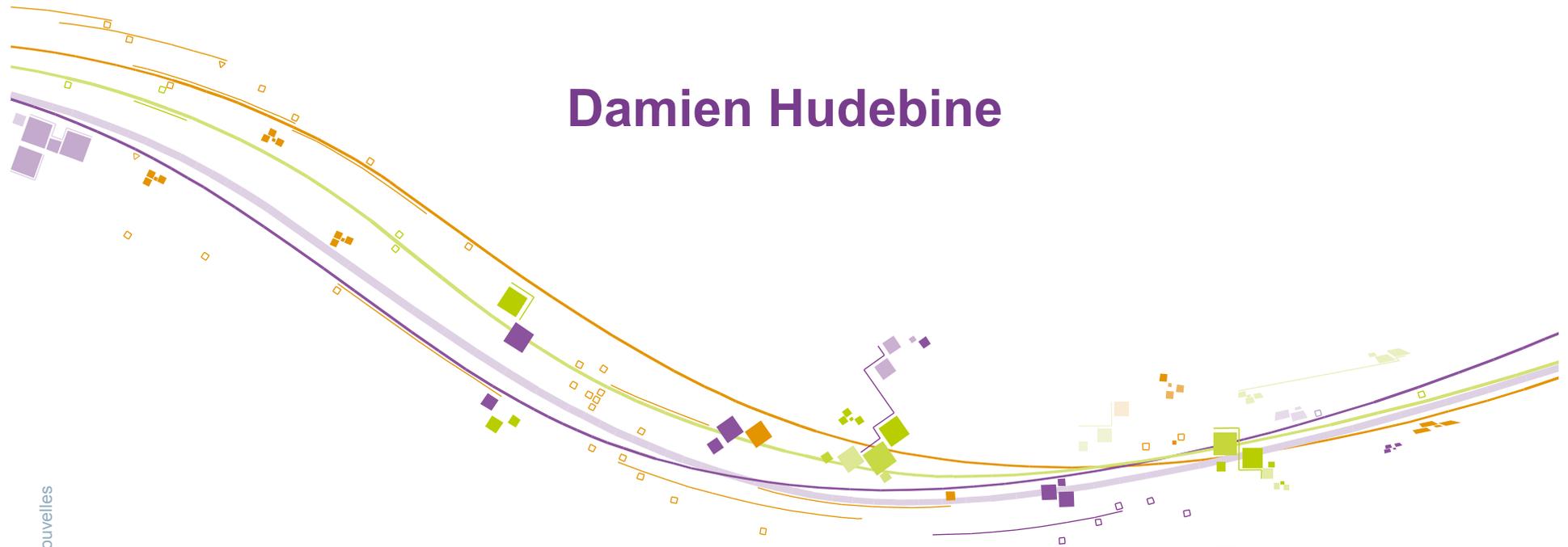


Les biocarburants en France et en Europe

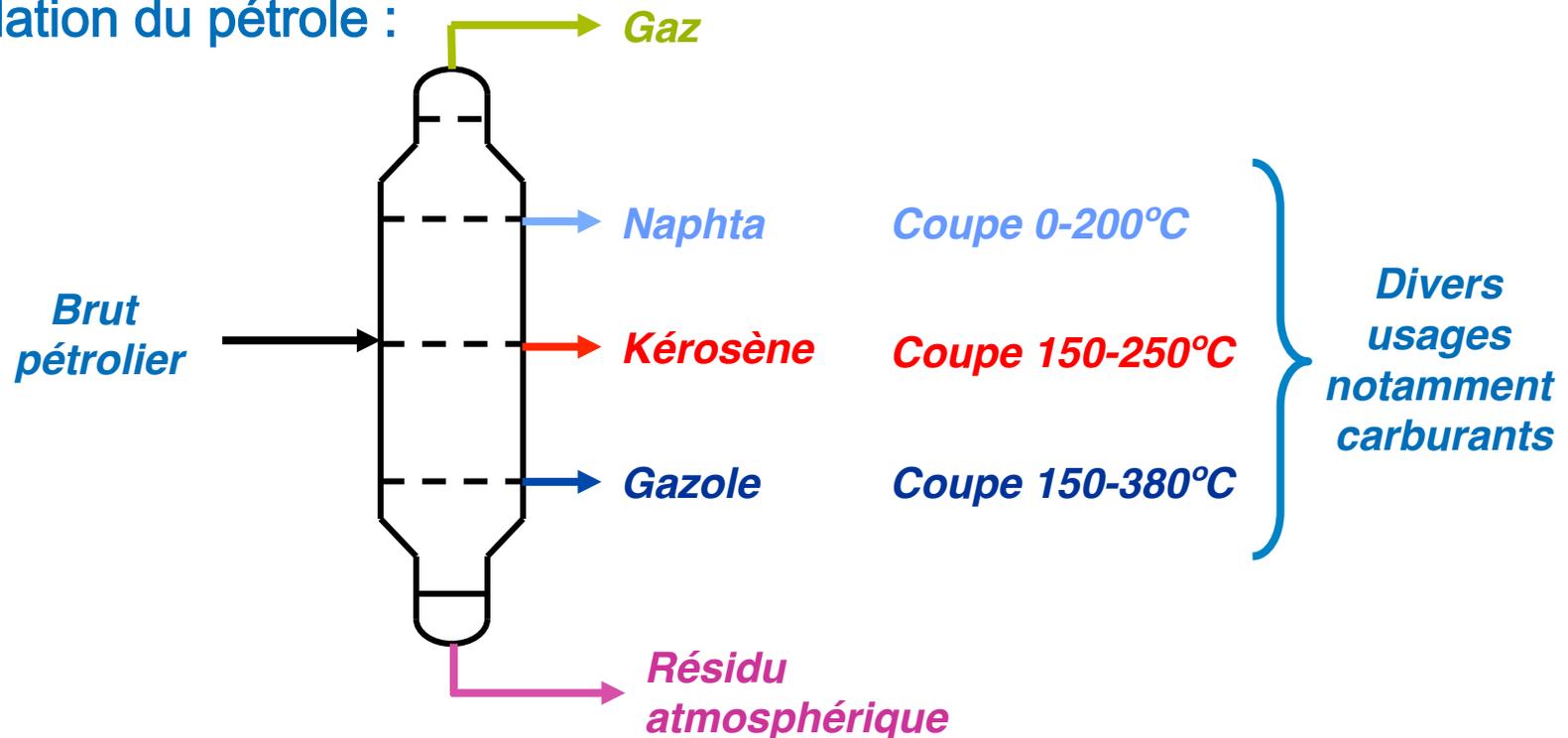
Damien Hudebine



– Présentation liminaire –

Contexte général sur les carburants pétroliers

- **Composition d'un brut pétrolier** : Huile minérale composée d'une multitude de composés chimiques différents, majoritairement des hydrocarbures (C, H) mais aussi des composés soufrés (S), azotés (N), oxygénés (O) et certains métaux (Ni, V, etc...)
- Historiquement, les carburants pétroliers sont issus directement de la distillation du pétrole :



- Avec le temps, le raffinage s'est complexifié pour :
 - Améliorer la qualité technique des produits
 - Diminuer les coûts de production
 - Diminuer les émissions polluantes liées au raffinage et à l'utilisation des produits pétroliers

Schéma 1950-1970

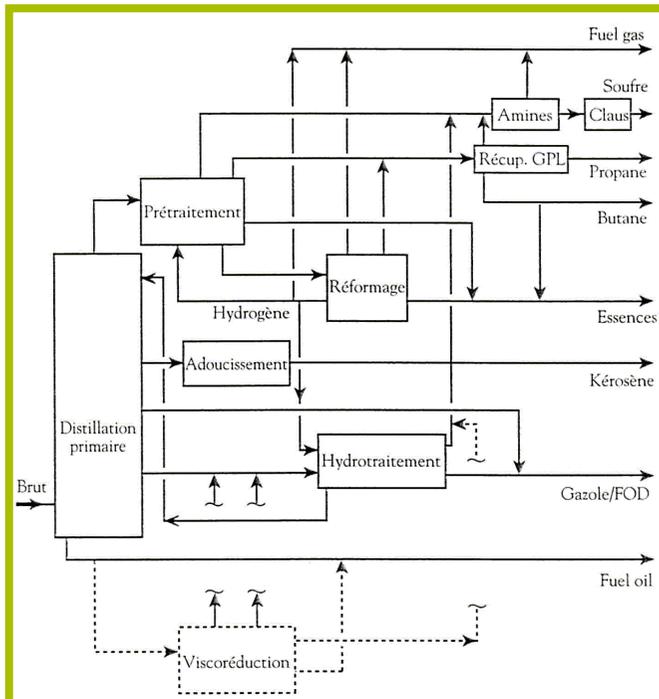
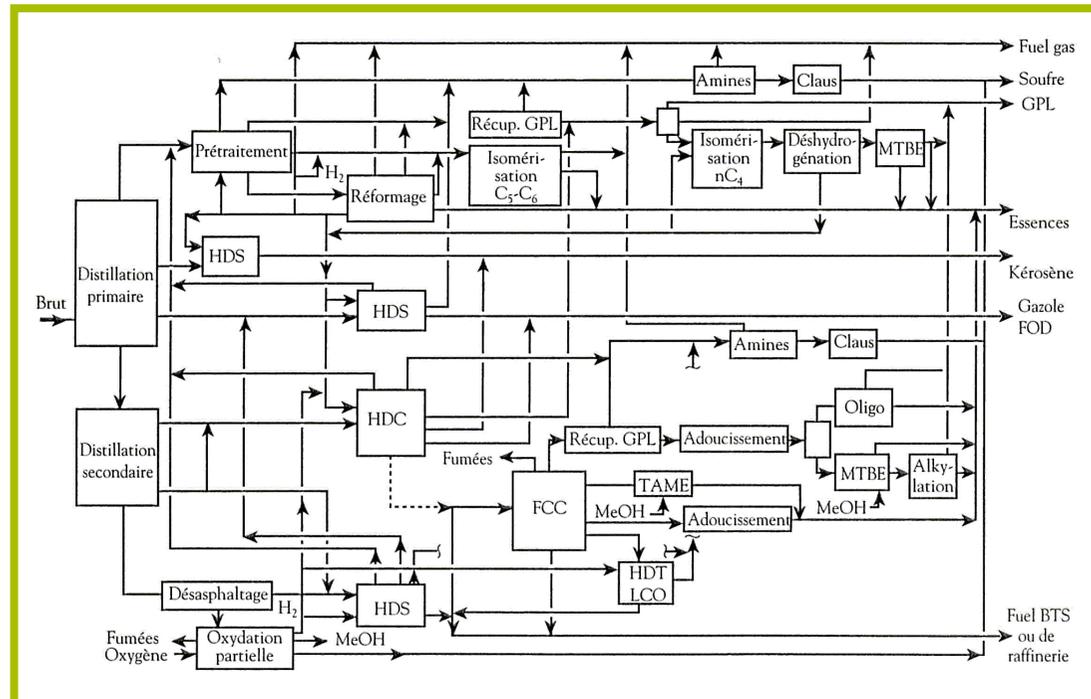


Schéma 2000



Source Wauquier, Ed. Technip, 1994

Les spécifications des produits pétroliers (1/2)

- Les carburants pétroliers, comme les autres produits raffinés, ont des spécifications réglementaires qui sont définies par chaque Etat ou par des groupes d'Etats.

- Ces spécifications sont liées à des considérations techniques, sanitaires, sécuritaires ou environnementales :
 - Tenue à froid → Garantir un produit pompable dans les conditions d'utilisation
 - Propriétés de combustion → Garantir une bonne combustion
 - Volatilité → Eviter les risques d'explosion et les pertes par évaporation lors du stockage
 - Contenu énergétique → Garantir une autonomie constante
 - Teneur en soufre → Limiter les émissions de SOx et protéger les pots catalytiques
 - Etc...

- Pour la France, les spécifications dérivent du droit européen (essence, gazole) ou international (carburacteur, fioul de soute)

Les spécifications des produits pétroliers (2/2)

■ Les différentes essences en France

	Masse vol. à 15°C (kg/m ³)	Teneur en soufre (mg/kg)	Indice d'octane recherche (-)	Indice d'octane moteur (-)	Teneur en benzène (%v/v)	Teneur en plomb (mg/L)
Supercarburant sans plomb 95 (SP95)	720-775	< 10	> 95	> 85	< 1.00	< 5.0
Supercarburant sans plomb 98 (SP98)			> 98	> 87		

Source Comité Professionnel du Pétrole (CPDP)

■ Les différents gazoles en France

	Masse vol. à 15°C (kg/m ³)	Teneur en soufre (mg/kg)	Indice de cétane (-)	Température limite filtrabilité (°C)	Stabilité à l'oxydation (g/m ³)	Teneur en polyaros (%m/m)
Gazole	820-845	< 10	> 51	-15°C (hiver) 0°C (été)	< 25	< 8.0
Gazole non routier						
Gazole pêche	820-860	< 1000	> 49		< 25	-

Source Comité Professionnel du Pétrole (CPDP)

Les spécifications des produits pétroliers (2/2)

■ Les différentes essences en France

	Masse vol. à 15°C (kg/m ³)	Teneur en soufre (mg/kg)	Indice d'octane recherche (-)	Indice d'octane moteur (-)	Teneur en benzène (%v/v)	Teneur en plomb (mg/L)	Teneur en éthanol (%v/v)
Supercarburant sans plomb 95 (SP95)	720-775	< 10	> 95	> 85	< 1.00	< 5.0	< 5.0
Supercarburant sans plomb 98 (SP98)			> 98	> 87			< 5.0
Supercarburant sans plomb 95-E10 (SP95-E10) [A partir 2009]	720-775	< 10	> 95	> 85	< 1.00	< 5.0	< 10.0
Superéthanol (E85) [A partir 2007]	-	-	-	-	-	-	65-85

■ Les différents gazoles en France

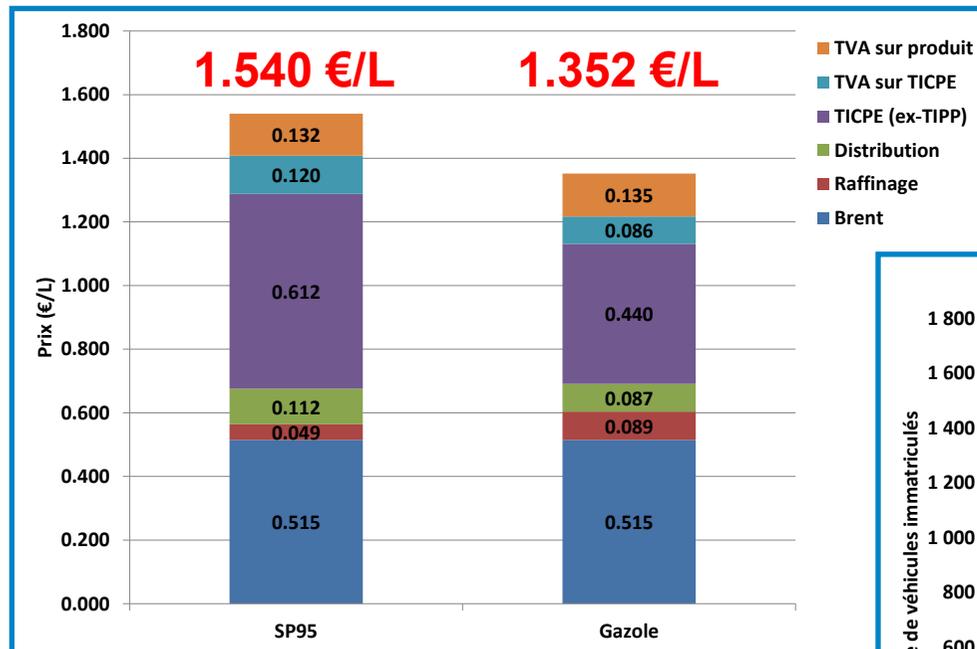
	Masse vol. à 15°C (kg/m ³)	Teneur en soufre (mg/kg)	Indice de cétane (-)	Température limite filtrabilité (°C)	Stabilité à l'oxydation (g/m ³)	Teneur en polyaros (%m/m)	Teneur en esters méthyliques (%v/v)
Gazole (B7)	820-845	< 10	> 51	-15°C (hiver) 0°C (été)	< 25	< 8.0	< 7.0
Gazole non routier							< 7.0
Gazole pêche	820-860	< 1000	> 49		< 25	-	-

- Mais attention, spécifications plus complexes : voir <http://www.cpdp.org> (ex: [spécifications gazole.pdf](#))

La diésélisation du parc automobile français

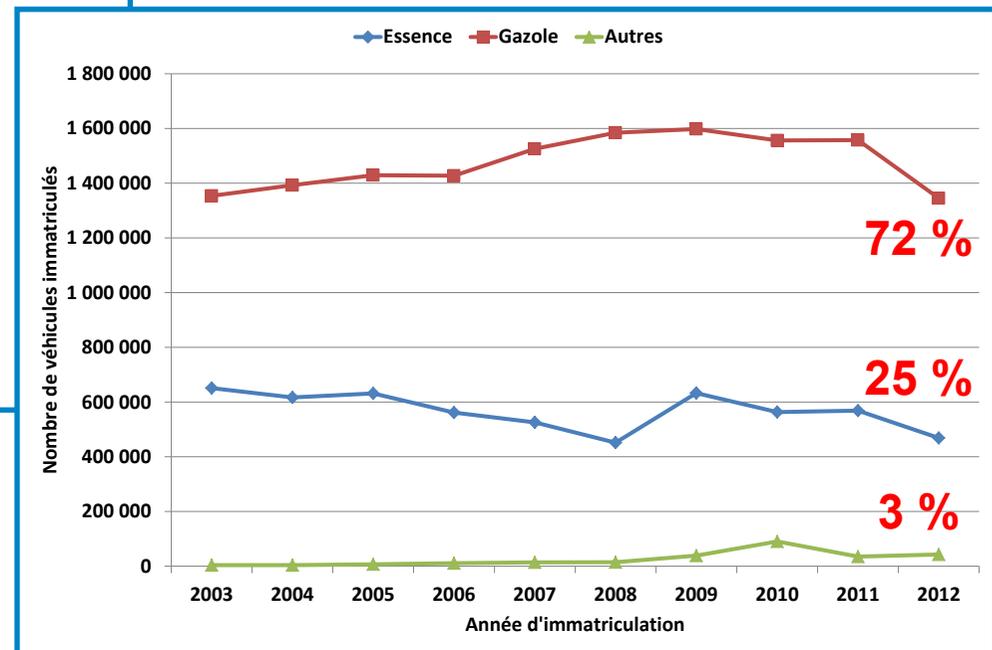
- France : forte diésélisation du parc automobile tirée par une fiscalité attractive

Structuration des prix des carburants en 2013

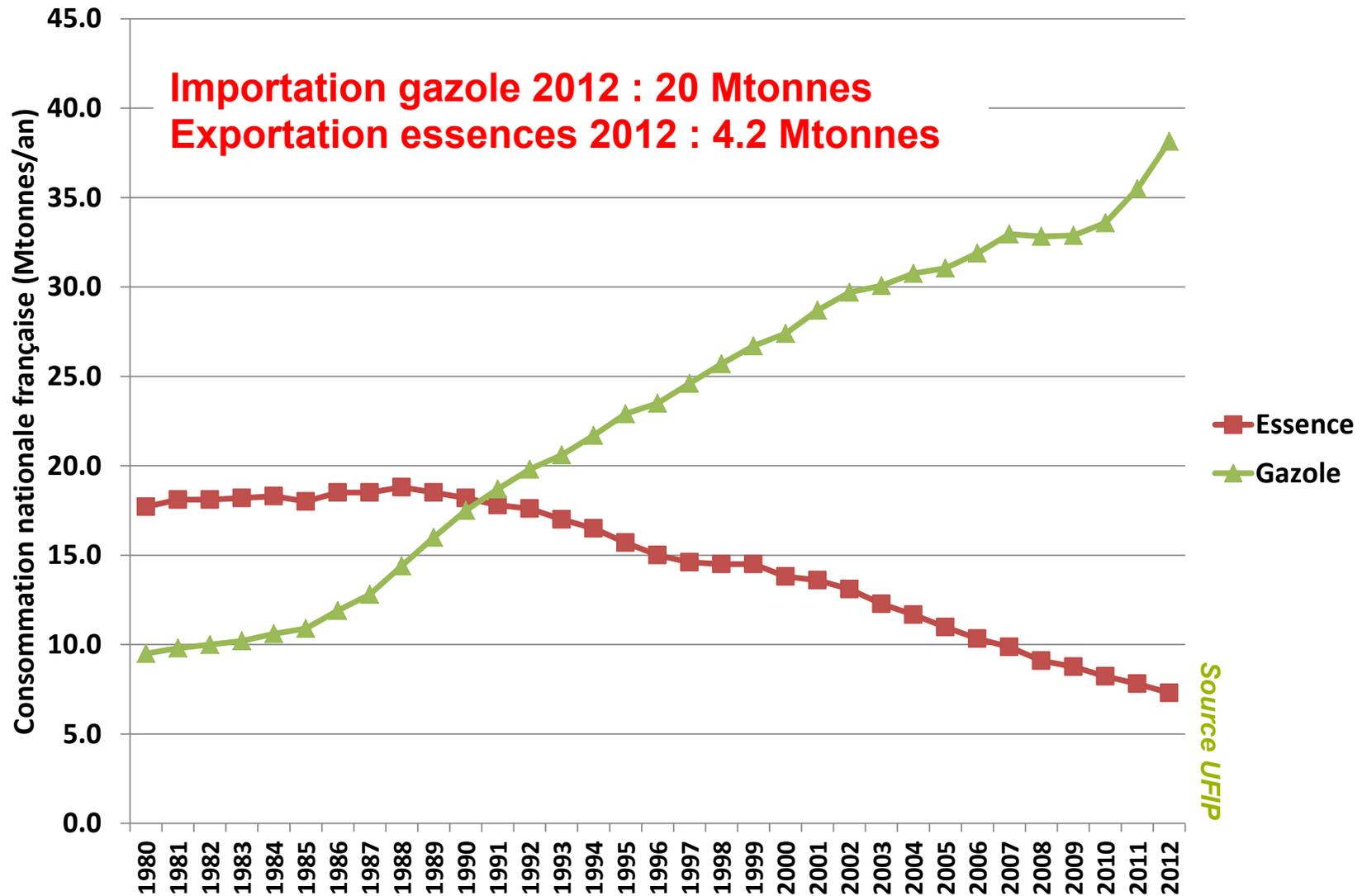


Source Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie

Evolution des immatriculations en France



Evolution de la consommation française



– Conférence sur les biocarburants –

Définitions et généralités sur les biocarburants

Conférence sur les biocarburants

Définitions et généralités

- Définition de la directive 2009/28/CE :
 - Le terme « biocarburant » désigne un combustible liquide ou gazeux utilisé pour le transport et produit à partir de la biomasse.

- Il existe 3 familles de biocarburants :
 - Les biocarburants de 1^{ère} génération ou agro-carburants
 - Bioéthanol 1G à partir de plantes sucrières ou amylacées
 - Biodiesel à partir de plantes oléagineuses
 - Les biocarburants de 2^{ème} génération
 - Bioéthanol 2G ou biodiesel à partir de lignocellulose
 - Les biocarburants de 3^{ème} génération
 - Biocarburant à partir de lipides ou hydrocarbures produits par des microalgues

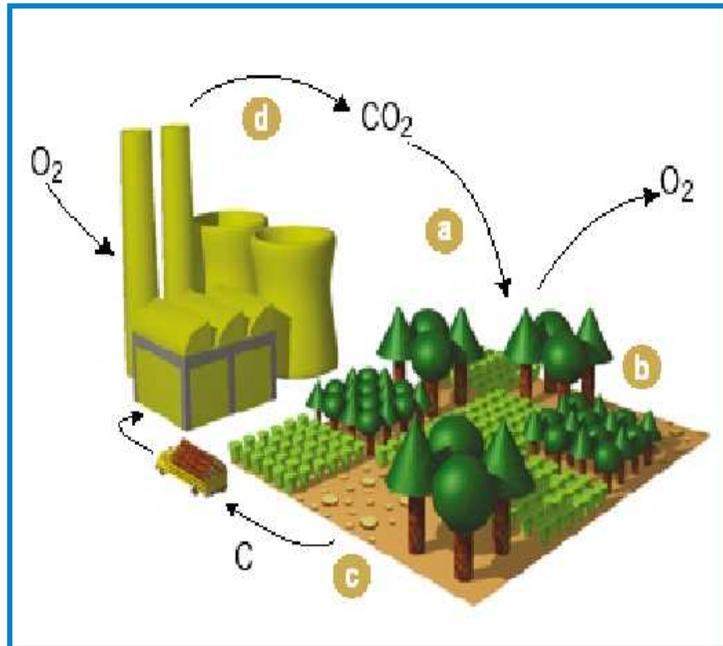
- Les biocarburants utilisés aujourd'hui sont essentiellement des produits issus de la transformation de matières végétales permettant leur incorporation dans un carburant fossile existant.

Conférence sur les biocarburants

Intérêts des biocarburants (1/3)

- **Intérêt n°1 des biocarburants :** Limiter les émissions de CO₂ liées au transport en utilisant des ressources renouvelables.
 - Utilisation d'une partie du CO₂ émis pour la croissance des plantes → bilan carbone favorable

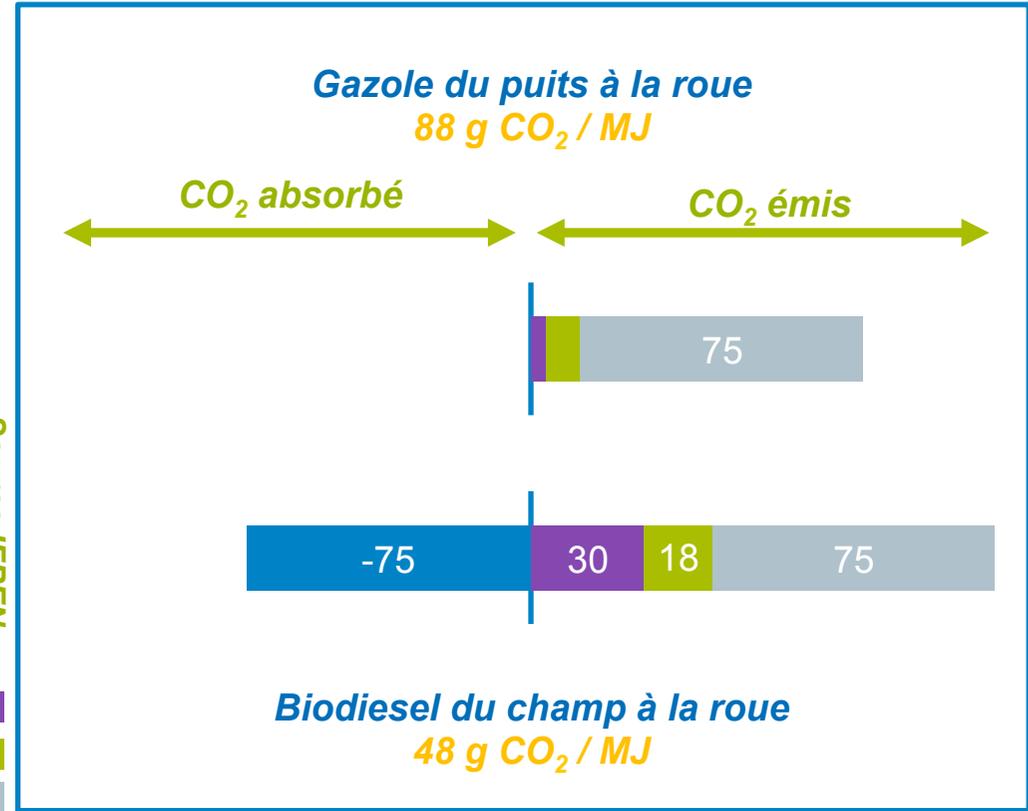
Cycle du carbone



Source IFPEN

- Cultures / Production
- Fabrication / Raffinage
- Emissions combustion

Exemple du bilan CO₂ du biodiesel



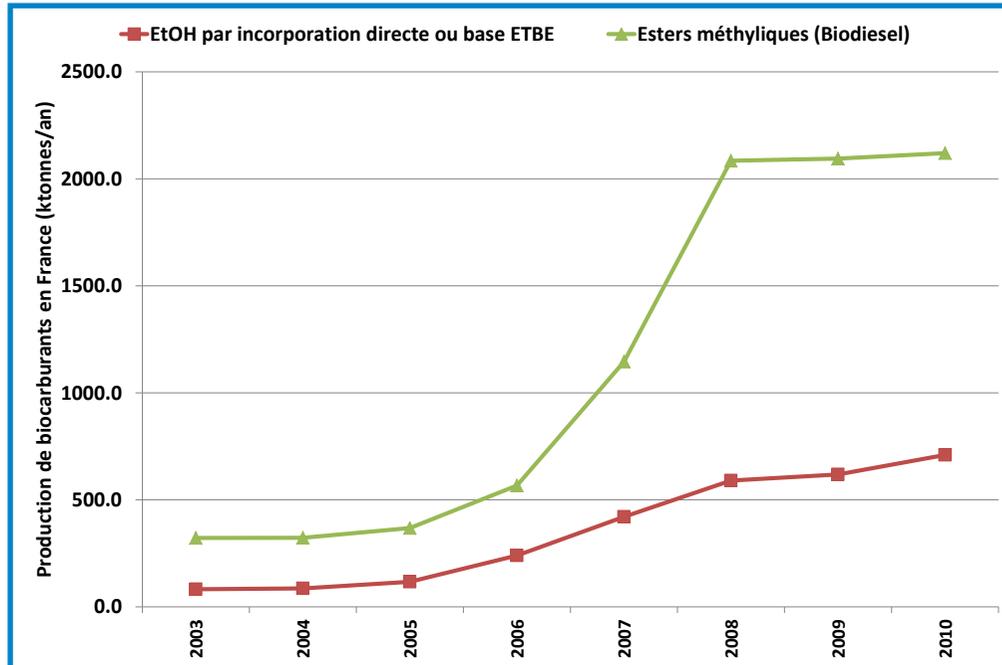
Source UFIP

Conférence sur les biocarburants

Intérêts des biocarburants (2/3)

- **Intérêt n°2 des biocarburants : Accroître l'indépendance énergétique de pays non producteurs de pétrole comme la France.**
 - L'utilisation de biodiesel réduit une partie des importations nécessaires pour alimenter le parc des véhicules diesel.
 - L'utilisation de bioéthanol est moins intéressante puisque le marché essence est déjà excédentaire.

Production de biocarburants en France



Marché français (et européen) fortement orienté vers la production de biodiesel (marché gazole)

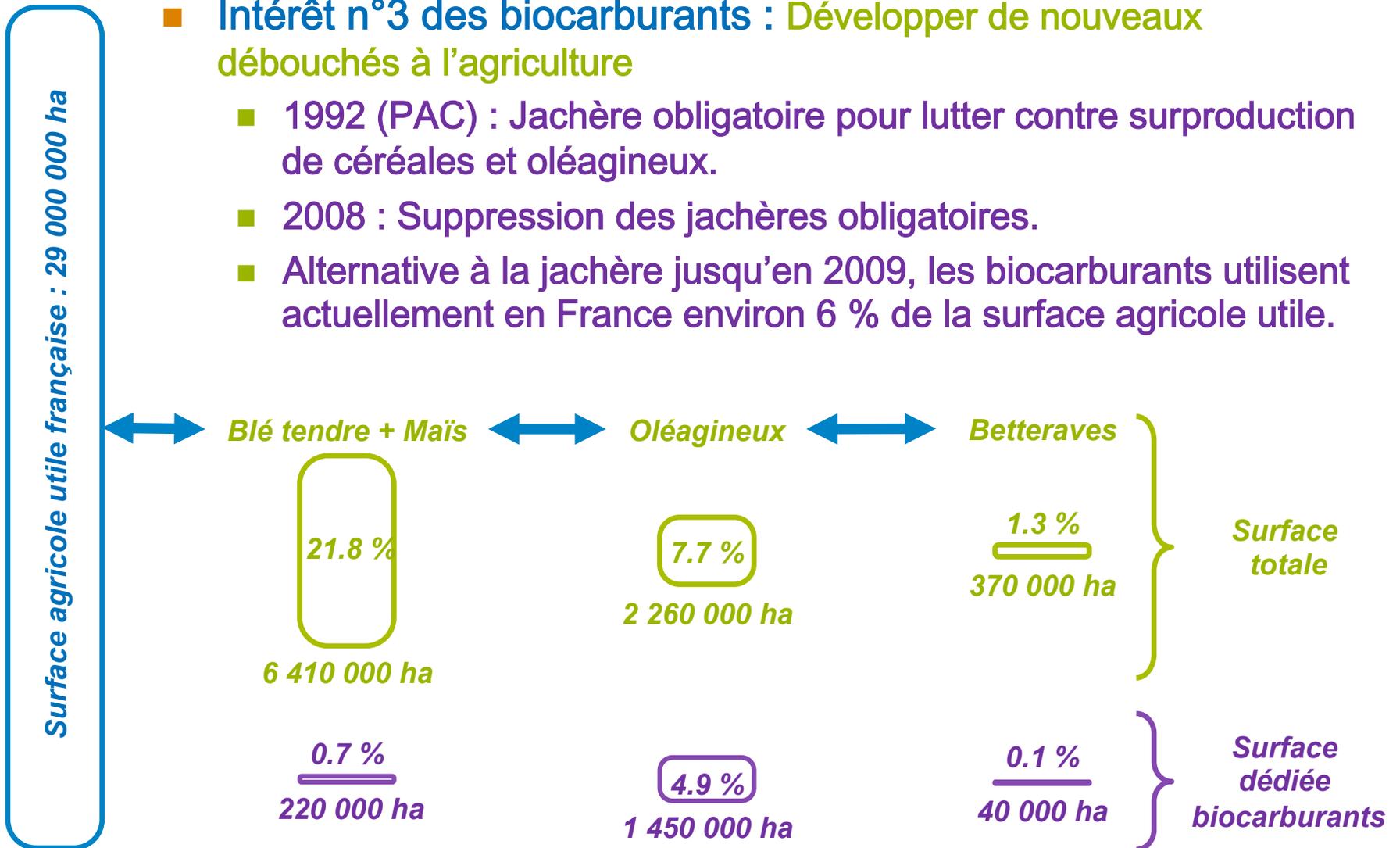
La production de biodiesel ne représente que 10 % des importations de gazole

Depuis 2009, une partie du biodiesel est importée pour respecter les taux d'incorporation

Conférence sur les biocarburants

Intérêts des biocarburants (3/3)

- Intérêt n°3 des biocarburants : Développer de nouveaux débouchés à l'agriculture
 - 1992 (PAC) : Jachère obligatoire pour lutter contre surproduction de céréales et oléagineux.
 - 2008 : Suppression des jachères obligatoires.
 - Alternative à la jachère jusqu'en 2009, les biocarburants utilisent actuellement en France environ 6 % de la surface agricole utile.



– Conférence sur les biocarburants –

Directives européennes Application en France

Conférence sur les biocarburants

Réglementations et objectifs européens (1/2)

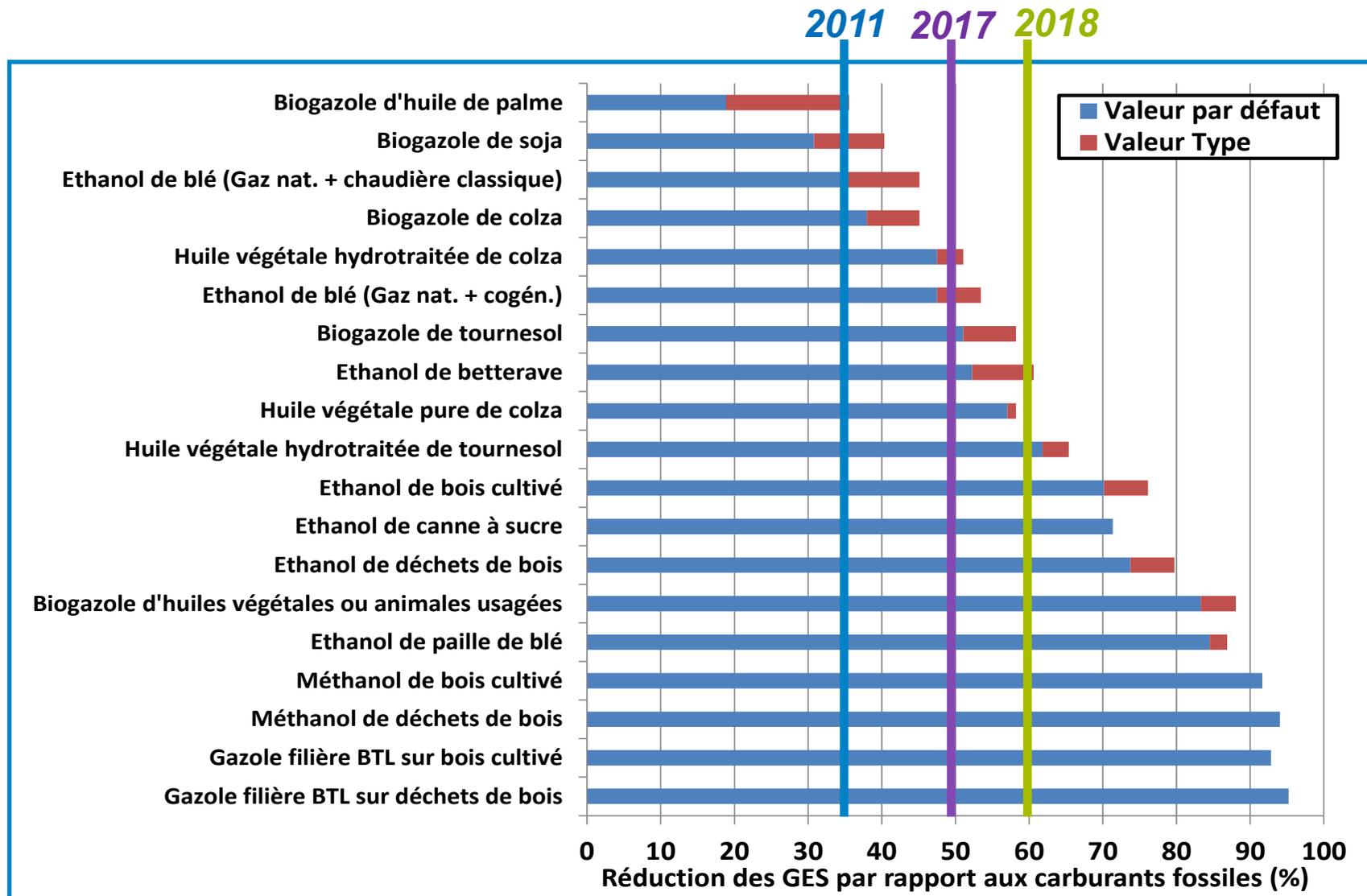
- Directive 2003/30/CE (article 3) :
 - 2 % du contenu énergétique des carburants routiers en 2005.
 - 5.75 % du contenu énergétique des carburants routiers en 2010.

- Directive 2009/28/CE (article 3) :
 - 10 % du contenu énergétique des carburants routiers pour 2020.
 - Nécessité d'utiliser des biocarburants dits « durables » :
 - Actuellement, gain minimal de 35 % en réduction CO₂ par rapport aux équivalents fossiles.
 - 50 % en 2017 et 60 % en 2018.

- Directive 2009/30/CE :
 - Modification des spécifications carburants pour autoriser l'incorporation de quantités plus importantes de biocarburants.
 - Maximum de 10 %vol pour essence et 7 %vol pour gazole.
 - Objectif « contraignant » de réduction des émissions de gaz à effet de serre.
 - 2010 → 2020 : Réduction de 6 % des émissions de GES des carburants.

Conférence sur les biocarburants

Réglementations et objectifs européens (2/2)



Conférence sur les biocarburants

Taxation et incitations fiscales en France

■ Politique d'agrément :

- Les biocarburants fabriqués dans des unités de production agréées bénéficient d'une réduction de la TICPE (ex TIPP)

	Réduction TICPE		Agréments		Défiscalisation (M€)
	Biodiesel (€/L)	Ethanol (€/L)	Potentiels (kt)	Utilisés (kt)	
2007	0.25	0.33	1 905	1 567	500
2008	0.22	0.37	3 420	2 675	720
2009	0.15	0.21	3 820	2 919	520
2010	0.11	0.18	4 270	2 846	425
2011	0.08	0.14	4 260	2 374	271
2012	0.08	0.14	3 904	-	-

■ TGAP (Taxe Générale sur les Activités Polluantes)

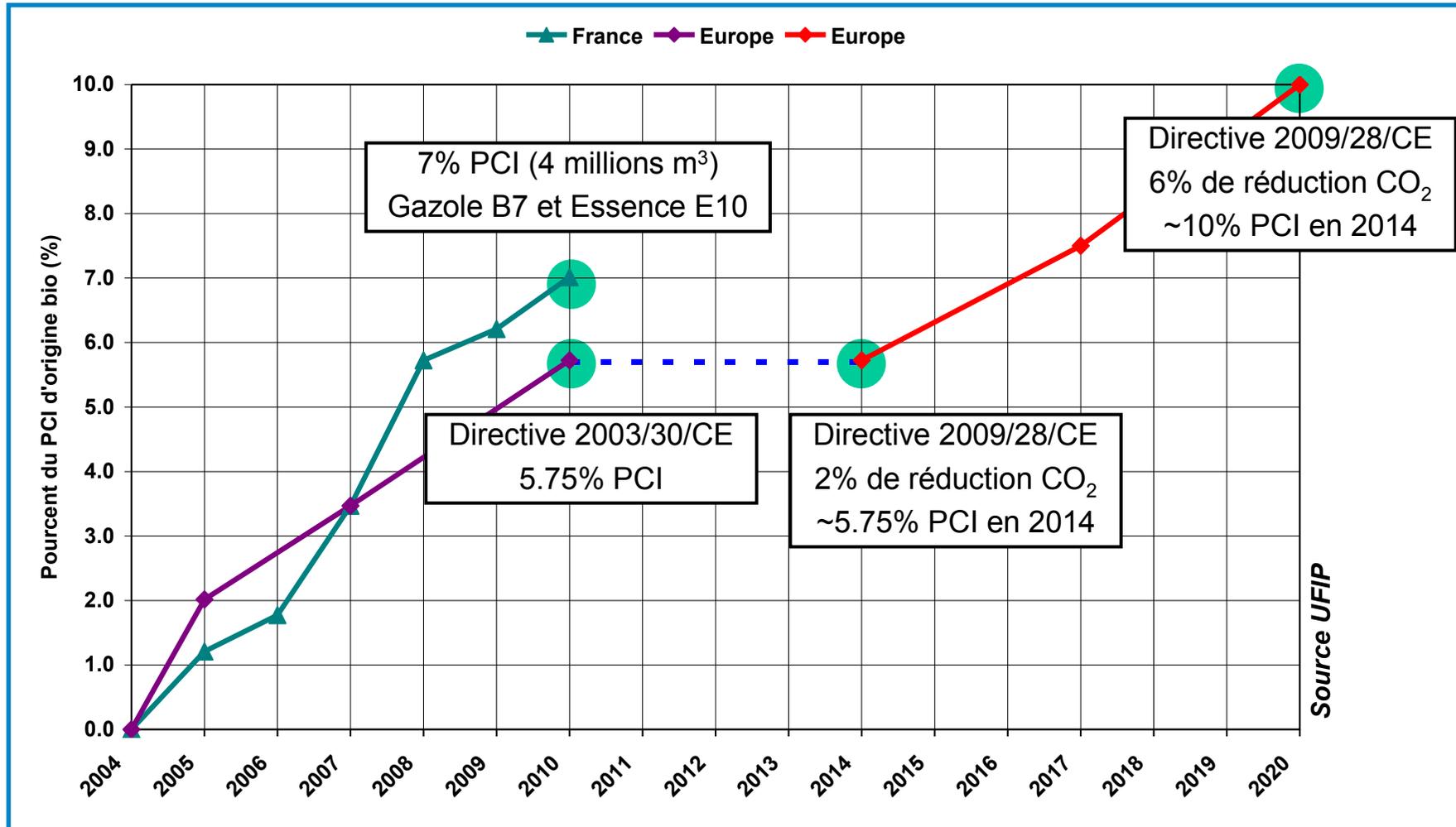
- Si objectif d'incorporation non atteint, les distributeurs doivent payer la TGAP en proportion (objectif par distributeur et par filière)

	Objectif (%vol)	Réalisé (%vol)	TGAP (M€)
2006	1.75	1.76	2
2007	3.50	3.57	25
2008	5.75	5.71	62
2009	6.25	6.04	104
2010	7.00	6.70	110
2011	7.00	6.84	150

Conférence sur les biocarburants

Evolution des objectifs d'incorporation

- La France devance les objectifs européens d'incorporation



– Conférence sur les biocarburants –

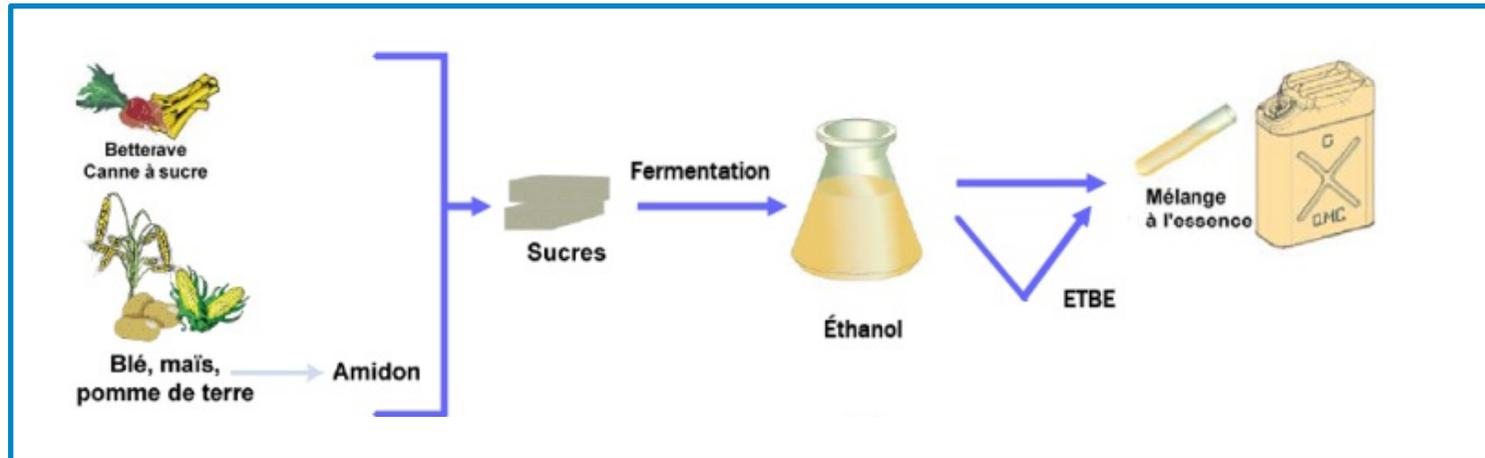
Les biocarburants de première génération

Les biocarburants de 1^{ère} génération

L'éthanol 1G

- La production d'éthanol 1G se fait par fermentation alcoolique du glucose qui est lui-même obtenu :
 - Soit par extraction directe à partir de plantes sucrières (betterave en Europe, canne à sucre au Brésil)
 - Soit par hydrolyse enzymatique de l'amidon produit par des plantes amylacées (maïs aux Etats-Unis, blé en Europe)

Schéma simplifié de production de bioéthanol 1G



Source IFPEN

- L'incorporation de l'éthanol 1G dans les essences est faite soit directement, soit sous forme ETBE (Ethyl Tertio Butyl Ether)

■ Incorporation directe d'éthanol dans les essences

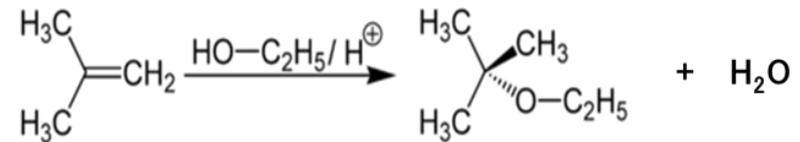
■ Avantages de l'éthanol

- Indice d'octane élevé (92-111)
- Densité proche essence
- Présence d'O qui favorise la combustion

■ Inconvénients

- Densité énergétique plus faible
 - Essence pétrolière : 42.7 MJ/kg
 - Ethanol : 26.8 MJ/kg
- Risque de formation d'acide acétique (corrosion) et d'aldéhydes (toxicité)
- Augmentation de la volatilité de l'essence additivée
- Risque de formation de phase aqueuse

■ Production d'ETBE avant incorporation dans les essences



isobutène

Ethyl tertio butyl éther

■ Avantages de l'ETBE

- Indice d'octane élevé (101-117)
- Densité proche essence
- Présence d'O qui favorise la combustion
- Faible évaporation
- Pas de séparation de phase

■ Inconvénients

- Isobutène = produit pétrolier
- Disponibilité limitée de l'isobutène
- Bilan CO₂ moins favorable

Les biocarburants de 1^{ère} génération

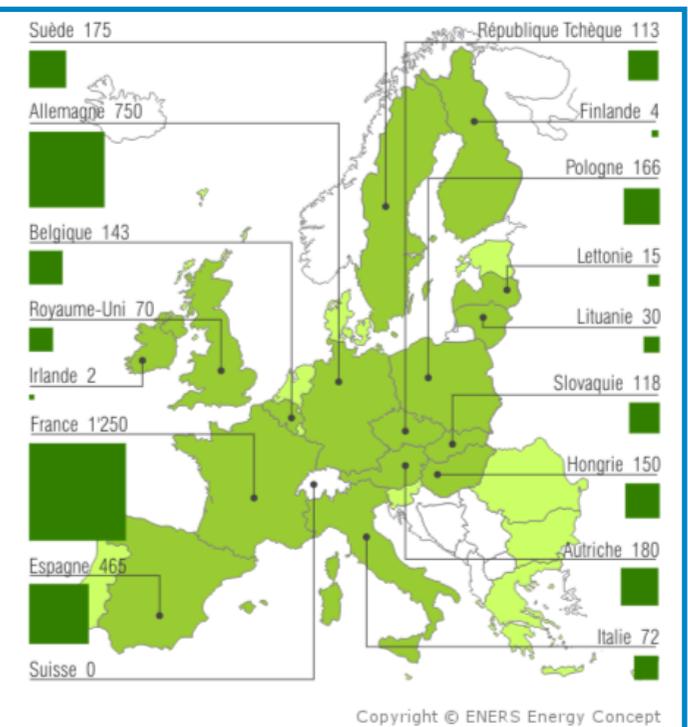
Production mondiale d'éthanol 1G

■ Ethanol 1G : Biocarburant n°1 dans le monde

Production de bioéthanol en 2009 dans le monde, en Europe et en France

Pays	Production [Ml]	
US Etats-Unis	40'130	54%
BR Brésil	24'900	34%
CN Chine	2'050	3%
CA Canada	1'348	2%
FR France	1'250	2%
DE Allemagne	750	1%
ES Espagne	465	1%
TH Thaïlande	401	1%
IN Inde	350	-
CO Colombie	310	-
AU Australie	220	-
AT Autriche	180	-
SE Suède	175	-
PL Pologne	166	-
HU Hongrie	150	-
- Autres	1'110	2%
- TOTAL	73'954	100%
- dont UE	3'703	5%
- dont Suisse	0	-

Pays	Production [Ml/an]
AT Autriche	180
BE Belgique	143
BG Bulgarie	0
CY Chypre	0
CZ République Tchèque	113
DE Allemagne	750
DK Danemark	0
EE Estonie	0
EL Grèce	0
ES Espagne	465
FI Finlande	4
FR France	1'250
HU Hongrie	150
IE Irlande	2
IT Italie	72
LT Lituanie	30
LU Luxembourg	0
LV Lettonie	15
MT Malte	0
NL Pays-Bas	0
PL Pologne	166
PT Portugal	0
RO Roumanie	0
SE Suède	175
SI Slovénie	0
SK Slovaquie	118
UK Royaume-Uni	70
EU-27	3'703
CH Suisse	0

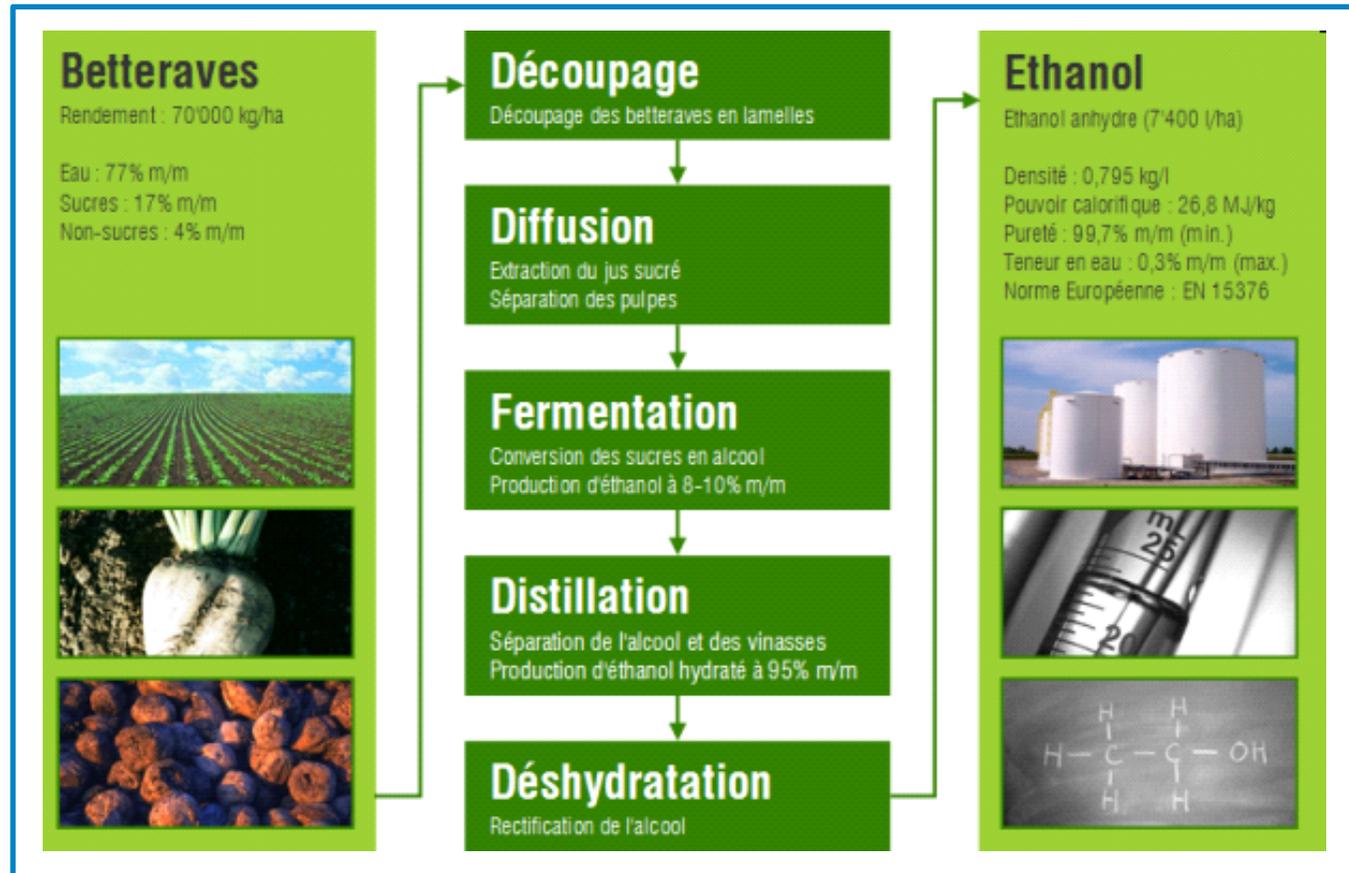


- 2 leaders mondiaux : Etats-Unis et Brésil
- France : 1 250 ML, soit 2 % de la production mondiale d'éthanol

Les biocarburants de 1^{ère} génération

Procédés industriels de production d'éthanol 1G (1/4)

- Procédé à partir de plantes sucrières (betterave, canne à sucre) :



Source <http://www.plateforme-biocarburants.ch>

- 1 seule étape réactive : la fermentation alcoolique du glucose

Les biocarburants de 1^{ère} génération

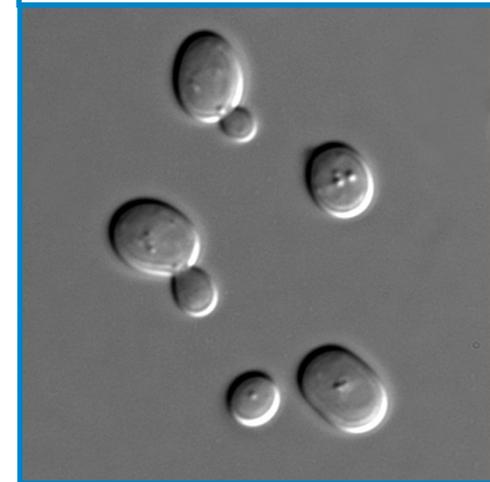
Procédés industriels de production d'éthanol 1G (2/4)

- Fermentation alcoolique réalisée en présence d'une levure en milieu anaérobique (sans O₂) :

- Utilisée par l'homme dans les boissons alcoolisées depuis – 6000 av JC (bière, vin, etc...)
- Levure la plus connue : *Saccharomyces cerevisiae*
- Réaction de fermentation du glucose :



*Saccharomyces
cerevisiae*

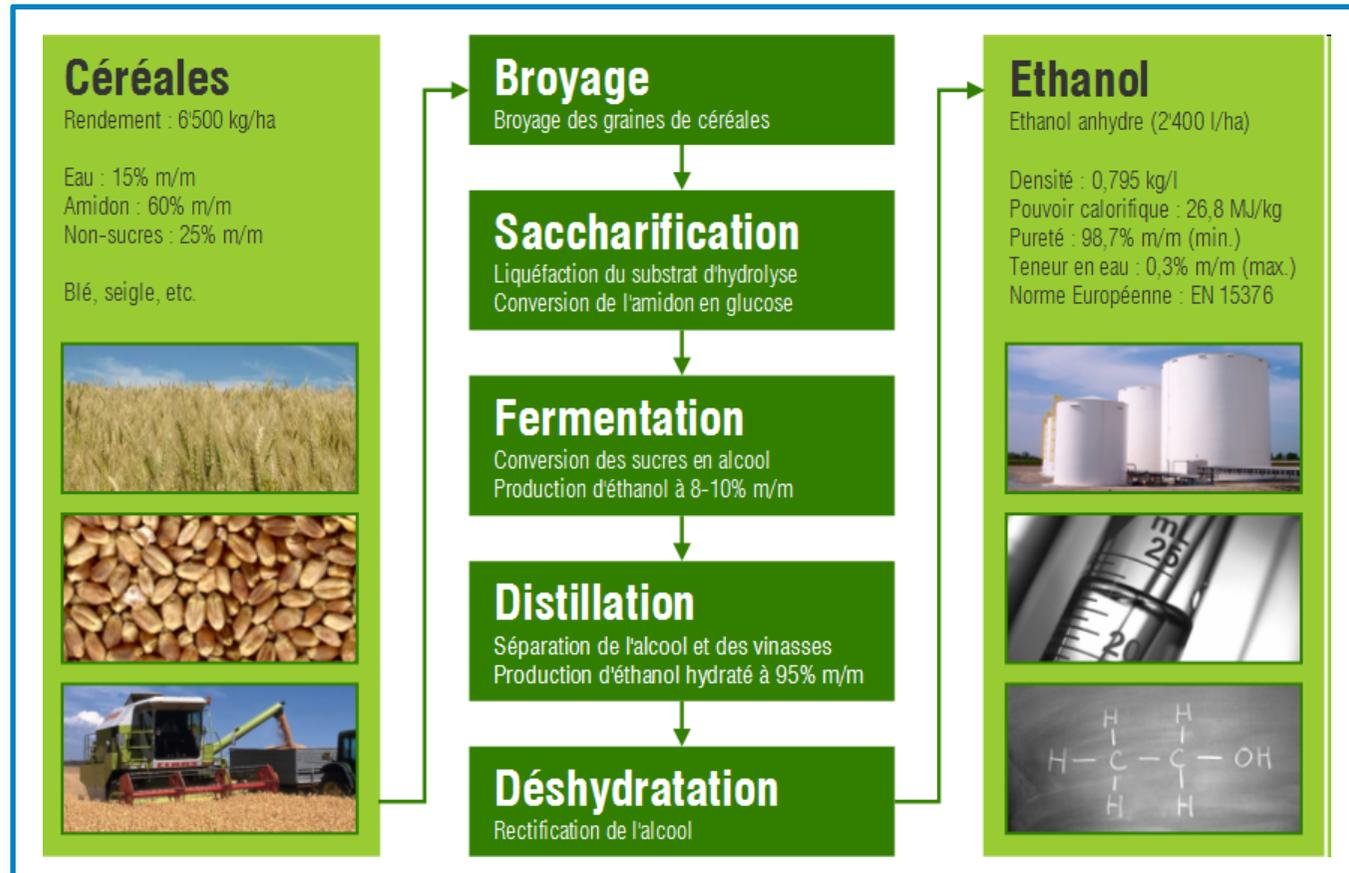


- Rendement de fermentation :
 - Théorique (Gay-Lussac) : 100 kg glucose → 51.1 kg EtOH
 - Labo (Pasteur) : 100 kg glucose → 48.4 kg EtOH
 - Industrielle : 100 kg glucose → 46.0 - 47.0 kg EtOH

Les biocarburants de 1^{ère} génération

Procédés industriels de production d'éthanol 1G (3/4)

- Procédé à partir de plantes amylacées (blé, maïs) :



- Idem que procédé précédent mais avec 1 étape supplémentaire : l'hydrolyse enzymatique de l'amidon

Les biocarburants de 1^{ère} génération

Procédés industriels de production d'éthanol 1G (4/4)

■ Hydrolyse de l'amidon en glucose réalisée en présence de protéines spécialisées : les amylases.

■ 2 sortes d'amidon :

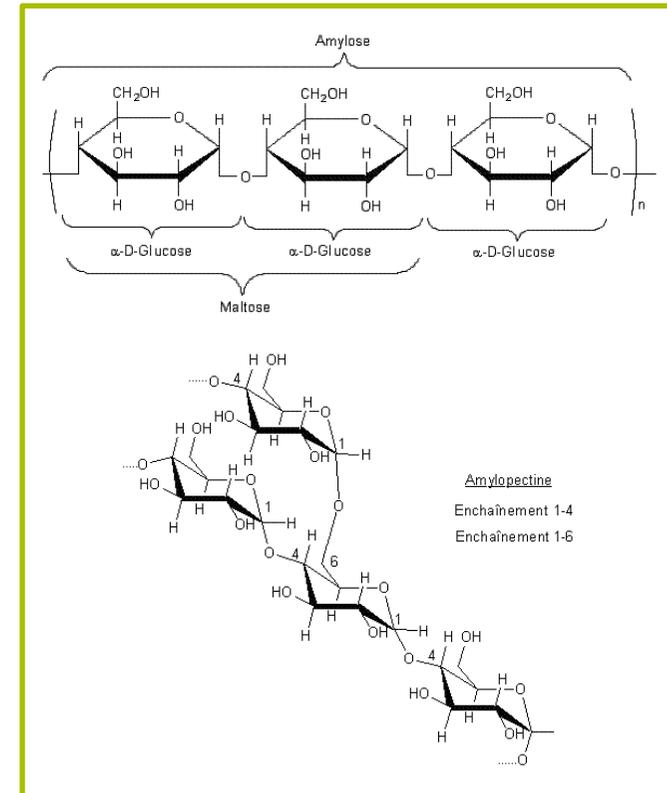
- L'amylose (10-30%) : enchaînement linéaire de molécules d' α -D-glucose reliées par des liaisons $\alpha(1-4)$.
- L'amylopectine (70-90%) : enchaînement fortement ramifié de molécules d' α -D-glucose reliées par des liaisons $\alpha(1-4)$ et $\alpha(1-6)$.

■ Amylases :

- Ils peuvent être produits notamment par les glandes salivaires et le pancréas.
- Industriellement, ils sont produits par des bactéries.

■ Réaction d'hydrolyse de l'amidon :

- Rupture des liaisons $\alpha(1-4)$ et $\alpha(1-6)$ pour libérer le glucose

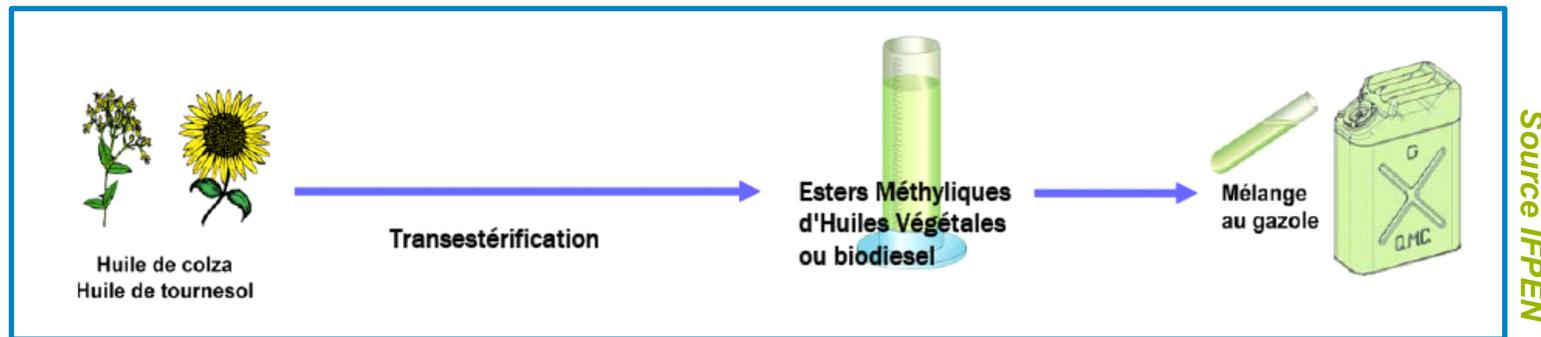


Les biocarburants de 1^{ère} génération

Le biodiesel 1G

- La production de biodiesel 1G se fait par transestérification des huiles végétales ou des graisses animales en présence de méthanol.

Schéma simplifié de production de biodiesel 1G



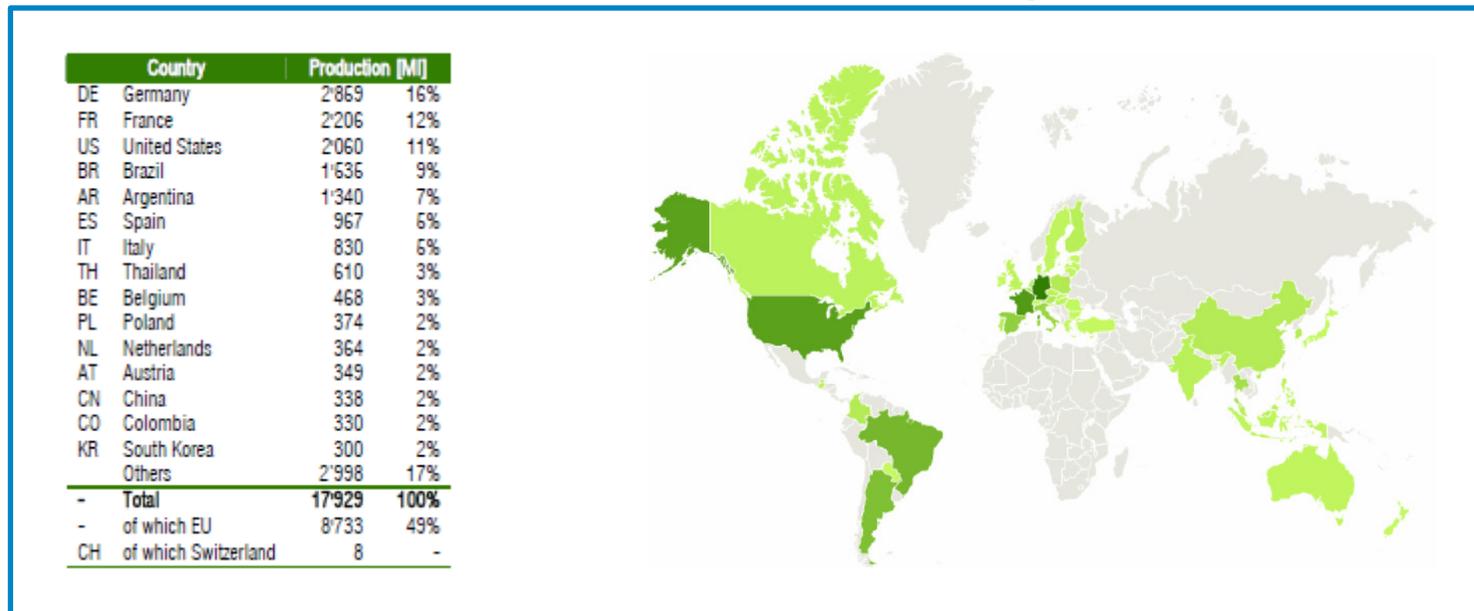
- L'incorporation des esters méthyliques dans les gazoles est faite directement jusqu'à 7 %vol (spécification européenne).
- Le méthanol est produit majoritairement à partir de gaz naturel
 - Une petite partie du biodiesel 1G est donc d'origine fossile

Les biocarburants de 1^{ère} génération

Production mondiale de biodiesel 1G

- Le biodiesel est avant tout un biocarburant européen

Production de biodiesel en 2009 dans le monde, en Europe et en France

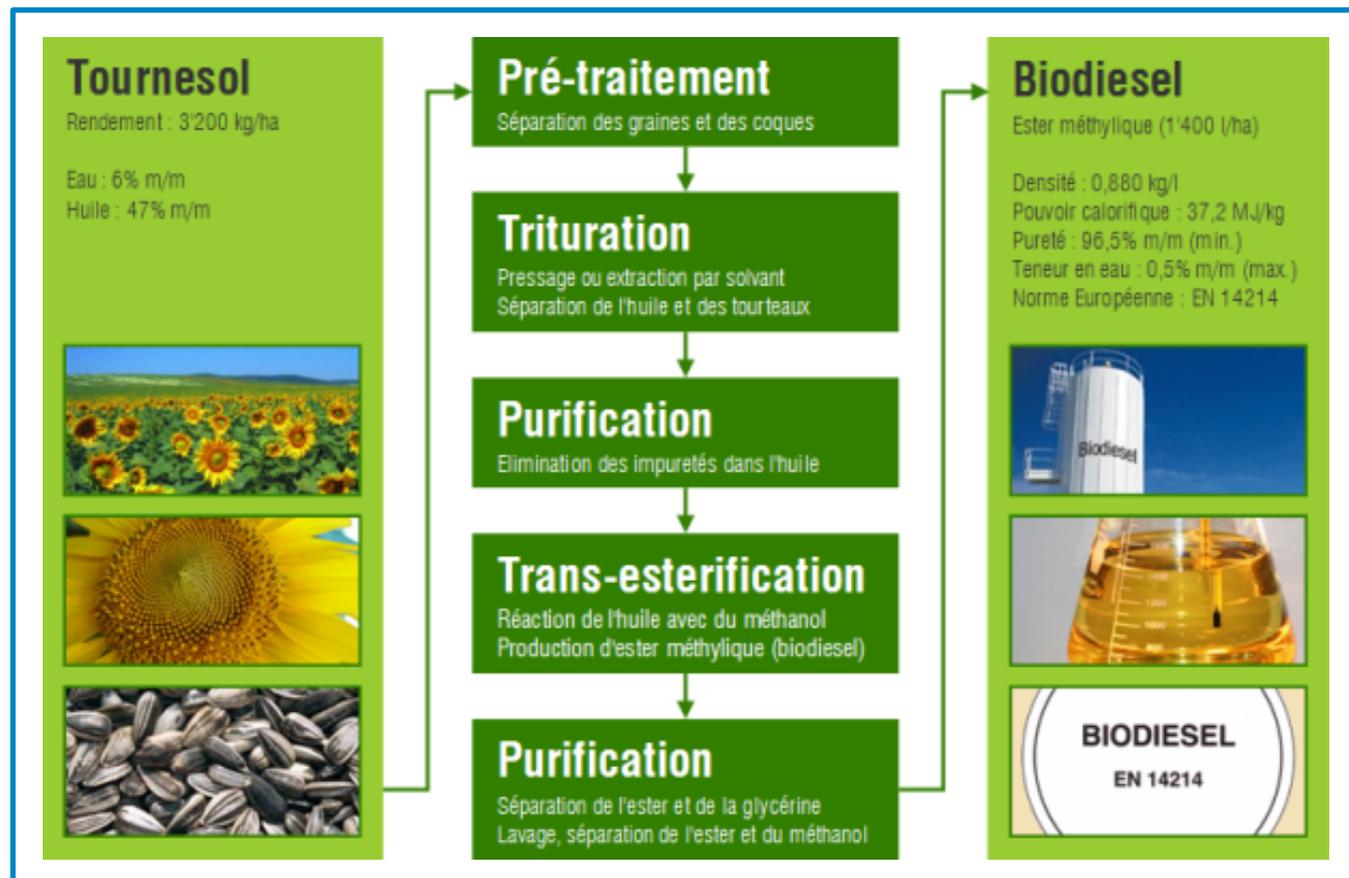


- 1 leader mondial : Europe
- France : 2 200 ML, soit 12 % de la production mondiale de biodiesel 1G

Les biocarburants de 1^{ère} génération

Procédés industriels de production de biodiesel 1G (1/5)

- Procédé à partir d'huiles végétales (colza, tournesol, jatropha, huile de palme) :



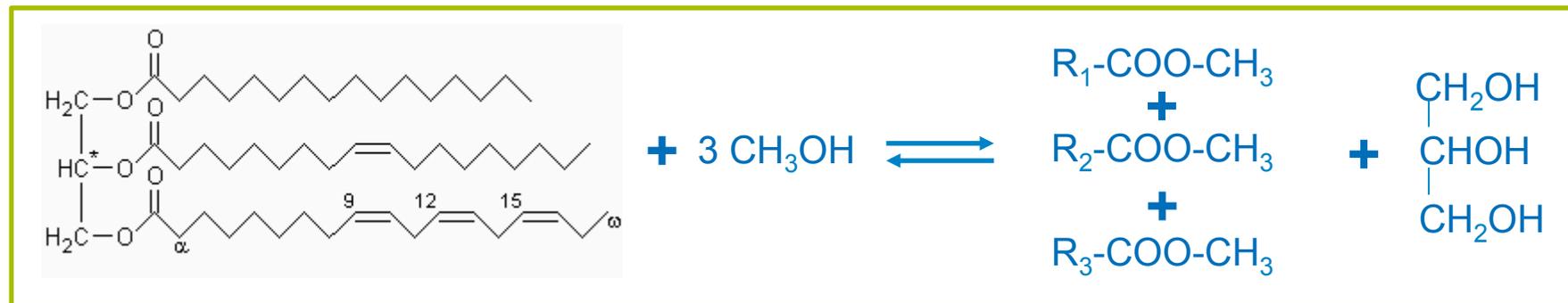
Source <http://www.plateforme-biocarburants.ch>

Les biocarburants de 1^{ère} génération

Procédés industriels de production de biodiesel 1G (2/5)

■ Réaction de transestérification

Huile végétale + méthanol \rightleftharpoons Esters méthyliques + glycérol



avec R1, R2 et R3 : chaînes hydrocarbonées de 10 à 22 atomes de carbone

■ Rendement massique de la réaction :

- 1 tonne d'huile végétale consomme 0.1 tonne de méthanol et produit 1 tonne d'esters méthyliques (biodiesel) et 0.1 tonne de glycérol

Les biocarburants de 1^{ère} génération

Procédés industriels de production de biodiesel 1G (3/5)

■ Composition massique des huiles végétales



	Huile de soja	Huile de colza	Huile de tournesol	Huile de palme	Huile de coprah
C6:0 + C8:0 + C10:0					14
C12:0 (Acide laurique)					46
C14:0 (Acide myristique)				1	18
C16:0 (Acide palmitique)	10	5	6	44	9
C18:0 (Acide stéarique)	4	2	5	6	3
C18:1 (Acide oléique)	23	59	18	38	8
C18:2 (Acide linoléique)	53	21	69	10	2
C18:3 (Acide linoléinique)	8	9	< 0.5	< 0.5	
C20:0 + C21:0 + C22:0	1.5	3	2	0.5	
Indice de cétane (-)	48	50	49	56	56

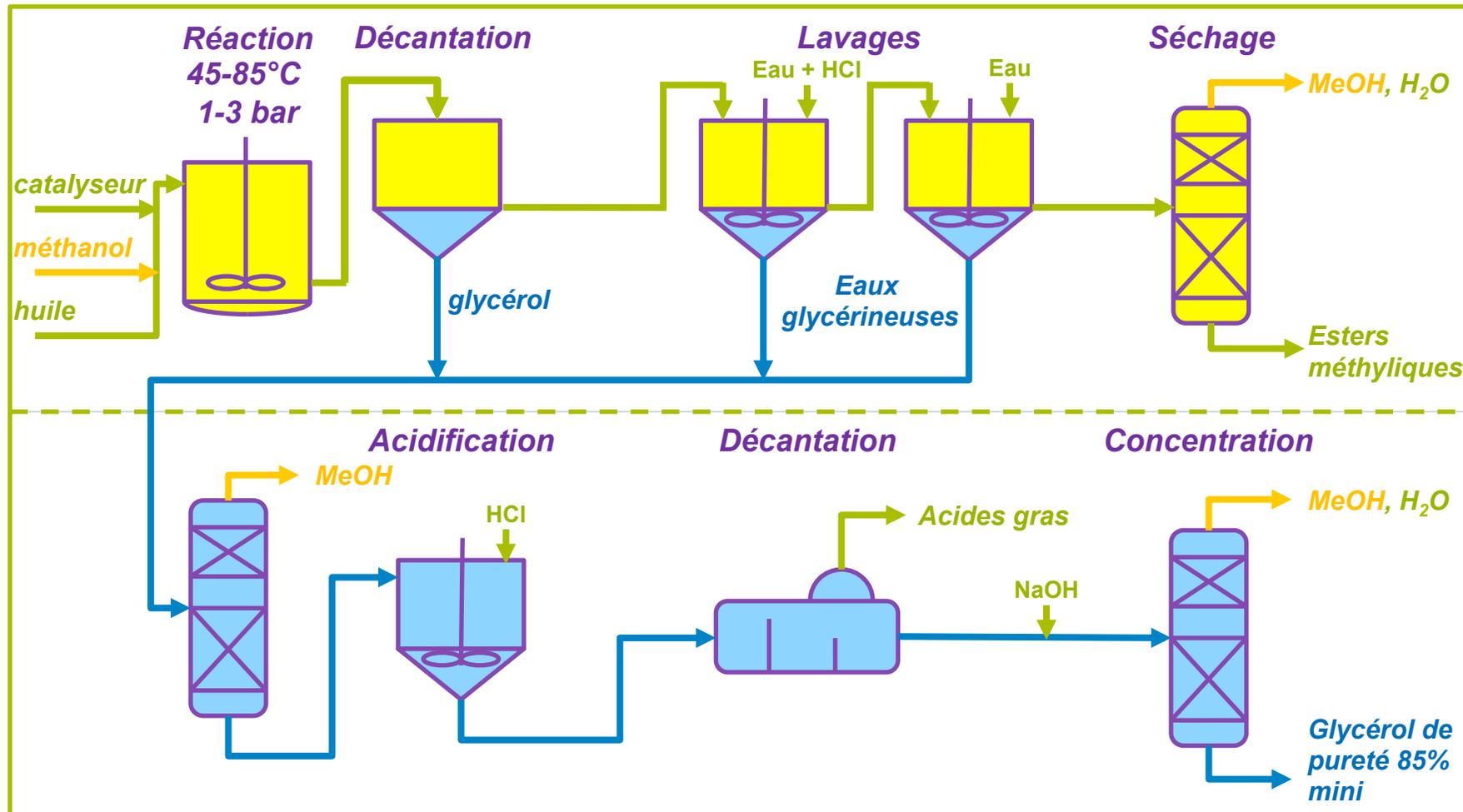
CX:Y → Acide gras avec X atomes de carbone et Y doubles liaisons

- Les huiles de soja, colza ou tournesol sont plus orientées biogazole
- L'huile de coprah est orientée biokérosène

Les biocarburants de 1^{ère} génération

Procédés industriels de production de biodiesel 1G (4/5)

- Les procédés par catalyse homogène
 - Catalyseurs : acide ou base forte, souvent NaOH , KOH ou CH₃ONa



– Conférence sur les biocarburants –

Les biocarburants de seconde génération

Les biocarburants de 2^{ème} génération

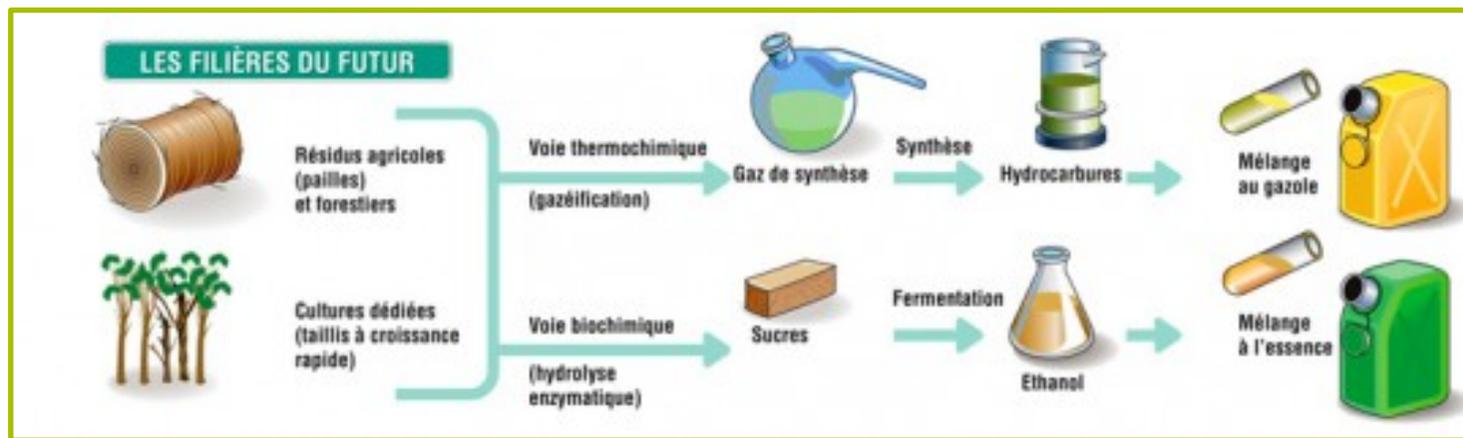
Généralités

- Les biocarburants de 2^{ème} génération sont produits à partir de ressources lignocellulosiques :

- Résidus agricoles (pailles, drèches)
- Résidus forestiers
- Cultures dédiées



- Les biocarburants de 2^{ème} génération se distinguent par leur procédé de fabrication et leur utilisation



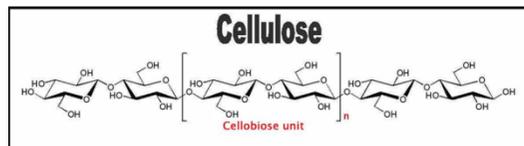
Les biocarburants de 2^{ème} génération

La biomasse lignocellulosique (1/2)

- La biomasse lignocellulosique est constituée majoritairement de :

Cellulose (~40%)

- Polysaccharides linéaires de glucose
- Éléments :
 - Cellulose = dimère de glucose
- DP moyen : 100-14000

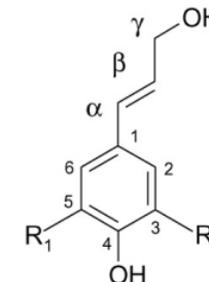


Hémicellulose (~30%)

- Polysaccharides linéaires/ramifiés de sucres C₅ et C₆
- Éléments :
 - C₅: xylose, arabinose, mannose
 - C₆: glucose, galactose
- DP moyen : 100-300

Lignines (~25%)

- Polymères ramifiés de monolignols (dérivés du phénol)
- Éléments :
 - alcool paracoumarylique
 - alcool coniférylique
 - alcool synapylique



alcool p-coumarylique :
R₁=R₂=H

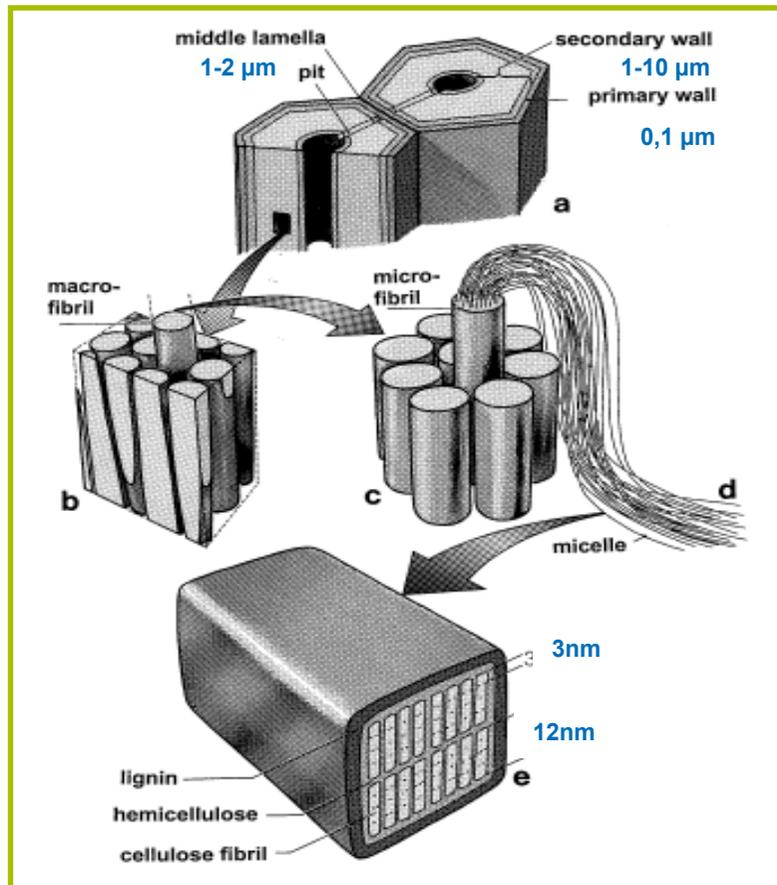
alcool coniférylique :
R₁= OCH₃ ; R₂=H

alcool synapylique :
R₁=R₂=OCH₃

Les biocarburants de 2^{ème} génération

La biomasse lignocellulosique (2/2)

- ... mais une complexité extrême dans l'organisation interne de la biomasse lignocellulosique :



2 solutions

Voie biologique
(récupération sucres
pour produire éthanol)

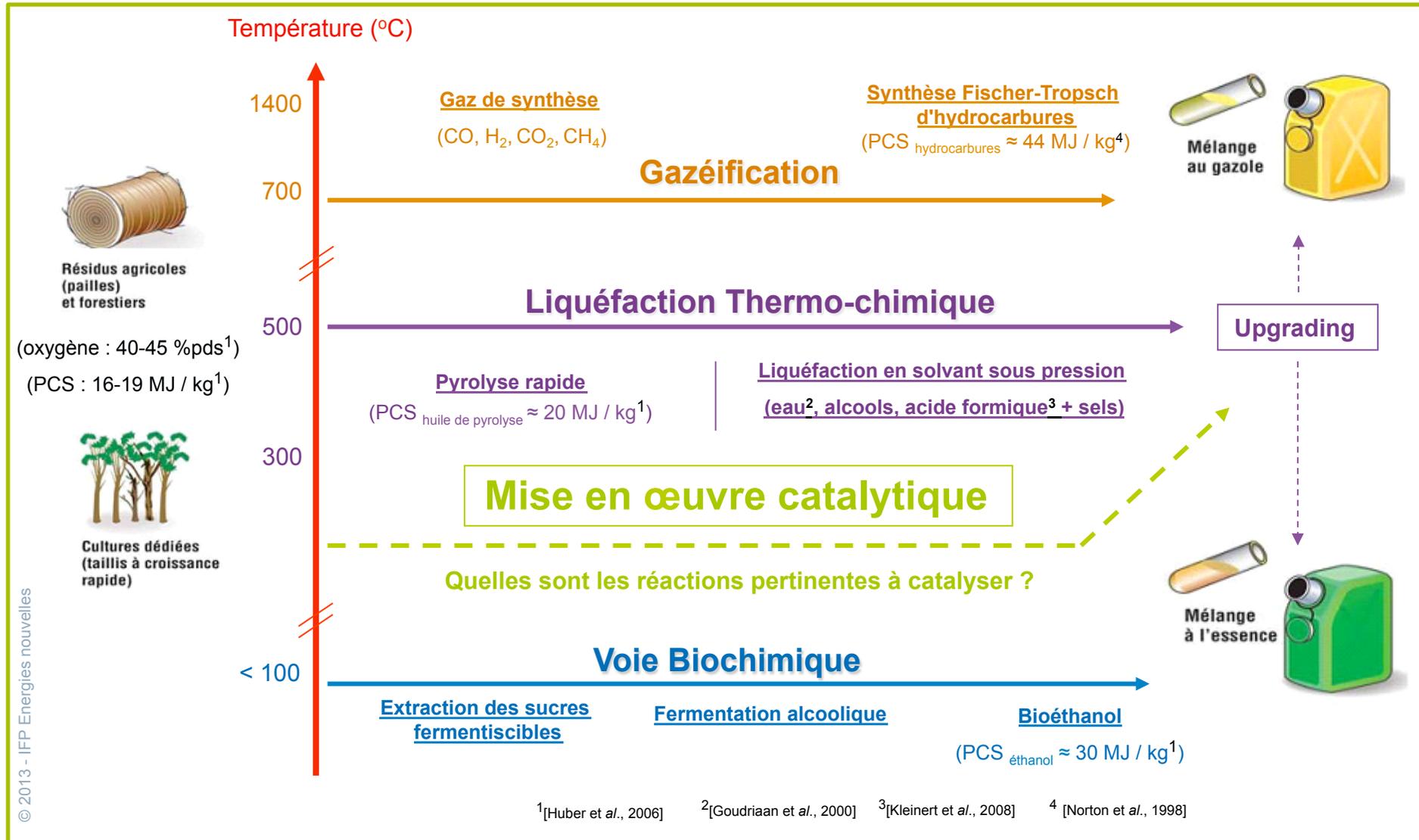
On récupère les
composés d'intérêt
par des traitements
doux

On « casse » tout et
on reconstruit des
molécules d'intérêt

Voie thermochimique
pour produire gaz de
synthèse

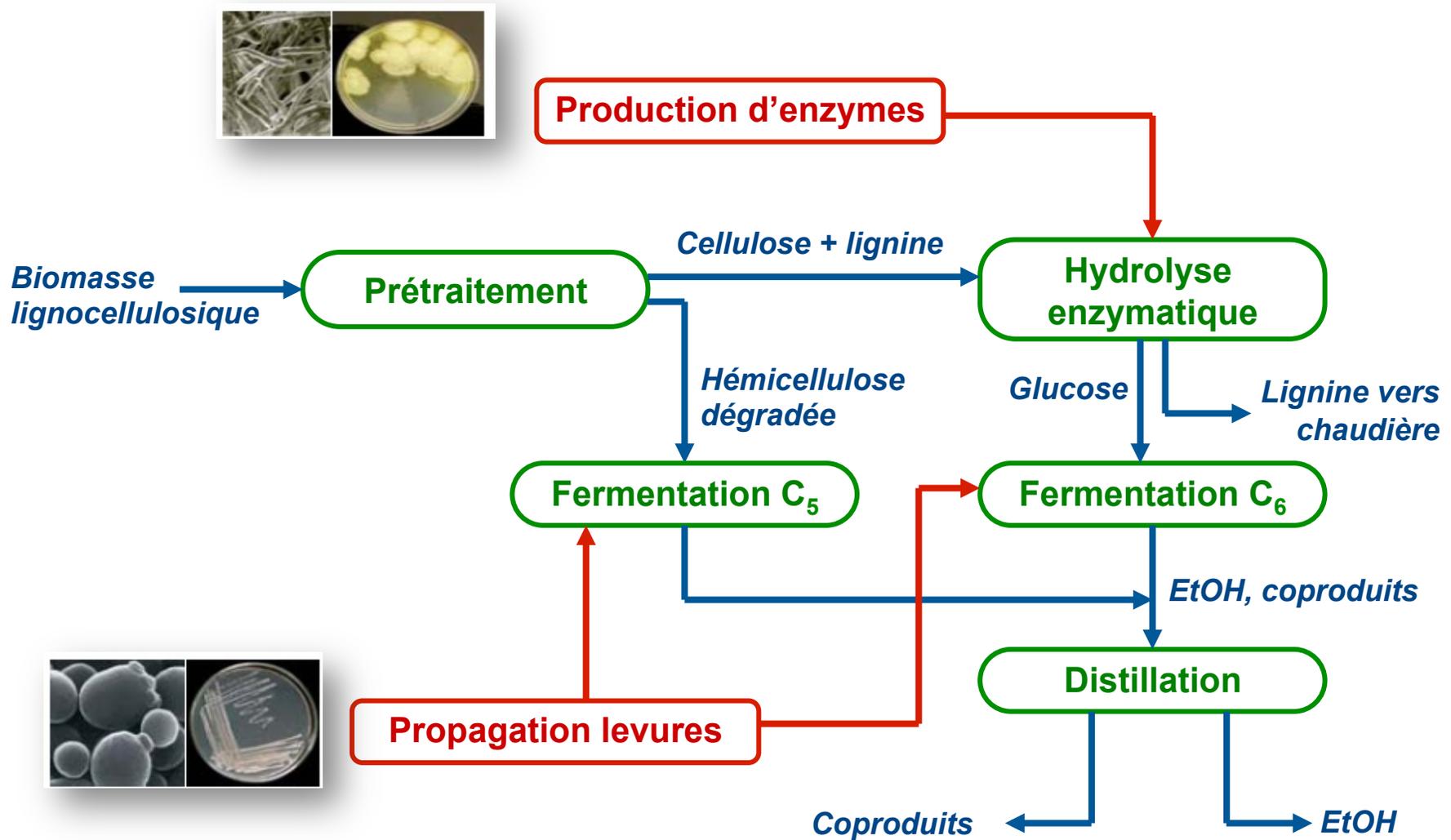
Les biocarburants de 2^{ème} génération

L'éthanol et le biodiesel 2G



Les biocarburants de 2^{ème} génération

L'éthanol 2G (1/2)



- 4 étapes fondamentales pour la production d' éthanol 2G :
 1. Le prétraitement
 - Dégradation de l'hémicellulose. Production d'un jus riche en sucres C5 et d'un solide contenant cellulose et lignine.
 2. L'hydrolyse enzymatique de la cellulose
 - Hydrolyse de la cellulose en glucose à l'aide d'enzymes spécialisées : les cellulases.
 3. La fermentation des sucres C₆
 - Fermentation classique du glucose à l'aide de levures alcooligènes (cf. 1G).
 4. La fermentation des sucres C₅
 - Fermentation des sucres C₅ à l'aide de levures modifiées.

Les biocarburants de 2^{ème} génération

L'éthanol 2G – Le prétraitement

- 2 rôles :
 - Transformer l'hémicellulose en sucres C₅/C₆ sans dégrader la cellulose
 - Augmenter l'accessibilité de la cellulose aux enzymes pour l'étape suivante

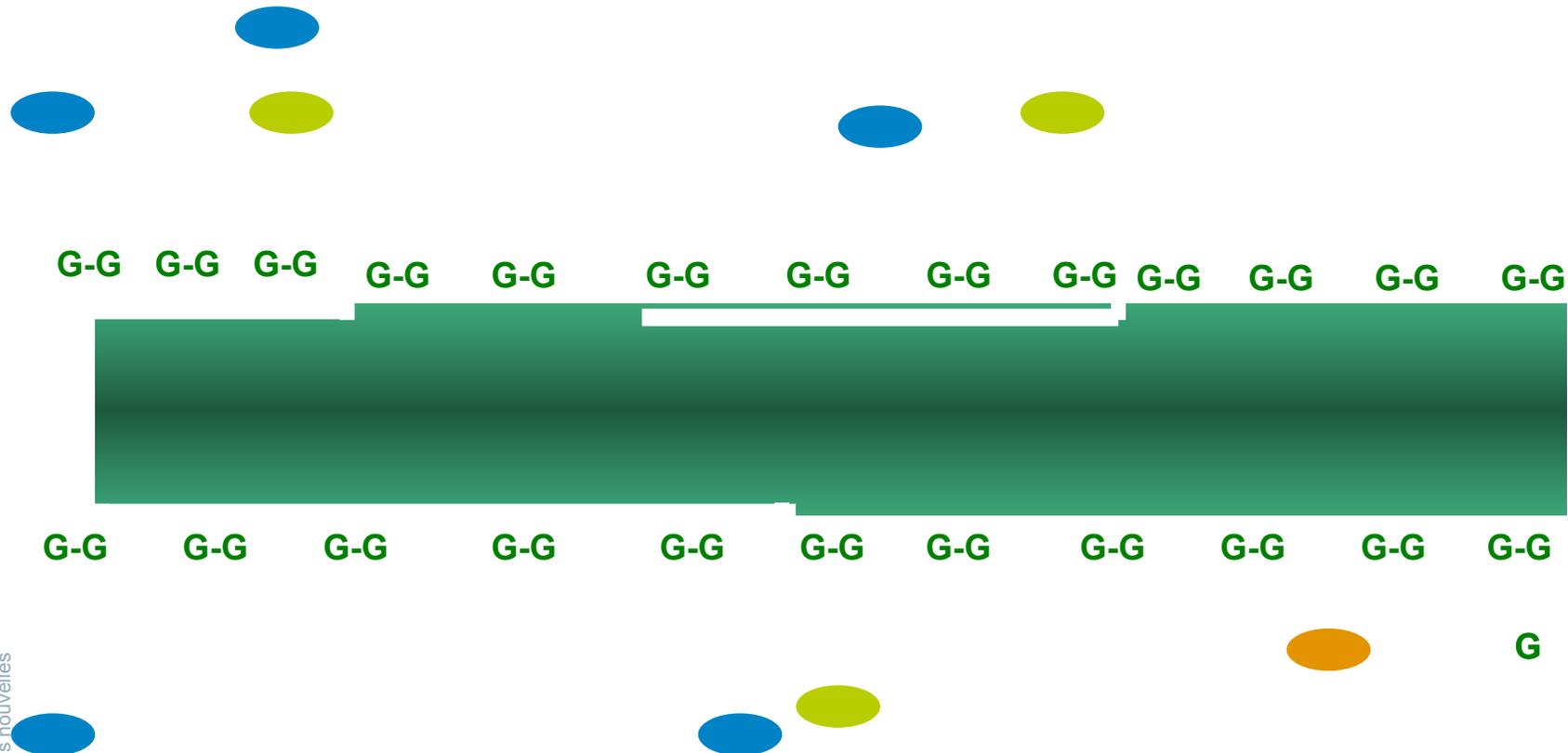
- Plusieurs modes possibles :
 - Modes biologiques
 - Utilisation d'enzymes spécialisées dans l'attaque de l'hémicellulose, voire de la lignine (mannanases, xylanases, etc...)
 - Modes chimiques
 - Utilisation d'acides ou de bases à haute température (100-200°C) pour catalyser les réactions de dépolymérisation de l'hémicellulose
 - Modes mécaniques
 - Explosion sous vapeur, défibrage, etc...
 - Modes combinés (chimique/mécanique)

- 2 prétraitements principaux : cuisson acide ou explosion vapeur acide

Les biocarburants de 2^{ème} génération

L'éthanol 2G – L'hydrolyse enzymatique (1/2)

- L'hydrolyse enzymatique de la cellulose nécessite 3 enzymes distinctes :



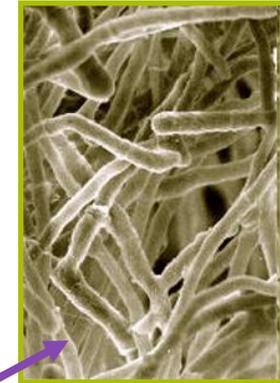
Attaque aléatoire des endoglucanases pour créer de nouveaux bouts de chaîne
Attaque des bouts de chaîne par les cellobiohydrolases pour produire le cellobiose
Hydrolyse du cellobiose en glucose par les bêta-glucosidases

Les biocarburants de 2^{ème} génération

L'éthanol 2G – L'hydrolyse enzymatique (2/2)

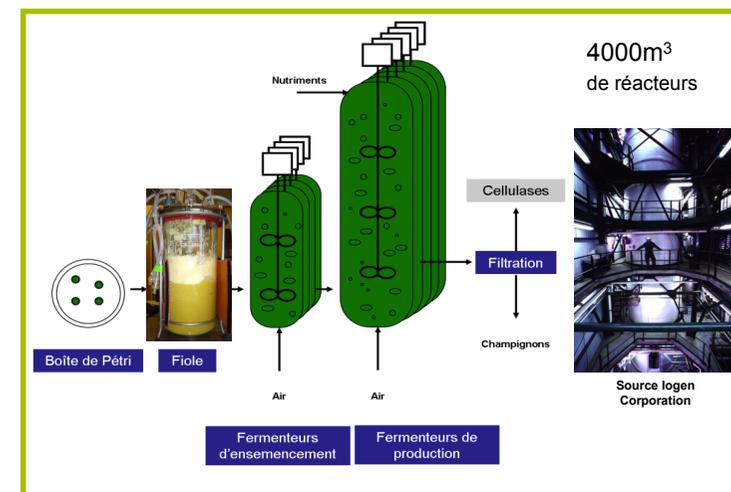
■ Conditions opératoires de l'hydrolyse enzymatique

- Souvent en cuve agité double enveloppe
- Température : 45-55°C
- Ratio enzymes/cellulose : 10-100 mg_{enzymes}/g_{cellulose}
- Teneur en matière sèche : 10-30 % poids
- Temps de séjour : 24-100 heures



■ Production des enzymes

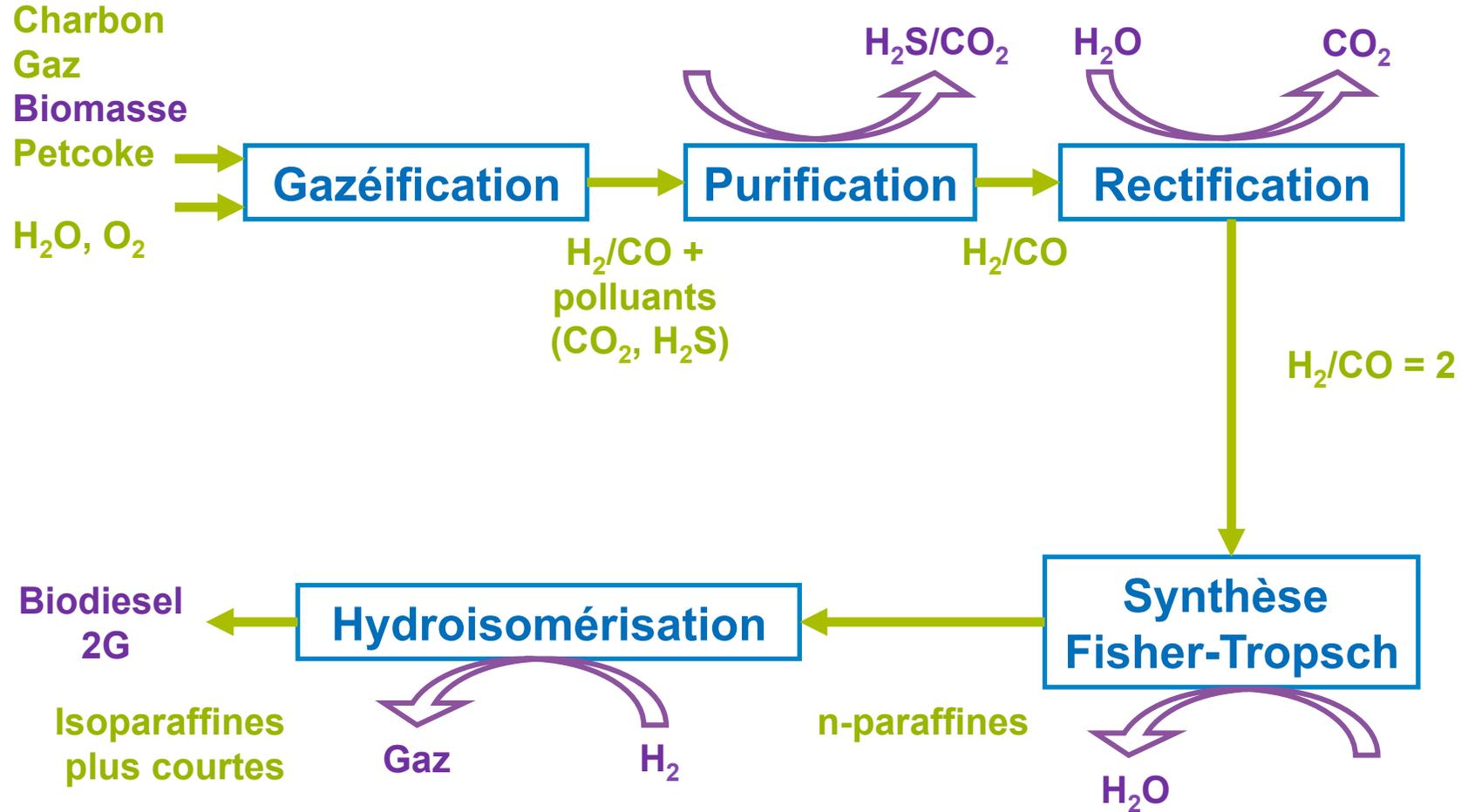
- A partir de différents champignons (*Trichoderma*, *Aspergillus*, *Clostridium*)
 - Phase de développement du champignon en milieu oxygéné riche en nutriments
 - Phase de production des enzymes par le champignon
 - Etapes de séparation pour récupérer et purifier les enzymes



Les biocarburants de 2^{ème} génération

Le biodiesel 2G (1/2)

■ Production de biodiesel par voie indirecte (BtL – Biomass To Liquids)



Les biocarburants de 2^{ème} génération

Le biodiesel 2G (2/2)

- 5 étapes fondamentales pour la production de biodiesel 2G :
 - La gazéification
 - Transformer à haute température un produit hydrocarboné en un mélange de dihydrogène et de monoxyde de carbone.
 - La purification
 - Suppression des gaz acides (H_2S , CO_2) par un lavage aux amines
 - La rectification
 - Modification du ratio molaire H_2/CO jusqu'à 2 par la réaction de gaz à l'eau (*Water Gas Shift*)
 - La synthèse Fisher-Tropsch
 - Transformation du gaz de synthèse en normales paraffines (cires)
 - L'hydroisomérisation
 - Isomérisation et craquage des normales paraffines pour former des isoparaffines ramifiées (= Biodiesel 2G)

Les biocarburants de 2^{ème} génération

La gazéification (1/2)

■ Réaction principale : la gazéification

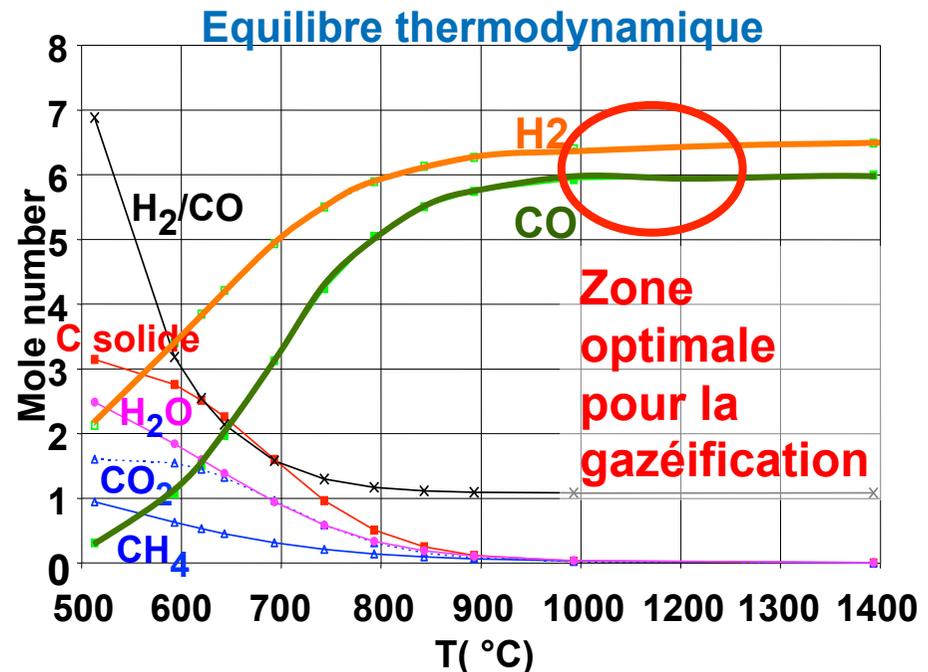
- $C_xH_y + x H_2O \rightleftharpoons x CO + (x+y/2) H_2$
 - Réaction endothermique en présence de vapeur d'eau

■ Réaction secondaire : l'oxydation partielle

- $C_xH_y + (x/2) O_2 \rightleftharpoons x CO + (y/2) H_2$
 - Réaction exothermique en présence de dioxygène (apport de chaleur)

■ Conditions opératoires

- Supérieures à 1000°C pour éviter la production de méthane et de résidus carbonés

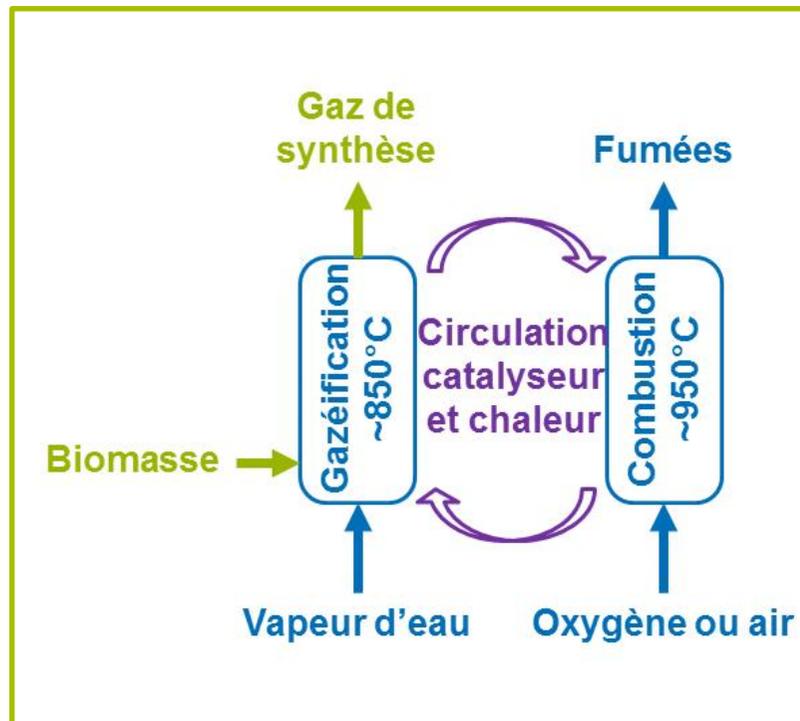


Les biocarburants de 2^{ème} génération

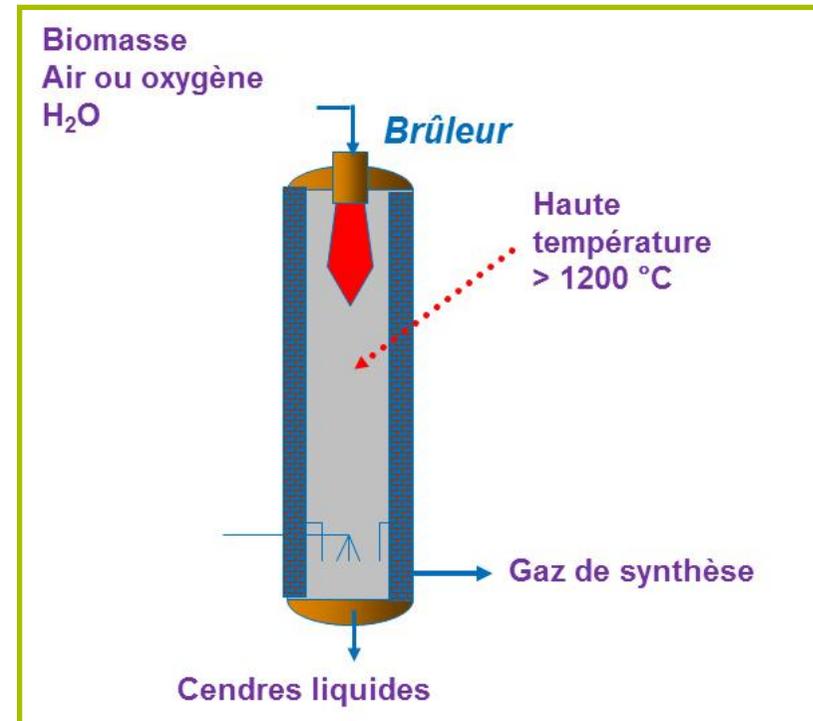
La gazéification (2/2)

- Exemple de 2 familles de gazéifieurs :

Gazéification à lit fluide circulant



Gazéification à flux entraîné

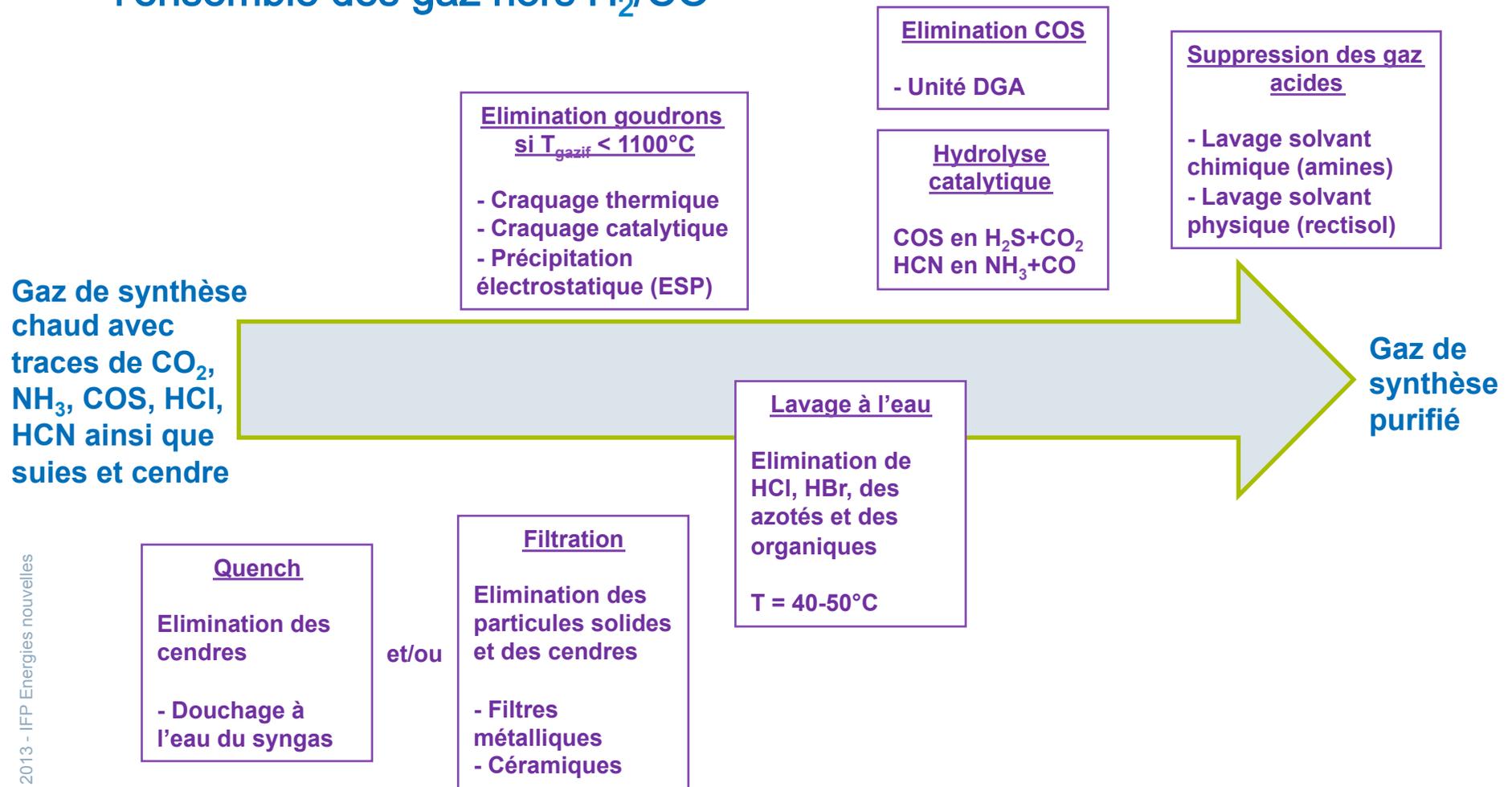


- Après gazéification, possibilité de produire de nombreux polluants en fonction des impuretés de la charge

Les biocarburants de 2^{ème} génération

La purification

- La purification est une étape très complexe permettant d'éliminer l'ensemble des gaz hors H₂/CO



Les biocarburants de 2^{ème} génération

La rectification

- La rectification permet de modifier le ratio molaire H₂/CO pour atteindre une valeur de 2.

- Réaction de gaz à l'eau (*Water Gas Shift*) :

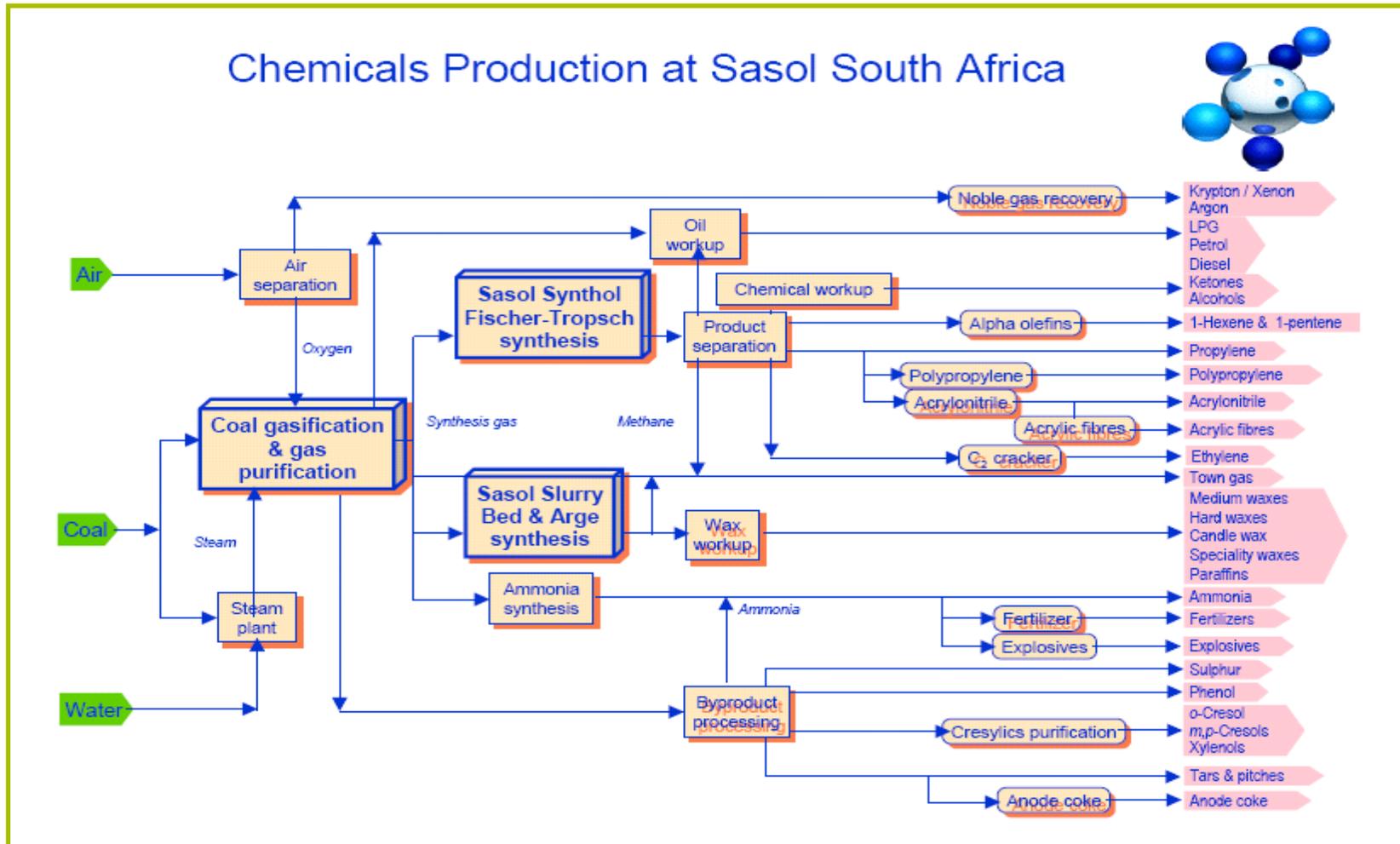


- Réaction légèrement exothermique
 - Réaction thermodynamiquement favorisé à basse température
 - Réaction cinétiquement favorisé à haute température → présence d'un catalyseur
- 2 grandes familles de catalyseurs :
 - A basse température (200-250°C) : Catalyseur composé d'oxyde de cuivre (CuO), d'oxyde de zinc (ZnO) et d'alumine (Al₂O₃)
 - A haute température (300-450°C) : Catalyseur composé d'oxyde de fer (Fe₂O₃) et d'oxyde de chrome (Cr₂O₃)

Les biocarburants de 2^{ème} génération

La synthèse Fisher-Tropsch (1/4)

- A partir d'un gaz de synthèse, il est possible de produire énormément de produits chimiques (d'où le nom)



Les biocarburants de 2^{ème} génération

La synthèse Fisher-Tropsch (2/4)

- Synthèse Fisher-Tropsch : Production de n-paraffines (n-alcanes) ou n-oléfines (n-alcènes) à partir d'un gaz de synthèse



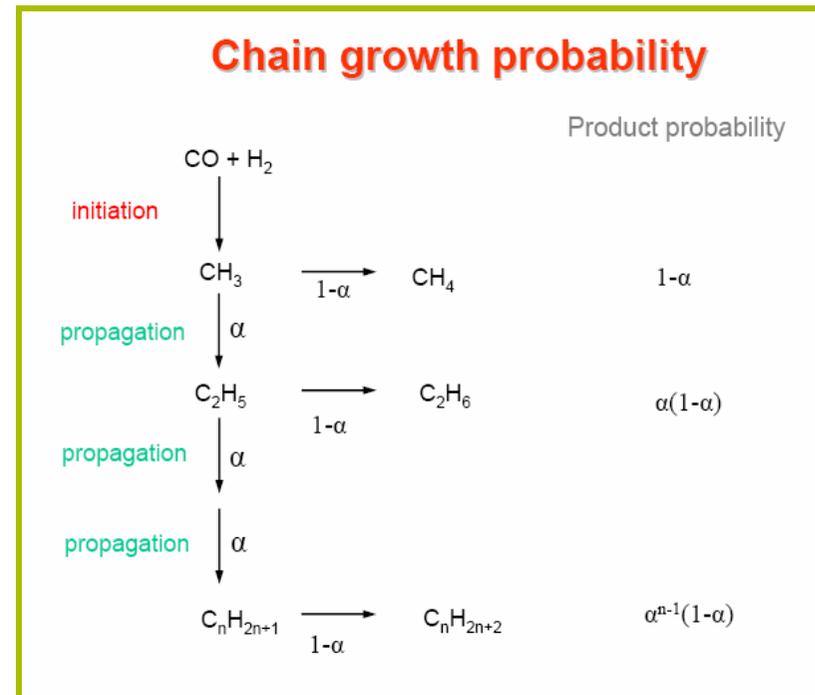
- Réaction fortement exothermique
 - Utilisation de catalyseurs au fer ou au cobalt

- Définition de la probabilité de croissance de chaîne α :

- Définition de la distribution de Anderson-Schulz-Flory :

$$\log \frac{X_n}{n} = n \cdot \log \alpha + \log \frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha}$$

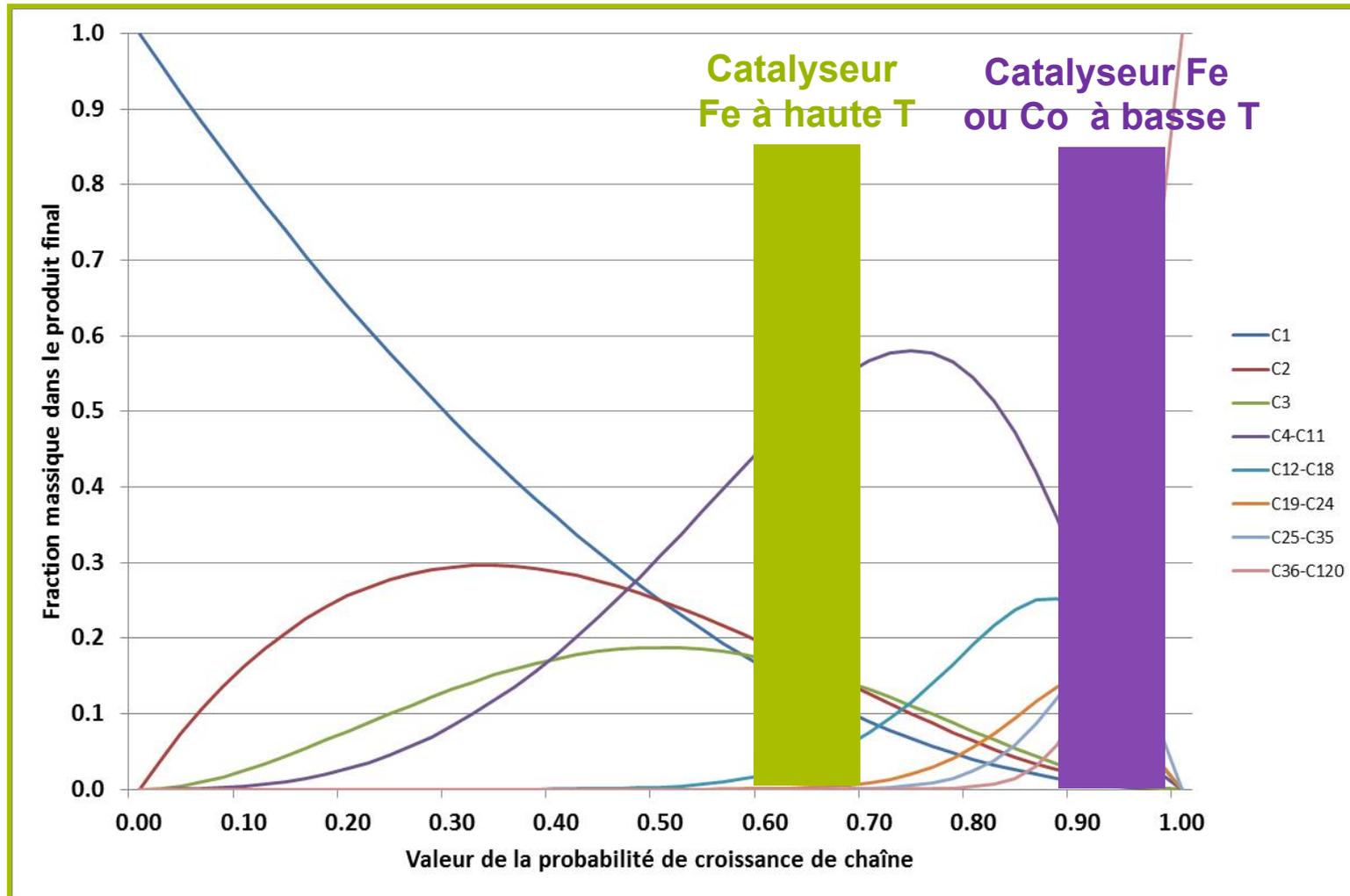
X_n : Fraction massique de la paraffine à n atomes de carbone



Les biocarburants de 2^{ème} génération

La synthèse Fisher-Tropsch (3/4)

- Composition du produit final en fonction de la valeur de α :



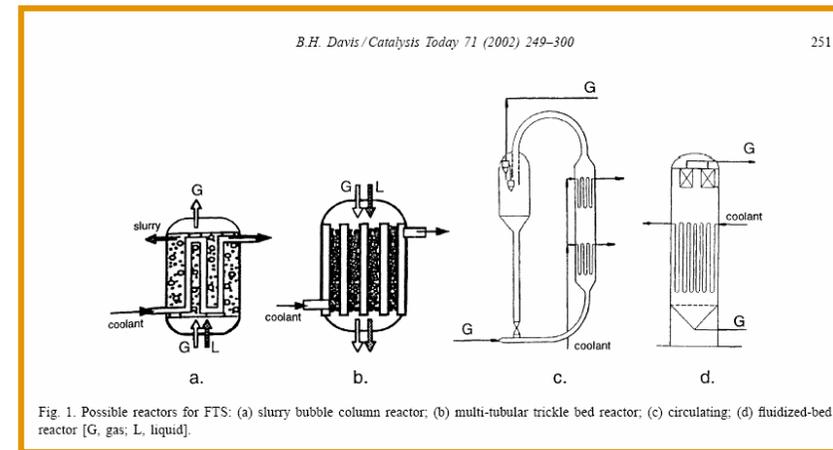
Les biocarburants de 2^{ème} génération

La synthèse Fisher-Tropsch (4/4)

■ Exemple de réacteurs possibles :

Réacteur	Slurry	Lit fixe multitubulaire	Lit fluide circulant	Lit fluide fixe
Catalyseur	Poudre 10-100 μm de Co or Fe	Extrudés de Co or Fe	Poudre 10-100 μm de Fe	Poudre 10-100 μm de Fe
Température	200-250°C	200-250°C	340°C	340°C
Pression	15-25 bar	15-25 bar	25 bar	25 bar
Phases	gaz-liquide-solide	gaz-liquide-solide	gaz-solide	gaz-solide

Distribution des produits (%pds)	Catalyseur Fe
	220-250°C
CH ₄	4.0
Oléfines C ₂ -C ₄	4.0
Paraffines C ₂ -C ₄	4.0
Coupe essence	18.0
Coupe gazole	19.0
Cires	48.0
Oxygénés	3.0



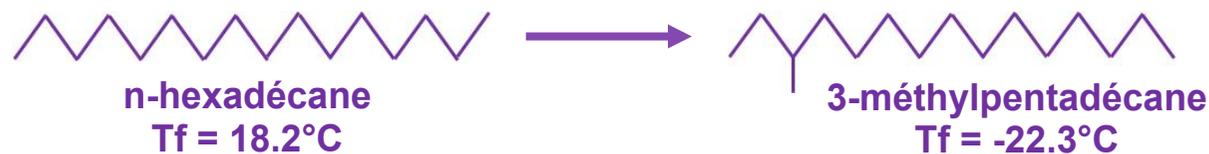
Les biocarburants de 2^{ème} génération

L'hydroisomérisation (1/2)

- **Caractéristiques des cires Fisher-Tropsch comme biodiesel :**
 - **Avantages :** Excellent indice de cétane
 - **Inconvénients :** Molécules trop grosses (elles ne rentrent pas dans la coupe gazole 150-380°C) + mauvaise propriété à froid

	n-C ₈ H ₁₈	n-C ₁₆ H ₃₄	n-C ₂₄ H ₅₀	n-C ₃₀ H ₆₂
Température normale d'ébullition (°C)	125	357	441	490
Température de fusion (°C)	-56.8	18.2	63.7	74.7
Indice de cétane (-)	65	100	> 100	> 100

- **Objectifs :** Diminuer la taille des molécules par craquage + augmenter les propriétés à froid par isomérisation (transformation des normales paraffines en isoparaffines).



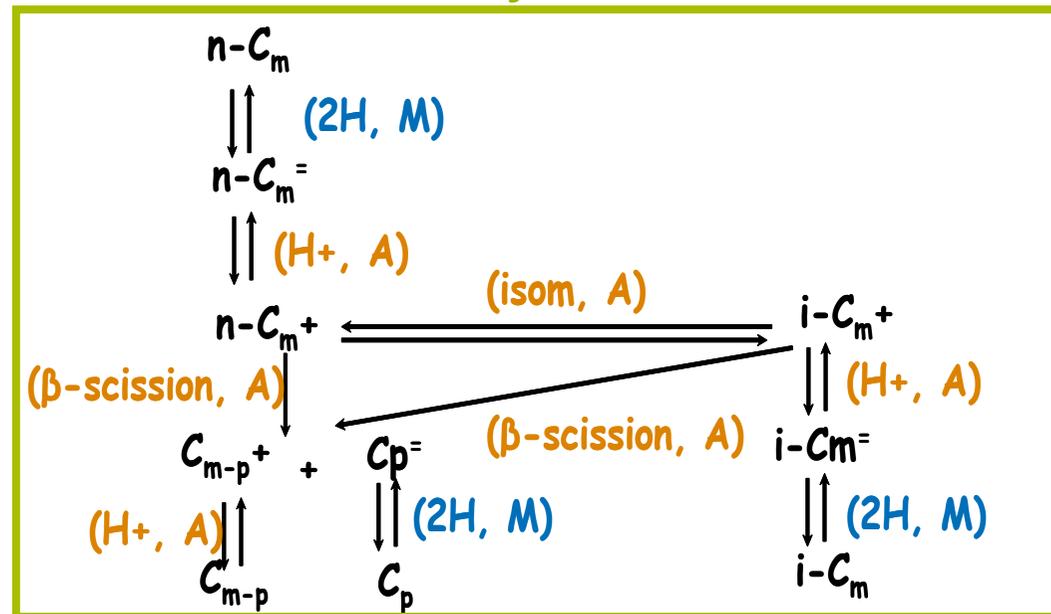
- **Procédé :** Procédé catalytique d'hydroisomérisation

Les biocarburants de 2^{ème} génération

L'hydroisomérisation (2/2)

- L'hydroisomérisation est un procédé pétrolier fonctionnant sous forte pression d'hydrogène (> 100 bar), à haute température (350-450°C) en présence d'un catalyseur bifonctionnel
 - Phase acide : support de silice-alumine ou de zéolithe Y + alumine
 - Phase hydrogénante : métal noble (Pt) ou sulfures de métaux (NiMo, NiW)

Réactions d'hydroisomérisation



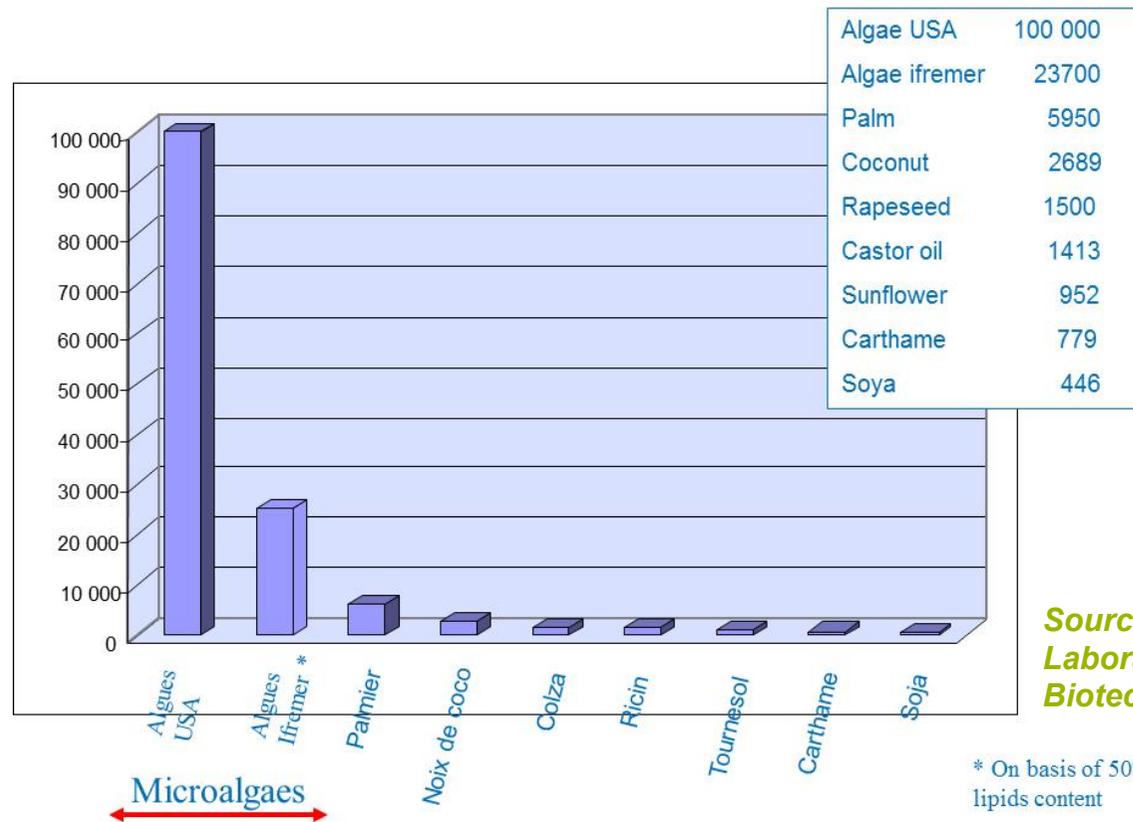
– Conférence sur les biocarburants –

Les biocarburants de troisième génération

Les biocarburants de 3^{ème} génération

Les algues

- Les biocarburants de 3^{ème} génération utilise les algues comme biomasse de départ
 - Macroalgues : Source potentielle de glucose mais aussi d'autres sucres
 - Microalgues : Sélection de microalgues à haute teneur en lipide (> 20% pds)



Source Jean-Paul CADORET
Laboratoire Physiologie et
Biotechnologie des Algues

Les biocarburants de 3^{ème} génération

La production des microalgues

- Schéma de production :

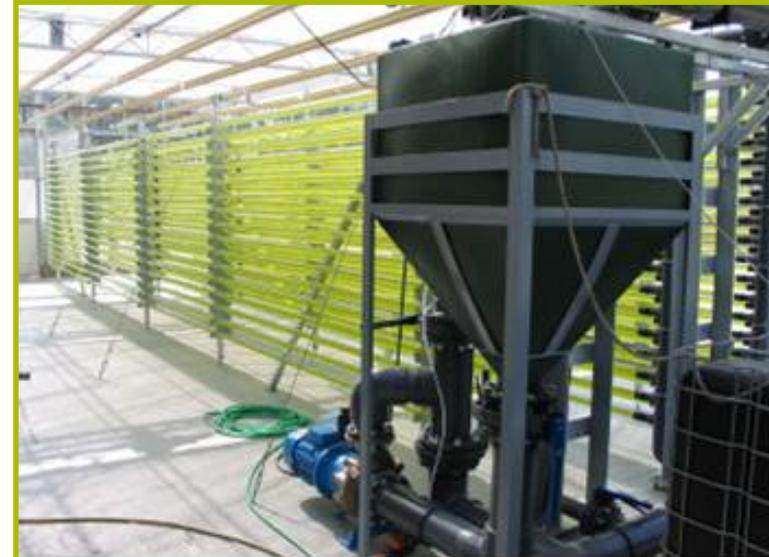


- Exemples de production des microalgues :

Circuit d'eau ouvert



Photobioréacteur tubulaire



– Conférence sur les biocarburants –

Conclusions

- Les biocarburants sont classés en 3 familles :
 - Les biocarburants de 1^{ère} génération ou agrocarburants
 - Filière 1 : Glucose ou amidon → éthanol → essence
 - Filière 2 : Huiles végétales → esters méthyliques → gazole
 - Biocarburants actuels en France
 - Les biocarburants de 2^{ème} génération à partir de biomasse lignocellulosique
 - Filière biochimique : cellulose, hémicellulose → sucres → éthanol → essence
 - Filière thermochimique : biomasse → gaz de synthèse → paraffines → gazole
 - Biocarburants en cours de développement aujourd'hui
 - *Filière biochimique : Projet Futurol (www.projet-futurol.com/) – Regroupe IFPEN, INRA, ARD, Lesaffre + industriels*
 - *Filière thermochimique : Projet BioTfuel - Regroupe IFPEN, CEAEA + industriels*
 - Les biocarburants de 3^{ème} génération à partir de lipides ex-microalgues
 - Augmentation des rendements surfaciques par rapport à 1G



Innovater les énergies

www.ifpenergiesnouvelles.fr