en fait les mêmes que pour passer du gaz naturel au syngas :

SMR (Steam Methane Reforming) : cette méthode consiste à faire réagir le méthane avec de la vapeur d'eau, selon la réaction : $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$. Cette réaction est suivie de la réaction de Water Gas Shift (WGS, ou réaction du gaz à l'eau) qui modifie le rapport H_2/CO : $CO + H_2O = CO_2 + H_2$.

ATR (Auto Thermal Reforming) : ici, une partie du méthane est transformée d'abord par combustion : $CH_4 + 3/2O_2 = CO + 2H_2O$. Le reste du méthane réagit avec la vapeur d'eau selon la même réaction

que la SMR, toujours suivie du WGS. Cela nécessite donc l'injection de vapeur, en plus de l'oxygène (en faible quantité) nécessaire à la combustion.

POx (Partial Oxydation) : on brûle cette fois tout le méthane avec de l'oxygène pour former du monoxyde de carbone en priorité. Cela nécessite une grande quantité d'oxygène, auquel on ajoute un peu de vapeur d'eau pour modérer la température

DMR (Dry Methane Reforming) : cette méthode utilise le dioxyde de carbone pour reformer le méthane et le convertir en syngas. L'équation de réaction est : $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$.

Il est même possible d'associer ces différentes méthodes, par exemple le SMR et le DMR ([31] et [61]).

Cependant, tous ces procédés ne sont pas utilisés de la même façon, par exemple, le passage par le SMR puis WGS est plus utilisé dans la fabrication de l'hydrogène, tandis que la méthode POx est un choix plus adapté pour former du monoxyde de carbone en grande quantité. En effet, le WGS permet d'avoir en sortie de réacteur un ratio molaire H_2/CO d'environ 3, ce qui est assez élevé, alors que l'oxydation partielle forme une portion moindre d'hydrogène (ratio 1-2) [5].

De plus, certaines réactions ont besoin d'être catalysées, ce qui demande alors un traitement préalable du gaz, car celui-ci contient des éléments qui sont des poisons pour les catalyseurs, et les détériorent, particulièrement les composés soufrés tels que H_2S. C'est le cas lorsque qu'on utilise les méthodes SMR, ATR ou DRM [5].

3.3 Choix de la méthode

Toutes les méthodes présentent leurs avantages et leurs inconvénients, que nous avons répertoriés dans le tableau 3.2.

Table 3.2 – Principaux avantages et inconvénients des différentes méthodes de conversion du biogaz en syngas [31]

Méthode	Avantages	Inconvénients
SMR	Grande expérience industrielle Aucun besoin en oxygène Plus faible température de réaction Ratio H_2/CO mieux adapté à la production de carburants liquides	Beaucoup de rejets de gaz dans l'atmosphère Plus coûteux que POx et ATR
ATR	Température de réaction plus faible que pour POx Teneur en méthane du syngas ajustable en jouant sur la température du réformeur	Peu mature industriellement Présence d'une usine de fabrication d'oxygène souvent nécessaire
POx	Pas besoin de prétraitement	Procédé à très haute température Nécessite en général la présence à proximité d'une usine de fabrication d'oxygène
DMR	Consommation du CO_2 plutôt que son rejet Presque 100% de conversion du CO_2 Pas besoin de séparer le CO_2 du CH_4 issus du biogaz avant de faire la réaction	Formation de coke (carbone graphite) sur le catalyseur Réaction très endothermique, nécessite un apport d'énergie conséquent (1,6 fois plus que SMR [6])
SMR + DMR	Meilleur ratio H_2/CO pour la production de carburants liquides Dépôt de coke très réduit par rapport au DMR	Coût de l'installation

Etant donné que le biogaz issu de la méthanisation a une teneur élevée en CO_2, nous avons trouvé préférable de mettre à profit ce CO_2, et c'est une des raisons qui a fait porter notre choix sur la méthode du Dry Reforming. En effet, nous voulions mettre au point un projet qui s'inscrive dans la durée et dans notre contexte environnemental où la réduction des gaz à effet de serre est devenu un enjeu industriel, mais qui puisse aussi résister à des réglementations environnementales (à la fois françaises et européennes) inévitablement de plus en plus strictes. Enfin, à cause de la présence de CO_2 dans le biogaz, l'utilisation d'une autre méthode impliquerait une étape de séparation du CO_2 : avec le DMR on économise donc une étape dans le procédé. C'est un gain énergétique et financier qui peut compenser en partie la demande plus importante en énergie de la réaction.

L'utilisation simultanée du SMR et du DMR, bien que possible et semblant fort intéressante, a déjà fait l'objet d'une étude et s'est révélée peu viable économiquement [31].

La méthode du Dry reforming et les différents procédés nécessaires à la transformation du biogaz en syngas sont donc détaillés ci-dessous, tandis que les autres méthodes seront détaillées en annexe I.

3.4 Description du procédé utilisé

3.4.1 Dry Reforming

La réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone constitue le coeur de notre procédé de transformation du biogaz en syngas. En effet, c'est cette réaction qui permet d'abord d'obtenir la majeure partie du syngas, mais surtout de revaloriser le CO_2 en l'utilisant directement pour créer ce gaz de synthèse. Un schéma du procédé est fourni en figure 3.2. Rappelons la réaction principale de cette étape :

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 \tag{3.1}$$

C'est une réaction très endothermique ($\Delta H°(298K) = 247$ kJ/mol), il sera donc nécessaire de fournir beaucoup d'énergie, mais il faudra de plus travailler à haute température pour favoriser la conversion du méthane et du dioxyde de carbone (loi de Van't Hoff). En revanche, il serait préférable que la réaction ait lieu à basse pression, ce qui permettrait aussi une conversion plus efficace car on forme plus de moles gazeuses (loi de Le Châtelier).
Les conditions opératoires optimales pour cette réaction sont, d'après une étude déjà menée [27], une température de $750°C$ et une pression égale à 1 bar. On travaillera donc avec une température de $750°C$, mais on fixera la pression à 5 bars pour éviter que les infrastructures soient trop encombrantes (et donc plus chères).
On peut remarquer que la réaction a une stoechiométrie d'une mole de CO_2 consommée pour une mole de CH_4. Sachant que le biogaz formé par méthanisation contient entre 60 et 70% de CH_4, contre 30 à 40% de CO_2, on peut ajouter à ce CO_2 celui formé dans la suite du procédé pour augmenter le ratio CO_2/CH_4, et ainsi optimiser le taux de conversion du méthane en déplaçant l'équilibre de la réaction dans le sens de la production de syngas. On peut même introduire en entrée plus de CO_2 que de méthane, ce qui augmentera le rendement de l'opération.
Cependant, en plus de la réaction de Dry Reforming citée plus haut, on observe des réactions parasites qui peuvent créer de réels problèmes lors d'une utilisation, particulièrement à échelle industrielle. Nous avons déjà cité parmi les principaux inconvénients de la méthode DMR, la formation de coke. Cela se produit lors de plusieurs réactions, d'autant plus encouragées que la température est élevée :

— décomposition du méthane : $CH_4 = C + 2H_2$
— réaction de Boudouard : $2CO = CO_2 + C$

Le principal problème est que le coke peut rester accroché aux parois du catalyseur, ce qui va perturber, voire inhiber la catalyse de la réaction. Pour remédier à ce problème il faudrait trouver un catalyseur qui soit peu sensible au dépôt de coke sur ses parois, ou bien qui empêche au maximum la formation de coke. On peut alors se servir de métaux nobles en tant que catalyseurs, mais ceux-ci sont trop chers pour une utilisation industrielle. On utilisera donc un catalyseur à base de nickel (beaucoup moins cher), le $LaNiO_3$, qui a révélé de très bonnes capacités de catalyse pour la réaction de DMR, ainsi qu'une résistance à la formation de coke.
En pratique, on choisit une technologie déjà utilisée par Air Liquide-Lurgi : des tubes tapissés de catalyseurs, dans lesquels on fait passer le gaz sous pression. On chauffe ce gaz à $750°C$ grâce à des brûleurs dits "top-fired" (c'est-à-dire que les flammes arrivent du haut du réacteur).
D'autres réactions moins nocives entrent aussi en jeu dans le réacteur :

— Reverse Water Gas Schift : $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$
— Réaction de SMR : $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$

Il faudra en tenir compte dans la modélisation car elles vont avoir une influence sur l'avancement de la réaction. Le ratio H_2/CO obtenu en sortie du réacteur est proche de 1.

3.4.2 Water Gas Schift

Suite au Dry-Reforming, il faut donc ajuster ce ratio, que l'on veut légèrement supérieur à 2. On utilise alors la réaction de Water Gas Shift (WGS, ou réaction du gaz à l'eau), dont le schéma de procédé est fourni en figure 3.3.

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \tag{3.2}$$

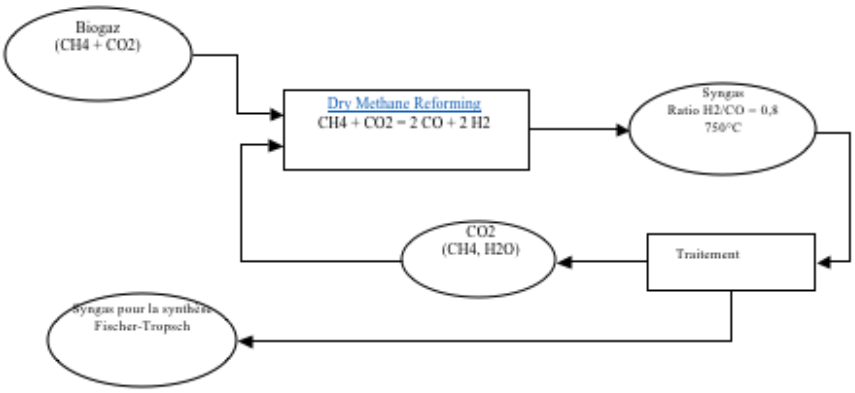


FIGURE 3.2 – Schéma du procédé de Dry-Reforming

On utilise le monoxyde de carbone pour synthétiser du dihydrogène, ce qui augmente donc le ratio H_2/CO. On crée en même temps du CO_2, que l'on va récupérer pour le réinjecter dans le cycle et, comme vu précédemment, améliorer le taux de conversion du méthane.

La réaction est exothermique ($\Delta H°(298K)$ = -41 kJ/mol), on pourra donc récupérer de la chaleur à l'issue de cette étape. De plus, cela permet de travailler à une température moins élevée que lors du Dry-Reforming, et donc de récupérer de la chaleur entre les deux réacteurs. La réaction de WGS aura lieu aux alentours de 250°C (à l'entrée), ce qui correspond à la température habituellement utilisée en industrie pour du WGS à moyenne température. La pression n'influençant pas la réaction, on gardera une pression de 5 bars.
Néanmoins, cette étape nécessite un apport en vapeur d'eau, qu'il va falloir créer, ce qui implique aussi un apport d'énergie. On a donc ici l'occasion de réutiliser la chaleur issu du refroidissement du gaz en sortie du Dry-Reforming, qui va nous servir à vaporiser l'eau apportée. Il faut ensuite compresser la vapeur obtenue jusqu'à 5 bars, et enfin mélanger cette vapeur avec le syngas de sortie du réacteur de reformage. On peut ensuite injecter ce mélange dans le réacteur de WGS, et il faudra jouer sur le débit de vapeur pour ajuster le ratio H_2/CO correctement.
Pour accélérer la réaction, on utilise un catalyseur à base d'oxydes de cuivre et de zinc [30].

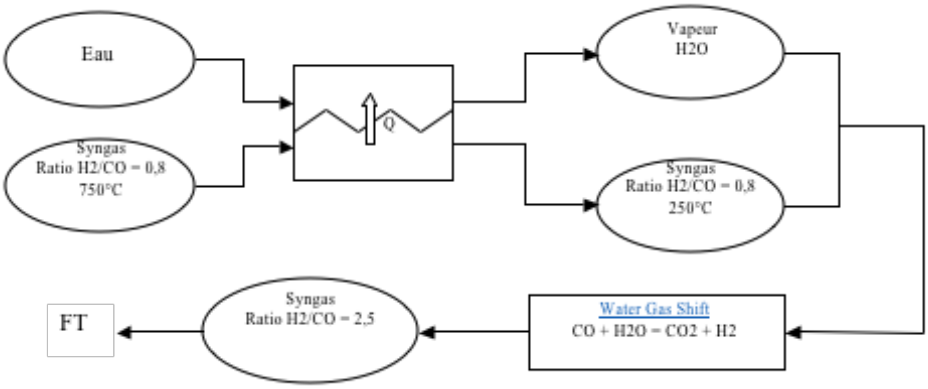


FIGURE 3.3 – Schéma du principe d'ajustement du ratio H_2/CO par Water Gas Schift

3.4.3 Séparation du CO_2

Après le WGS, le gaz de synthèse contient des impuretés : principalement du CO_2, du méthane non converti et de l'eau. Un traitement est donc nécessaire, avec deux objectifs : d'une part obtenir un gaz de synthèse purifié utilisable pour la synthèse Fischer Tropsch, d'autre part récupérer du CO_2 et le réinjecter à l'entrée du réacteur de Dry Methane Reforming. Nous nous sommes concentrés sur la séparation du CO_2, en considérant que la fraction de CH_4 est assez faible pour ne pas gêner la synthèse Fischer Tropsch. L'eau est quant à elle séparée grâce à un flash diphasique.
Nous avons considéré plusieurs méthodes de séparation du CO_2, qui sont décrites et comparées en annexe J.

Nous avons choisi de séparer le CO_2 à l'aide de deux membranes, les gaz seront comprimés avant les membranes. L'agencement des membranes et des compresseurs est indiqué sur la figure 3.4.

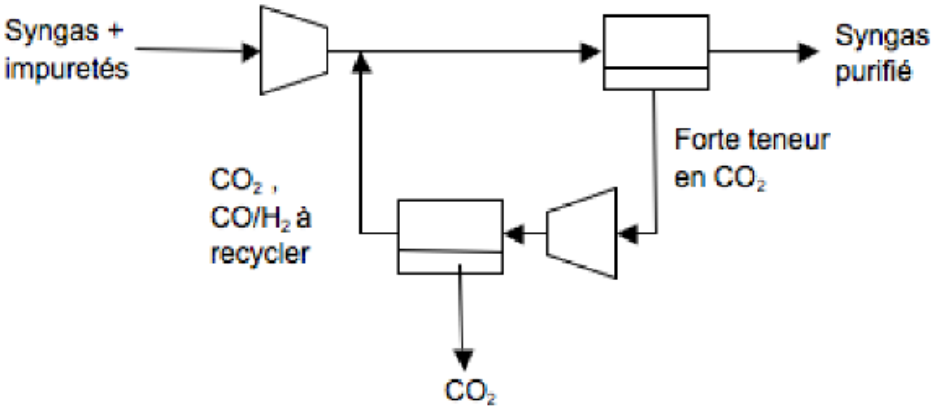


FIGURE 3.4 – Schéma du principe de séparation du CO_2 par membranes [8]

Partie 4

Du syngas au carburant : synthèse Fischer-Tropsch

4.1 Synthèse Fischer-Tropsch

4.1.1 Présentation et cinétique de la transformation

La synthèse Fischer-Tropsch à proprement parler est une réaction de polymérisation. On peut résumer les transformations qui s'effectuent dans le réacteur FT par les quatre équations suivantes :

Polymérisation :

$$nCO + (2n+1)H_2 = C_nH_{2n+1} + nH_2O$$
$$(2n+1)CO + nH_2 = C_nH_{2n} + nCO$$

Water Gas Schift :

$$CO + nH_2O = CO_2 + H_2$$

Réaction secondaire : Production d'alcools :

$$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$$

Cette réaction est fortement exothermique, telle que $-\Delta H^\circ = 165/204$ kJ.mol^{-1}.

Le mécanisme de la polymérisation est en annexe K. Le comportement de la réaction est décrit par la loi cinétique d'Anderson-Schulz-Flory [36] :

$$W_n = n(1-\alpha)^2\alpha^{n-1}$$

W_n étant la fraction molaire des chaînes à n carbones, avec la probabilité de croissance α telle que

$$\alpha = V_{prop}/(V_{prop} + V_{term})$$

et V_{prop} et V_{term} respectivement les vitesses des réactions de propagation et de terminaison.
Nous donnons une idée de la forme de la loi en annexe K.

Cette loi simple prend en compte une polymérisation idéale dépendant uniquement de la probabilité α, et non des produits ni de la longueur de chaîne [15]. Cependant, des dérives sont communément observées : le taux de production de méthane est relativement haut, notamment sous une catalyse au Co ; au contraire le taux d'éthène est plus faible que prévu. Cela s'explique par la grande mobilité des précurseurs en C_1 et C_2 sur la surface de réaction, et par la rapide ré-adsorption de l'éthène. De plus, le paramètre α varie au cours de la réaction, et le ratio oléfine/paraffine diminue exponentiellement avec la croissance du nombre de carbones par chaîne. Des réactions secondaires des oléfines, ré-adsorbées pour réagir de nouveau, causent ces différences [15].

La réaction de FT est conditionnée par un ensemble de paramètres interdépendants : température, pression, catalyseur, α, réacteur, ratio H_2/CO. De par l'étude des produits souhaités et en recherchant la meilleure efficacité possible, nous avons choisi une combinaison optimale de ces paramètres. Le tableau 4.1 est un panorama des influences à confronter.

Paramètres	Longueur de la chaîne	Sélectivité aux oléfines	Sélectivité aux alcools	Sélectivité au méthane
Température	↓	∗	↓	↑
Pression	↑	∗	↑	↓
H_2/CO	↓	↓	↓	↑
Conversion CO	∗	↓	↓	↑
Vitesse spatiale	∗	↑	↑	↓

TABLE 4.1 – Contrôle de la sélectivité de la synthèse Fischer-Tropsch par les conditions opératoires et la catalyse [54]

légende
↑ Augmente avec l'augmentation du paramètre
↓ Diminue avec l'augmentation du paramètre
∗ Relation complexe

4.1.2 Choix des conditions opératoires (cf. combinaisons possibles en annexe L) :

La réaction de Fischer-Tropsch s'effectue idéalement de manière isotherme : on vise une diffusion optimale de la chaleur pour éviter les points chauds et la déterioration du catalyseur et des produits par l'augmentation de la température. La réaction effectuée à basse température ($220°C$) favorise la création d'hydrocarbures paraffiniques à longue chaîne carbonée ($n \geq 10$), avec un coefficient α d'au moins 0,9. Au contraire, la haute température ($340°C$) a une sélectivité autour de α=0,6 à 0,7, donc décale la production vers les courts hydrocarbures, de plus oléfiniques, et ainsi encourage la production notable d'éthène et de propène, valorisables en tant que monomères dans l'industrie chimique. Ces conditions donnent également une portion non négligeable d'alcools [36, 54]. En examinant ces considérations, nous choisissons la basse température, afin de favoriser la création de diesel ($C_{18}H_{38}$ en moyenne) : la valorisation des monomères n'est pas suffisante pour opter pour la haute température.
Ce choix des conditions opératoires détermine la suite de la modélisation (cf. annexe L).
Avec cette température, la pression va être fixée à 20 bar dans le réacteur [36].

4.1.3 Choix du catalyseur :

Pour le choix du catalyseur, trois facteurs cruciaux sont à évaluer : l'activité, la durée de vie, et la sélectivité envers les produits [15]. Il existe des catalyses utilisant du fer Fe, du cobalt Co, du nickel Ni ou bien du ruthénium Ru, mais traditionnellement, on préfère le fer ou le cobalt. Le tableau 4.2 compare quelques propriétés de ces quatre catalyseurs.

TABLE 4.2 – Comparaison de catalyses FT à base de Ni, Fe, Co, Ru sur différents critères [15]

Catalyseur	Prix	productivité pour FT	activité de Water Gas Schift	activité de l'hydrogénation
Ni	++++	+	+/-	+++++
Fe	+	+	+++	+
Co	+++	+++	+/-	+++
Ru	+++++	+++++	+/-	+++

On choisit le cobalt, catalyseur certes bien plus cher que le fer (250 fois plus [15]), mais apportant un rendement plus élevé pour la réaction de Fischer Tropsch. Notamment d'après les études de Tahar NADOUR [54], le cobalt Co a une très longue vie (environ 5 ans), tant qu'il n'est pas en contact avec du soufre absent dans notre procédé-, tandis que le fer se désactive bien plus facilement. Co crée sélectivement des alcanes linéaires : ce dont nous avons besoin pour les carburants finaux. En fait, cela est dû à sa forte activité d'hydrogénation : on trouve peu d'oléfines et de produits oxygénés. De plus, il défavorise fortement la réaction de Water Gas Shift qui crée du CO_2, malencontreux dans notre cas : le cobalt permettra de ne pas mettre en place de système de capture du gaz à effet de serre pour la synthèse FT. Nous poursuivons notre objectif écologique. Au contraire, le fer mène inévitablement à une grande production de ce dernier. En outre, le cobalt est adapté à la basse

température ($220°C$) et il est le plus productif à une pression inférieure à 22 bar (ici, nous prenons 20 bar). Cependant, son activité dépend de la dispersion : il va conditionner le choix du réacteur.

4.1.4 Choix du réacteur (cf. différentes technologies de réacteurs matures en annexe L) :

Comme expliqué ci-dessus, le réacteur doit permettre de maximiser la dispersion du catalyseur au cobalt. En fait, la comparaison entre les trois réacteurs existants au niveau industriel (cf. annexe L) - à lit fixe, à lit fluidisé, à slurry - s'avère assez complexe [32] car divers facteurs s'opposent.
Notamment, le réacteur à lit fixe utilisant la catalyse bon marché au fer semble être largement implanté dans l'industrie, notamment par Sasol et Shell. C'est le réacteur initialement utilisé pour FT. Cependant, la fixation du catalyseur limite fondamentalement la surface de réaction et la diffusion. Il faut de plus arrêter et démonter le réacteur pour changer le catalyseur désactivé. Le lit fluidisé circulant est quant à lui adopté par Sasol sous le nom de réacteur Synthol, mais présente le risque de gâcher l'intégralité du lit si du poison vient à entrer dans le réacteur [15]. Dans celui-ci, le catalyseur solide se trouve en suspension dans un mélange gazeux : la production de liquide doit être évitée, et pour cela la température de fonctionnement est haute, d'où la priorité d'utiliser la catalyse au fer. Ce type de réacteur n'est pas adapté à la production de carburant [36].

Notre attention s'est tournée vers le réacteur triphasique slurry, schématisé sur la figure 4.1., dont le premier modèle est apparu en 1993 à Sasol. Dans celui-ci, le gaz de synthèse se trouve en suspension dans le mélange réactionnel liquide mêlé au catalyseur solide. Le tout est en agitation et en régime permanent.

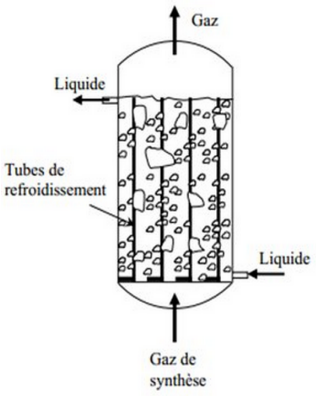


FIGURE 4.1 – Modélisation du réacteur Slurry [54]

Le slurry paraît être le plus avantageux car il combine [32] :
— l'utilisation du catalyseur au cobalt et son optimisation grâce à la dispersion qu'il offre : pas de limitation due à la dispersion
— un taux de conversion du CO supérieur à 90%
— un bon transfert de chaleur : modèle isotherme bien vérifié
— la possibilité d'ajouter et de retirer du catalyseur au cours de la réaction : production en continu

Par contre, son inconvénient majeur est la nécessité de séparer le catalyseur solide des produits, étant donné que le solide est présent sous forme de poudre fine. En effet, les densités du Co précité et de la cire sont très proches à $220°C$. Sasol utilise une méthode de filtration interne au réacteur, tandis que l'Agip (Azienda Generale Italiana Petroli) et l'IFP (Institut Français du Pétrole) ont développé un système d'hydrocyclone (dispositif basé sur la force centrifuge) [9]. Le document [32] rend compte du résultat de plusieurs études montrant que malgré tout, le slurry est le plus rentable grâce à la grande densité de sites actifs accessibles et l'excellent transfert thermique qu'il permet. Par exemple, de Swart (référencé dans [32]) compare le fonctionnement de 10 réacteurs à lit fixe et 4 réacteurs slurry, pour une même production de 5000t/jour de distillats moyens. Dans ce cadre, ce dernier apparaît 60% moins cher que le lit fixe.

4.1.5 Ratio H_2/CO :

Le taux de conversion de CO est principalement dépendant du catalyseur, ainsi que de la pression partielle de CO et H_2 (cf. courbes illustrant ces dépendances annexe K). La thèse [53] montre que pour augmenter celui-ci, on doit élever la pression partielle de H_2 par rapport à celle de CO. Le résultat est optimal pour un ratio de 4. Cependant, plus ce ratio est haut, plus on produit de méthane au détriment des plus longues chaînes, et moins la réaction est sélective envers les hydrocarbures. Un compromis s'impose : on choisit le ratio couramment utilisé de 2.

Conclusion : la réaction va s'effectuer dans un réacteur slurry isotherme à $220°C$, isobare à 20 bar. La catalyse est effectuée au cobalt Co. Nous demandons un ratio H_2/CO de deux (voire légèrement supérieur), réglé par l'étape de reformage.

4.2 Raffinage

On rappelle que la synthèse Fischer-Tropsch permet d'obtenir essentiellement des oléfines et des paraffines. Les longueurs des chaînes carbonées sont variables et dépendent du type de synthèse FT choisie : on obtient plus de molécules à longues chaînes ($C_{n>10}$) lors d'une synthèse Fischer-Tropsch à basse température (LTFT) que lors d'une synthèse à haute température (HTFT). Il convient alors d'opérer des raffinages différents en fonction de la synthèse choisie.

4.2.1 Choix des unités de traitements

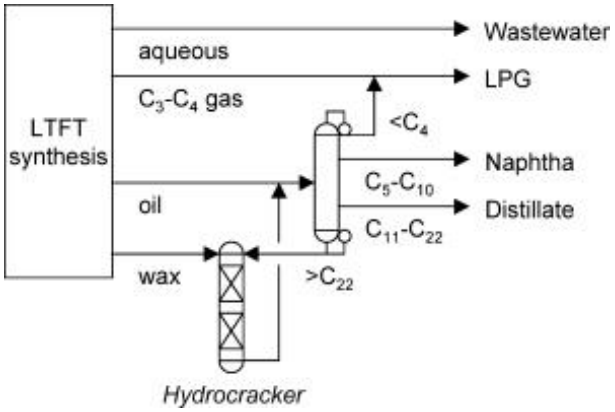


FIGURE 4.2 – Raffinerie adaptée à la synthèse LTFT pour obtenir le maximum de distillat [20]

L'objectif de ce raffinage est de séparer les constituants et de maximiser la production de diesel. Le premier point se traite à l'aide d'une colonne de fractionnement (ou colonne à distiller). Pour le second, il est intéressant de valoriser les cires produites en grande quantité lors de synthèse Fischer-Tropsch (44,6% de la masse totale produite). On procède donc à un hydrocraquage de ces cires (cf. partie suivante).

La raffinerie représentée par la figure 4.2 permet, malgré sa simplicité, de maximiser la production de distillat, donc de diesel, qui est le produit de sortie souhaité.

4.2.2 Hydrocraquage

L'hydrocraquage consiste à fractionner des hydrocarbures lourds par du dihydrogène sous pression. Les produits de cette réaction sont des hydrocarbures plus légers et donc plus exploitables. L'équation générale de la réaction est, pour les paraffines :

$$C_nH_{2n+2} + H_2 \longrightarrow C_mH_{2m+2} + C_{n-m}H_{2(n-m)+2}$$

avec m<n. Les réactions d'hydrocraquage pour les oléfines sont analogues.

De cette manière, on récupère des hydrocarbures légers qui vont alimenter, avec les produits de la synthèse Fischer-Tropsch, la colonne à distiller. Par ailleurs, environ 30% des hydrocarbures lourds ne sont pas traités lors d'un premier passage dans le réacteur [60]. Ils seront séparés des autres hydrocarbures par la distillation et ré-alimenteront le réacteur d'hydrocraquage.

4.2.3 Distillation

La distillation est un processus de séparation de plusieurs constituants d'un mélange homogène liquide se basant sur la différence de volatilité des constituants [39]. Un schéma de colonne à distiller est présenté dans la figure 4.3. Le procédé employé pour la séparation des produits de la synthèse Fischer-Tropsch est identique à celui mis en œuvre dans le traitement du pétrole dans la mesure où les produits à traiter sont des hydrocarbures.

(a) Schéma (b) Photo

FIGURE 4.3 – Colonne à distiller à plateaux employée dans le raffinage du pétrole [24]

Les produits de la synthèse Fischer-Tropsch et de l'hydrocraquage sont préchauffés jusqu'à 400°C pour que tous soient à l'état liquide ou gazeux. Les différents hydrocarbures contenus dans le mélange issu de la synthèse Fischer-Tropsch brut sont alors vaporisés : d'abord les légers, puis les moyens, et enfin une partie des lourds. La température décroît au fur et à mesure que l'on monte dans la tour, permettant à chaque type d'hydrocarbure de se liquéfier afin d'être récupéré. Les plus légers sont récupérés tout en haut, et les plus lourds restent au fond de la tour.

4.2.4 Produits finaux

Suite aux procédés de raffinage, et en supposant que toutes les chaînes lourdes ($C_{n>22}$) sont converties en chaînes de longueur comprise entre 10 et 20 (de $C_{10}H_{22}$ à $C_{20}H_{42}$), correspondant donc à la coupe diesel, on obtient environ 70% de diesel, 20% de naphta et 10% de gaz de pétrole (les pourcentages sont massiques).

4.2.5 Propriétés du diesel en sortie

TABLE 4.3 – Récapitulatif des propriétés principales de différents Diesel et des spécifications européennes correspondantes [16, 41]

Propriétés	Diesel conventionnel (Gazole Euro 4)	Diesel de synthèse (de type BtL)	Diesel de type FAME (à partir d'huile de soja)	Spécifications (EN590)
Masse volumique à 15°C	841,9	771,7	886	820-845
Viscosité	3,731	2,409	4,31	2,0-4,5
Point d'éclair	85,5	95,5	/	>55
PCS (kJ/kg)	45970	47600	39,75	/
PCI (kJ/kg)	43400	44400	37,21	/
Point de trouble	1	3	/	<-5 de octobre à mars < 15 avril à septembre
TLF (°C)	-7	0	-8	<-15 de octobre à avril <0 de avril à septembre
Indice de cétane	54,8	92	53	>51,0
Soufre (ppm)	35	<10	<10	<10
Rapport H/C	0,16	0,18	0,15	/
Rapport O/C	0,04	<0,02	0,14	/

Le diesel conventionnel de type Euro-4 n'est plus adapté aux nouvelles spécifications européennes EN-590. Pour plus de renseignements sur les différentes propriétés, veuillez vous reporter à l'annexe M.

4.2.6 Conclusion sur les propriétés du diesel

Le Diesel BtL a de très bonnes performances en matière de réduction d'émissions de gaz nocif, selon la figure 4.4.

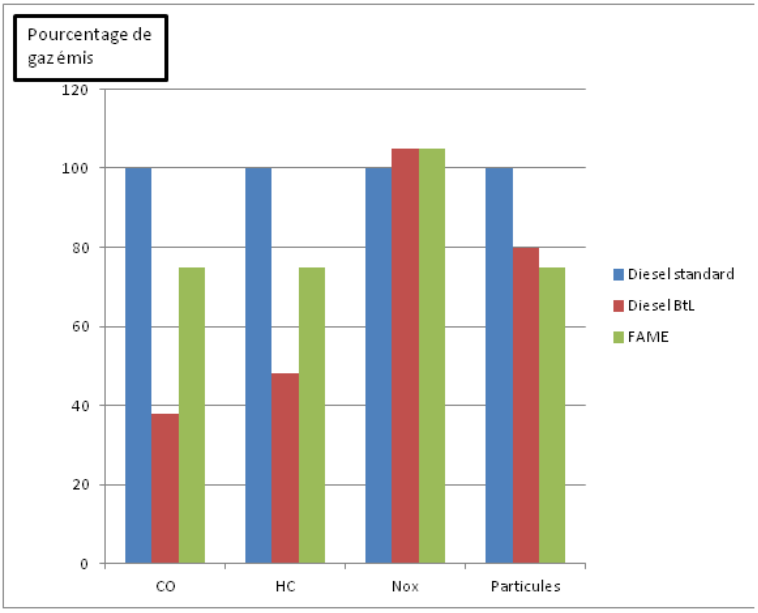


FIGURE 4.4 – Diminution de l'émission des gaz nocif des biodiesel par-rapport au diesel fossile [16]

On peut remarquer au passage l'avantage écologique du biodiesel de seconde génération 4.2.6. En matière d'émissions de CO_2, un bilan sera fait ultérieurement, mais une analyse Well-to-Wheel permet de comprendre le net avantage du Diesel BtL. Dans la littérature, on trouve jusqu'à 80-90% de diminution de CO_2 de la filière BtL à la filière diesel classique.

Mais le diesel ne respecte pas les spécifications requises. Il ne pourra donc pas être vendu tel quel malgré ses avantages écologiques. Nous déciderons donc de vendre ce diesel directement à des distributeurs qui se chargeront de le mélanger. A ce stade, il convient de se poser quelques questions :

Pourquoi ne pas traiter les propriétés de la coupe Diesel ?

Selon certains spécialistes, (et lorsque l'on voit le coût de la colonne à distiller nécessaire pour séparer les C22 des C15 lors du raffinage), il parait peu avantageux de se lancer dans la mise en place d'unités peu matures industriellement ou très onéreuses pour obtenir une quantité trop faible de diesel commercialisable directement.

Quelle quantité de biodiesel faut-il alors mélanger pour avoir un diesel respectant les normes européennes ?

Nous allons prendre un pourcentage de 20% de diesel BtL. Pour plus d'explication, veuillez-vous reporter à l'annexe M. Une solution, que l'on peut trouver dans la littérature,est de mélanger du diesel BtL avec du biodiesel de première génération. Les pourcentages donnés sont de 70% de diesel BtL pour 30% de diesel de première génération [41].

Partie 5

Chiffrage énergétique & optimisation du procédé

5.1 Modélisation AspenPlus

Nous avons décidé de modéliser notre procédé à l'aide du logiciel Aspen Plus. Cette partie présente les principales hypothèses de modélisation.

Syngas

On a considéré dans la simulation que le biogaz avait déjà été parfaitement épuré.

Lors du Dry-Reforming, on ne prend en compte que certaines réactions, la catalyse nous permettant de négliger les autres :

$$\text{Dry Methane Reforming} : CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$$

$$\text{Reverse Water Gas Shift} : CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$

$$\text{Steam Methane Reforming} : CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$

De même, seule la réaction principale a été envisagée dans le réacteur de Water Gas Shift (encore une fois en s'appuyant sur la catalyse) :

$$\text{Water Gas Shift} : CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

On sépare ensuite le syngas du reste grâce à des membranes. Dans la modélisation, nous avons considéré une seule membrane, qui séparerait directement tout le syngas des autres gaz non convertis, alors qu'il sera nécessaire d'en utiliser plusieurs en réalité, et tout le syngas ne pourra sans doute pas être utilisé.

Le syngas obtenu est caractérisé par un ratio H_2/CO égal à 2,5, et a un débit de 3300 mol/sec.

Enfin, la modélisation ne comprend pas les pertes de charge.

Synthèse Fischer Tropsch

Nous considérons uniquement la production d'alcanes linéaires et non d'alcènes, compte tenu de la forte sélectivité des conditions opératoires choisies envers ceux-ci. Un faible pourcentage d'alcool doit être ajouté en sortie pour être en accord avec la diversité des espèces à séparer. Nous nous en tenons aux alcools à un atome de carbone (en réalité les chaînes de ces alcools n'excèdent pas 5 carbones, ceux-ci se comportent donc de manière comparable au méthanol).

Avec un réacteur au Co à basse température ($\alpha = 0.9$), nous obtenons ci-dessous la répartition des produits de la synthèse FT [7]

Par conséquent, on étudie les réactions suivantes :

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

$$2CO + 5H_2 = C_2H_6 + 2H_2O$$

$$3CO + 11H_2 = C_3H_8 + 3H_2O$$

Nom	Formule	Fraction molaire (en %)
Méthane	CH_4	5.6
Ethane	C_2H_6	1.1
Propane	C_3H_8	5.2
Octane	C_8H_{18}	20
Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	21.9
Docosane	$C_{22}H_{46}$	44.6
Méthanol	CH_3OH	1.6

$$8CO + 17H_2 = C_8H_{18} + 8H_2O$$
$$15CO + 31H_2 = C_{15}H_{32} + 15H_2O$$
$$22CO + 45H_2 = C_{22}H_{46} + 22H_2O$$
$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

Le Water Gas Shift est négligeable avec un catalyseur au cobalt [6].

En annexe N, on trouve le raisonnement suivi avec ses hypothèses, et les formules mathématiques utilisées pour la modélisation sur AspenPlus.

Raffinage

La modélisation effectuée de l'étape de raffinage sous AspenPlus ne prend en compte que la distillation. L'hydrocraquage n'est pas pris en compte.

Pour simuler une colonne de distillation à soutirages latéraux multiples, plusieurs colonnes de distillation servant à séparer des mélanges binaires ont été juxtaposées. Ainsi, on retrouve tout d'abord un flash permettant de séparer les phases vapeurs et liquides, puis des colonnes de distillation. Un mélangeur est aussi introduit, permettant une nouvelle distillation d'un mélange binaire et améliorant ainsi la pureté des produits finaux. Par ailleurs, afin d'éviter la présence de solide en entrée des colonnes, des échangeurs thermiques ont été placés afin d'augmenter la température des flux (pour qu'elle soit supérieure aux températures de fusion des constituants).

Ce montage permet de modéliser une distillation atmosphérique (la pression dans la colonne est constante et égale à 1 bar).

Une autre modélisation est proposée, permettant de prendre en compte l'effet de l'hydrocraquage : on considère que toutes les molécules de docosane sont fractionnées en molécule de pentadécane (ainsi, on ajoute la fraction massique du docosane en entrée à la fraction massique du pentadécane).

5.2 Limites du modèle

Partie syngas

— Plusieurs réactions ne sont pas prises en compte. Cela est justifié par le fait que le catalyseur oriente la réaction.

Partie synthèse FT

— Comme expliqué dans l'annexe N, la catalyse n'est pas réellement prise en compte.

Raffinage

— Certaines distillations devraient se faire sous vide.
— En réalité, on retrouve toute la gamme d'hydrocarbures dont le nombre de carbones varie entre 1 et 22.

5.3 Dimensionnement et chiffrage économique

5.3.1 Syngas

Pour les calculs concernant l'installation de l'usine, nous avons employé la méthode du Manuel d'Evaluation Economique des Procédés. A partir des calculs effectués et présentés ultérieurement pour les coûts du réacteur de la partie raffinage, nous avons utilisé la formule :

$$I_1 = I_2 \cdot (\frac{C_2}{C_1})^{0.7}$$

I : coût d'investissement
C : flux dans les différentes unités.

Pour chiffrer le coût énergétique, nous avons effectué un bilan thermodynamique à l'aide de la modélisation Aspen Plus.
Pour plus de renseignements, se réferer aux autres parties de chiffrage économique en annexe O.

Hypothèses spécifiques à cette partie du procédé :
— Nous avons négligé le coût des autres unités devant ceux des deux réacteurs de water-gas-shift et de dry reforming. (échangeurs notamment)
— Nous avons négligé le coût du réacteur de méthanisation. En effet, les températures mises en jeux sont faibles et seule une pompe est nécessaire pour aspirer le gaz en sortie.

Table 5.1 – Bilan économique partie dry reforming/méthanisation

	Prix
Consommation électrique	200M€/an
Installation de l'usine	28M€

5.3.2 Fischer Tropsch

D'après la méthode d'évaluation du Manuel d'Evaluation Economique des Procédés [69], nous avons chiffré le coût de l'investissement et de la dépense par an pour la synthèse FT suivie du réchauffage à 400°C préparant à la distillation (cf. annexe P). Tout d'abord, nous visons une production de 100 000 t/an de diesel, ainsi nous déterminons la taille du réacteur à slurry pour la synthèse FT (cf tableau 5.2).

Table 5.2 – Détermination de la taille du réacteur pour la synthèse FT

	Production (barils/jour)	Volume du réacteur (en m^3	Taille
Référence [5] (3.)	34000	4 x 1375	4 x 7.5m de diamètre et 30 m de hauteur
Objectif visé	3000	300	4.4 m de diamètre et 30 m de hauteur

On investit dans un réacteur de 4.4m de diamètre et 20m de hauteur.
Le coût du réacteur incluant le montage s'élève à 400 000 €.
Le coût du four incluant le montage s'élève à 340 000 €.
D'où un investissement de 740 000 €.
Le réacteur consommant $1.314.10^9$ kWh par an, l'électricité nécessaire à son fonctionnement coûte 100 M€ par an.
Le four consommant $2.3.10^7$ kWh par an, l'électricité nécessaire à son fonctionnement coûte 1.6 M€ par an.
D'où une consommation en électricité de 101.6 M€ par an.

5.3.3 Raffinage

En s'appuyant sur les même méthodes, on obtient un prix d'installation de la partie raffinage de l'usine de 425 M€ et un prix de fonctionnement de 3.2M€/an (annexe P).

Partie 6

Viabilité du projet

6.1 Récapitulatif économique

Cadre

Le dimensionnement de l'usine ici envisagé a été calculé en se basant sur le projet Total BioTFuel, projet en voie de fonctionnement et destiné à produire, à terme, environ 200 000 tonnes de biodiesel par an.

Ce pilote étant alimenté par charbon et biomasse, il nous a semblé évident qu'il nous fallait revoir ces objectifs de production à la baisse pour notre unité, étant donné qu'un de nos principaux objectifs était d'établir une technologie verte et s'inscrivant pleinement dans une politique de développement durable et responsable. De plus, le projet BioTFuel a nécessité un investissement de 112,7 millions d'euros, cofinancé et subventionné par l'état à hauteur de 33,2 millions d'euros, soit 29,4% de l'investissement total [64]. Notre procédé étant totalement indépendant des énergies fossiles, plus respectueux de l'environnement, les subventions pouvant être attribuées peuvent être minorées par 30% de notre investissement initial.

Dimensionnement

La première étape consiste en le choix de la production de carburant annuelle visée. Par les considérations précédemment formulées, notre choix s'est tout d'abord porté sur une production annuelle inférieure à 200 000t/an. En évaluant la disponibilité en matière première dans la région choisie, le choix du dimensionnement s'est raisonnablement porté sur une unité de capacité environ 100 000 tonnes de carburant par an. Cette capacité est très inférieure aux capacités des grandes raffineries, atteignant sans problème plus de 4 millions de tonnes de carburant annuellement produites. De plus, l'autre critère qui a guidé notre choix est le prix de production du litre de carburant. Le but étant évidemment de le minimiser tout en conservant une taille d'unité raisonnable. Le graphique 6.1 a été obtenu en divisant les frais courants (cf. 6.1) par le nombre de litres produits annuellement. Notre unité se situerait donc, en termes de taille, à mi-chemin entre un pilote et une raffinerie « moyenne ». Nous considérons que notre unité fonctionne toute l'année, exceptés quinze jours réservés à l'entretien.

Frais fixes

Ensuite, il nous faut estimer l'investissement initial, en d'autre terme, le coût d'installation et de construction de notre usine.

1. Dans un premier temps il convient d'évaluer les frais des installations GTL. Par extrapolation de coûts de construction connus, en supposant que ces coûts augmentent linéairement avec la production de carburant, nous sommes arrivés à un investissement initial d'environ 221,10 millions d'euros.
2. Ensuite, il nous faut estimer le coût des installations de méthanisation. Par le même raisonnement, il vient 267,4 M€.

Nous obtenons alors un total de 488,5 M€ desquels il faut déduire les 30% de financements publics (146,55 M€), soit 341,95 M€.

Frais courants

Reste à présent à estimer le coût proportionnel, à savoir le coût de production du biogaz, le coût de la matière première et de l'entretien.

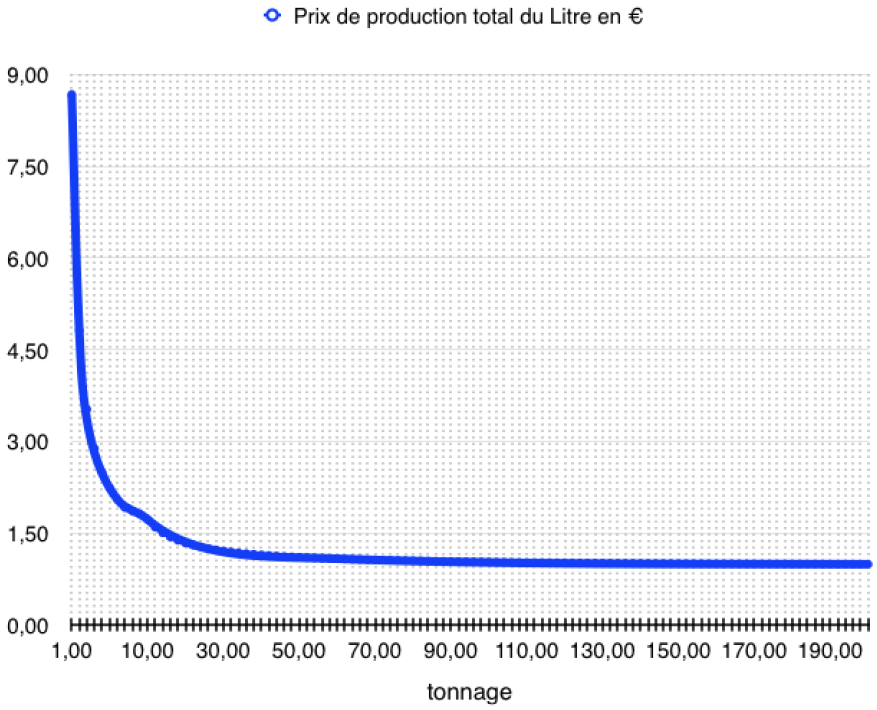


FIGURE 6.1 – Prix de production en fonction du tonnage (en milliers de tonnes)

1. Notre usine est destinée à transformer de la biomasse humide en biodiesel, or le prix de la biomasse humide s'élève à environ 45€/tonne, transport compris, [58] dans la région d'implantation visée, à savoir le Nord de la France (Nord-Pas-de-Calais). Le budget de matière première est alors de 32,18 M€/an.
2. Après quoi il nous faut évaluer le coût de production du biogaz. Par extrapolation linéaire d'installations existantes, nous aboutissons à un prix de 51,05 M€/an. Ce prix tient compte de la consommation d'énergie indispensable au processus de méthanisation (tels que des batteurs qui mélangent la biomasse, les élément qui vont « nettoyer » le biogaz obtenu).
3. De plus, on assimile le salaire moyen des employés à environ 100 000 € par an, et ce pour 20 employés, soit un total de 2 million d'euros annuel. On prend également en compte le coût de l'entretien, les pièces à changer pour l'usure, les éventuelles améliorations techniques indispensables pour environ 6 millions d'euros annuel, auquels on additionne le reste des frais fixes (consommation électriques des pièces à vivre par exemple), pour un total de 10 million d'euros.
4. A ceci s'ajoute le prix du procédé GTL, évalué dans notre cas à 40,04 M€/an. De même que pour la méthanisation, ce prix tient compte de l'énergie consommée, de l'assurance, de la location du terrain pour les infrastructures, etc
5. Reste à considérer les émissions de CO_2. Lors du procédé, le CO_2 émis est du CO_2 provenant de biomasse, qui aurait été de toute façon émis lors de la dégradation des végétaux (ou débris) utilisés. Par conséquent, ce CO_2 n'est pas taxé comme le serait du dioxyde de carbone provenant de pétrole ou de tout autre produit fossile.

   Le total des frais courants (le prix de revient) s'élève donc à environ 133,3 millions d'euros annuels.

Revenus

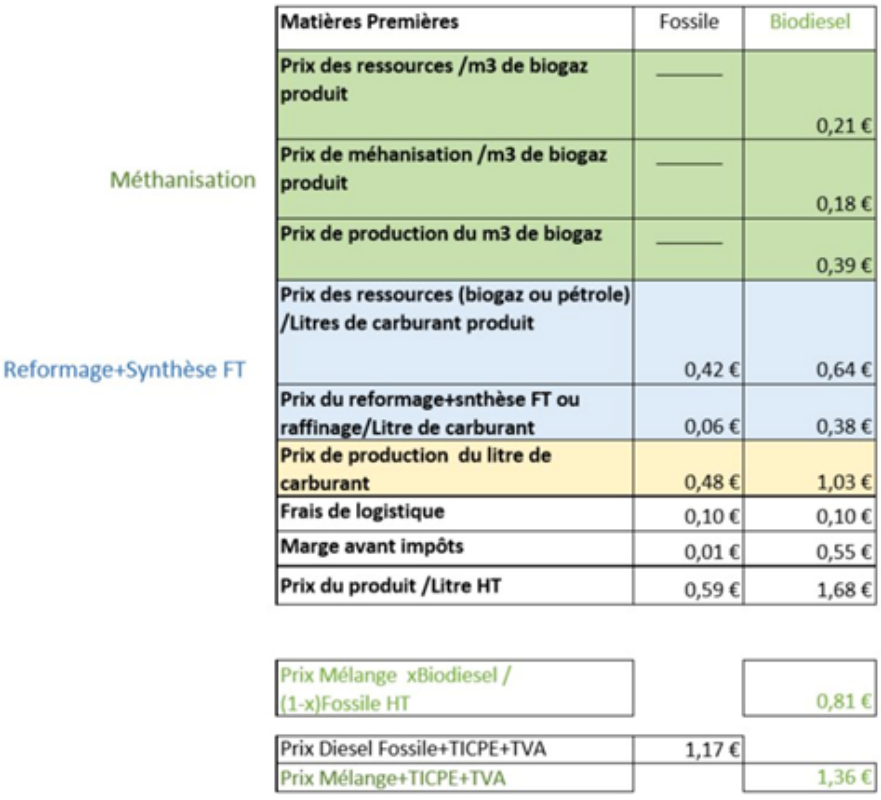
Enfin, pour nous intéresser à la rentabilité du projet, il nous faut considérer le coût de production du litre de diesel : 1,03€/L . Pour choisir notre marge, le principal critère a été le temps pour avoir retour sur investissement. Nous avons abouti à une marge de 0,55€/L (cf annexe Q). Nous obtenons donc un prix de revente au mélangeur de 1,58€/L. Pour obtenir le revenu annuel brut, il suffit de multiplier la marge effectuée par le nombre de litre produits à l'année. En en retranchant 33%, on obtient le bénéfice net de notre unité, à savoir dans notre cas 47,73M€/an. Nous aurions pu envisager de vendre notre carburant dans un pays où le prix de ce carburant est beaucoup plus élevé qu'en France, où il nous serait donc possible de revendre notre carburant au distributeur également plus cher et profiter d'une marge plus conséquente (par exemple en Italie ou au Royaume Uni avec des prix de revente supérieurs à 1,59€/L) mais la distance de ces pays à la zone de production rend le transport du carburant trop onéreux et par conséquent tout notre projet déficitaire.

TABLE 6.1 – Tableau bilan du récapitulatif économique

Tableau bilan	
Production annuelle de carburant en tonnes	100 000
Investissement initial total (dont subventionnés) en millions d'euros	488,5 (146,55)
Frais de fonctionnement annuels en millions d'euros	133,27
bénéfice annuel brut en millions d'euros	47,73
Consommation annuelles de biomasse en tonnes	715 000

6.2 Insertion dans le marché

D'autres enjeux économiques se présentent : arriverons-nous à vendre notre produit ? Pour un retour sur l'investissement prévu sur 7 ans et des bénéfices de 47,73M € les années suivantes, le prix de vente à la pompe de notre biodiesel de synthèse ne peut être inférieur à 2,09 €/l (prix comprenant les frais logistiques et les différentes taxes). Ce prix ne peut pour l'instant concurrencer le Diesel fossile, il faudrait que le prix du baril de pétrole atteigne 200$. Actuellement, le prix du baril est en baisse (70$ le baril) mais globalement sur ces dernières années la tendance est à la hausse. En outre l'augmentation de la taxe intérieure sur les produits énergétiques (TICPE) peut aussi accélérer la hausse des prix des carburants fossile. En 2014, la TICPE a atteint 42,84 €/hl de diesel contre 8 €/hl de biodiesel de synthèse [2]. On annonce même pour 2016 une hausse de 4 euros pour la TICPE concernant le diesel fossile, alors que la défiscalisation des biocarburants est de plus en plus importante. Ces aspects constituent donc l'intérêt commercial d'un investissement dans la production de biocarburants, et particulièrement le biodiesel qui constitue un marché plus intéressant en Europe. Pour une insertion plus rapide dans le marché et pour respecter la norme européenne EN590, nous avons choisi de mélanger notre biodiesel avec un diesel fossile à hauteur de 20%. Ainsi nous obtenons un diesel plus propre, qui rejette moins de particules, et moins de C02, nous nous inscrivons alors dans cette transition énergétique qui devient de plus en plus urgente. Rappelons aussi que d'autres normes plus contraignantes sont à venir, notamment la norme de dépollution EURO 6 qui oblige les constructeurs à utiliser des technologies plus coûteuses vis-à-vis de l'émission de particules polluantes lors de la combustion du Diesel (les oxydes d'azote principalement). Notre Biodiesel de synthèse plus « propre » pourra alors s'imposer. Ce mélange nous permet aussi de nous aligner plus ou moins aux prix du marché. Ainsi en prenant le prix du baril de pétrole actuel qui est de 70$ [3] et les taxes actuelles nous obtenons les différents prix dans le tableau 6.2



	Matières Premières	Fossile	Biodiesel
Méthanisation	Prix des ressources /m3 de biogaz produit	———	0,21 €
	Prix de méhanisation /m3 de biogaz produit	———	0,18 €
	Prix de production du m3 de biogaz	———	0,39 €
Reformage+Synthèse FT	Prix des ressources (biogaz ou pétrole) /Litres de carburant produit	0,42 €	0,64 €
	Prix du reformage+snthèse FT ou raffinage/Litre de carburant	0,06 €	0,38 €
	Prix de production du litre de carburant	0,48 €	1,03 €
	Frais de logistique	0,10 €	0,10 €
	Marge avant impôts	0,01 €	0,55 €
	Prix du produit /Litre HT	0,59 €	1,68 €
	Prix Mélange xBiodiesel / (1-x)Fossile HT		0,81 €
	Prix Diesel Fossile+TICPE+TVA	1,17 €	
	Prix Mélange+TICPE+TVA		1,36 €

FIGURE 6.2 – Décomposition des prix de ventes en comparaison avec le Diesel Fossile

On obtient donc un prix final qui est 19 centimes plus cher que le prix du Diesel à la pompe. Ceci est principalement dû d'une part au prix du procédé de synthèse Fischer Tropsch plus énergivore et d'autre part à la marge nécessaire pour avoir le retour sur l'investissement espéré (investissement important). On remarque ainsi que le litre de notre Biodiesel de synthèse seul est 3 fois plus cher que le litre de Diesel fossile, taxes non comprises. Cependant une fois mélangé et grâce à la défiscalisation partielle du biodiesel de synthèse nous arrivons à réduire considérablement cette différence de prix.

Nous avons également étudié l'évolution du marché dans les années à venir. Deux variables décisives apparaissent : le prix du baril de pétrole et la TICPE. Le graphique 6.3 montre l'évolution des prix de notre produit mélangé et du prix du diesel fossile en fonction de la TICPE dont on a prédit une augmentation de 4 €/hl/an à partir de 2016. Ce dernier graphique décrit donc l'évolution des prix en fonction du temps, les 10 premières années, pour un prix du baril de pétrole fixé à 70$.

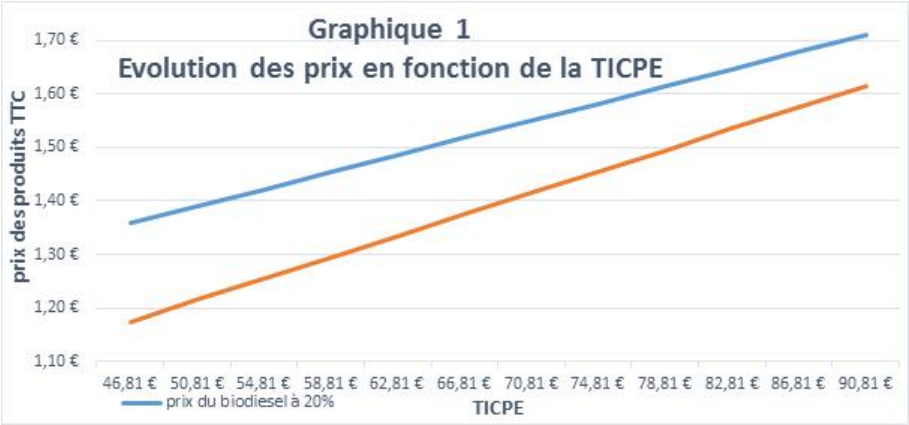


FIGURE 6.3 – Évolution des prix en fonction de la TICPE

On passe alors de 19 centimes de différence à 15 centimes au bout de 5 ans (TICPE = 66,81 €/hl) puis à 10 centimes au bout de 10 ans (TICPE = 90,81 €/hl). Ces chiffres paraissent en effet peu encourageants. Cependant, si nous nous intéressons à l'évolution des prix en fonction du baril de pétrole (graphique 6.4) pour une TICPE de 46,81 €/hl (prévisions 2016), nous observons un rapprochement des prix, et à 110$ le baril (prix effectif en août 2013) la différence n'est plus qu'à 12 centimes.

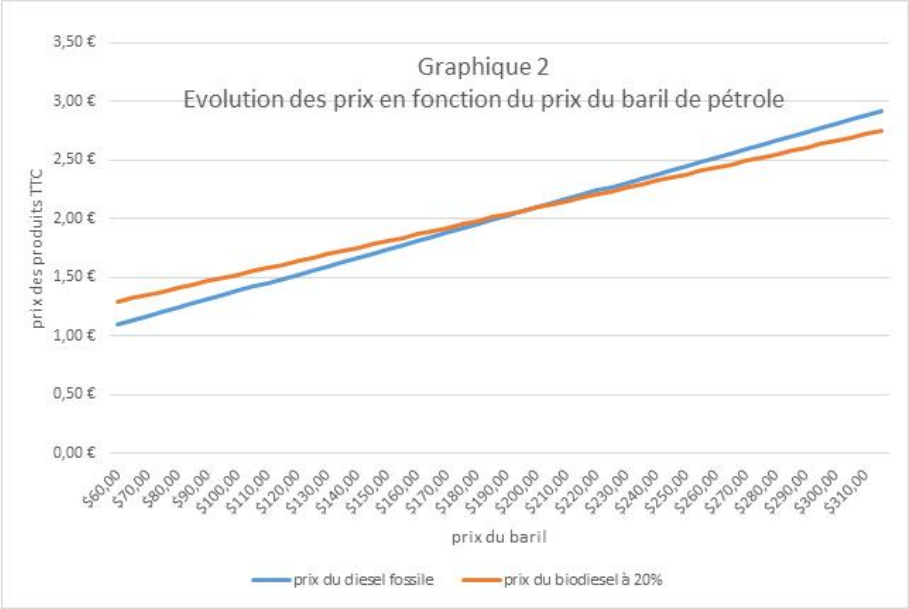


FIGURE 6.4 – Évolution des prix en fonction du prix du baril de pétrole

Encore une fois, si l'on sépare l'évolution des deux variables, les conclusions sont peu encourageantes. Dès lors que l'on prend en compte ces deux évolutions, il apparait que notre insertion sur le marché est accélérée, et que l'on arrive à s'aligner sur les prix du marché plus rapidement. La figure 6.5. représente l'évolution des prix du biodiesel à 20% et du diesel fossile les 10 premières années en prenant une hausse des prix du baril de

pétrole de 6$ /an et une hausse de 4 €/hl/an de la TICPE du Diesel fossile et une stagnation de la TICPE du biodiesel.

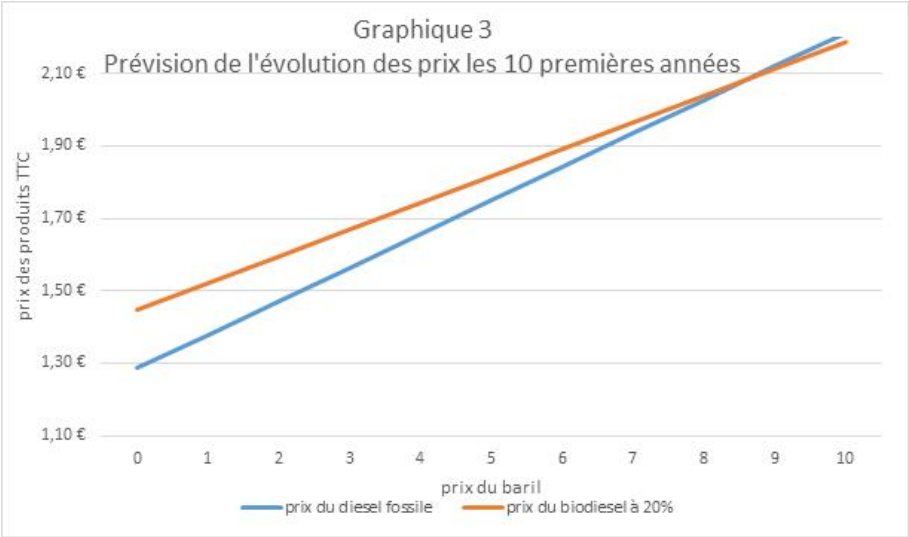


FIGURE 6.5 – Prévision de l'évolution des prix les dix dernières années

Ainsi au bout de 5 ans, la différence de prix est de 7 centimes, et à la 9e année notre produit est moins cher. On conclut de cette étude d'insertion dans le marché que notre produit peut sur le long terme concurrencer les carburants fossiles, de par son prix qui n'augmentera pas aussi vite que le prix des carburants concurrents et l'image respectueuse de l'environnement qu'il donne à la société.

6.3 Bilan économique

Il convient de donner ici une conclusion sur la viabilité d'un tel projet. D'après les chiffres trouvés dans la littérature et dans le cadre bien précis que nous nous sommes donnés, nous sommes arrivés à la conclusion que notre biodiesel pourrait être vendu à la pompe à un prix, certes supérieur à celui du diesel fossile, mais qui reste raisonnable en prenant en compte la considérable avancée technologique et écologique qu'il représente.
Notre force commerciale résidera alors d'une part dans l'image que nous vendrons, qui promeut l'innovation au service de l'environnement pour un meilleur avenir, et d'autre part dans notre indépendance énergétique vis-à-vis du marché des ressources fossiles qui devient très imprévisible, pour des raisons économiques et politiques. Ainsi, nous pourrions être tentés de dire qu'une telle unité représente même un investissement pérenne au vu des prévisions formulées en 6.2. Cependant, le travail de modélisation effectué à différent stade de notre travail sur Aspen conduit à des estimations concernant la consommation de matière première significativement différentes. Ainsi, quand nous écrivons que notre unité nécessitera 715 000 tonnes de biomasse/an, la modélisation Aspen donne une consommation environ 6 fois supérieure. Aussi le prix de revient annuel en serait grandement augmenté (il serait alors de plus de 290 M€, soit plus du bénéfice annuel) au point que notre usine ne serait absolument plus rentable, à moins de choisir une marge sur le prix au litre largement supérieure à 55 centimes, ce qui rendrait vraisemblablement notre carburant totalement invendable sur le marché.
En conclusion, si les résultats d'Aspen se révèlent exacts, il serait préférable de lancer au préalable un pilote de dimensions 10 à 15 fois inférieures, quitte à étendre l'unité à une taille industrielle lorsque, après améliorations éventuelles de notre usine, nos chiffres se rapprocheraient de ceux trouvés dans la littérature.

Conclusion

MIG Jag'AIR est un projet de R&D unique, ambitieux et innovant, dont l'objectif est de contribuer tant à l'indépendance énergétique de la France qu'au progrès en matière de production l'énergie verte. Il se détache de tous les projets existants par sa technologie inédite, ses excellentes performances en matière de respect de l'environnement et par la propreté du diesel produit. Bien que tous les procédés mis en oeuvre existent séparément à l'heure actuelle, aucune recherche n'a été réalisée quant à la possibilité de les exploiter ensemble.

Pour toutes les raisons évoquées dans la première partie d'étude du marché, nous projetons d'installer notre unité à Dunkerque. Le choix du terrain sera laissé à Air Liquide. Ce choix devra se faire en fonction de la proximité des matières premières, c'est-à-dire essentiellement des entreprises du secteur agro-alimentaire ainsi que des fermes agricoles qui produisent des déchets utilisables pour la méthanisation. Il conviendra alors de négocier avec ces entreprises la valorisation de leurs déchets agricoles.

Notre diesel se destine au mélange avec du diesel fossile, bien qu'on puisse envisager un mélange avec du biodiesel de première génération. De plus, notre étude se centre sur la production de diesel, mais d'autres produits (kérosène, produits chimiques) peuvent être valorisés.

Pour une installation produisant 100 mille tonnes de diesel par an, nous estimons l'investissement total à hauteur de 340 millions d'euros, en se fiant aux rapports d'installations déjà existantes (BioTfuel par exemple). Les calculs réalisés dans la quatrième partie du rapport après modélisation, portent uniquement sur le prix des différentes unités principales (réacteurs et colonnes à distiller). On obtient alors une part de 30 millions d'euros, soit 9% du prix total, ce qui est en accord avec les ordres de grandeur fournis par littérature scientifique. Nous fixons de manière arbitraire à 20% l'erreur sur l'investissement. Ainsi, pour un investissement de départ estimé à 340 millions d'euros, notre budget réel sera compris entre 282 et 408 millions d'euros.

Nous estimons les frais courants à 133 millions d'euros annuels. Or, dans la quatrième partie, nous avons évalué la seule consommation énergétique à 303 millions d'euros annuels, c'est-à-dire sans tenir compte des salaires des employés ni de l'entretien de l'usine. Ce décalage s'explique, d'une part, par les trop fortes hypothèses faites lors de notre modélisation et d'autre part, par un manque d'expérience concernant notre utilisation d'Aspen Plus. Les données économiques fiables sont de plus délicates à trouver.

Les conclusions de viabilité économique de la cinquième partie montrent cependant que le projet n'est pas encore rentable à cette échelle. Toutefois, il a été montré que la hausse des prix du pétrole rendrait un tel projet non seulement viable, mais aussi lucratif. C'est pourquoi nous conseillons à Air Liquide d'investir dans la mise en place d'une unité pilote, afin de développer une technologie du futur qui lui permettra de conquérir le marché et de s'imposer comme le leader mondial du biodiesel.

La mise en place dune équipe de R&D est possible en vue de l'adaptation de la présente étude à la mise en place d'un projet pilote et de sa future industrialisation. Dans ce cas, ce projet pourra faire l'objet d'une étude plus approfondie. Alors, certains points seront à préciser :

- Il faudra avant tout affiner notre modélisation Aspen Plus, et effectuer des devis auprès de fournisseurs de matériel et d'électricité.
- Les possibilités de subvention devront être discutées avec les autorités, locales et nationales. Il faudra de plus prendre en considération le cours du pétrole, la taxation et la part des véhicules fonctionnant au diesel dans le parc automobile français, qui sont susceptibles d'évoluer.
- On pourra envisager de modéliser le prix de production total du Litre en euros, en tenant compte du tonnage, afin d'optimiser la taille de notre usine.

Remerciements

Elèves en première année à l'école des Mines de Paris, il s'agissait pour nous d'une première expérience dans la réalisation d'un projet d'ingénieur. Notre projet est le fruit d'un long travail collectif que nous avons mené dès le premier jour. En effet, nous avons été amenés à faire des choix rationnels en fonction des objectifs poursuivis par le groupe, mais aussi de contraintes extérieures, et à les assumer jusqu'au bout. Nous avons appris à mettre nos qualités individuelles au service d'un travail en équipe dans un temps limité. Dans le cadre des mini-projets, chacun a fourni un travail de recherche minutieux tout en conservant une vision globale du projet -les mini-projets s'inscrivant dans un objectif commun.

Les visites de sites et les différentes présentations nous ont permis d'avoir un premier contact avec le monde du travail et de l'industrie et de découvrir les différents métiers d'ingénieur, de la recherche à l'industrialisation en passant par la gestion de projet. Nous avons été reçus et encadrés par des ingénieurs, managers et enseignants-chercheurs, sans qui la réalisation de ce projet aurait été impossible.

En premier lieu, nous tenons à exprimer toute notre gratitude à MM. Christophe Coquelet et Alain Gaunand pour nous avoir orientés au cours de la réalisation de ce travail et pour avoir organisé ces trois semaines pendant lesquelles nous avons beaucoup appris. Nous tenons à remercier tous les membres de notre partenaire Air Liquide, qui ont pris de leur temps personnel pour nous montrer le métier d'ingénieur, de l'étape de lancement du projet à son industrialisation. Plus particulièrement, nous remercions Philippe Arpentinier pour nous avoir suivis pendant toute la durée de ce travail, pour nous avoir initiés au logiciel Aspen Plus et pour nous avoir présenté le Centre de Recherche Claude-Delorme (CRCD). Nous remercions également M. Pierre Nguyen, dont la présentation nous à beaucoup aidé à saisir le rôle de l'ingénieur durant toute la durée d'un projet, et M. Jean-Christophe Rostaing. Nous remercions toute l'équipe du site de production d'échangeurs d'Air Liquide qui nous a permis de découvrir l'ampleur d'un projet industrialisé. Nous remercions Mme Capucine Dupont qui nous a fait découvrir le site du CEA à Grenoble et le projet BioTfuel en phase de pré-industrialisation. Enfin, nous tenons à remercier M. Jean-Pierre Dal Pont qui nous a présenté les différents acteurs et enjeux à prendre en compte lors dun projet.

Glossaire

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie

Alcane : hydrocarbure saturé à chaine ouverte, de formule générale C_nH_{2n+2}

Alcène : hydrocarbure dérivant des alcanes, contenant une double liaison C=C et de formule générale C_nH_{2n}

Alcool : composé oxygéné dérivant des alcanes, contenant un groupement OH et de formule générale $C_nH_{2n+1}OH$

Aromaticité : ensemble de propriétés physiques et chimiques caractéristiques des hydrocarbures aromatiques (c-a-d présentant un ensemble de propriétés physiques et chimiques comparables à celles du benzène) et de leurs dérivés

Biocarburant : carburant produit à partir de matériaux organiques non fossiles, issu de la transformation des matières végétales produites par l'agriculture.

Biodiesel : appelé aussi biogazole, il s'agit d'un gazole d'origine végétale, autrement dit un biocarburant.

Biosourcé : matériaux issus de la biomasse animale ou végétale

Catalyseur : substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans paraître participer à cette réaction.

Cétone : composé aromatique se déduisant d'un hydrocarbure en remplaçant un groupe CH_2 par un groupe CO, et de formule générale $R-CO-R'$, R et R' étant des radicaux carbonés.

Cire : produit essentiellement constitué par un mélange d'hydrocarbures saturés, ayant une structure cristalline plus fine que celle de la paraffine (microcristaux) et obtenu généralement à partir des résidus de distillation.

Déchets verts : déchets végétaux issus de l'entretien des jardins et espaces verts : les feuilles mortes, les tontes de gazon, les tailles de haies et d'arbustes.

DME (Diméthyl-éther) : composé organique de formule CH_3OCH_3

Dry-reforming : méthode de production d'un gaz de synthèse à partir de la réaction du dioxyde de carbone avec des hydrocarbonés tels que le méthane.

Ethylène : hydrocarbure insaturé de formule brute C_2H_4

Fermentescible : qui peut entrer en fermentation.

Fischer-Tropsch (procédé) : du nom des chimistes allemands qui l'ont inventé en 1923, c'est une réaction chimique de polymérisation qui permet de synthétiser par catalyse des hydrocarbures à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

Gazéification : processus de transformation d'un solide en gaz. Elle est utilisée pour convertir des matières carbonées (hydrocarbures fossiles, biomasse, ?) en un gaz appelé syngas.

GTL (Gas to Liquids) : procédé de raffinage permettant de convertir un gaz de synthèse ou d'autres hydrocarbones gazeux en de plus longues chaines hydrocarbonées comme du carburant diesel.

Horizon 2020 : programme européen pour la période 2014-2020 soutenant les projets tout au long de la chaine de l'innovation. Il a pour but de rationaliser les financements en faveur de la croissance.

Hydrocarbure : composé formé uniquement de carbone et d'hydrogène

Lignifié : imprégné de lignine, une substance qui rend les tissus végétaux imperméables, résistants et inextensibles

Méthanisation : formation du méthane à partir de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

Monomère : composé dont la formule brute comporte, pour chaque espèce d'atome, les indices le plus petit possible, compatibles avec la valence de ces atomes. On parle aussi de monomère pour désigner les molécules qui, par enchaînements successifs avec des molécules identiques ou différentes, donne naissance à une structure polymère.

Oléfine : dénomination courante des alcènes (par opposition aux alcanes, ou paraffines).

PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) : quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d ?une unité de combustible, la vapeur d ?eau étant supposée non condensée et la chaleur non récupérée.

PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur) : quantité d'énergie dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée condensée et la chaleur récupérée.

Point d'éclair : correspond à la température la plus basse à laquelle un corps combustible émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d ?une source d'énergie calorifique telle qu'une flamme pilote, mais pas suffisamment pour que la combustion s'entretienne d'elle-même.

Point de trouble : température à laquelle la coupe présente des particules solides.

Polymérisation : réaction de formation des chaines macromoléculaires à partir d'entités plus légères

Potentiel méthanogène (d'un type de biomasse) : mesure de la quantité de méthane synthétisée en 50 jours à partir d'une masse de déchets connues (valeur de méthane produite en m^3 par tonne de matière brute).

Propène : synonyme de propylène, hydrocarbure éthylénique $CH_3 - CH = CH_2$

Pyrolyse : décomposition chimique obtenue par chauffage

SMR : Steam Methane Reforming. Méthode consistant à faire réagir du méthane avec de la vapeur d'eau.

Siloxanes : impuretés présentes dans le biogaz, de formule empirique R_2SiO. Elles peuvent endommager le moteur.

Syngas : gaz de synthèse obtenu par gazéification (cf. gazéification).

TICPE : taxe intérieure sur les produits énergétiques.

Torréfaction : opération qui consiste à traiter par la chaleur, au contact de l'air, certains produits pour entre autre les déshydrater

Well-to-Wheel : qualifie une analyse estimant l'impact environnemental d'un produit donné ou d'un service tout au long de son cycle de vie, prenant en compte sa création, son transport et son utilisation ultérieure.

WGS : Water Gas Shift. Réaction du gaz à l'eau qui permet de modifier le rapport H_2/CO.

Annexe A

Analyse fonctionnelle de notre unité de production

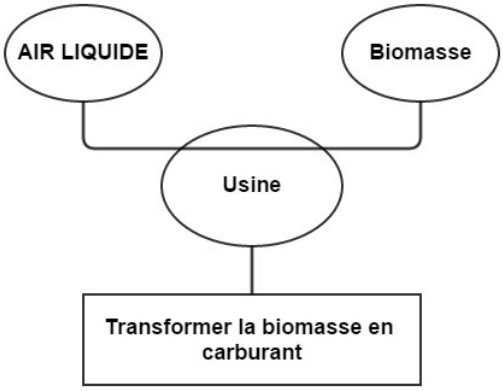


FIGURE A.1 – Diagramme d'expression du besoin

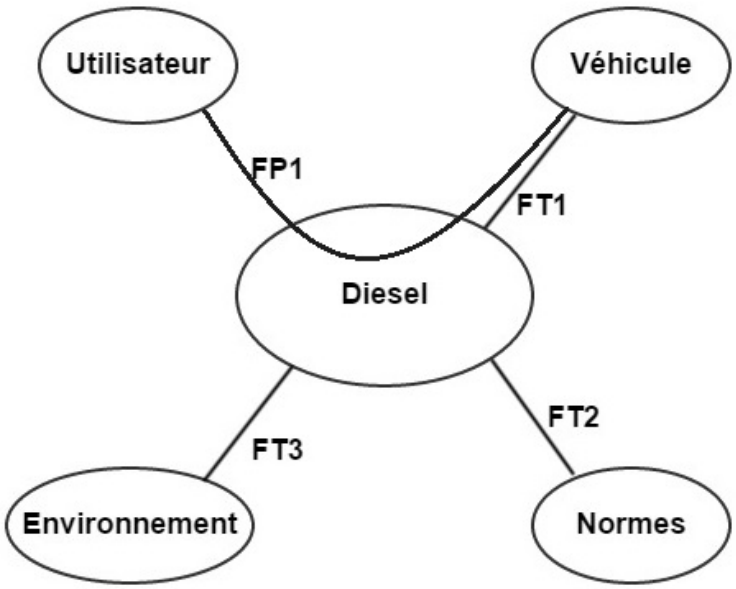


FIGURE A.2 – Diagramme "pieuvre" du diesel

— FP1 : Permettre à l'utilisateur de faire fonctionner son véhicule.
— FT1 : Etre adapté au véhicule.
— FT2 : Respecter les normes.
— FT3 : Respecter l'environnement.

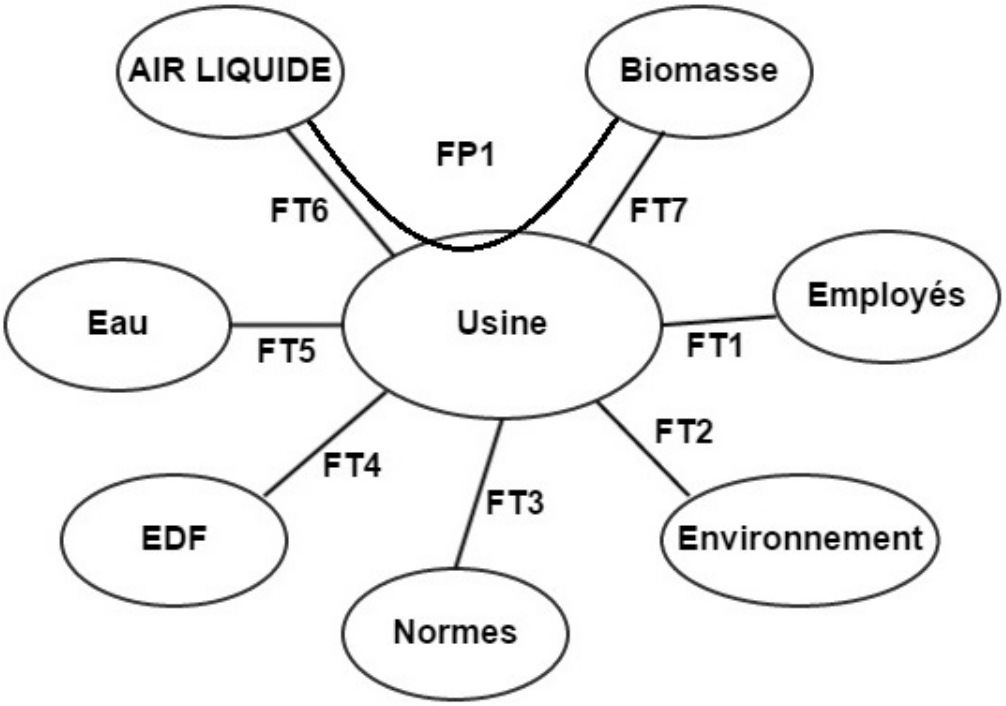


FIGURE A.3 – Diagramme "pieuvre" de l'usine

— FP1 : Permettre à AIR LIQUIDE de créer du carburant à partir de biomasse.
— FT1 : Permettre aux employés de travailler en toute sécurité.
— FT2 : S'inscrire dans son environnement.
— FT3 : Etre aux normes.
— FT4 : Etre approvisionée en électricité.
— FT5 : Etre approvisionée en eau.
— FT6 : Etre approvisionée en dihydrogène.
— FT7 : Etre à portée d'une quantité suffisante de biomasse.

Annexe B

Historique de la synthèse Fischer-Tropsch

Découvert en 1923 par les chimistes allemand Franz Fischer et tchèque Hans Tropsch, ce procédé catalytique permet de synthétiser presque tous les hydrocarbures à partir d'un mélange gazeux de monoxyde de carbone et de dihydrogène appelé syngas ou gaz de synthèse. Pendant la Seconde Guerre mondiale, l'Allemagne dispose d'un moyen de production de carburant à partir de charbon.

Après la Seconde Guerre mondiale, les carburants de synthèse ainsi produits sont beaucoup plus chers que le pétrole et le procédé n'est utilisé qu'en Afrique du Sud, qui subit un blocus des produits pétroliers.

Dans le cadre de la raréfaction du pétrole et la montée des prix, le procédé Fischer Tropsch gagne à nouveau en intérêt. Aujourd'hui, la production de carburant à partir de charbon, de gaz naturel, mais aussi de biomasse, sont envisageables.

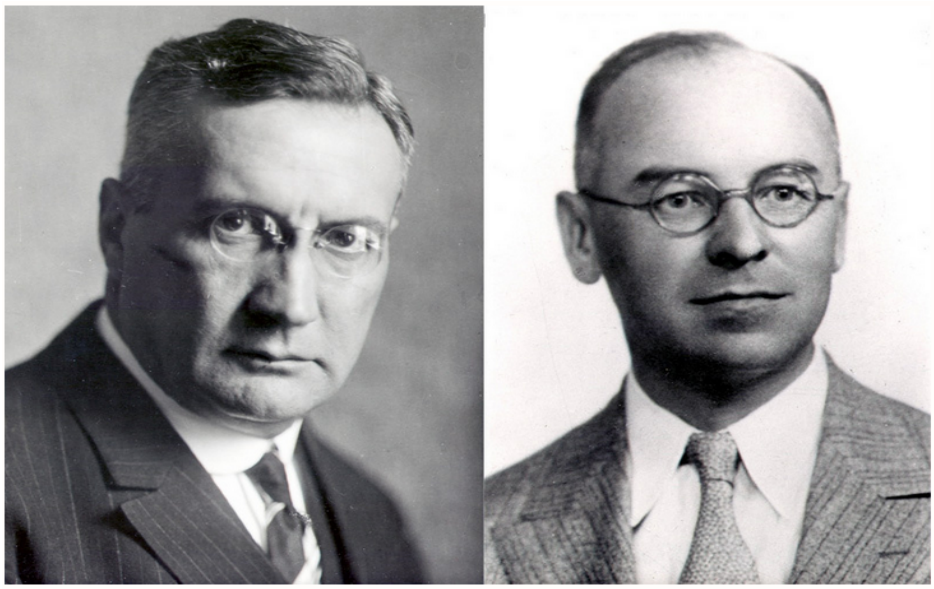


FIGURE B.1 – Franz Fischer (1877-1947) et Hans Tropsch (1889-1935) [33]

Annexe C

Choix d'une matière première

Différentes matières premières envisagées

Premièrement, le charbon semble être la matière première la plus utilisées dans les usines déjà bien implantées dans le monde, par exemple par Sasol (en Afrique du Sud depuis 1955) et Shell (en Malaisie plus tardivement en 1993). La raison en est que cette matière est peu chère, même à l'importation, qui n'est parfois pas nécessaire puisque les unités se construisent dans les pays possédant de grosses réserves de charbon : des projets sont en développement notamment en Chine.

De fait, utiliser cette matière première aurait l'avantage de nous faire bénéficier d'une certaine expertise. Cependant cette ressource est fossile et cela implique un épuisement progressif de la matière. Par ailleurs, par cette voie nous resterions dépendants des pays exportateurs. Enfin, la dernière contrainte concerne les effets de serre, puisque ce produit est très polluant. Son utilisation s'effectue donc sous réserve de la mise en place de stations de captage et de stockage du CO_2.

La seconde matière première étudiée est le gaz naturel.

Cette ressource, bien qu'épuisable, est très abondante à travers le monde, mais l'approvisionnement reste soumis à des difficultés d'ordre géopolitique, surtout avec la Russie : en France, le gaz naturel provient principalement des Pays-Bas, d'Algérie, de la Mer du Nord (forte disponibilité en Norvège), et en effet de Russie.

L'utilisation du gaz naturel pour la filière GTL (Gas to Liquids) consistant en la production d'un gaz de synthèse suivi d'une synthèse Fischer-Tropsch est opérationnelle en Malaisie, Afrique du Sud et au Qatar. Cependant, le développement de cette filière est entravé par une faible efficacité énergétique (60%) et une production importante d'eau à gérer sur place. La conversion directe en diméthyl-éther (DME) par une autre voie a été validée à l'échelle pilote et pourrait se développer plus amplement à l'avenir [38].

Sur le plan écologique, la combustion du gaz naturel rejette 2.4 tonne de CO_2 par tonne équivalent pétrole (tep), contre 3.1 pour le pétrole brut et 4.1 pour le charbon [38]. Son cas est donc loin d'être idéal mais il est moins alarmant que pour d'autres produits.

Le gaz naturel contient entre 81 et 97% de CH_4. Pour obtenir une ressource non épuisable et moins polluante, la production de biogaz peut être envisagée comme substitut au gaz naturel. Ainsi la méthanisation consiste à produire une alternative au gaz naturel à partir de biomasse fermentée.

Ceci nous amène donc tout naturellement à l'étude de la biomasse comme point de départ d'une éventuelle production de carburant via la production d'un syngas et la synthèse Fischer-Tropsch. Dans une logique de sensibilisation des pays européens à la transition énergétique nous serions tentés de valoriser cette filière écologique.

La biomasse est la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers.

En particulier, la biomasse d'origine forestière comprend : le bois d'oeuvre, le bois de trituration destiné à l'industrie du papier et des panneaux, et le bois énergie. Mais il faut également intégrer les déchets, sous-produits et coproduits provenant de l'industrie du sciage, ainsi que les produits en bois en fin de vie. Cette biomasse forestière représente le premier gisement d'énergie renouvelable en France.

La production de biocarburant par une voie appelée BTL (Biomass To Liquids) est à l'étape de démonstration. Cette voie est proche de celle que l'on étudie en ce qu'elle utilise la biomasse comme matière première, mais notre procédé consiste à produire dans un premier temps du biogaz, et non des biocarburants 2G directement. Il s'agit donc encore d'adapter les procédés et d'étudier la faisabilité d'un tel projet.

Liste des pilotes d'unité de production de biocarburants 2G

Un tableau récapitulatif des pilotes validés actuellement est présenté ci-dessous.

Nom du projet	Promoteur	Fournisseur de la technologie	Type de biocarburant	Type de biomasse	Capacité de production (t/an)	Financement (M€)
BtL/Gaz Naturel de Synthèse — SNG/Bio-gazole/DME/Methanol						
OPTFUEL	VW	Choren Industries	Liquide FT	Bois	15 000	7,8*
Ajos BtL	Forest BtL Oy	Axens (FT Gasel®)	Liquide FT	Résidus forestiers	115 000	88,5*
BioTfueL	Consortium BioTfueL	Uhde	Liquide FT	Mélange biomasse ligno. et matières fossiles	3 750	33,3
Stracel BtL	UPM KYMENNE	Voie thermochimique	Liquide FT, élec. et chaleur	Biomasse forestière	100 000	170*
Syndièse	CEA, Air Liquide, CNIM	Voie thermochimique	Liquide FT	Résidus agricoles et forestiers	22 000	
GoBiGas (phase 2)	Göteborg Energi AB	Voie thermochimique	SNG	Résidus forestiers et bois de trituration	50 000	59*
GAYA	GDF Suez & Partenaires	Voie thermochimique	SNG	Résidus agricoles et forestiers	550	18,9
EMPYRO	BTG	BTG	Biogazole	Bois	17 400	5*
BIO DME	Volvo	Chemrec AB	DME	Liqueur noire	600	8,2
Woodspirit	BioMCN		Méthanol	Résidus forestiers	200 000	199
Bioéthanol lignocellulosique						
BIOLYFE	Chetex Italia	Chetex Italia	Éthanol	Divers	40 000	8,6*
FIBREEtOH	UPM	UPM	Éthanol	Fibres	20 000	8,6*
Futurol	Procethol 2G		Éthanol	Coproduits agricoles, forestiers	2 700 137 700	29,9**
KACELLE	Dong Energy	Inbicon	Éthanol	Pailles	20 000	9,1*
LED	Abengoa	Abengoa	Éthanol	Résidus de maïs	50 000	8,6*
GOMETHA	Chetex Italia	Chetex Italia	Éthanol	Divers	80 000	19*
SUNLIQUID	Clariant	Clariant	Éthanol	Divers	60 000	19*

* Financement Programme UE NER300 — ** OSEO

Source : IFPEN, d'après diverses sources

FIGURE C.1 – Principaux projets de biocarburants 2G financés ou en en partie financés par des fonds publics UE ou France

Annexe D

Étude de marché

Les ressources en pailles de céréales sur le territoire français

Quantité de paille de blé disponible en France par région pour un usage non agronomique (GIE ARVALIS/ONIDOL 2009) Source [55]

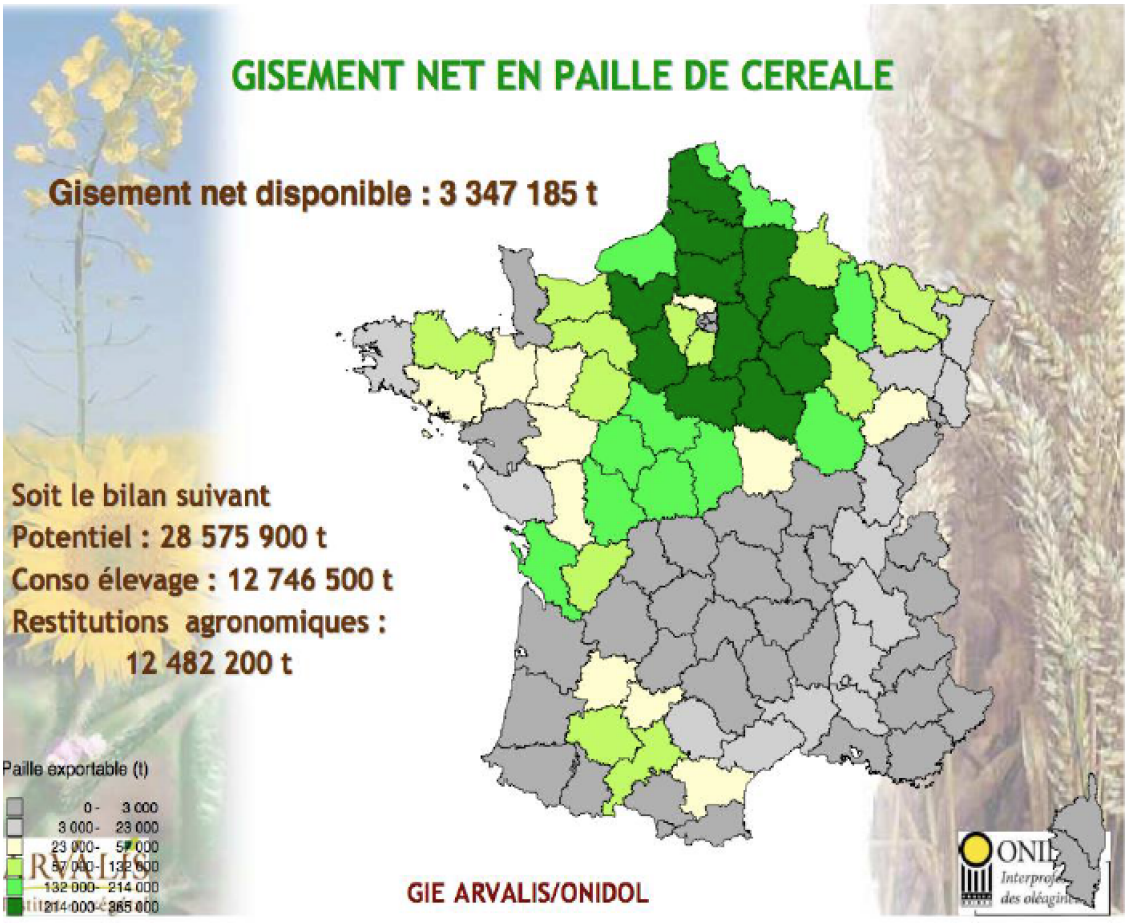


FIGURE D.1 – Gisements de pailles de céréale en France

Disponibilité des déchets verts sur le territoire français

Gisement brut de production de déchets verts en t/an Source [29]
Précisions par région :

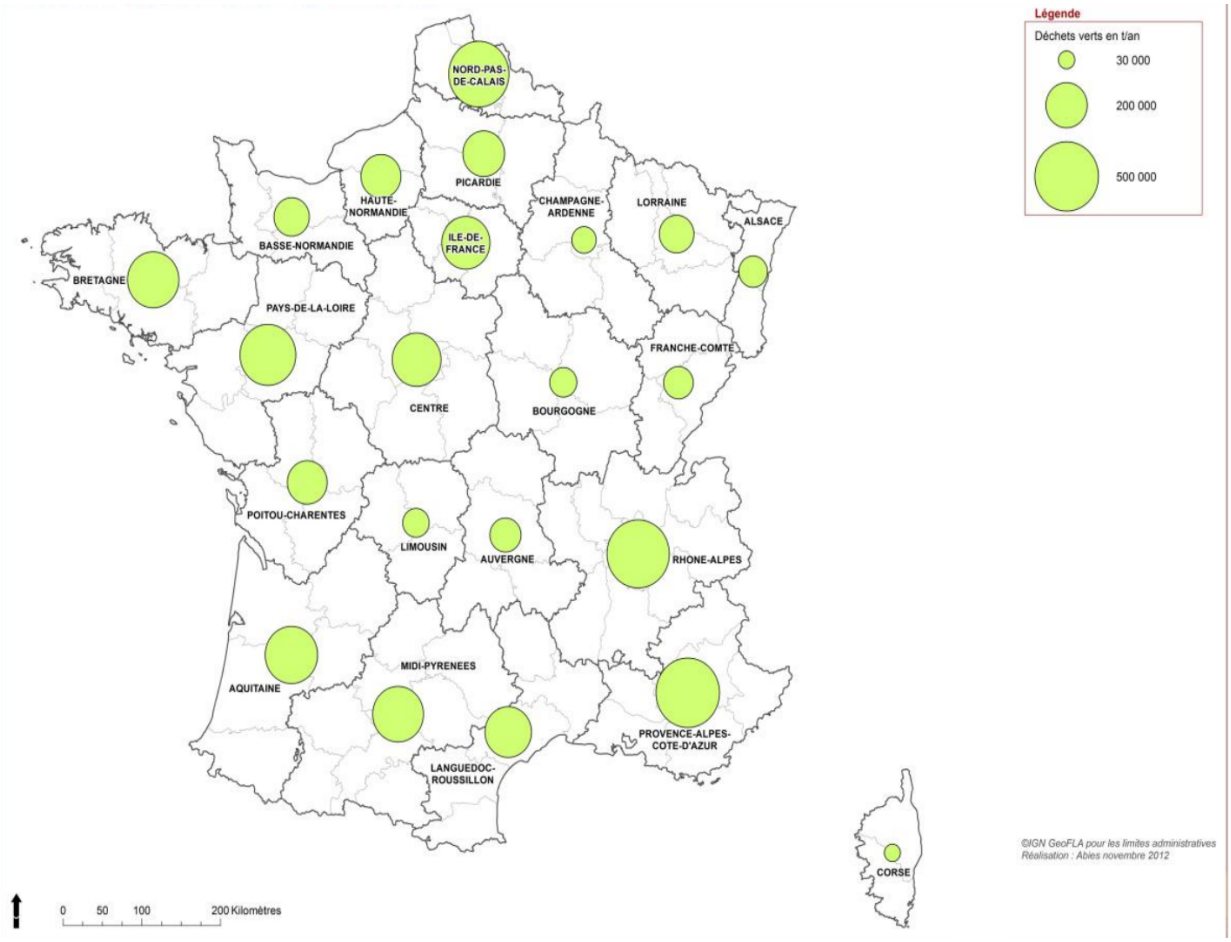


FIGURE D.2 – Disponibilités des déchets verts en France

Classement des régions retenues selon le poids de leur industrie agro-alimentaire

Source :
site internet de l'Insee > Régions > Nord-Pas-de-Calais > Publications > Dossiers de Profils > L'industrie agro-alimentaire en Nord-Pas-de-Calais > Chapitre 2

	Nombre d'entreprises (plus de 20 salariés)	Classement relatif
Bretagne	330	1
Nord Pas de Calais	185	2
Aquitaine	199	3
PACA	199	4
Picardie	67	5

TABLE D.1 – Comparaison de catalyses FT à base de Ni, Fe, Co, Ru sur différents critères [15]

Gisement mobilisable par région exprimé en GWh/an

Analyse précise des gisements disponibles en Nord Pas de Calais

Subventions et financements par région

→ Région PACA

Financements

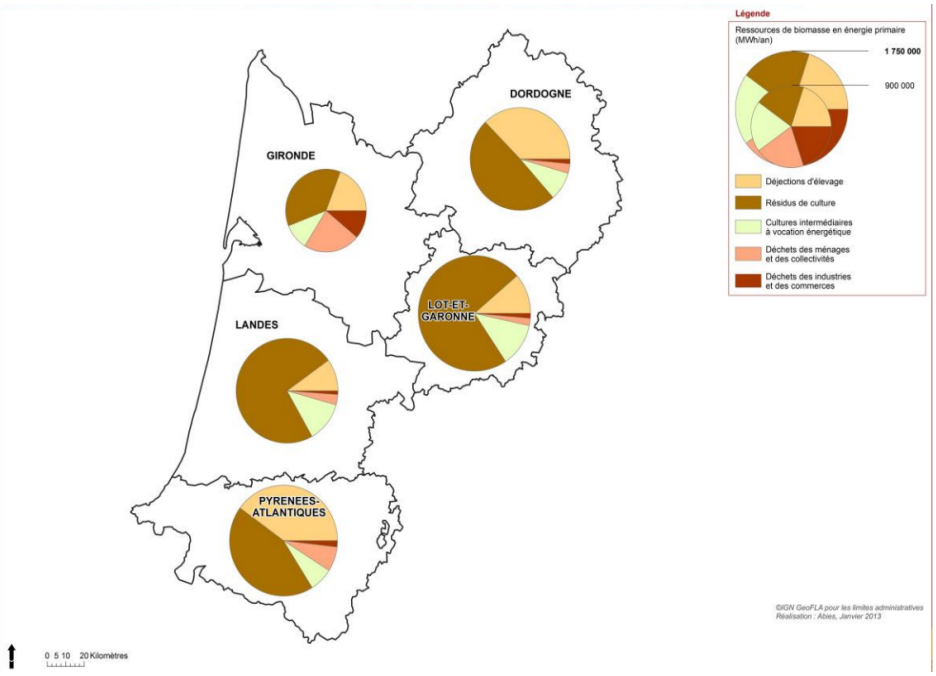


FIGURE D.3 – Aquitaine

ADEME : programme Fonds Chaleur, aide à l'investissement, appel à projet

ADEME + Région + Départements : possibilité de mutualisation des fonds mais peu de projets jusqu'à aujourd'hui ? étude de faisabilité ? 70% maximum d'aide financière à la décision (études faisabilité, etc..) avec un plafond de 10k€

Accompagnement

GERES : identification des projets, animation de la filière

→ Bretagne

Financements

ADEME : aide de base des projets, soit via un appel à projet soit également via des aides hors appel à projet pour les projets STEP, Industries et les projets innovants hors cadre (au cas par cas).

Région : bonification des aides au regard de critères agricoles complémentaires

Conseil Général :
des Côtes d'Armor (limite de 50 000€ par dossier),
du Finistère (à hauteur de 10% dans la limite de 50 000€ par dossier pour les projets à la ferme et 300 000€ pour les projets centralisés multi-acteurs),
du Morbihan (limite de 50 000€ par dossier),
des Ille-et-Vilaine (limite de 20 000€ par dossier)

SAS Eilan : fond d'investissement local : objectif d'accélérer la mise en oeuvre de projets en apportant des fonds qui permettront aux différents acteurs un bouclage plus rapide de leurs plans de financement à destination des projets techniquement finalisés et de puissance minimum de 500kW

ADEME + Région : appel à projets « Aide au montage d'opérations groupées d'unités de méthanisation » (jusque fin septembre 2014) pour une aide financière à l'investissement (soutien financier à la définition et à la préparation d'opérations groupées + financement d'une prestation de bureau d'étude, indépendant des constructeurs de méthanisation), mais pas d'aide à l'investissement.
Pour les autres structures, il s'agit d'aide à l'investissement uniquement, et non d'aides financières à la prise de décision.

Accompagnement

Aile : plan biogaz interrégional

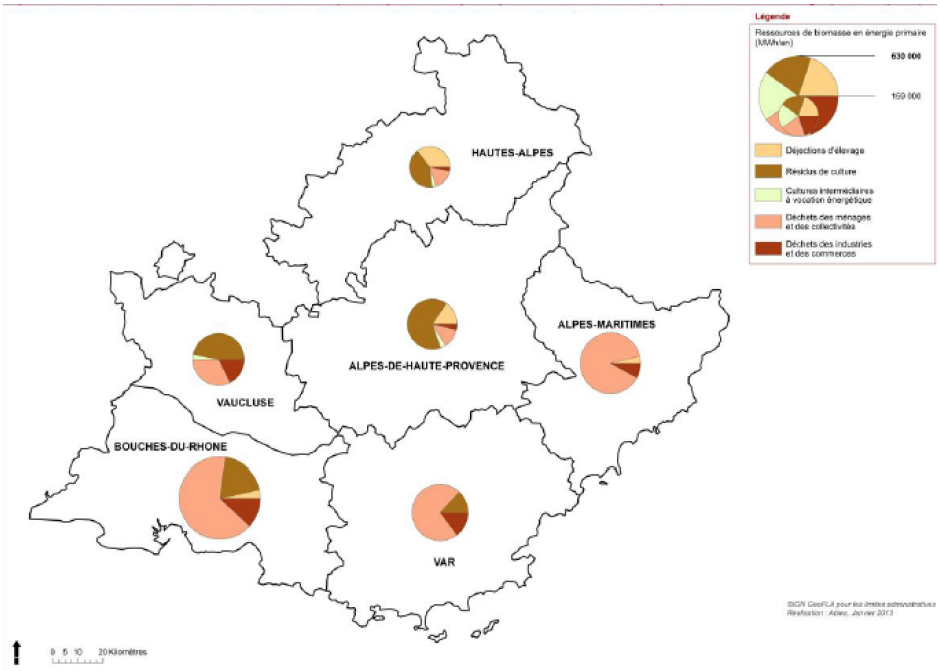


FIGURE D.4 – PACA

Note 1 : pour les conseils généraux (sauf Finistère) les bénéficiaires sont les projets agricoles uniquement pour l'ADEME, les bénéficiaires sont principalement les collectivités et les entreprises
Note 2 : les trois structures interviennent dans le cadre du plan « biogaz agricole Bretagne »

→ Nord-Pas-de-Calais

Financements

ADEME : programme « fonds déchets » et « fonds chaleur », pas d'aide financière à la décision (études de faisabilité, etc..) sauf si étude particulièrement complexe dans le cas d'une situation novatrice, aide financière à l'investissement

ADEME + Région : aide financière à la décision mais pas à l'investissement

Accompagnement

Energie 2020

→ Picardie

Financements

ADEME + Région : programme FREME, FEDER, fonds déchets, aide financière à la décision à hauteur de 70% et aide à l'investissement avec priorité notamment aux projets d'utilisation directe de biométhane (plutôt que d'injection dans le réseau ou autres projets de substitution directe d'énergie fossile)

Conseil Général : aide à l'investissement en complément des aides ADME + Régions

→ Aquitaine

Financements

ADEME + Région : aide financière à la décision 100 000€ HT, taux maximum de 50% et aide à l'investissement plafonnée à 10M€ (mais pas de taux unique : doit correspondre à un niveau d'aide jugé « pertinent »)

Accompagnement

APESA

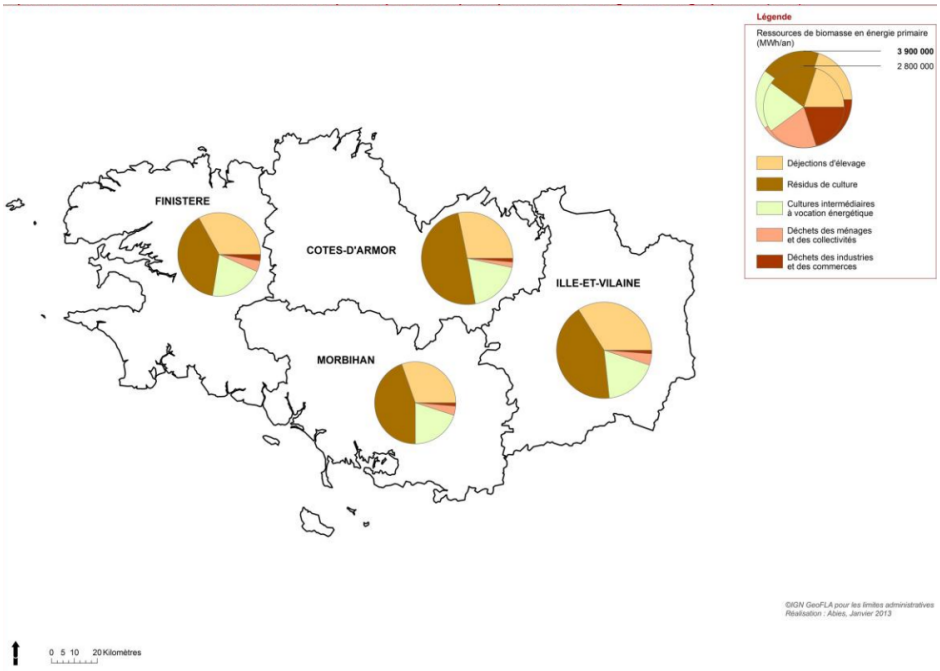


FIGURE D.5 – Bretagne

Prix des terrains constructibles

L'étude du coût d'investissement pour les terres où construire notre usine s'est effectuée à partir de la carte reproduite ci-dessous d'après Safer, fournie par l'Insee [43].

Analyse par région :

→ PACA
Prix plutôt élevés, de 25 à 50€/m^2 jusqu'à plus de 75€/m^2 pour les zones côtières

→ Bretagne
Prix raisonnables, de moins de 8€/m^2 jusqu'à 15€/m^2 et 25€/m^2 pour les régions à la pointe de la Bretagne et au sud (à proximité de Nantes se trouve la raffinerie de Saint-Nazaire qui peut constituer un des débouchés intéressants pour notre unité, cette zone sud de la Bretagne reste donc toutefois importante à étudier).

→ Nord-Pas-de-Calais
Prix assez élevés, atteignant 75€/m^2 sur toute la zone frontière avec la Belgique et un peu moins cher lorsque l'on se rapproche de l'intérieur des terres.

→ Picardie
Prix très raisonnables, moins de 8€/m^2 globalement et à plus de 15€ ponctuellement

→ Aquitaine
Prix moyens, de 25 à 50€/m^2 en moyenne sachant que le prix moyen national 2008-2010 est de 28,45€/m^2.

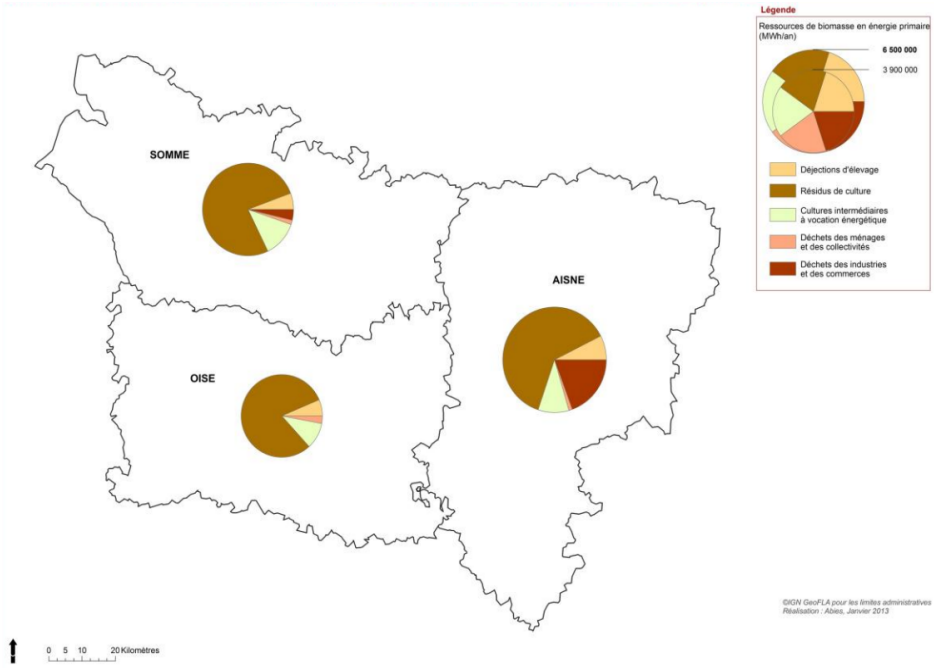


FIGURE D.6 – Picardie

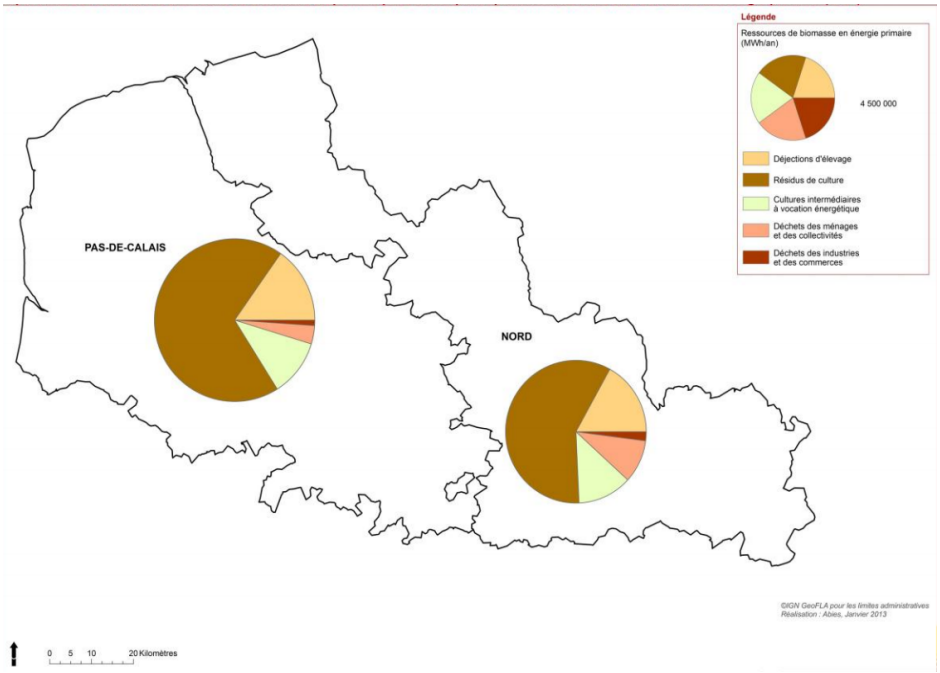


FIGURE D.7 – Nord Pas de Calais

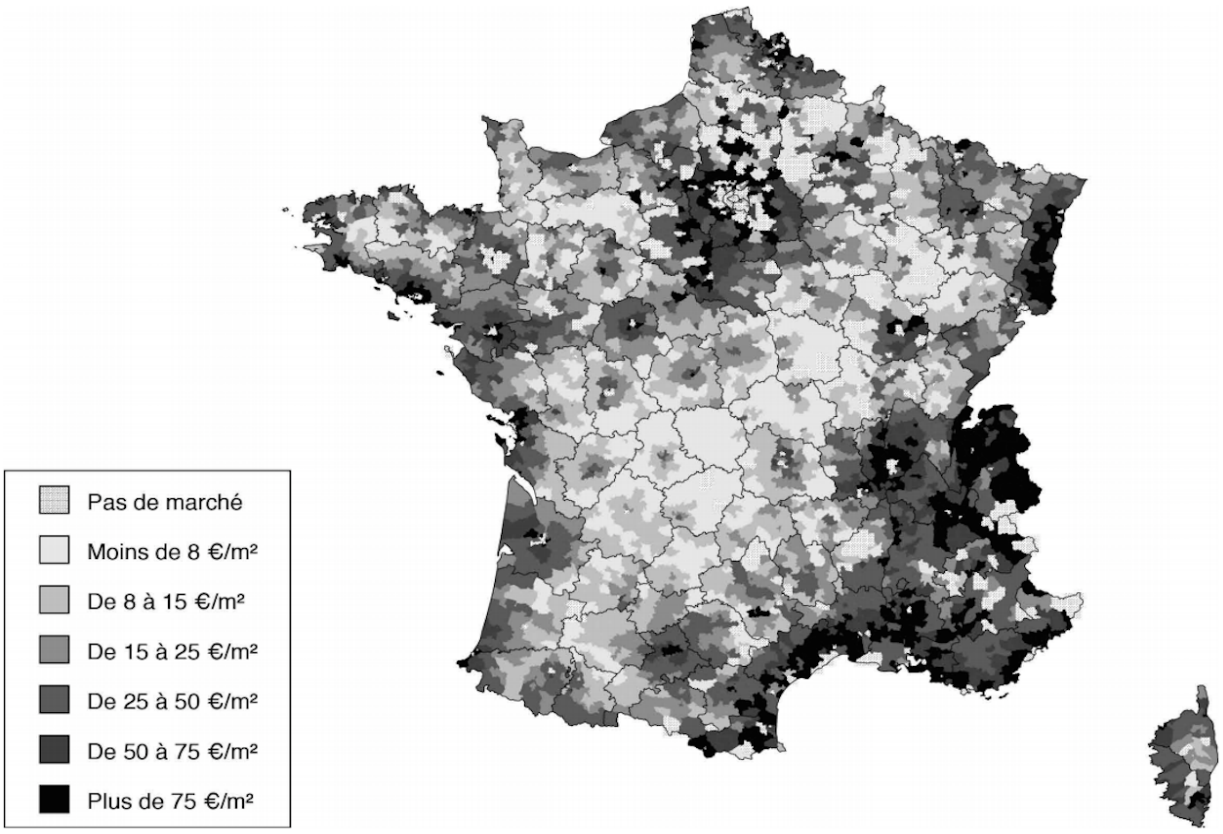
Régions	Gisement mobilisable en 2030 en GWh
Île-de-France	2 700
Champagne-Ardenne	4 300
Picardie	4 700
Haute-Normandie	2 300
Centre	5 600
Basse-Normandie	2 600
Bourgogne	3 200
Nord-Pas-de-Calais	2 900
Lorraine	2 600
Alsace	700
Franche-Comté	1 100
Pays de la Loire	4 300
Bretagne	3 800
Poitou-Charentes	3 500
Aquitaine	1 700
Midi-Pyrénées	3 000
Limousin	1 300
Rhône-Alpes	2 300
Auvergne	2 100
Languedoc-Roussillon	600
Provence-Alpes-Côte d'Azur	600
Corse	100
TOTAL	**55 900**

FIGURE D.8 – Source [29]

TABLEAU RECAPITULATIF : BIOMASSE DISPONIBLE DANS LE NORD-PAS DE CALAIS

	Nord-Pas de Calais			Moyenne cantonale Nord			Moyenne cantonale Pas de Calais		
	tonnes/an	MWh/an	logements potentiels chauffés	tonnes/an	MWh/an	logements potentiels chauffés	tonnes/an	MWh/an	logements potentiels chauffés
Ressource en pailles de céréales	141 500	580 150	58 015	800	3360	336	1800	7380	738
Ressource en pailles d'oléagineux	34 000	136 000	13 600	266	1064	106	424	1696	169,6
Ressource en issues de silos (tonnes/an)	6600	27646	2 765	69	289	29	64	270	27
Ressource en plaquettes forestières	105 200	441 840	44 184	1120	4704	470	1003	4012	401,2
Ressource en bois d'élagage urbain et rural	240 000	720 000	72 000	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Ressource en produits connexes de la 1ère transformationl (vrac ou granulés)	43 600	144 000	14 400	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Ressource bois de la 2nde transformation	30 000	114 000	11 400	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Ressource en effluents d'élevage	5 200 000	1 500 000	150 000	50 000	15 400	1540	55 518	13 200	1320
Ressource en racines d'endives	200 700	100 300	10 030	1410	700	70	2700	1340	134
Ressource en déchets verts	290 000	400 000	40 000	3500	4500	450	2500	3300	330
Ressource en effluents agroalimentaires	4 700 000	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Ressource en boues de STEP	2 800 000	1 960 000	196 000	nc	nc	nc	nc	nc	nc
TOTAL	8 591 600	6 123 936	612 394	57 165	30 017	3 002	64 009	31 198	3 120

FIGURE D.9 – Source [23]



Lecture : prix moyen national 2008-2010 : 28,45 €/m².
Champ : cantons de France métropolitaine.
Source : Terres d'Europe-Scafr d'après Safer.

FIGURE D.10 – Prix par canton des terrains constructibles de moins de 1ha (moyenne triennale 2008-2010)

Annexe E

Enjeux environnementaux liés à la méthanisation

Enjeu environnemental

Si l'enjeu environnemental majeur du projet est de réduire les émissions de dioxyde de carbone, nous nous intéressons plus particulièrement au carbone d'origine « propre » permettant de produire une énergie verte, c'est à dire d'origine animale ou végétale.

L'émission du dioxyde de carbone s'inscrit dans le cycle du carbone, qui a pour fonction de maintenir la quantité de dioxyde de carbone dans l'atmosphère constante : en effet, le carbone circule entre atmosphère (dioxyde de carbone), organismes (biomasse), réservoirs (fossiles) et aussi sous forme dissoute dans l'océan. L'augmentation rapide de la concentration de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, causée par l'activité humaine, est due au fait que le carbone que l'on retrouve dans le CO_2 émis provient de ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel). En effet, celles-ci sont consommées sans être reconstituées car la dégradation du carbone stocké par la végétation est très lente (plusieurs millions d'années). Le recours aux énergies fossiles détruit ce cycle naturel : les ressources fossiles s'épuisent rapidement à l'échelle des temps géologiques. La photosynthèse et la dégradation naturelle des végétaux ne peuvent pas s'adapter rapidement à ce changement brusque. Ainsi, le carbone s'accumule dans l'atmosphère sous forme de CO_2.

Le schéma E.1, provient de la NASA et illustre le cycle du carbone :

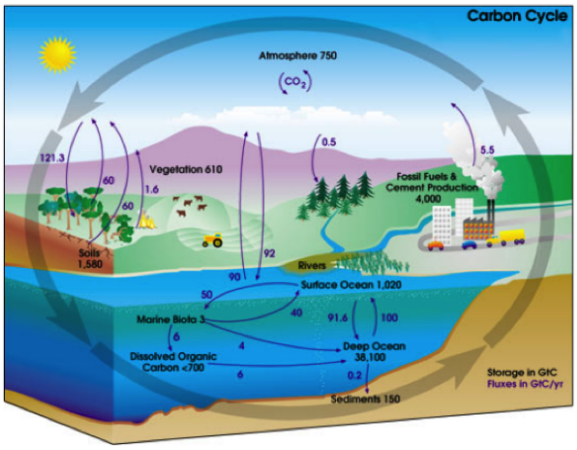


FIGURE E.1 – Chaque année, des dizaines de millions de tonnes de carbone se déplacent entre l'atmosphère, l'hydrosphère et la géosphère. Les activités humaines ajoutent environ 5.5 millions de tonnes chaque année de carbone dans l'atmosphère. L'illustration ci-dessus montre la quantité totale de carbone stocké en noir, et les flux annuels de carbone en violet [26].

La production de matière fossile à partir de biomasse prend tout son intérêt à partir de ce constat : elle ne requiert pas d'extraction de ressources fossiles car le carbone utilisé provient de matière organique d'origine végétale ou animale dont les cycles de renouvellements sont courts. Le CO_2 émis par méthanisation de la biomasse ne contrarie pas le cycle du carbone. La méthanisation peut donc être envisagée comme source d'énergie propre et renouvelable.

Outil de dépollution à double intérêt

Si l'utilisation de biomasse comme matière première permet de réduire les émissions de CO_2 d'origine fossile, elle permet aussi d'éliminer directement des déchets. En effet, certains résidus, qu'ils soient d'origine agricole, industrielle ou qu'ils proviennent directement de déchets municipaux, peuvent convenir comme biomasse. Il existe actuellement des unités fonctionnant à partir de ce type de déchets.

En résumé, le procédé adopté permet une production efficace d'énergie verte et une élimination de déchets. Il présente donc un double avantage par rapport aux centrales fonctionnant au charbon, gaz naturel ou au carburant d'origine fossile.

Annexe F

Processus biochimique de la réaction de méthanisation

Processus biochimiques de la réaction de méthanisation

Les équations des réactions intermédiaires sont détaillées plus bas dans un tableau récapitulatif.

Hydrolyse

Les molécules organiques du substrat sont de grande taille et très variées. Au cours de l'étape d'hydrolyse, elles sont transformées en monomères comme par exemple le glucose. C'est une étape relativement lente.

Acidogenèse

Les monomères obtenus sont transformés en acides gras volatiles (AGV), en alcools, en acides organiques ainsi qu'en dihydrogène et en dioxyde de carbone. Cette étape est 30 à 40 fois plus rapide que l'étape précédente.

Acétogenèse

Les produits obtenus sont transformés en acétate, en dihydrogène et en dioxyde de carbone.
Cette réaction se fait par deux voies :

D'une part, la voie hétérofermentaire met en jeu des bactéries APOH (acétogènes productrices obligées d'hydrogène). Elle conduit à la formation d'acides.

D'autre part, la voie homoacétogène conduit à des molécules d'acétate, notamment par réduction du CO_2 en acétate par le dihydrogène.

Les réactions d'acétogenèse ont une énergie libre de Gibbs positive ($\Delta G > 0$) : elles sont défavorables dans les conditions standard. Pour éviter un arrêt de l'acétogenèse, il faut déplacer les équilibres vers la droite. D'après la loi de Le Châtelier, il est donc avantageux de travailler à des pressions partielles de dihydrogène très faibles. On considère cette condition remplie pour une pression partielle comprise entre 10^{-4} et 10^{-6} bar. Il faut donc éliminer les molécules de dihydrogène aussitôt qu'elles sont produites, ce qui est possible grâce à l'étape suivante, la méthanogenèse.

En travaillant hors des conditions standard (pression P=1bar), l'énergie libre de Gibbs est modifiée . Le tableau suivant [51] montre à partir de quelles pression partielle la réaction devient favorable :

Méthanogenèse

La réaction de méthanogenèse est la dernière étape de la méthanisation et transforme les produits en méthane. La réaction principale transforme le dioxyde de carbone, le dihydrogène et l'acétate en méthane. La voie acétoclastique est à l'origine d'environ 70% du méthane produit. On néglige les réactions de méthanogenèse mettant en jeu du soufre ou de l'azote.

TABLE F.1 – Équation et énergie libre des réactions de dégradation anaérobie de l'éthanol, du propionate et du butyrate. Les valeurs de $\Delta Go'$ sont calculées à partir des enthalpies libres de formation des compose données par (Thauer et al., 1977) ; $\Delta G^{*'}$ est calculée en modifiant seulement la pression partielle en H_2 par rapport à ΔG°

Réactions	$\Delta Go'(kJ)$	ppH_2 (atm) à partir de laquelle $\Delta G*' \leq 0$
$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO + 2H_2 + H^+$	+9,65	$\leq 10^{-1}$
$CH_3CH_2COO + 2H_2O \rightarrow CH_3COO + 3H_2 + CO_2$	+71,67	$\leq 3.10^{-5}$
$CH_3(CH_2)_2COO + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO + 2H_2 + H^+$	+48,10	$\leq 6.10^{-5}$

Résumé

En réalité, les réactions chimiques sont complexes et surtout variées. Le tableau ci-dessus détaille les réactions de la méthanisation à partir de la molécule de glucose [51] :

TABLE F.2 – Reactions métaboliques principales de la digestion anaérobie à partir du glucose

Réactions	$\Delta Go'(kJ)$
Réactions d'hydrologiques et d'acidogenèses	
$C6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2éthanol + 3HCO_3^- + 2H^+$	-225,4
$C6H_{12}O_6 \rightarrow 2lactate + 2H^+$	-198,1
$C6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow butyrate + 2HCO_3^- + 3H^+ + 2H_2$	-254,4
$C6H_{12}O_6 \rightarrow 3acétate + 3H^+$	-310,6
$C6H_{12}O_6 + HCO_3^- \rightarrow succinate^{2+} + acétate + formiate + 3H^+ + H_2O$	-144,0
$3lactate \rightarrow 2propionate + acétate + HCO_3^- + H^+$	-164,8
Réactions d'hydrologiques et d'acétogenèses	
$lactate + 2H_2O \rightarrow acétate + 2H_2 + 3HCO_3^- + H^+$	-3,9
$éthanol + HCO_3^- \rightarrow acétate + 2formiate + H_2O + H^+$	+7,0
$éthanol + 2H_2O \rightarrow acétate + 2H_2 + H^+$	+9,6
$butyrate + 2H_2O \rightarrow 2acétate + 3H^+$	+48,1
$propionate + 2H_2O \rightarrow acétate + 3H_2 + HCO_3^- + H^+$	+76,1
Réactions d'homoacétogenèse	
$4H_2 + 2HCO_3^- + H^+ \rightarrow acétate + 4H_2O$	-104,6
Réactions de méthanogenèses	
$acétate + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31,0
$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135,6
$4formiate + H_2O + H^+ \rightarrow CH_4 + 3HCO_3^-$	-130,4

Voici l'équation-bilan de la réaction de méthanisation dans l'hypothèse où le monomère de départ est le glucose :

$$C6H_{12}O_6 + 3H_2O \rightarrow CH_4 + 3HCO_3^- + 3H^+ \tag{F.1}$$

Ensuite se produit une réaction acido-basique :

$$3HCO_3^- + 3H^+ = 3H_2CO_3 \tag{F.2}$$

H_2CO_3 se décompose aussitôt en CO_2 et H_2O.

Ainsi, la réaction globale de production de biogaz à partir des monomères de glucose s'écrit :

$$C6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2 \tag{F.3}$$

On obtient un mélange stochiométrique de 6 moles de gaz par mole de glucose. En réalité, le méthane est produit en quantité plus importante. Pour donner un exemple de proportions, on considère généralement que la composition du biogaz est la suivante : 65% de méthane pour 35% de CO_2. En effet, le CO_2 est en réalité produit en partie sous formes dissoutes, ce qui explique l'écart à la théorie.

Annexe G

Choix des conditions physico chimiques

Choix des conditions physico-chimiques

pH

L'activité des bactéries dépend beaucoup du pH du milieu réactionnel. Les réactions atteignent un optimum de fonctionnement pour un pH relativement neutre (entre 6.5 et 7.3).

Température

La température influence également les réactions enzymatiques. La réaction de méthanisation au lieu à des températures variant entre 5 et 65°C, en fonction des biotopes qui interviennent. Néanmoins, elle a lieu préférentiellement dans des conditions mésophiles (15 à 45°C) ou thermophiles (45 à 65°C), sachant que chaque technologie possède une température d'optimum (respectivement 37 et 55°C).

Le graphe G.1 illustre la nécessité de bien choisir la température de travail lors de réactions anaérobies impliquant des bactéries. On relève un pic d'activité autour de 37-38°C.

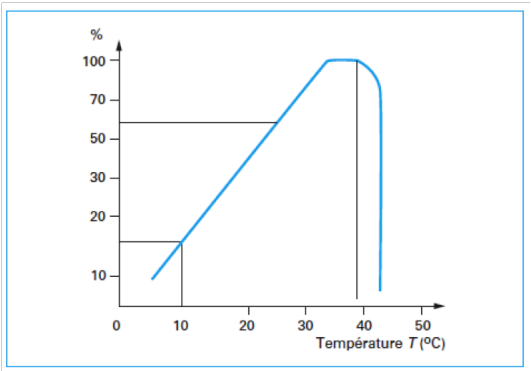


Figure 9 – Activité des bactéries anaérobies mésophiles suivant la température – leur optimum se situe entre 30 et 38 °C

FIGURE G.1 – Activité des bactéries anaérobies mésophiles suivant la température - leur optimum se situe entre 30 et 38°C [11]

Pression partielle en H_2

Les réactions APOH (ou acétogènes productrices obligées d'hydrogène), sont thermodynamiquement défavorables donc il est dans notre intérêt de déplacer l'équilibre vers la droite en maintenant une faible pression partielle en O2 (environ 100ppm), d'après la loi de Le Châtelier. Les bactéries consommant du dihydrogène, comme les bactéries méthanogènes et homoacétogènes, jouent donc un rôle essentiel à l'entretien de la réaction.

Concentration de l'effluent

Il est plus intéressant d'utiliser une technologie intensive pour limiter les coûts de chaleur, par opposition aux technologies extensives : on choisit donc de prendre un effluent le plus concentré possible pour avoir une production de biogaz importante par rapport au volume à chauffer. Dans les pays tempérés, on considère que

la méthanisation présente un intérêt pour les concentrations supérieures à 2 000mg/L à température ambiante. Dans les pays chauds, des effluents plus dilués conviennent aussi.

Composés inhibiteurs

Bien que, pour simplifier l'étude, les composés non carbonés ont été négligés, certains composés présents dans la biomasse peuvent être inhibiteurs à trop forte concentration. C'est notamment le cas de l'ammoniac : un effluent trop riche en ammoniac mène au dysfonctionnement du réacteur car le milieu devient trop basique. Il faut donc limiter la transformation de l'azote organique en NH_3 et NH_4^+.Voici une liste des principaux composés inhibiteurs connus et de leur concentration seuils. Elle est tirée des Techniques de l'Ingénieur :

Tableau 1 – Liste des inhibiteurs connus et de leurs concentrations seuils pour la méthanisation

Substances	Modérément inhibitrices (mg/L)	Fortement inhibitrices (mg/L)
Chlorure de sodium	10 000	40 000
Sodium	3 500 à 5 500	8 000
Potassium	2 500 à 4 500	12 000
Calcium	2 500 à 4 500	8 000
Magnésium	1 000 à 1 500	3 000
Azote ammoniacal	1 500 à 3 000	> 3 000
Sulfure		200
Cuivre		50 à 70
Chrome (VI)		200 à 600
Chrome (III)		180 à 420
Nickel		30

Autres inhibiteurs

Le tableau **1** dresse une liste d'inhibiteurs associés aux concentrations critiques correspondantes. Ces informations sont indicatives.

FIGURE G.2 – Liste des inhibiteurs connus et de leurs concentration seuil pour la méthanisation [48]

Annexe H

Choix du réacteur de méthanisation

Choix du réacteur

Pour simplifier, on peut classer les types de réacteurs en quatre groupes, correspondant à quatre générations de procédés. La matière entrant dans le réacteur est composée de boues. Elle est donc relativement fluide et peut se déplacer dans le réacteur.

Réacteurs à boues libres ou contact ($1^{ère}$ génération)

Leur inconvénient majeur est d'utiliser des boues diluées (8 à 12 kg MS/m^3 de réacteur) : le réacteur doit être grand, ce qui alourdit les coûts d'installation et augmente les coûts d'investissement.
Apparue en premier, cette technologie n'est plus vraiment utilisée aujourd'hui en raison de ses nombreux inconvénients.

Réacteurs UASB ou à boues granuleuses ou granulaire ($2^{ème}$ génération)

Ces réacteurs représentent aujourd'hui l'essentiel du marché et est déjà utilisée à un niveau industriel. Elle utilise des lits de boues relativement denses. L'eau remonte en flux ascendant et traverse le milieu granuleux.
Son avantage majeur est de pouvoir travailler à de fortes concentrations de bactéries. Celles-ci forment des structures granulaires de quelques millimètres de diamètre. La concentration est de 90 à 120 kg MS/m^3 au repos. Cette concentration élevée de boues permet d'appliquer des charges volumiques plus importantes. On peut donc réduire la taille des réacteurs, pour réduire à la fois leur volume et leur surface.

Le schéma ci-dessous illustre le fonctionnement global d'un réacteur de type UASB.

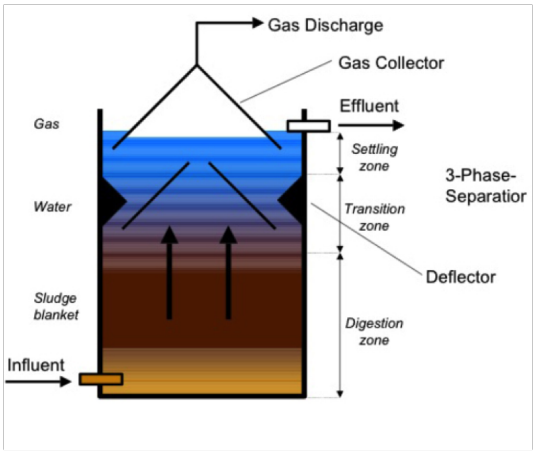


FIGURE H.1 – [62] *To maintain the reactor well-mixed and allowing the formation of granules and a good contact of the active sludge blanket and the influent sewage, it is critical that the influent is equally distributed in the bottom before moving upward.*

Il existe aussi deux type de réacteurs à biomasse fixée :

Réacteurs à boues immobilisées ($3^{ème}$ génération)

Ces réacteur sont munis d'un garnissage permettant à la biomasse de se fixer sur le support, ce qui constitue un biofilm. Dans ces réacteurs, les boues ont une concentration de 20 à 30 kg MS/m^3. Pourtant, la maîtrise de la biomasse épuratrice est plus difficile qu'avec les réacteurs UASB. De plus, à cause du support, ces réacteurs sont plus sensibles aux matières en suspension dans l'effluent qui peuvent se déposer sur le biofilm.

Réacteurs à lits fluidisés ($4^{ème}$ génération)

Ici, le garnissage est minéral et mobile, ce qui permet la fluidisation du lit. Ainsi, les boues anaérobies se fixent sur le support. La concentration en boues varie de 30 à 70 kg MS/m^3 et autorise une charge volumique de 15 à 25 kg DCO/m^3. elles permettent de construire le réacteur en colonne et donc de réduire l'encombrement au sol. Ces réacteurs restent néanmoins plus instables que les autres. De plus, le procédé est très complexe à étudier.

En résumé :

Tableau 2 – Récapitulatif des différentes technologies de méthanisation

Type	Nom	Caractéristiques	Performances (charges applicables)	Avantage principal	Inconvénient principal
Boues libres	Réacteur complètement mélangé et contact anaérobie	Système d'agitation mécanique ou pneumatique	1 à 5 kg DCO/(m³ · j)	Simplicité Accepte les MES	Performances très faibles
Boues libres	Lit de boues et lagunes anaérobies	Procédés souvent extensifs	0,5 à 2 kg DCO/(m³ · j)	Simplicité Accepte les MES Décanteur intégré	Performances très faibles
Boues granulaires	UASB (*Upflow anaerobic sludge blanket*)	Flux ascendant Cloche de séparation	5 à 20 kg DCO/(m³ · j)	Décantabilité des boues Performances	Dégranulation Robustesse
Boues granulaires	IC reactor	Empilement de plusieurs compartiments de traitement	15 à 30 kg DCO/(m³ · j)	Décantabilité des boues Performances	Dégranulation Robustesse
Biomasse fixée	Lit fixe	Présence de supports vrac ou orienté immobiles	5 à 15 kg DCO/(m³ · j)	Simplicité Robustesse	Performances modestes Possibilité de colmatage
Biomasse fixée	Lit fluidisé	Présence de supports vrac mobiles	15 à 30 kg DCO/(m³ · j)	Performances	Complexité du procédé Instabilité

FIGURE H.2 – Récapitulatif des différentes technologies de méthanisation [48]

Annexe I

Présentation des différentes méthodes de reformage

Nous allons exposer ici plus en détails les différentes méthodes de reformage du méthane qui n'ont pas été retenues dans notre projet.

Steam Methane Reforming (SMR, ou Vaporeformage du méthane) :

C'est la méthode la plus couramment utilisée (mise en place chez Air Liquide notamment), le plus souvent pour la production de dihydrogène (H_2). Elle consiste à faire réagir le méthane (CH_4) sur de la vapeur d'eau (H_2O).
L'équation de la réaction est :

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$

C'est une réaction endothermique ($\Delta H°(760°C) = 226$ kJ/mol), qui est donc encouragée à haute température, et à faible pression car on forme deux moles gazeuses supplémentaires. Le rapport S/C (Steam/Carbon) d'entrée joue aussi un rôle important dans l'avancement de la réaction et la conversion du méthane, qui sont favorisées par un rapport élevé. Le procédé utilisé par Air Liquide impose généralement une température de sortie du gaz entre 800 et 950°C, une pression comprise entre 20 et 40 bars (nécessaire pour diminuer la taille des infrastructures), et un rapport S/C entre 1,5 et 3. [5]

La réaction doit cependant être catalysée, pour accélérer la réaction, mais aussi et surtout pour l'orienter et éviter certaines réactions parasites. Cela impose, comme pour le Dry-Reforming, d'éliminer les impuretés telles que le soufre contenues dans le gaz avant le reformage, pour augmenter la durée de vie du catalyseur. Le catalyseur utilisé est très souvent à base de nickel, peu cher et efficace pour cette réaction.

La réaction utilisant de la vapeur d'eau, il est nécessaire d'en produire (sur place si possible), et il est alors envisageable d'utiliser ensuite le surplus de vapeur co-produite pour créer de l'électricité par exemple.

Le mélange de gaz et de vapeur est préchauffé à 600°C (après épuration), puis arrive dans le réacteur proprement dit. Il passe alors dans des tubes tapissés de catalyseur et chauffés à plus de 800°C grâce à des brûleurs. Après transformation en gaz de synthèse, de la chaleur provenant du gaz sortant du réacteur et des fumées est récupérée et transmise au préchauffeur. On a la possibilité d'ajouter une étape de préreformage.

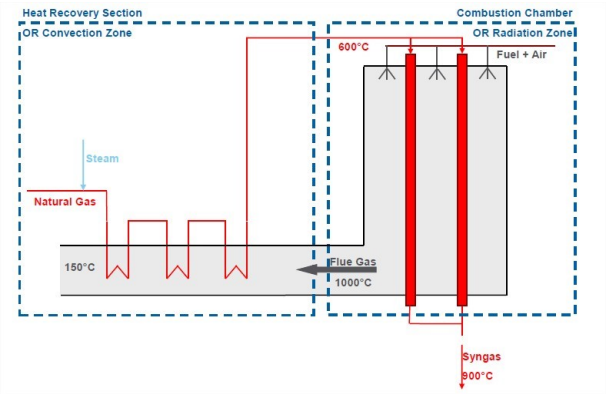


FIGURE I.1 – Schéma du procédé de SMR (tiré de [5])

Cette réaction est suivie d'une étape d'ajustement du ratio H_2/CO, grâce au Water Gas Shift (déjà détaillé au point 2.10.2). Le ratio obtenu, proche de 2, est idéal pour la synthèse Fischer-Tropsch.

Auto-Thermal Reforming (ATR ou reformage auto-therme) :

Cette méthode, développée notamment par Lurgi et Haldor Topsoe, comprend une étape de combustion partielle du méthane avant de reprendre la réaction de reformage à la vapeur. Les deux réactions principales sont :

— D'abord la combustion, qui peut prendre deux formes :

$$CH_4 + \frac{3}{2}O_2 = CO + 2H_2O$$

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CO + 2H_2$$

— Puis la réaction de SMR :

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$

Il est donc nécessaire d'apporter de l'oxygène en plus de la vapeur d'eau, il est alors préférable d'avoir une unité de distillation de l'air à proximité. De plus, tout comme la méthode SMR, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur, ici aussi à base de nickel généralement, et donc de traiter le gaz avant le reformage.

Les conditions opératoires utilisées sont une température proche de 1000°C (à cause de la combustion), une haute pression (mais ne dépassant pas 70 bars), et un ratio S/C supérieur à 0,5. [4]

On injecte le gaz naturel et la vapeur d'eau ensemble, et on brûle le mélange tout en apportant l'oxygène. Il s'ensuit la réaction de vaporeformage puis de Water Gas Shift pour finalement obtenir un ratio H_2/CO compris entre 1,6 et 2,2.

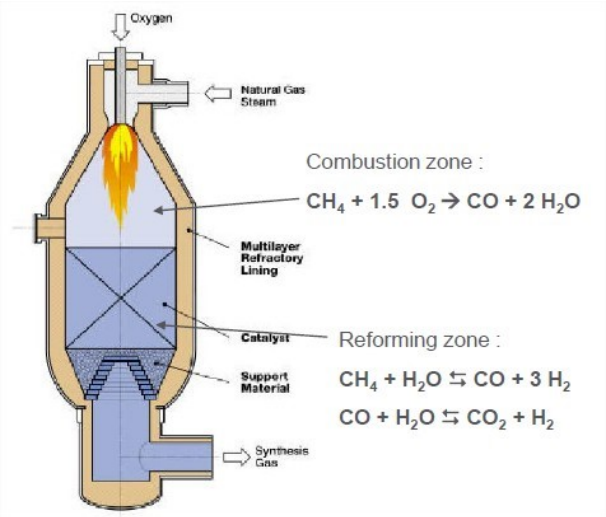


FIGURE I.2 – Schéma du réacteur de reformage auto-therme (tiré de [5])

Partial oxydation (POx ou oxydation partielle) :

L'oxydation partielle, développée par Shell ou Lurgi par exemple, utilise aussi la combustion, mais cette fois, on brûle entièrement le méthane, on a donc besoin de beaucoup plus d'oxygène. Elle est plus utilisée dans le cadre de la production de monoxyde de carbone. Les réactions sont donc encore celles de combustion :

$$CH_4 + \frac{3}{2}O_2 = CO + 2H_2O$$

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CO + 2H_2$$

Cette réaction a l'avantage de ne pas nécessiter de catalyse, il n'y a donc pas à traiter le gaz antérieurement, mais elle nécessite de grosses quantités de dioxygène, ce qui implique (comme pour l'ATR) d'avoir une unité de distillation de l'air proche de celle de production du syngas. On utilise aussi de la vapeur d'eau en moindre quantité, pour modérer la température, qui atteint déjà 1200°C. La pression peut en revanche monter jusqu'à 85 bars.

On peut aussi utiliser la réaction de Water Gas Shift pour augmenter le rapport H_2/CO obtenu à la fin de la réaction, qui varie alors entre 1 et 2.

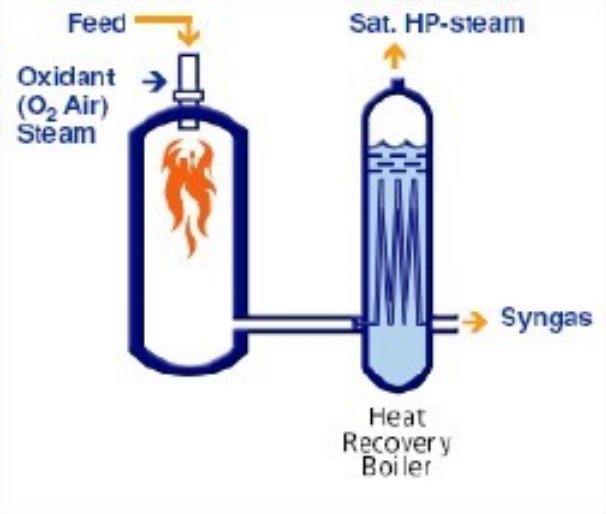


FIGURE I.3 – Schéma de principe de l'oxydation partielle du méthane (tiré de [5])

Annexe J

Techniques de séparation du CO_2

Différentes techniques de séparation du CO_2 peuvent être utilisées dans le traitement du gaz de synthèse :

Lavage par solution absorbante : on dissout le CO_2 gazeux dans un solvant. Le CO_2 est absorbé par contact avec le solvant dans une première colonne, puis le solvant est régénéré dans une $2^{ème}$ colonne, à basse température et/ ou sous haute pression, pour être réutilisé. Selon le solvant utilisé, il peut se produire des réactions chimiques entre le CO_2 et le solvant qui augmentent la solubilité du CO_2. Citons deux solvants couramment utilisés : le méthanol (procédé Rectisol) et la Methyl DiEthyl Amine (MDEA).

Temperature Swing Adsorption (TSA) : les impuretés présentes dans le mélange gazeux sont transférées à la surface d'un solide (l'adsorbant). Ce procédé permet d'éliminer l'eau, le CO_2 et d'autres hydrocarbures, dont le méthane. On utilise deux lits en fonctionnement cyclique ; l'adsorption se fait à basse température, et l'adsorbant est régénéré à haute température.

Membrane : c'est une barrière semi-perméable qui laisse plus ou moins passer les constituants selon leur nature. En phase gazeuse, la force motrice de séparation est la différence de pression partielle de part et d'autre de la membrane. Les membranes utilisées pour séparer le CO_2, comme par exemple la membrane Polaris développée par Membrane Technology and Research, laissent passer une grande quantité de CO_2, qui est donc récupéré dans le « perméat », alors que les autres gaz traversent peu la membrane et sont récupérés dans le « résidu ». Pour permettre le passage du CO_2 à travers la membrane, le gaz doit être comprimé avant la membrane ou détendu juste après. Souvent on utilise au moins 2 membranes pour obtenir une bonne séparation [8].

D'autres techniques de séparation du CO_2 existent. La séparation cryogénique consiste par exemple à refroidir le mélange gazeux jusqu'à liquéfier le CO_2. Cette technique est toutefois utilisée dans un autre but que l'obtention de syngas (à savoir la production de CO pur) [5]. Le Pressure Swing Adsorption est une technique d'adsorption où l'adsorbant est régénéré par cycle de pression ; ce procédé est plutôt utilisé pour la production de dihydrogène pur [5]. Nous avons donc exclu ces deux techniques du choix de la méthode.

Les avantages et inconvénients des quatre méthodes présélectionnées (absorption de type Rectisol, absorption à la MDEA, Temperature Swing Adsorption et membrane) sont présentés dans le tableau ci-dessous :

TABLE J.1 – Avantages et Inconvénients de quatre techniques de séparation du CO_2

Procédé	Avantages	Inconvénients
Absorption (Rectisol)	Technique mature Permet de produire du CO_2 pur (Permer d'enlever d'éventuelles traces de H_2S)	Refroidissement puis réchauffement du gaz : besoin d'énergie Besoin de deux colonnes
Absorption(MDEA)	Technique mature	Concentration en CO_2 en sortie supérieure à 50 ppmv : doit être complété par un autre procédé Besoin de deux colonnes
TSA	Technique mature	Les impuretés doivent être peu concentrées (vient après un autre procédé) Nécessite deux lits
Membrane	Technique en plein essor (nombreux travaux de recherche) Simple à mettre en oeuvre	Besoin d'énergie pour la compression

Annexe K

Cinétique Fischer-Tropsch

Reaction family/elementary reaction	
Chain initiation	
$H_2 + 2M \leftrightarrow 2MH$	(1)
$CO + 2M \leftrightarrow MMCO$	(2)
$MMCO + 3M \leftrightarrow MMMC + MMO$	(3)
$MMMC + MH \leftrightarrow MMMCH + M$	(4)
$MMMCH + MH \leftrightarrow MMCH_2 + 2M$	(5)
$MMCH_2 + MH \leftrightarrow MCH_3 + 2M$	(6)
Chain growth ("carbene" mechanism)	
$MC_nH_{2n+1} + MMCH_2 \leftrightarrow MC_{n+1}H_{2n+3} + 2M$	(7)
Chain termination	
$MC_nH_{2n+1} + MH \leftrightarrow C_nH_{2n+2} + 2M$	(8)
$MC_nH_{2n+1} + M \leftrightarrow MC_nH_{2n} + MH$	(9)
$MC_nH_{2n} \leftrightarrow C_nH_{2n} + M$	(10)
Water formation	
$MMO + MH \leftrightarrow MOH + 2M$	(11)
$MOH + MH \leftrightarrow H_2O + 2M$	(12)

FIGURE K.1 – Mécanisme détaillé pour la synthèse Fischer-Tropsch [47]

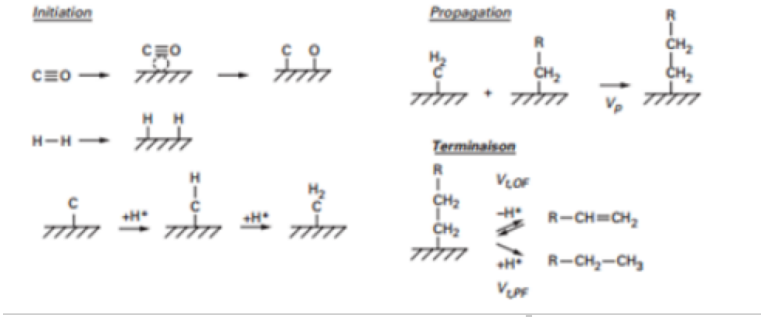


FIGURE K.2 – Schéma réactionnel de la synthèse Fischer-Tropsch : mécanisme d'adsorption [36]

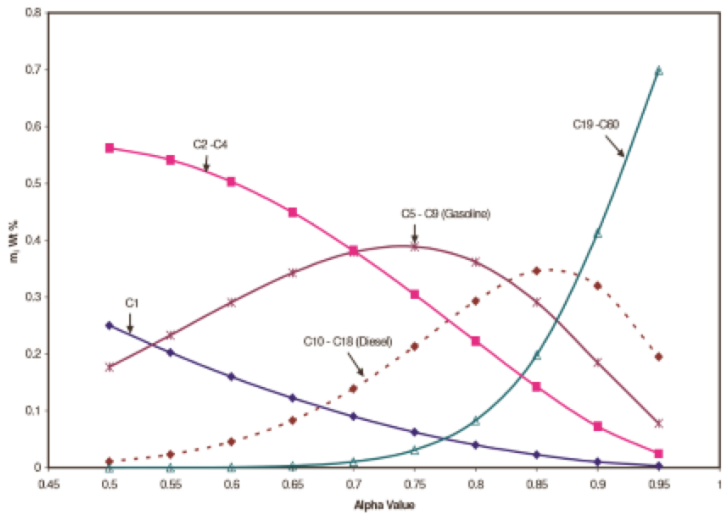


FIGURE K.3 – Distribution des produits d'après la loi de polymérisation d'ASF [53]

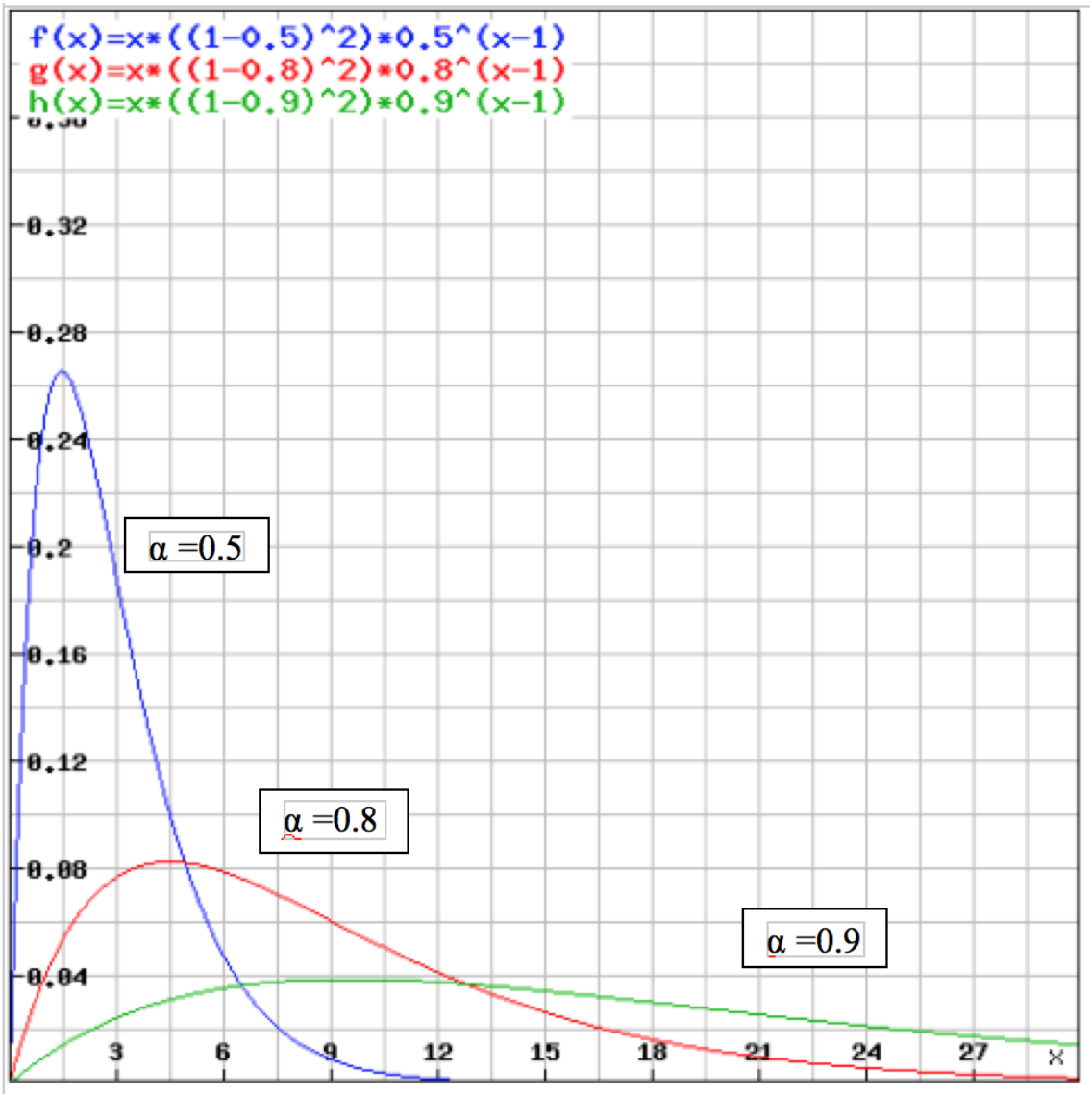


FIGURE K.4 – Tracé de la fractionne chaînes à x carbones en fonction de x, pour $\alpha = 0.5, 0.8, 0.9$ [?]

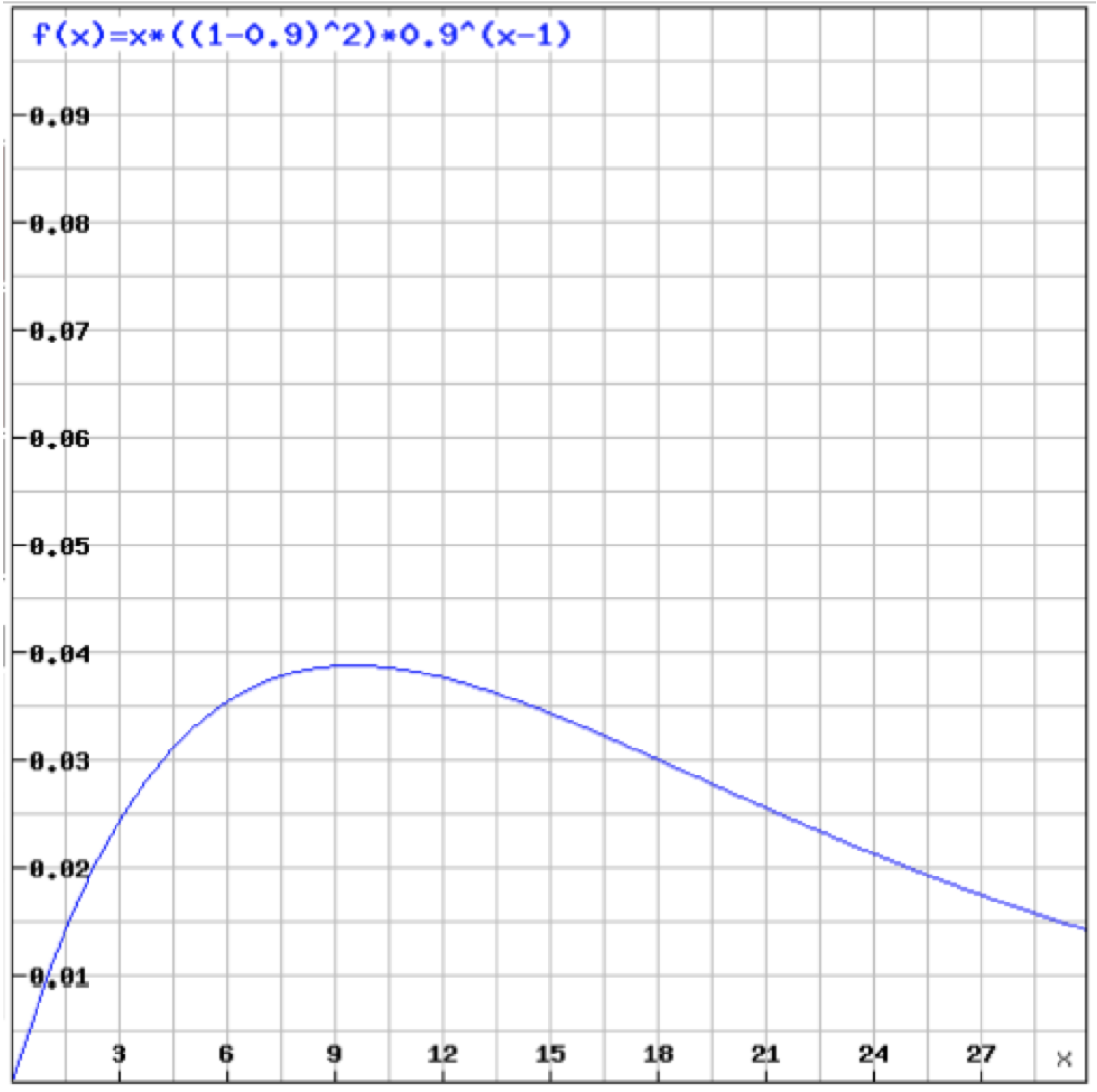


FIGURE K.5 – Tracé de la loi cinétique de polymérisation, avec $\alpha = 0.9$ [**?**]

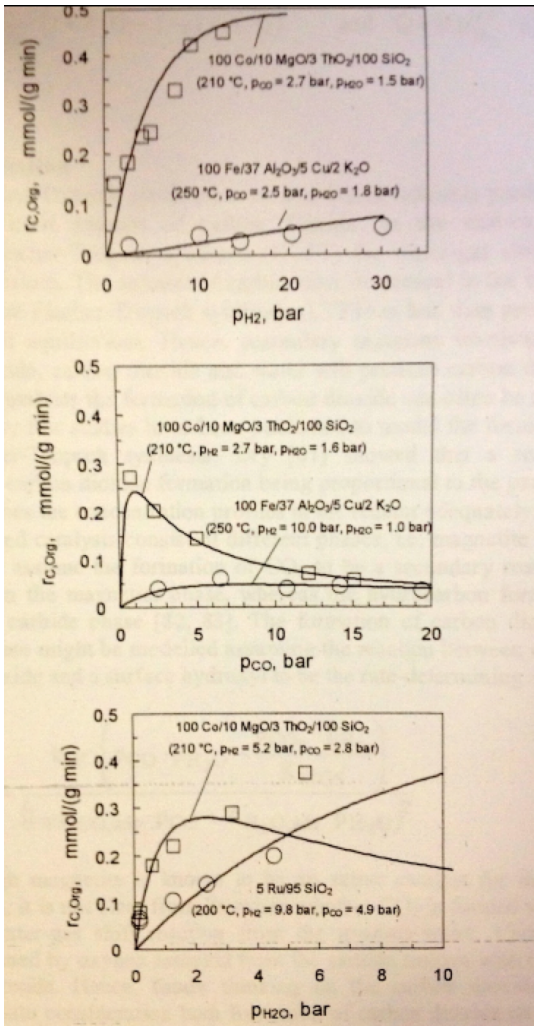


FIGURE K.6 – Dépendance du taux de formation de produits organiques envers les pressions partielles de CO, H_2, H_2O pour différents catalyseurs au Fe, Co, Ru [63]

Annexe L

Conditions opératoires matures industriellement

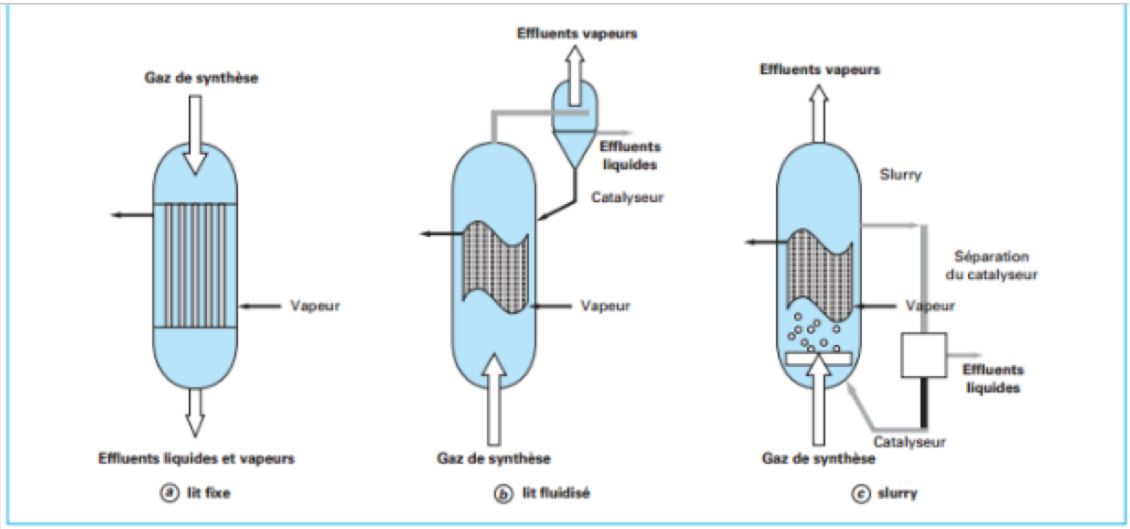


Figure 7 – Types de réacteurs de Fischer-Tropsch

Tableau 1 – Principales caractéristiques et emplois des catalyseurs Fischer-Tropsch

Catalyseur	Fer		Cobalt
Type de catalyseur	Massique (précipité ou fondu)		Supporté
Quantité de métal (% masse)	60 à 80 %		15 à 30 %
Support (silice, alumine, etc.)	20 à 40 %		70 à 85 %
Promoteur	Nécessaire (K, Cu)		Non nécessaire, mais possibilité de métaux nobles
Conditions opératoires	**Haute *T* (HTFT)**	**Basse *T* (LTFT)**	**Basse *T* (SBCR)**
H_2/CO entrée réacteur	0,7 à 1,5	0,7 à 1,5	2,0 à 2,2
T (°C)	340	220 à 250	210 à 240
P (bar)	25	15 à 30	15 à 30
Produits	**Oléfines** Alcools, Acides	Oléfines Paraffines **Alcools, Acides**	**Paraffines** Oléfines
Probabilité α	0,60 à 0,70	0,85 à 0,95	0,85 à 0,95

FIGURE L.1 – Différents réacteurs existants et caractéristiques des combinaisons existantes [36]

On rappelle qu'un promoteur est une espèce chimique qui influence la sélectivité, l'activité, la stabilité du catalyseur. Il peut être un oxyde tel que SiO_2, Al_2O_3 ou bien un atome comme K, Cu. Il peut [**?**] :

— avoir un effet catalytique impossible sans sa présence,
— faciliter la préparation, le conditionnement, la régénération,
— éviter l'empoisonnement,
— améliorer la nature du support

Annexe M

Propriétés du diesel

Rapport idéal de mélange

Nous ne considérons pas l'indice de cétane, la teneur en soufre ni la viscosité car le diesel BtL répond aux spécificités correspondant à ces caractéristiques.

Nous prenons pour le mélange voulu, un diesel standard répondant aux normes actuelles, avec une masse volumique de 834 kg/m^3, un PCI de 42490 kJ/kg et un point de trouble à -8°. Pour le diesel BtL, nous prenons les données de la partie raffinage.

Masse volumique

Notations :
- M : masse volumique du Diesel fossile
- m : masse volumique du diesel BtL.
- p : pourcentage massique cherché de diesel BtL.
- m' : masse volumique du mélange.

Nous avons la relation

$$m' = p \cdot m + (1 - p) \cdot M$$

Nous avons donc tracé la courbe ci-après (courbe1) représentant les variations de la masse volumique du mélange en fonction du pourcentage de biodiesel. Les horizontales correspondent aux spécifications européennes. Il faut donc que la densité du mélange soit entre les deux droites.

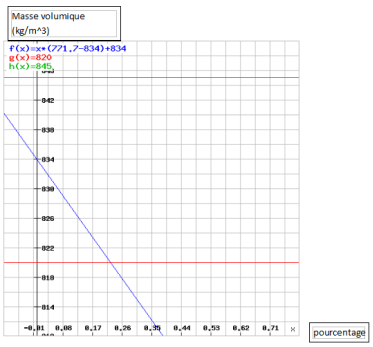


FIGURE M.1 – $m' = f(p)$

Il faut donc prendre $p < 0.22$.

Propriétés à basse température

Nous allons calculer la température de cristallisation du mélange en fonction de la proportion de Diesel BtL. Tout d'abord analysons la composition des deux diesels afin de la simplifier. Voici la composition en paraffine de deux diesels et d'un kérosène issus d'un raffineur Total :

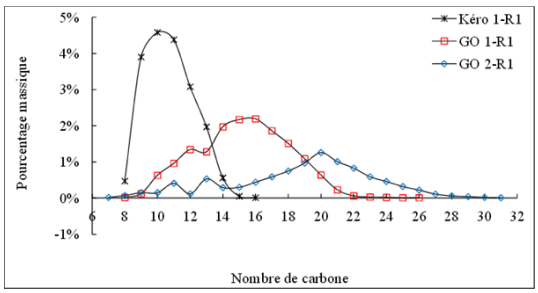


FIGURE M.2 – Pourcentage massique en fonction du nombre de carbone [40]

Un calcul de moyenne nous donne le composant présent en majorité dans un diesel standard type, C18. Nous considéreront donc que le diesel standard ne contient que du C18H38, octodécane (étant donné que les paraffines constituent plus de la moitié d'un diesel normal, cf. partie " raffinage"). Notre modélisation ne permettant pas d'avoir la composition type du diesel BtL en sortie, nous partiront de la composition du syncrude et, en faisant l'hypothèse que l'hydrocraquage des docosane C22H46 ne produit que du penta-décane C15H32, nous considérerons donc que le diesel BtL ne contient que du C15H32.

Malheureusement, nous n'avons pas trouvé de diagramme d'équilibre liquide-solide de ces deux molécules, nous nous contenteront donc d'une règle de trois au premier ordre (voir explications plus bas). Nous traçons donc les variations du point de trouble du mélange en fonction de la proportion de biodiesel (courbe3). La courbe rouge horizontale représente le point de trouble maximal de -5°C en France.

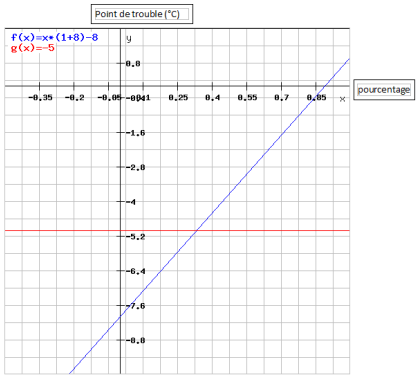


FIGURE M.3 – Point de trouble (du diesel mélangé) en fonction de p

Il faut donc p<0.33.

Puissance

$$PCI(\text{diesel mélangé}) = \text{PCI(dieselBtL)} * p + \text{PCI(diesel fossile)} * (1 - p)$$

Nous traçons donc les variations du PCI du mélange en fonction du pourcentage de biodiesel.

On veut la plus grande puissance possible, on prend donc un coefficient p de 0.20 (pour s'éloigner de la limite pour le point de trouble, ce qui est nécessaire au vu de nos hypothèses).

Limites de cette étude

- On voit bien qu'il faudra adapter ces calculs aux caractéristiques du diesel. Ceci n'est qu'un exemple avec un diesel type mais qui ne représente pas la totalité des cas.
- Calcul des caractéristiques à froid : Nous n'avons pas calculé le point limite de filtrabilité du mélange (qui pose pourtant problème pour le diesel BtL). Ceci se fait en laboratoire. Mais d'après nous, si on prend un pourcentage suffisamment petit par-rapport au pourcentage limite pour le point froid, le mélange aura aussi les bonnes propriétés de limite de filtrabilité.
- Mais cette mesure pour le point froid pose aussi problème. Déjà, on se limite à l'étude d'un diagramme binaire, alors que le diesel réunit un grand nombre de molécules. Ensuite, Il existe une multitude de types

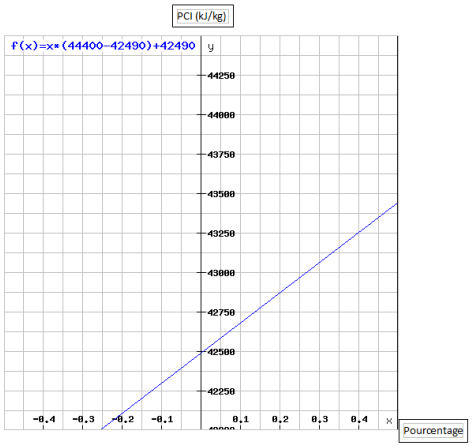
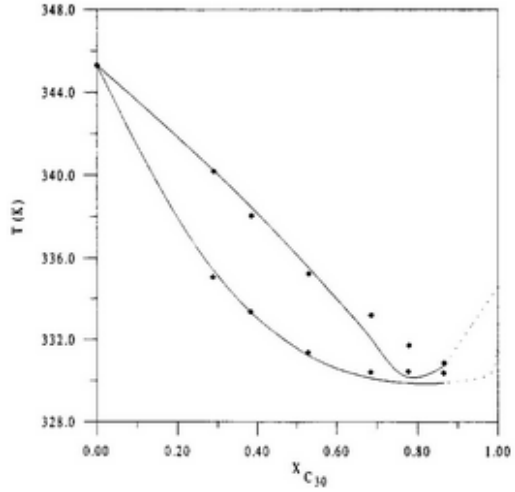


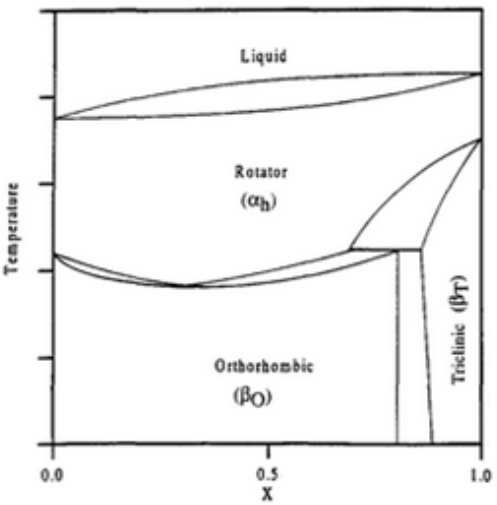
FIGURE M.4 – PCI $= f(p)$

de diagramme liquide-solide dont on a des exemples ci-dessous, tiré d'un article sur la chimie moléculaire des paraffines [17].

Dans le schéma M.5(b), ce sont les frontières liquide-rotator qui nous intéressent. Dans ce cas simple, on peut faire l'hypothèse d'une évolution linéaire de la température de fusion avec le pourcentage, ce qui rend le calcul fait plus haut possible. Mais dans le M.5(a), il y a présence d'une irrégularité, qui rend l'hypothèse invalide. Cette irrégularité est dûe à des structures cristallines éloignées ou des propriétés physiques très différentes. Cristophe Coquelet, directeur du centre thermodynamique et procédé, nous affirme que le diagramme des molécules qui nous concerne respecte la première forme sans irrégularité. L'hypothèse est donc validée.



(a) Diagramme liquide-solide C19-21



(b) Diagramme liquide-solide schématique

FIGURE M.5 – Diagrammes liquide-solide

Annexe N

Modélisation de la synthèse Fischer Tropsch sur AspenPlus

La modélisation de la réaction de création des alcanes et des alcools a nécessité une attention particulière. En effet, le logiciel AspenPlus ne permet pas de modéliser la cinétique des réactions, et donc la catalyse. De ce fait, nous avons dû faire certaines hypothèses.

Hypothèses

— Les fractions molaires en sortie (sans prendre en compte les molécules de H_2O, CO et H_2) sont imposées par les valeurs [20] :

Table N.1 – fraction molaire des différents composés en sortie du réacteur Fischer-Tropsch

Nom	Formule	Fraction molaire (en %)
Méthane	CH_4	5.6
Ethane	C_2H_6	1.1
Propane	C_3H_8	5.2
Octane	C_8H_{18}	20
Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	21.9
Docosane	$C_{22}H_{46}$	44.6
Méthanol	CH_3OH	1.6

— Le monoxyde de carbone CO est réactif limitant de notre système de réaction. En effet, la réaction n'est pas limité par l'équilibre : on peut donc supposer que 100% du CO est consommé [53].

— Les réactions s'effectuent de façon isotherme à 220°C et à 20 bar (afin de respecter les conditions de Fischer Tropsch à basse température) (cf. partie 4.1.). On admettra cependant une perte de charge de 1 bar au cours du passage dans le réacteur.

— Les réactions s'effectuent simultanément.

— La partie raffinage de la modélisation nous impose d'avoir un débit molaire d'alcanes et d'alcools en sortie $\dot{n}_{sortie} = 41$ mol/s.

— Le rapport H_2/CO du syngas en entrée est de 2.

Notations

— N : Nombre d'atome de carbone dans une molécule (confondu avec le nombre stœchiométrique devant les alcanes et alcools dans les réactions).
— α_N : Fraction molaire de la molécule ayant N atomes de carbone.
— $\dot{n}_{sortie}$: Débit molaire en alcanes et alcools en sortie du réacteur (en mol/s).
— $\dot{n}_{CO}$: Débit molaire de monoxyde de carbone en entrée du réacteur (en mol/s).
— $\dot{n}_{H_2}$: Débit molaire de dihydrogène en entrée du réacteur (en mol/s).

— $\dot{n}_{C_N}$: Débit molaire de molécule ayant N atomes de carbones en sortie (on séparera CH_4 et CH_3OH).
— $\dot{\xi}_N$: Molar extent (en mol/s).

Choix du réacteur

Le seul réacteur permettant d'imposer l'avancement de nos réactions est le "RStoic". C'est donc celui que nous utiliserons.

Configuration du réacteur

Dans ce réacteur, nous configurons nos 7 réactions :

Reactions

Rxn No.	Specification type	Stoichiometry
1	Molar extent	CARBO-01 + 3 HYDRO-01 --> METHA-01 + WATER
2	Molar extent	2 CARBO-01 + 5 HYDRO-01 --> ETHAN-01 + 2 WATER
3	Molar extent	3 CARBO-01 + 7 HYDRO-01 --> PROPA-01 + 3 WATER
4	Molar extent	8 CARBO-01 + 17 HYDRO-01 --> N-OCT-01 + 8 WATER
5	Molar extent	15 CARBO-01 + 31 HYDRO-01 --> N-PEN-01 + 15 WATER
6	Molar extent	22 CARBO-01 + 45 HYDRO-01 --> N-DOC-01 + 22 WATER
7	Molar extent	CARBO-01 + 2 HYDRO-01 --> METHA-02

FIGURE N.1 – Configuration des réactions

Afin de respecter le débit en sortie imposé par le raffinage, on configure le "molar extent" (qui correspond à l'avancement de la réaction en débit molaire) de la sorte :

$$\dot{\xi}_N = \alpha_N \cdot \dot{n}_{sortie}$$

Ainsi, on a donc :

$$\sum \dot{n}_{C_N} = \sum \dot{\xi}_N$$

$$\sum \dot{n}_{C_N} = \sum \alpha_N \cdot \dot{n}_{sortie}$$

$$\sum \dot{n}_{C_N} = 1 \cdot \dot{n}_{sortie}$$

On cherche maintenant à déterminer le débit molaire de CO en entrée afin qu'il soit entièrement consommé par les réactions. En ne prenant en compte que les composés carbonés, on peut dire que, pour chaque réaction :

$$N \text{ molécules de CO} \rightarrow \text{ une molécule de } C_N H_{2N+2} \text{ (ou de } CH_3OH)$$

De ce fait :

$$\dot{n}_{CO} = \sum N \cdot \dot{n}_{C_N}$$

$$\dot{n}_{CO} = \sum N \cdot \alpha_N \cdot \dot{n}_{sortie}$$

$$\dot{n}_{CO} = 610 \text{ mol/s}$$

Afin de respecter le rapport H_2/CO en entrée, on aura :

$$\dot{n}_{H_2} = 2 \cdot \dot{n}_{CO}$$

$$\dot{n}_{H_2} = 1220 \text{ mol/s}$$

Ce qui nous donne un débit requis de syngas de 1830 mol/s

Ainsi, on obtient en sortie du réacteur la composition attendue par la partie raffinage.

De plus, les réactions étant exothermiques, il nous est possible de récupérer la chaleur du réacteur afin de chauffer à une autre étape du système.

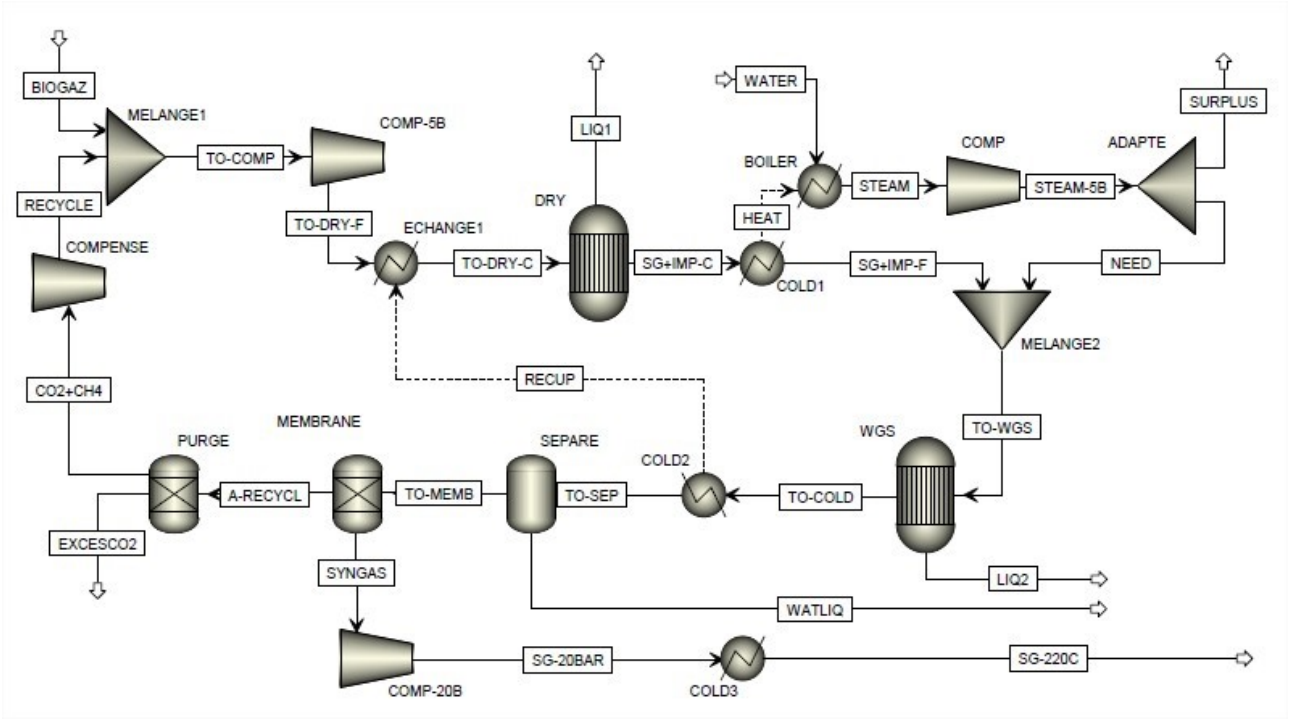


FIGURE N.2 – Modélisation de la partie syngas sur Aspen Plus

Du Biogaz au Syngas

La modélisation prend en entrée un biogaz déjà purifié : H_2S, H_2O, NH_3, et les siloxanes sont supposés déjà traités et éliminés, il ne reste donc plus que CH_4, CO_2 et un peu d'H_2 formé au cours de la méthanisation.

Le biogaz entre à une température de 350°C (température après traitement de H_2S), et est encore à pression atmosphérique, donc environ 1 bar. Le débit retenu est 274 000 m^3/hr, ce qui, compte tenu du fait que le biogaz est à 350°C, est équivalent à 4 Mt/an de biomasse.

Les réactions considérées dans le réacteur de Dry-Reforming, en considérant que les autres sont négligeables du fait du catalyseur, sont :

— Dry Methane Reforming : $CH_4 + CO_2 = 2\ CO + 2\ H_2$
— Reverse Water Gas Shift : $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$
— Steam Methane Reforming : $CH_4 + H_2O = CO + 3\ H_2$

La température de réaction est fixée à 750°C, la pression à 5 bars.

Le débit d'eau vaporisée (la vapeur étant destinée à la réaction de Water Gas Shift), est obtenu par tâtonnements afin d'obtenir une vapeur à température adéquate (chauffée grâce au refroidissement du gaz en sortie du DMR), et un ratio molaire H_2/CO final (après Water Gas Shift) un peu supérieur à 2. Il a été fixé à 145 m^3/hr, c'est-à-dire 1 270 000 m^3/an.

Dans le réacteur de Water Gas Shift, on ne considère que la réaction principale (toujours grâce à la catalyse) :

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Après séparation des liquides apparaissants lors du refroidissement en sortie du WGS, on extrait le syngas du circuit. Dans la modélisation, 100% du syngas (et 0% du reste) a été récupéré pour la synthèse Fischer-Tropsch, ce qui ne sera sans doute pas le cas en réalité.

On purge ensuite une partie du CO_2 (5%) avant de renvoyer le reste dans le circuit, et de même, on a fait l'hypothèse dans la simulation que seulement du CO_2 était évacué, mais il ne sera peut-être pas possible de bien séparer tous les constituants.

De plus, aucune perte de charge n'a été prise en compte dans la modélisation faute de données, mais elles

sont inévitables en réalité, le dernier compresseur, inutile dans la modélisation Aspen, a été rajouté car il sera nécessaire lors de la mise en place de l'unité.

On obtient finalement en sortie de l'unité de reformage du syngas à 220°C et 20 bars, avec un ratio H_2/CO égal à 2,5, et un débit de 12 000 kmol/hr (ou 3 300 mol/s), ce qui doit permettre ensuite d'obtenir les 100 000 t/an de diesel désirées.

Toutes les données relatives aux différents flux et à l'énergie nécessaire dans cette modélisation sont regroupées dans l'annexe X.

Annexe O

Contexte énergétique global

C'est dans les transports et l'électricité que cette demande d'énergie va augmenter le plus rapidement d'ici 2030. Le secteur des transports en France dépend à 97% des produits pétroliers [9].

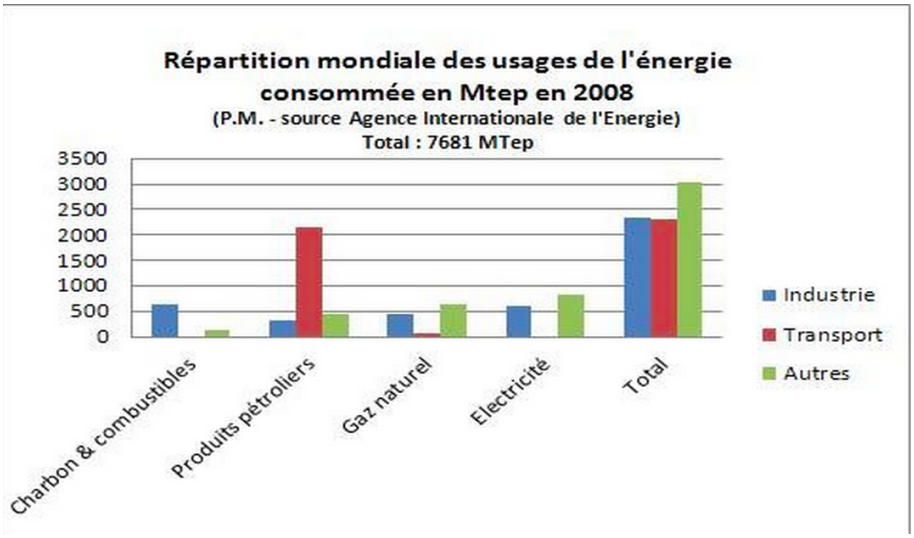


FIGURE O.1 – référence [52]

La demande mondiale en pétrole devrait passer de 92 millions de barils/jour en 2010 à 138,5 millions de barils/jour en 2030 selon les prévisions du FMI. Ressource fossile, le pétrole n'est pourtant pas disponible en quantité inépuisable :

> « Concernant le pétrole conventionnel, on a consommé jusqu'à aujourd'hui autour de 1000 milliards de barils de pétrole. Il resterait à produire (réserves existantes + réserves restant à découvrir) :
> — un peu plus de 1 000 milliards de barils de pétrole d'après l'ASPO (Association for the Study of Peak Oil)
> — plus de 2 000 milliards de barils (valeur moyenne) d'après l'USGS (United States Geological Survey). » [59]

Si les estimations sont variées selon les sources, il n'en demeure pas moins que, notre consommation étant en pleine expansion, l'épuisement des ressources en pétrole se mesure à l'échelle de quelques dizaines d'années. Diversifier les sources d'énergie dans les transports apparaît donc comme une nécessité dans la transition énergétique.

Marché de l'énergie et dépendance énergétique

En conséquence de cette crise énergétique mondiale, les relations géopolitiques sont fortement influencées par les importations ou exportations des ressources énergétiques. La France importe aujourd'hui près de 50% de sa consommation énergétique. En 2012 sa facture énergétique a atteint les 69 milliards d'euros, dont 55 milliards d'euros dus aux importations de pétrole. Cette dépendance énergétique soumet la France aux fluctuations

du marché mondial et aux exigences des pays exportateurs. Développer des énergies alternatives au pétrole permettrait donc aussi aux pays importateurs comme la France d'amorcer les premiers pas vers une indépendance énergétique [46].

Le commerce extérieur de l'énergie en 2012 (En millions d'euros courants)

	Importations CAF *			Exportations FAB *			Facture			
	2011	2012	2011-2012 (%)	2011	2012	2011-2012 (%)	2011	2012	2011-2012 (%)	2011-2012 (M€)
Combustibles minéraux solides	2 315	2 453	+ 5,9	41	38	- 7,6	2 274	2 415	+ 6,2	+ 141
Pétrole brut	37 665	36 991	- 1,8	295	287	- 2,9	37 370	36 704	- 1,8	- 666
Produits pétroliers raffinés	26 106	31 696	+ 21,4	13 080	13 746	+ 5,1	13 025	17 950	+ 37,8	+ 4 924
Total pétrole	**63 771**	**68 686**	**+ 7,7**	**13 376**	**14 033**	**+ 4,9**	**50 396**	**54 654**	**+ 8,4**	**+ 4 258**
Gaz	12 952	14 339	+ 10,7	1 359	855	- 37,1	11 593	13 484	+ 16,3	+ 1 891
Pétrole et gaz	**76 723**	**83 025**	**+ 8,2**	**14 734**	**14 887**	**+ 1,0**	**61 989**	**68 138**	**+ 9,9**	**+ 6 149**
Électricité	971	1 384	+ 42,5	3 591	3 255	- 9,4	-2 620	-1 871	- 28,6	+ 749
Total	**80 009**	**86 862**	**+ 8,6**	**18 366**	**18 180**	**- 1,0**	**61 643**	**68 682**	**+ 11,4**	**+ 7 039**

Source : données des Douanes, calculs SOeS

CAF : Cout, Assurance, Fret : inclut le transport jusqu'à la frontière
FAB : Franco A Bord : sans coût du transport jusqu'à frontière

FIGURE O.2 – Commerce extérieur de l'énergie en 2012

Changement climatique et directives européennes

Par ailleurs cette même expansion de la consommation énergétique pose le problème du changement climatique, induit principalement par les émissions de gaz à effet de serre. Le domaine des transports compte pour 19,2% des émissions de CO_2 au niveau mondial. Tous les pays de la planète sont aujourd'hui concernés par le réchauffement climatique, un défi majeur aux dimensions éthique, scientifique, économique et politique. Les mesures et les innovations contre les émissions de CO_2 doivent s'intensifier de manière coordonnée, ce qui justifie les accords internationaux, dont le Protocole de Kyoto, dont l'engagement principal est la réduction de 20% des émissions de gaz à effet de serre par rapport à 1990. Lors de la conférence de Copenhague en 2009, les Etats se sont imposé comme objectif de limiter le réchauffement en dessous de 2°C pour 2050. Au sein de l'Union Européenne, les pays membres se sont également engagés à réduire leurs émissions et à développer activement la part des énergies renouvelables. En 2003, l'Union Européenne a adopté une directive visant à promouvoir les biocarburants dans les transports. Elle fixait pour les états membres un objectif d'incorporation de 5,75% en énergie de biocarburants dans les carburants d'origine fossile pour 2010 [46].

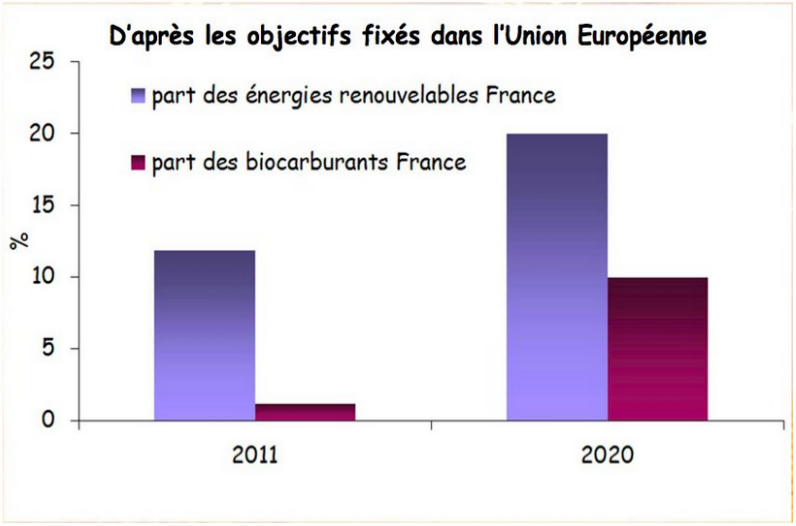


FIGURE O.3 – Objectifs à l'Horizon 2020

Dans le cadre de « l'Horizon 2020 », programme européen lancé en 2013 et doté de 79 milliards d'euros,

l'énergie produite à partir de sources renouvelables doit atteindre 20% de la consommation totale d'énergie, dont une part minimale de 10% de biocarburants dans la consommation totale d'essence et de gazole destinés au transport. Selon le rapport de la commission européenne pour les énergies renouvelables : « Face à la dépendance croissante de l'Europe vis-à-vis des combustibles fossiles, le recours à la biomasse constitue l'une des principales solutions pour assurer la sécurité d'approvisionnement et la durabilité de l'énergie en Europe » [22].

Le marché des biocarburants

Le marché mondial des biocarburants concerne aujourd'hui essentiellement le biodiesel et le bioéthanol. Etats-Unis, Argentine, Brésil et Indonésie sont les principaux pays exportateurs. En 2010, la consommation mondiale de biocarburants a représenté 3% de la consommation totale de carburants, soit 55 millions de tonnes équivalent pétrole (Mtep). Parmi ces biocarburants on retrouve 73% de bioéthanol, produit de fermentation du sucre, utilisable dans les motorisations essence, et 27% de biodiesel, produit à partir d'huiles végétales, pour les motorisations diesel. Essentiellement utilisés en mélange aux carburants conventionnels (jusqu'à 10% sans adaptation moteur), les biocarburants peuvent également être utilisés purs ou à de plus fortes teneurs dans des véhicules adaptés.

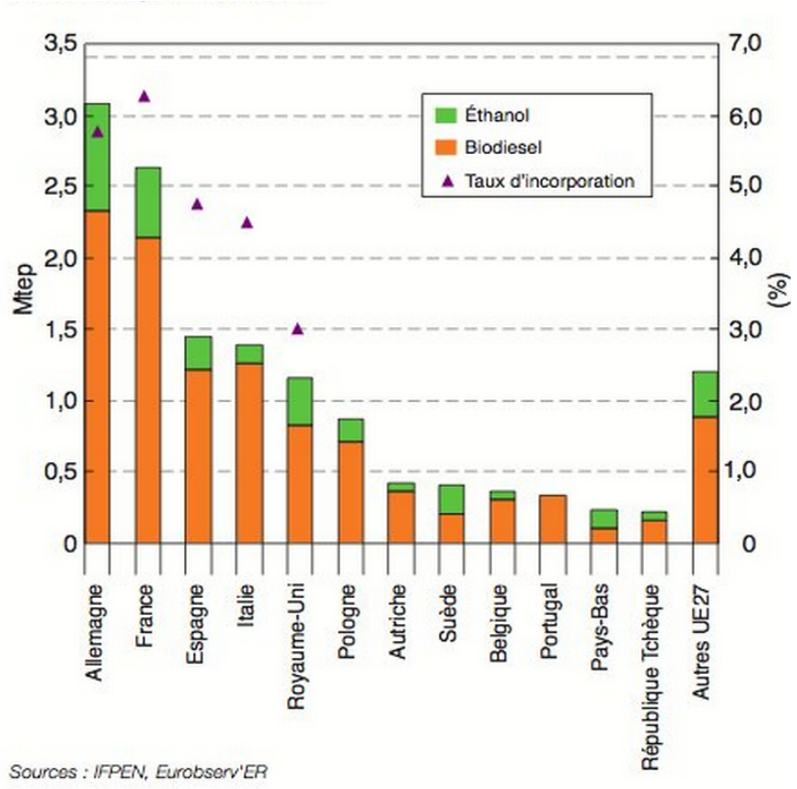


FIGURE O.4 – Répartition de la consommation de biodiesel et d'éthanol dans l'UE en 2010

La France, 2ème pays consommateur de biocarburants en Europe, est le pays avec le plus fort taux d'incorporation (fixé à 10% au minimum pour 2020). Cependant, ces biocarburants consommés en France et en Europe sont en grande partie importés : 82% de l'ensemble des importations de biodiesel dans le monde est dirigé vers l'UE. Si les Etats-Unis étaient entre 2007 et 2009 le principal fournisseur de biodiesel de l'Union Européenne, à l'heure actuelle les importations extra-européennes ont pour origine l'Argentine (56%) et l'Indonésie (24%). Le bioéthanol brésilien a historiquement dominé le marché de l'exportation ; cependant les récentes évolutions des marchés ont placé les Etats-Unis en position de leader mondial pour l'exportation de bioéthanol [45].

Annexe P

Calcul économique

Détail des calculs

Tous les calculs proposés ici ont été faits en prenant comme argument la production annuelle visée de carburant (p en milliers de tonnes). Les résultats obtenus sont des résultats annuels, sauf pour le capital initial.

Investissements initiaux

On commence par évaluer le coût des installations de fischer tropsch une unité de capacité de 1000bl/j i.e. de 42 961t/an coûte 95 millions d'euros [44] c'est à dire 95 000/42,961 = 2211 euros /t/an d'où *un capital GTL de 2,211*p M€*

On évalue ensuite le coût des installations de méthanisation, [18]

Il coûte 0,903M€ d'implanter une unité de méthanisation de capacité 100 m^3 de méthane /h ie. 67kg de methane/h ie. 562,8t de methane /an ie. 337,7 t de diesel/an (rendement explicités plus bas).

*D'où un capital de méthanisation de 2,674 *p M€*

Frais courants

Le prix moyen de matière premiere s'élève à environ 45€/t transport compris, or une tonne de matière première génère environ 300 m^3 de biogaz par an à teneur massique en méthane d'environ 60% **??**. Donc une tonne de biomasse génère environ 333 kg de biogaz, c'est à dire 0,233 tonnes de méthane. Or le rendement massique du procédé GTL est d'environ 0,6 [25]. Une tonne de bio-masse mène donc à 0,1399 tonnes de diesel. *La consommation de biomasse en milliers de tonnes vaut donc 7,15*p*

*Le coût de la matière première est donc 0,322*p M€*

De plus, le procédé de méthanisation coûte environ 3,4ct/kWh [18] soit 23,8ct/m^3 soit 21,44ct/(kg de biogaz), ou encore 30,6ct/(kg de méthane) soit 51,05ct/(kg de diesel). On obtient donc un coût du procédé de méthanisation de l'ordre de 0,5105*p M€

Enfin, il faut prendre en compte le prix du procédé GTL. Il coûte annuellement 2030 M€ pour produire 118000bl/j = 5 069 492 t/an [10]. Soit un *coût du procédé GTL de l'ordre de 0,4004*p M€.*

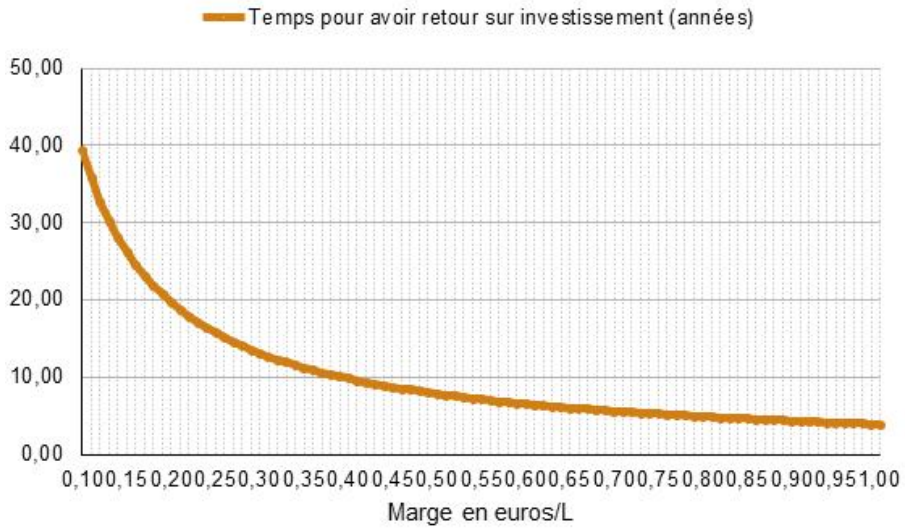


FIGURE P.1 – Évolution du temps de retour sur investissement en fonction de la marge par litre

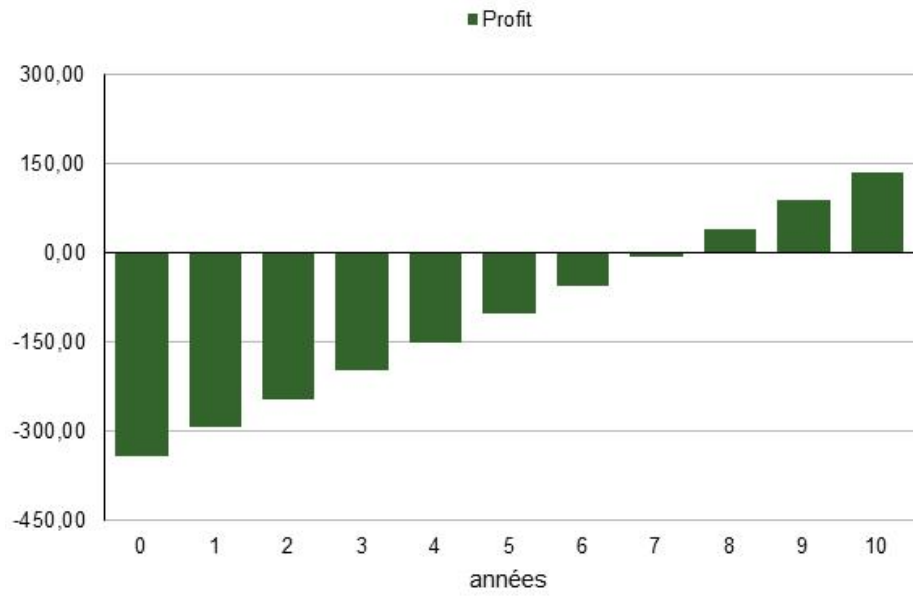


FIGURE P.2 – Évolution du profit en millions d'euros généré au cours du temps pour notre tonnage

Annexe Q

Dimensionnement

Syngas

Fischer Tropsch

Coût du réacteur

On investit dans un réacteur de 4.4m de diamètre et 20m de hauteur, qui produit 3000 barils de diesel par jour.

Calcul de l'épaisseur des parois e :

$$e = \frac{P \cdot R}{\alpha \cdot t - 0.6 \cdot P} + 0.003$$

$\alpha = 1.00$: coefficient de soudure
t = 1100 bar : contrainte maximale pour de l'acier inoxydable type T AI8
P = 19 bar : pression relative
R = 2.2 m : rayon du réacteur
D'où e = 4 cm

Calcul du poids de la virole :

$$p = 24.7 \cdot D' \cdot H \cdot e$$

D'= 4.4m : diamètre de la virole
H = 20m : hauteur de la virole
e = 40mm : épaisseur de la virole et des fonds
D'où Poids de la virole = 86944kg

Calcul du Poids fonds :

$$\text{Poids fonds} = \text{poids unitaire} \cdot e$$

Poids unitaire = 4kg
e = 40mm : épaisseur
D'où Poids fonds = 160 kg

Pour calculer les prix actuels, le site de l'INSEE < http ://www.insee.fr/fr/themes/calcul-pouvoir-achat.asp> permet de convertir les francs de 1975 en euros de 2013.

Calcul du prix des externes :

$$\text{Prix des externes} = \text{Prix de base} \cdot (\text{poids virole} + \text{poids fonds}) \cdot fe \cdot fm$$

Prix de base = 7 F(1975) par kg
Fe = 0.9 : facteur correctif sur l'épaisseur
Fm = 3 : facteur correctif sur la nature du matériau
D'où Prix des externes = 3024 F(1975) = 2057€

Calcul du prix base chemisage :

$$(3.14 \cdot D' \cdot H + \text{Sfonds}) \cdot 875$$

D' = 4.4 m
H = 20 m
Sfonds = 3.14 * 2.2^2
D'où Prix base chemisage = 255084 F(1975) = 173 550€

Calcul du prix chemisage :

$$\text{prix chemisage} = \text{prix base chemisage} \cdot f''e \cdot f''m$$

F"e = 1.0 : facteur correctif lié à l'épaisseur
F"m = 1.0 : facteur correctif lié au matériau
Prix chemisage = 173 550 €

On retient un coût global de 200 000€, qu'il faut multiplier par deux pour inclure le montage.
Le coût du réacteur s'élève donc à environ 400 000€ d'après cette méthode de calcul.

Une puissance de réacteur slurry raisonnable est de 500W/m^3 [x]. Ici, on compte 150MW nécessaires au fonctionnement du réacteur.
Coût de l'électricité pour un professionnel : 7,71 centimes d'euros.
Sur un an, le réacteur consomme : 150 000 * 8760 = 1.314 . 10^9 kWh
Ce qui revient à 100 M€ par an.

Coût du four

Le four étant supposé isobare à pression atmosphérique, le premier principe de la thermodynamique donne :
ΔH = Q = 2.62MW déterminé avec l'aide d'ASPEN.
D'où Q = 2.25.10^6 kcal/h

Calcul du prix du four

$$\text{Prix four} = \text{prix base} \cdot (1 + fd + fm + fp)$$

Fd = 0 : facteur correctif de type
Fm= 0 : facteur correctif de matériau
Fp = 0 : facteur correctif de pression
Prix four = 2.5.10^5 F(1975) = 170 000€
Avec le montage, le montant d'achat du four s'élève à 340 000 €

Sur un an, le four consomme $2.62 \cdot 24 \cdot 365 = 2.3.10^7$ kWh
Donc la dépense en électricité s'élève à $2.3 \cdot 10^7 \cdot 0.071 = 1.6$ M€ par an.
Ces calculs reposent sur une méthode datant de 1975 qui peut être dépassée. Les grandeurs telles que les facteurs correctifs ont été déterminées à partir de courbes étalon relatives à 1975.

De plus, le réacteur de type slurry n'est pas mentionné dans l'ouvrage utilisé : les calculs se rapportent à un type de réacteur lambda.
En conclusion, ce chiffrage ne donne qu'un ordre de grandeur des sommes investies.

Ces calculs et données ont été obtenus grâce aux sources suivantes : [68], [69], [37]

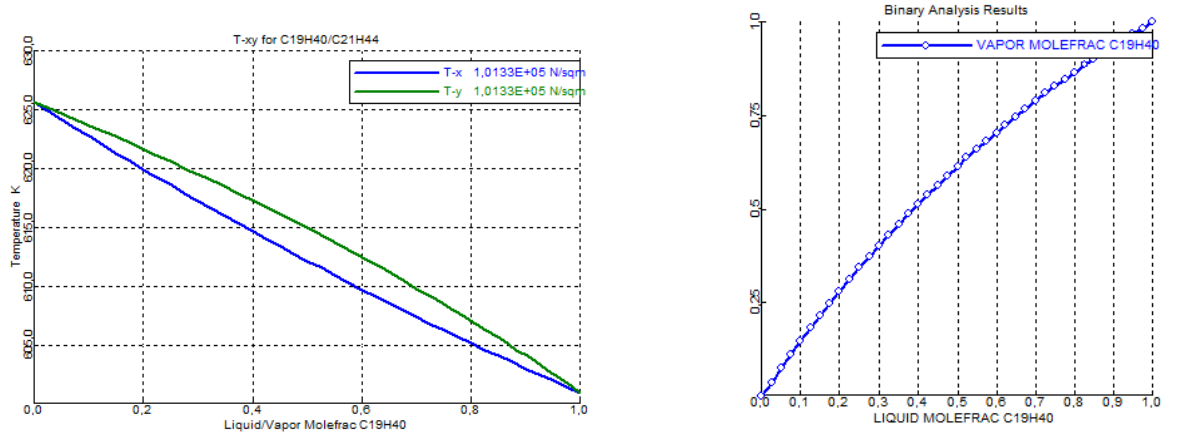
Dimensionnement et prix de la colonne de raffinage

Le calcul de la hauteur et du diamètre de la colonne s'appuie sur le débit souhaité de diesel et des propriétés relatives des constituants de l'alimentation de la colonne.

Nombre de plateaux théoriques

Présentation de la méthode pour un mélange binaire

On suppose ici que l'alimentation de la colonne est constituée d'un mélange binaire. Par la suite on considérera le mélange $C_{19}H_{40}/C_{21}H_{44}$.



(a) Diagramme binaire

(b) Fraction molaire en $C_{19}H_{40}$ dans la phase vapeur en fonction de la fraction molaire en $C_{21}H_{44}$ dans la phase liquide

FIGURE Q.1 – Diagrammes binaires pour le mélange $C_{19}H_{40}$-$C_{21}H_{44}$

A l'aide du diagramme binaire du mélange Q.1(a), on trace l'évolution de la fraction molaire en $C_{19}H_{40}$ dans la phase vapeur en fonction de la fraction molaire en $C_{19}H_{40}$ dans la phase liquide Q.1(b). On applique ensuite la méthode McCabe-Thiele, illustrée par la figure Q.2 pour déterminer le nombre de plateaux théorique.

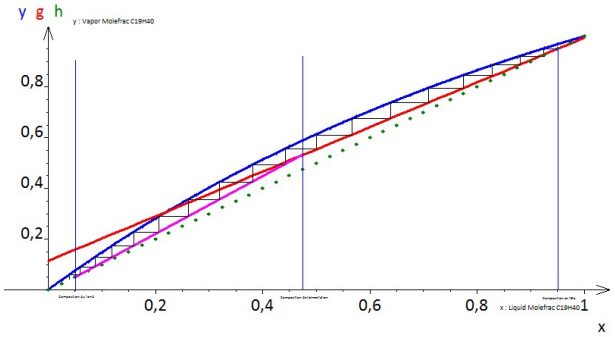


FIGURE Q.2 – Illustration de la méthode McCabe-Thiele pour le mélange $C_{19}H_{40}$-$C_{21}H_{44}$

Le nombre de droites horizontales tracées permet de déterminer le nombre de plateaux théoriques N_t.

Pour une colonne à distiller avec soutirages

On suppose que le nombre de plateaux de la colonne avec soutirages est égal au nombre de plateaux nécessaires pour séparer les deux constituants du mélange total dont la volatilité relative est faible.. Ici, les deux constituants les plus délicats à séparer sont ceux qui ont été considérés précédemment.

Pour cette colonne, 18 plateaux sont donc nécessaires.

Diamètre de la colonne

N.B. : Les calculs suivants s'appuient tous sur [14].

La densité de la phase vapeur s'écrit (donnée en kg/m^3) :

$$d_v = \frac{M}{22,4 \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{1}{P}}$$

avec :

— M : masse moléculaire de la vapeur
— T : température de calcul (°K)
— P : pression de calcul (bar)

On détermine la densité de phase liquide d_l à l'aide des modélisations faites sous Aspen.

La charge vapeur s'obtient à partir de l'expression suivante :

$$V = D(1+R) \cdot \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{1}{P}$$

avec (dans les conditions de tête de colonne) :

— D : débit de distillat (kmole/h)
— T : température de calcul (°K) ; $T = 300$°K
— P : pression de calcul (bar) ; $P = 1$ bar

Enfin, le diamètre de la colonne s'écrit :

$$D = \sqrt{\frac{4V}{\pi \cdot C \cdot \sqrt{\frac{d_l}{d_v} - 1}}}$$

avec C une constante d'espacement, égale à 0,0537 pour un espacement de 60 cm. On obtient *D = 2,6m.*

Hauteur de la colonne

En première approximation, on peut considérer le découpage suivant pour déterminer la hauteur de la colonne H :

— distance entre la tête et le premier plateau : 1 m ;
— distance entre le fond et le dernier plateau : 2 à 3 m ;
— espace occupé par les plateaux : espacement·nombre de plateaux ;
— trou d'homme (espace laissé pour des vérifications de la colonne) : équivalent à un espacement entre plateaux, tous les dix plateaux

Le calcul donne donc *H = 15,4 m*

Prix de la colonne

N.B. 1 : Les calculs suivants s'appuient tous sur [14]
N.B 2 : Les estimations sont basées sur les données des années 1980

Frais pris en compte

Dans le calcul du prix de la colonne sont considérés les frais concernant :

— La virole (enveloppe de la colonne à distiller)
— Les fonds (en tête en en pied de colonne)
— La jupe-support (prolongation du fond de la colonne)
— Les accessoires (de mesures par exemple)
— Le placage
— Le chemisage
— Les plateaux

Calcul des poids

Il s'agit de déterminer dans un premier temps les poids de la virole , des fonds et de la jupe-support. Ils sont donnés par les formules suivantes (les résultats sont en kg)

— *Poids de la virole* $\mathrm{M}_v = 24,7 \cdot D \cdot H \cdot e$ avec D le diamètre de la virole, H sa hauteur et e son épaisseur (on prendra e = 5 mm). On obtient M_v = *4950 kg.*

— *Poids de la jupe-support* M_j :la formule précédente s'applique avec H=5 m, e=10 mm et D le diamètre de la virole. On obtient M_j = *3200 kg.*

— *Poids des fonds* M_f : On se réfère au graphe Q pour déterminer le prix de base pour une épaisseur de 1 mm en on multiplie cette valeur par l'épaisseur des fonds (qui sera supposée égale à l'épaisseur de la virole) pour obtenir finalement M_f = *500 kg.*

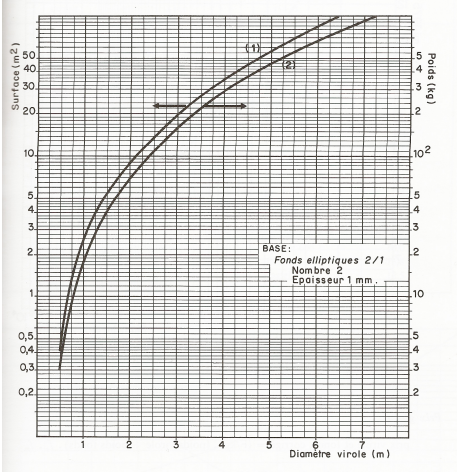


FIGURE Q.3 – Détermination pour deux fonds : de la surface (1) et du poids unitaire (2)

Prix de base du placage et du chemisage

Le prix de base du placage en F est obtenu par l'expression suivante

$$\text{Prix de base du placage} = (3,14 \cdot D \cdot H + S_{fonds}) \cdot 525$$

avec :

— D diamètre de la virole (m)

— H hauteur de la virole (m)

— S_{fonds} surface des fonds résultant du graphique de la figure Q courbe (1).

Pour le prix de base du chemisage, on a :

$$\text{Prix de base du chemisage} = (3,14 \cdot D \cdot H + S_{fonds}) \cdot 875$$

Prix de base et corrections

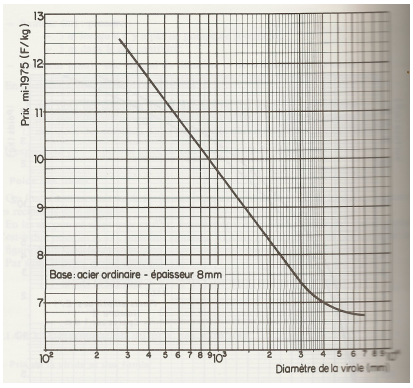
Le prix de base de la virole, des fonds, de la jupe, des accessoires et des plateaux se déterminent à l'aide des graphes Q.4.

Ces prix sont donnés pour des matériaux et épaisseurs particuliers. À ces prix de bases il est nécessaire d'apporter des corrections en fonction du matériau employé, des épaisseurs choisies, de la qualité souhaitée etc. Des tables de facteurs correctifs sont présentées en [14] et sont multipliés aux prix de base pour obtenir le prix corrigé. Pour les résultats suivants, des coefficients moyens seront considérés.

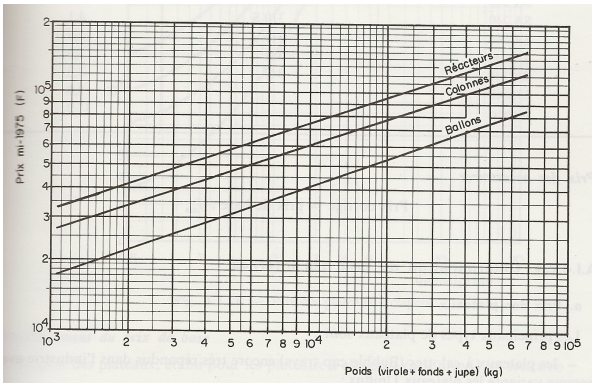
Prix total

Le tableau Q.1 résume les prix des divers éléments :

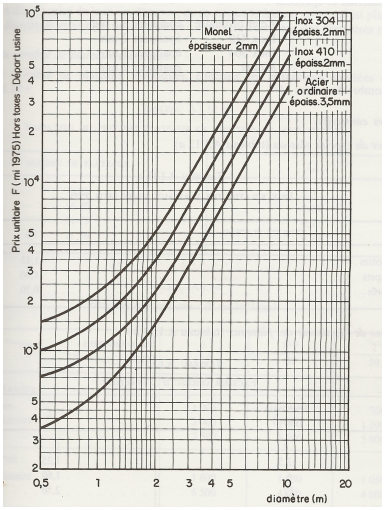
Soit *275 000 €*, en prenant en compte les taux d'actualisations.



(a) Virole, fonds et jupe



(b) Accessoires



(c) Plateau

FIGURE Q.4 – Prix de bases de la virole, de la jupe et des fonds, des accessoires et des plateaux

Prix du réacteur d'hydrocraquage

Capacité du réacteur

En appliquant la conservation du débit au réacteur, en sachant qu'environ 30% des chaînes lourdes ne sont pas traités.

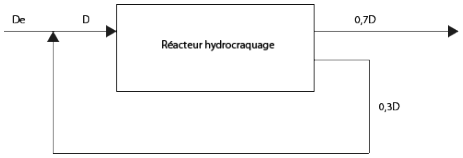


FIGURE Q.5 – Schéma du réacteur

On a (cf. Q) $D = D_e + 0,3D$, soit une capacité $D = \frac{1}{0,7}D$ avec D_e le débit massique en chaîne lourde en entrée, soit $0,446 \cdot D$ [20] où D est le débit massique en sortie de la synthèse Fischer-Tropsch.

Prix du réacteur

En première approximation, on peut supposer que le prix du réacteur d'hydrocraquage est égal au prix d'une colonne à distiller pour des capacités équivalentes. Il suffit alors d'appliquer le facteur d'exponentiation pour une colonne à plateaux qui est de 0,73. Ainsi, le prix du réacteur est égal à :

$$\text{Prix du réacteur} = \text{Prix de la colonne} \left(\frac{\text{Capacité de la colonne}}{\text{Capacité du réacteur}} \right)^{0,73}$$

Soit environ *150 000 €*.

Table Q.1 – Coûts d'une colonne à distiller

Elément	Prix corrigé (F)
Virole et fonds	136367
Jupe	29284,
Placage	88657
Chemisage	147761
Accessoires	18000
Plateaux	89537
Total	586049

Frais de fonctionnements

Hydrogène pour l'hydrocraquage

D'après Q, l'hydrocraqueur traite 265 052 kmol/an d'hydrocarbures lourds. Et d'après la stœchiométrie de la réaction d'hydrocraquage, il consomme tout autant d'hydrogène, soit 530 104 kg/an d'hydrogène. Avec un prix de 1,5 €/kg d'hydrogène [13], on obtient une facture en hydrogène d'environ *800 000 € par an.*

Consommation énergétique

En appliquant le premier principe de la thermodynamique (avec les enthalpies déterminées sous Aspen), on obtient une puissance consommée par la colonne d'environ 3,7 MW, soit environ 5 MW pour toute la raffinerie (ie. en prenant en compte l'hydrocraqueur).

En considérant que toute cette puissance consommée est d'origine électrique (avec 0,05 € le kW d'électricité) avec un rendement de 1 pour les installations, on a une facture énergétique de 2 400 000 € par an.

Annexe R

Analyse économique de notre unité de production

Insertion dans le marché

Matières Premières	Prix ressources /Litre de ressources	Prix ressources /tonnes de ressources	Rendement méthanisation en m3/tonnes	Prix ressources /m3 de biogaz	Prix de méhanisation /m3 de biogaz	Prix du biogaz /m3	Prix du reformage+snthèse FT ou raffinage/baril de carburant	Prix du reformage+snthèse FT ou raffinage/Litre de carburant	Rendement massique (FT+reformage ou raffinage)	Prix ressources (biogaz ou pétrole) /Litres de carburant	Prix de production du carburant	Frais de logistique	Marge avant impôts	TVA	Prix du produit /Litre
Fossile	0,35 €	457,23 €					$12,13	0,06 €	0,85	0,42 €	0,48 €	0,10 €	0,01 €	0,12 €	0,59 €
BGTL		45,00 €	210,00	0,21 €	0,18 €	0,39 €	$60,53	0,38 €	0,42	0,64 €	1,03 €	0,10 €	0,55 €	0,34 €	1,68 €

Prix Mélange x)Biodiesel (1 x)Fossile	0,80 €
Prix Diesel Fossile+TICPE	1,17 €
Prix Mélange+TICPE	1,36 €

Tonnage de carburant /an	100000
Coûts fixes Meuros/an	10 000 000,00 €
Prix de méthanisation /kWh	0,03 €
Prix de production synfuel/an/(118000 baril/jour)	$2 500 000 000,00
Prix du pétrole /baril	$70,00
Prix de la biomasse /tonne	45,00 €
TICPE gazole /hl	46,81 €
TICPE biodiesel de synthèse /hl	8,00 €
taux de biodiesel x	20

FIGURE R.1 – Résumé des calculs

Les calculs menés s'appuient sur les données référencés dans la partie « Comptabilité économique », auxquelles il faut rajouter les coûts relatifs au raffinage du pétrole utilisant le prix du baril de pétrole, le prix du raffinage a été estimé à l'aide de données de pourcentages (6,6% [1] du prix du diesel à la pompe en 2013 contre 48,9% de taxes, connaissant les taxes en 2013 nous avons le prix du raffinage au litre), le rendement massique qui vaut 0,85 [56] et enfin les frais de logistiques et la marge avant impôts. Les calculs relatifs au carburant 20% BioDiesel/80% DieselFossile est une simple moyenne pondérée. Le tableur Excel R.1 nous permet ainsi de régler plusieurs paramètres comme le prix du baril et les TICPE (taxe intérieur de consommation de produits énergétiques).

TABLE R.1 – Evolution des prix du Diesel Fossile et du Biodiesel (mélangé) selon le prix du baril de pétrole

Prix du baril de pétrole	Prix du diesel fossile	Prix du mélange
$60,00	1,10 €	1,30 €
$65,00	1,14 €	1,33 €
$70,00	1,17 €	1,36 €
$75,00	1,21 €	1,39 €
$80,00	1,25 €	1,42 €
$85,00	1,28 €	1,44 €
$90,00	1,32 €	1,47 €
$95,00	1,35 €	1,50 €
$100,00	1,39 €	1,53 €
$105,00	1,42 €	1,56 €
$110,00	1,46 €	1,59 €
$115,00	1,50 €	1,61 €
$120,00	1,53 €	1,64 €
$125,00	1,57 €	1,67 €
$130,00	1,60 €	1,70 €
$135,00	1,64 €	1,73 €
$140,00	1,67 €	1,76 €
$145,00	1,71 €	1,79 €
$150,00	1,74 €	1,81 €
$155,00	1,78 €	1,84 €
$160,00	1,82 €	1,87 €
$165,00	1,85 €	1,90 €
$170,00	1,89 €	1,93 €
$175,00	1,92 €	1,96 €
$180,00	1,96 €	1,98 €
$185,00	1,99 €	2,01 €
$190,00	2,03 €	2,04 €
$195,00	2,06 €	2,07 €
$200,00	2,10 €	2,10 €
$205,00	2,14 €	2,13 €
$210,00	2,17 €	2,16 €
$215,00	2,21 €	2,18 €
$220,00	2,24 €	2,21 €

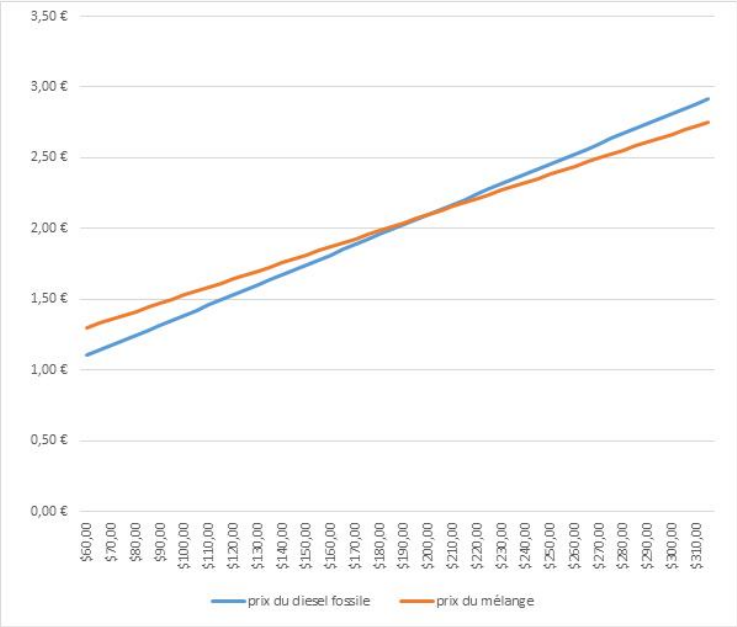


FIGURE R.2 – Evolution des prix du Diesel Fossile et du Biodiesel (mélangé) selon le prix du baril de pétrole

Table R.2 – Evolution des prix du Diesel Fossile et du Biodiesel (mélangé) selon le prix de la TICPE

TICPE Diesel	46,80 €	50,80 €	54,80 €	58,80 €	62,80 €	66,80 €	70,80 €	74,80 €	78,80 €	82,80 €	86,80 €
Prix du Diesel Fossile	1,17 €	1,21 €	1,25 €	1,29 €	1,33 €	1,37 €	1,41 €	1,45 €	1,49 €	1,53 €	1,57 €
Prix du mélange	1,36 €	1,39 €	1,42 €	1,45 €	1,49 €	1,52 €	1,55 €	1,58 €	1,61 €	1,65 €	1,68 €

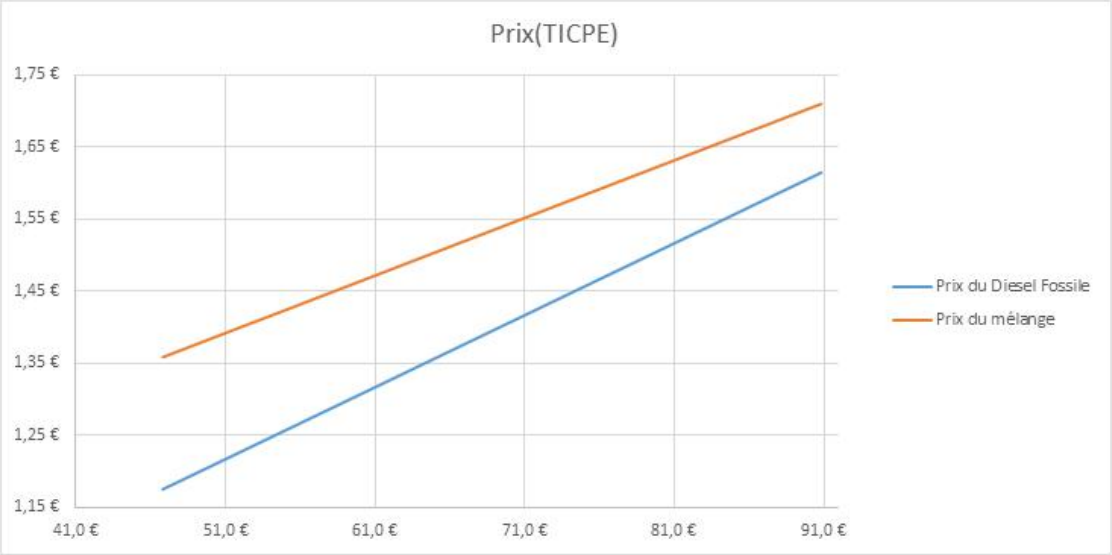


Figure R.3 – Evolution des prix du Diesel Fossile et du Biodiesel (mélangé) selon le prix de la TICPE

Table R.3 – Evolution des prix en fonction des deux paramètres

Année	Prix du baril de pétrole	TICPE Diesel fossile	Prix du diesel fossile	Prix du mélange
0	$72,00	$46,81	1,19 €	1,37 €
1	$78,00	$51,81	1,23 €	1,40 €
2	$84,00	$56,81	1,37 €	1,52 €
3	$90,00	$61,81	1,46 €	1,59 €
4	$96,00	$66,81	1,56 €	1,66 €
5	$102,00	$71,81	1,65 €	1,74 €
6	$108,00	$76,81	1,74 €	1,81 €
7	$114,00	$81,81	1,84 €	1,89 €
8	$120,00	$86,81	1,93 €	1,96 €
9	$126,00	$91,81	2,02 €	2,03 €
10	$132,00	$96,81	2,11 €	2,11 €

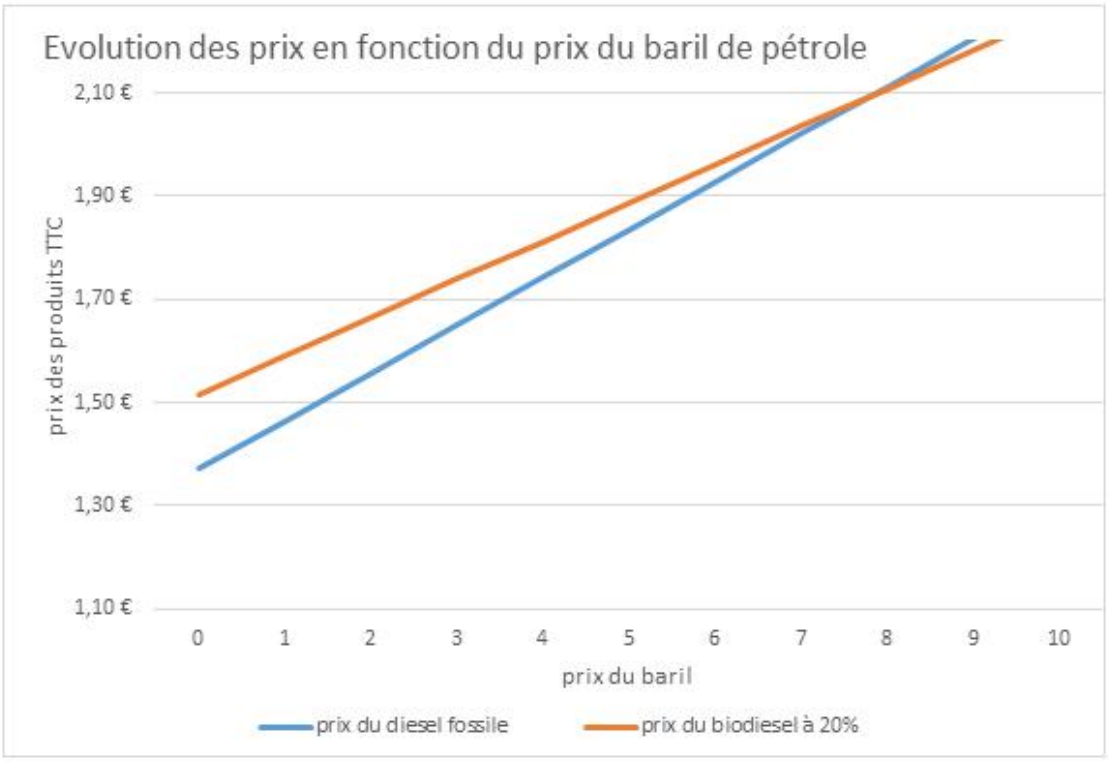


FIGURE R.4 – Evolution des prix du Diesel Fossile et du Biodiesel (mélangé) selon le prix du baril de pétrole

Annexe S

Journal de bord

1 - Première semaine

Lundi 17 novembre

Matin

Nous avons rencontré les encadrants du MIG Fischer Tropsch : Christophe Coquelet, Alain Gaunaud, enseignant-chercheurs à Mines ParisTech et Philippe Arpentinier ingénieur R&D chez AIR LIQUIDE. Ils nous ont présenté le projet dans sa globalité, puis, nous avons créé trois groupes de mini-projet qui s'intéresseront à différents aspects du projet :

Groupe 1 : Etude de marché et stratégie (matière première à exploiter, lieu, produits).

Groupe 2 : Génération et purification du syngas.

Groupe 3 : Synthèse Fischer Tropsch et obtention des produits finaux.

Après-midi

Christophe nous a présenté le procédé Fischer Tropsch plus précisément en l'illustrant avec les procédés de l'entreprise Sasol en Afrique du Sud. Cela nous a permis de mieux saisir le contexte et les enjeux au niveau mondial.

Mardi 18 novembre

Nous nous sommes rendus au CEA (le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives) à Grenoble. Nous avons passé la journée avec Capucine Dupont, une chercheuse qui effectue actuellement des recherches sur l'usage industriel de la biomasse. Elle nous a présenté l'état actuel des recherches, les différents usages, les procédés, et les perspectives liées à son utilisation. Ensuite, nous avons visité des laboratoires de recherches portant sur le prétraitement de la biomasse (torréfaction, pyrolyse, etc.).

Mercredi 19 novembre

Matin

Nous avons passé la matinée à Vitry-sur-Seine dans le récent atelier de fabrication d'échangeurs de chaleur en aluminium brasé d'AIR LIQUIDE. Nicolas Richet, ingénieur R&D chez AIR LIQUIDE, nous a présenté l'intégralité de la chaîne de production ainsi que le laboratoire de Recherche et Développement. Cela nous a offert une vision concrète non seulement d'une usine, mais aussi de la stratégie industrielle. En effet, AIR LIQUIDE a décidé de produire ses propres échangeurs plutôt que de continuer à les acheter.

Après-midi

Nous avons travaillé en groupe de mini-projet. Ça a été l'occasion de nous organiser et de réfléchir tous ensemble à la direction que nous devions prendre.

Jeudi 20 novembre

Matin

Philippe Arpentinier nous a présenté la simulation de procédés sur le logiciel AspenPlus. Nous nous sommes ensuite familiarisés avec son utilisation au cours d'exercices pratiques.

Après-midi

Nous avons commencé à utiliser AspenPlus dans le cadre de nos mini-projets, notamment pour les groupes 2 et 3 : modélisation des procédés de création de syngas et synthèse Fischer Tropsch.

Vendredi 21 novembre

Matin

Nous avons assisté à une conférence de Jean-Pierre Tranier, R&D Program Director Air & CO_2 chez AIR LIQUIDE. Il nous a présenté la dynamique de recherche et développement en lien avec les défis mondiaux de demain dans tous les domaines d'application de l'industrie des gaz de l'air (urbanisation, technologie, transport, solaire, santé).

De plus, dans l'optique de réduire les émissions de gaz à effet de serre, AIR LIQUIDE oriente sa recherche vers non seulement le captage du CO_2, mais aussi la prévention de sa formation et sa revalorisation. Nous avons pu mettre ces informations en relation avec notre projet : en effet, afin de respecter les normes actuelles et futures, notre procédé ne pourra pas rejeter une trop grande quantité de CO_2.

Après-midi

L'après-midi a été dédiée à un premier bilan, pour lequel chaque groupe a présenté son avancement. Le premier groupe a sélectionné deux matières premières intéressantes : la biomasse et le gaz naturel, ainsi que le produit en adéquation avec la demande actuelle : le Diesel. Le second groupe a défini les étapes de la gazéification à base de charbon, gaz naturel et biomasse. Enfin, le troisième groupe s'est scindé pour répartir les deux étapes : synthèse FT et raffinage. La théorie est comprise, il reste à modéliser sur AspenPlus. Nous avons été conseillés par nos encadrants pour la bonne poursuite du projet.

2 - Deuxième semaine

Lundi 24 novembre

Matin

Nous nous sommes rendus au CRCD d'AIR LIQUIDE à Jouy-en-Josas pour assister à une conférence de Philippe Arpentinier portant sur la gazéification à partir du gaz naturel. Cela a permis au groupe 2 d'avoir un aperçu des différentes méthodes de transformation du gaz naturel en syngas.

Après-midi

Nous avons participé à un atelier encadré par l'équipe de la bibliothèque des Mines de Paris afin d'apprendre à faire des recherches sur les différentes bases de données proposées par l'école et à rédiger une bibliographie selon les règles usuelles.

Mardi 25 novembre

Matin

Jean-Pierre Dal Pont, président de la SFGP (Société Française du Génie des Procédés), est venu nous faire une présentation dynamique traitant de la réalisation d'un projet à l'échelle d'une entreprise (notamment en termes de gestion, économie et investissement). Il a illustré son propos par des exemples de projets qu'il a lui-même menés.

Après-midi

Nous avons fait un point entre les groupes afin de réfléchir aux choix à faire. En effet, chaque groupe dépend des deux autres dans le choix de ses procédés, réactifs en entrée et produit en sortie.

Mercredi 26 novembre

Matin

Nous nous sommes rendus au centre d'ingénierie d'AIR LIQUIDE à Champigny-sur-Marne. Nous avons assisté à une présentation de Pierre Nguyen, Directeur Activités Site chez AIR LIQUIDE, portant sur la réali-

sation d'un projet d'ingénierie dans sa totalité (du besoin, jusqu ?au lancement d'une usine, en passant par la formation d'une équipe, la conception, la construction, etc.)

Il nous a ensuite proposé un jeu de rôle dans lequel nous incarnions des ingénieurs devant réagir à des situations problématiques (accident, retard, faillite de partenaire, etc.) lors de la réalisation d'un projet industriel tel que ceux menés par AIR LIQUIDE.

Cela nous a permis d'avoir une vision plus globale de notre projet, notamment sur ce qui touche aux aspects budget, sécurité, partenaires, planning et communication.

Après-midi

Nous avons poursuivi nos travaux en groupes de mini-projet, et élaboré ensemble une ébauche du plan du rapport, que nous commençons déjà à rédiger.

Jeudi 27 novembre

Toute la journée, nous avons travaillé sur nos mini-projets, aidés par Christophe et Philippe (notamment pour la modélisation AspenPlus).

Vendredi 28 novembre

Matin

Nous avons assisté à une présentation de Jean-Christophe Rostaing, à la direction scientifique chez AIR LIQUIDE et responsable de projet, sur l'utilisation des plasmas dans la recherche industrielle. Cela nous a donné un apreçu des perspectives offertes par cette technologie dans l'industrie des gaz de l'air. De plus, nous avons pris conscience de l'importance du travail de recherche en amont du développement de nouveaux procédés industriels.

Après-midi

Au cours d'une synthèse avec les encadrants, nous avons, groupe par groupe, présenté le travail réalisé jusque là, les obstacles rencontrés, ainsi que nos objectifs pour la suite. De plus, nous avons, ensemble, étoffé le plan de notre rapport. Le premier groupe a finalement choisi la biomasse comme matière première, pour effectuer une méthanisation suivie d'une transformation en syngas. Il a étudié les enjeux économiques et concernant la localisation de l'usine. Le second groupe a étudié plusieurs voies de gazéification en attendant qu'il soit fixé sur les exigences d'entrée et de sortie. Le groupe 3 se heurte à quelques problèmes sur ASPEN, mais les objectifs sont clairs.

3 - Troisième semaine

Lundi 1 décembre

Nous avons travaillé en groupes sur les mini-projets : travaux de recherche, de modélisation et de rédaction.

Mardi 2 décembre

Nous avons travaillé en groupes sur les mini-projets : travaux de recherche, de modélisation et de rédaction.

Mercredi 3 décembre

Philippe Arpentinier était présent afin de nous aider sur AspenPlus. Nous avons travaillé en groupes sur les mini-projets : travaux de recherche, de modélisation et de rédaction.

Jeudi 4 décembre

Nous avons travaillé en groupes sur les mini-projets : travaux de modélisation et de rédaction sur LaTeX. Nous avons préparé la présentation à effectuer le lendemain.

Vendredi 5 décembre

Nous avons exposé nos travaux.

Bibliographie

[1] Structuration des prix de l'essence et du gazole (france). http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/structuration-des-prix-de-l-essence-et-du-gazole-france, Consulté le 02/12/2014.

[2] La fiscalité des produits énergétiques applicable en 2014, Consulté le 05/12/2014.

[3] Prix du baril - le cours officiel du baril de pétrole brent. http://prixdubaril.com/, Consulté le 05/12/2014.

[4] International Energy Agency. Key world energy statistics 2014, 2014.

[5] P. Arpentinier. Al basic knowledge - hyco process, présentation au crcd d'air liquide, 2014.

[6] Philippe Arpentinier. Al basic knowledge - hyco process.

[7] auteur non cité. Information biogaz. consulté le 4 décembre 2014, disponible en ligne : http://www.planet-biogas.co.uk/biogas/info/.

[8] R. Baker. Co2 separation and sequestration from flue gas with membranes, 2010. consulté en décembre 2014, disponible en ligne : http://web.mit.edu/sequestration/talloires/2_to_page_pdfs/Talloires_Baker.pdf.

[9] Daniel Ballerini. *Le plein de biocarburants ?* IFP Publications, 2007.

[10] Buping Bao. Simulation, integration, and economic analysis of gtl process. Master's thesis, Texas A& M University, 2008.

[11] Paul Boulenger and Yannick Gallouin. Traitements biologiques anaérobies des effluents industriels. *Techniques de l'Ingénieur*, 2009.

[12] Gilles Bridier. Le diesel, l'ennemi des raffineries, 2014. site internet Slate.fr : http://www.slate.fr/story/44351/raffineries-fermeture-diesel.

[13] CEA.

[14] Alain Chauvel. *Manuel d'évaluation économique des procédés*. Technip, 1976.

[15] collectif. Litterature review : Fischer-tropsch synthesis. disponible en ligne : http://wiredspace.wits.ac.za/handle/10539/45/browse.

[16] Paul Colonna. *La chimie verte*. Lavoisier, 2005.

[17] J.A.P. Coutinho. A local composition model for paraffinic solid solutions. *Chemical Engineering Science*, 1995.

[18] Christian Couturier. Note pour les comités opérationnels comité liaison energies renouvelables.

[19] Georges Daufin and Pierre Aimar. Séparations par membrane dans l ?industrie alimentaire. *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires du génie industriel alimentaire*, base documentaire : TIB430DUO.(ref. article : f3250), 2014.

[20] Arno de Klerk. Can fischer-tropsch syncrude be refined to on-specification diesel fuel ? *Energy Fuels*, 2009.

[21] Service de l'observation et des statistiques. Répartition par source des émissions de ges dans l'ue en 2010, 2013. Chiffres clés du climat France et Monde Édition 2013.

[22] Commission des communautés européennes. Communication de la commission - stratégie de l'ue en faveur des biocarburants, 2006.

[23] Fédération Régionale des Coopérative de la Région Nord. Inventaire du gisement biomasse en région nord-pas de calais, juillet 2010. disponible en ligne : http://energie2020.fr/wp-content/uploads/2014/08/Etude-gisement-biomasse-2010.pdf.

[24] Connaissance des Energies. Raffinage pétrolier. http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/raffinage-petrolier, Consulté le 2 décembre 2014.

[25] Bernard Durand. *La crise pétrolière : Analyse des mesures d ?urgence*. EDP sciences, 2009.

[26] NASA earth observatory. The carbon cycle. disponible en ligne : http://earthobservatory.nasa.gov/Features/CarbonCycle/carbon_cycle2001.pdf.

[27] H. Er-Rbib, Ch. Bouallou, and F. Werkoff. Dry reforming of methane ? review of feasibility studies. *AIDIC*, 29, 2012.

[28] Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) et Agence Nationale pour la maîtrise de l'Energie (ANME) EREP. L'épuration du biogaz. consulté en novembre 2014, disponible en ligne : http://www.agire-maroc.org/fileadmin/user_files/2012-04-voyages-biogas/10-l\%20epuration\%20du\%20biogaz.pdf.

[29] Solagro et Inddigo pour l'ADEME. Étude ademe, estimation des gisements potentiels de substrats utilisables en méthanisation, avril 2013. disponible en ligne : http://www.youscribe.com/catalogue/tous/actualite-et-debat-de-societe/actualite-evenements/ademe-estimation-des-gisements-potentiels-de-substrats-utilisables-2336425.

[30] Douglas Falleiros Barbosa Lima, Fernando Ademar Zanella, Marcelo Kaminski Lenzi, and Papa Matar Ndiaye. Modeling and simulation of water gas shift reactor : An industrial case, 2012. Petrochemicals, Dr Vivek Patel (Ed.), InTech.

[31] P. Gandharan and al. Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2012.

[32] J.J.C. Geerlings, J.H. Wilson, G.J. Kramer, H.P.C.E. Kuipers, A. Hoek, and H.M. Huisman. Fischer-tropsch technology - from active site to commercial process. *Applied Catalysis A : General, Vol. 186, No. 1-2*, pages 27–40, 1999.

[33] Max Plack Gessellschaft. The return of a classic to fuel production. consulté en ligne le 27/11/2014 : http ://www.mpg.de/511447/fischer-tropsch-synthesis-2005.

[34] Fabrice Giroudier and André. Le Gall. Production de gaz de synthèse par vaporéformage. *Techniques de l'Ingénieur*, 2012.

[35] Fabrice Giroudière and André Le Gall. Production des gaz de synthèse par vaporeformage. *Techniques de l'ingénieur Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie*, base documentaire : TIB329DUO.(ref. article : j5480), 2014.

[36] Raphaël Huygue, Pierre Marion, and Magalie Roy-Auberger. Liquéfaction du charbon (ctl). *Les Techniques de l'Ingénieur*, decembre 2010.

[37] Z. Kelwatt. Prix de l'électricité pour l'industrie.

[38] Gilles Kimmerlin. Gaz naturel. *Les Techniques de l'Ingénieur*, 2010.

[39] Emilian Koller. *Génie chimique*, chapter 19. Dunod, 2001.

[40] Cédric Kouakou. *Etude approfondie de la cristallisation des carburants et des combustibles, impact des nouvelles bases.* PhD thesis, UFR Sciences et Techniques Pau, 2014.

[41] Magin Lapuerta, Octavio Amas, Juan José Hernandez, and Tsolakis Athanasios. Potential for reducing emissions in a diesel engine by fuelling with conventional biodiesel with conventional biodiesel and fischer-tropsch diesel. *Fuel, volume 89, issue 10*, pages 3106–3113, octobre 2010.

[42] Pierre Le Cloirec. Co2 (dioxyde de carbone). *Techniques de l'ingénieur Traitements de l'air*, base documentaire : TIB600.(ref. article : g1815), 2014.

[43] Robert Levesque, Dimitri Liorit, and Guillaume Pathier. Les marchés fonciers ruraux régionaux entre dynamiques et exploitations agricoles et logiques urbaines. *Economie et Statistique n°444-445*, page 75, 2011.

[44] Air Liquide. Gtl.f1 technology synthetic fuels via the gtl.f1 fischer-tropsch process. Présentation.

[45] Delphine Lorne. Panorama 2012, 2012.

[46] Sami Louati, Didier Canin, and Bernard Korman. Les importations et les exportations : la facture énergétique, 2014.

[47] G. Lozano-Blanco, K. Surla, J.W. Thybaut, and G.B. Marin. Extension of the single-event methodology to metal catalysis : Application to fischer-tropsch synthesis. *Oil and Gas Science and Technology, IFP Énergies Nouvelles, Vol. 66, No. 3*, pages 423–435, 2011.

[48] Aurélien Lugardon. Méthanisation des effluents industriels liquides. *Techniques de l'Ingénieur*, 2007.

[49] du développement durable et de l'énergie Ministère de l'écologie. Consommation finale d'énergie des transports en 2012. (tableau excel).

[50] R. Moletta. Méthanisation de la biomasse. *Techniques de l'Ingénieur*, 2008.

[51] René Moletta. *La méthanisation.* TecDoc Lavoisier, 2011.

[52] Paul Mouginot. Crisé énergétique en france, 2007. site internet Avere-France Mobilité électrique : http://www.france-mobilite-electrique.org/?-crise-energetique-en-france,061.html.

[53] Peter Mukoma. *Developing a method for process design using limited data : a fischer-tropsch synthesis case study.* PhD thesis, Faculty of Engineering and the Built Environment, University of the Witwaterstand.

[54] Tahar Nadour. *Simulation d'un réacteur slurry pour la technologie Gas-To-Liquid.* PhD thesis, Mémoire de Magistère, Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie, Université M'hmed Bougara Boumerdès, Algérie, 2010.

[55] Vincent Nordmann. *Caractérisation et impact des différentes fractions d'une biomasse lignocellulosique pour améliorer les prétraitements favorisant sa méthanisation.* PhD thesis, Thèse de doctorat de Chimie organique, Université Bordeaux 1, 2013.

[56] Tiberiu Aposto Patrick Rousseaux. *Valeur environnementale de l'énergie.* Presses polytechniques et universitaires romandes, 2000.

[57] Pharmaweb. Rapport avec o_2. disponible en ligne : http://pharmaweb.univ-lille2.fr/apache2-default/labos/Bacteriologie/generalites_ana/rapport\%20avec/\%2002.htm.

[58] Stéphane Sarrade. *La Chimie Verte.* EDP, 2008.

[59] Claude Saunier and Joseph Kergueris. Rapport d'information n°105 fait au nom de la délégation du sénat pour la planification, 2005.

[60] Miguel A. Rodriguez Sergio Sanchez and Jorge Ancheyta. Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005.

[61] Ryi Shin-Kun, Lee Sung-Wook, Park Jin-Whoo, Oh Duck-Kyu, Park Jong-Soo, and Kim Sung Su. Combined steam and co2 reforming of methane using catalytic nickel membrane for gas to liquid (gtl) process. *Catalysis Today*, 2014.

[62] SSWM. Sustainable sanitation and water management, uasb reactor. consulté le 15 décembre 2014, disponible en ligne : http://www.sswm.info/category/implementation-tools/wastewater-treatment/hardware/semi-centralised-wastewater-treatments/u.

[63] André Steynberg and Marc Dry. Fischer-tropsch technology. studies in surface science and catalysis 152. consultable sur internet : http://books.google.fr/books?id=gJfVfbd1Bd0C&printsec=frontcover&hl=fr#v=onepage&q&f=false.

[64] Total. Projet biotfuel : des biocarburants grâce à la thermochimie. http://www.total.com/fr/energies-savoir-faire/energies-renouvelables/biomasse/projets-realisations/projet-biotfuel-des-biocarburants-grace-la-thermochimie?%25FFbw=kludge1%25FF, Consulté le 26/11/12.

[65] Union Française des Industries pétrolières UFIP. Un système de transport et de stockage vital pour la sûreté d'approvisionnement des français, 2014. date de consultation, article en ligne : http://www.ufip.fr/activites/distribution/un-systeme-de-transport-et-de-stockage-vital-pour-la-surete-dapprovisionnem.

[66] Véolia. Méthanisation des effluents industriels. consulté le 15 décembre 2014, disponible en ligne : http://www.veoliawatersti.fr/standard/effluents-industriels/methanisation/.

[67] Technische Universität Wien. Biogas to bio-méthane technology review, 2012. consulté en novembre 2014, disponible en ligne : http://www.bio-methaneregions.eu/.

[68] J.P.W. X Auquier, Trambouze P., and J.P. Euzen. *Les réactions chimiques.* Technip, 1982.

[69] A. Y Chauvel, P. Leprince, Y. Barthel, C. Rimbault, and J.-P. Arlie. Manuel d'evaluation economique des procédés, avant-projets en raffinage et pétrochimie. ed. technip., 1975.

[70] IFP Énergies Nouvelles. Les clés pour comprendre, Économie de l'énergie : La demande d'énergie, 2014. disponible en ligne : http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-cles-pourcomprendre/Economie-de-l-energie/La-demande-d-energie.