



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 335 (2003) 611–625



Géophysique externe, climat et environnement (Climat)

Potentiel des méthodes de séparation et stockage du CO₂ dans la lutte contre l'effet de serre

Philippe Jean-Baptiste^{a,*}, René Ducroux^b

^a Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement, UMR CEA/CNRS, Centre d'études de Saclay, 91191 Gif/Yvette, France

^b Centre d'initiative et de recherche sur l'énergie et l'environnement, CIRENE, 60, rue de la Sablière, 91120 Palaiseau, France

Reçu le 3 septembre 2002 ; accepté le 1^{er} avril 2003

Rédigé à l'invitation du Comité éditorial

Résumé

L'augmentation de la concentration atmosphérique des gaz à effet de serre émis par l'activité humaine, parmi lesquels le plus important est le CO₂, provoque un réchauffement du climat, déjà perceptible actuellement. La stabilisation de la teneur en CO₂ de l'atmosphère est une nécessité. Celle-ci requiert une réduction importante des émissions. Pour atteindre cet objectif, les méthodes disponibles font appel à l'utilisation rationnelle de l'énergie, au développement des énergies moins fortement émettrices (gaz naturel) ou qui fonctionnent sans émission de CO₂, telles que les énergies renouvelables ou l'énergie nucléaire, à la stimulation des puits naturels de carbone (forêts, sols, etc.). La capture et le stockage du CO₂ émis par les grandes installations constituent également une option qui retient l'attention des industriels. Les objectifs de cet article sont d'en décrire le principe et d'en discuter le potentiel, le coût et l'impact environnemental. La capture du CO₂ des émissions d'origine industrielle et son stockage dans différents types de réservoirs géologiques souterrains apparaissent actuellement comme la solution la plus compatible avec les exigences de sûreté à long terme de l'entreposage et la préservation de l'environnement. Les technologies existent, mais un effort important de R&D est nécessaire pour améliorer les procédés et réduire les coûts. Applicable aux industries émettrices de CO₂ (centrales thermiques, chaufferies, cimenteries, hauts-fourneaux, etc.), représentant plus de 30% du total des émissions anthropiques, ces méthodologies sont un atout majeur dans la lutte contre l'effet de serre. *Pour citer cet article : P. Jean-Baptiste, R. Ducroux, C. R. Geoscience 335 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

The role of CO₂ capture and sequestration in mitigation of climate change. Increasing atmospheric level of greenhouse gases are causing global warming and putting at risk the global climate system. The main anthropogenic greenhouse gas is CO₂. Technical solutions exist to reduce CO₂ emission and stabilise atmospheric CO₂ concentration, including energy saving and energy efficiency, switch to lower carbon content fuels like natural gas and to energy sources that operate with zero CO₂ emissions such as renewable or nuclear energy, enhance the natural sinks for CO₂ (forests, soils, etc.), and last but not least, sequester CO₂ from fossil fuels combustion. The purpose of this paper is to provide an overview of the technology and cost for capture and storage of CO₂. Some of the factors that will influence application, including environmental impact, cost and efficiency, are also discussed. Capturing CO₂ and storing it in underground geological reservoirs appears as the best

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : pjb@lscs.saclay.cea.fr (P. Jean-Baptiste).

environmentally acceptable option. It can be done with existing technology; however, substantial R&D is needed to improve available technology and to lower the cost. Applicable to large CO₂ emitting industrial facilities such as power plants, cement factories, steel industry, etc., which amount to more than 30% of the global anthropogenic CO₂ emission, it represents a valuable tool in the battle against global warming. *To cite this article: P. Jean-Baptiste, R. Ducroux, C. R. Geoscience 335 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : climat ; effet de serre ; CO₂ ; capture ; stockage

Keywords: climate change; global warming; CO₂; capture; carbon sequestration

Abridged English version

1. Introduction

The issue of global warming is now a major and unavoidable element of world energy policy. However, the implementation of an international agreement on limiting the releases of greenhouse gases (and particularly CO₂) is a complex matter, with major geopolitical and economic implications, given the fact that:

- world energy needs are steadily rising, driven by growth, demography and the economic development of the Third World,
- 85% of these needs are currently supplied by fossil fuels (coal, gas, oil) that generate CO₂ [26],
- forecasts for CO₂ releases, if nothing is done to limit them, will exceed 50 billion tonnes per year in 2050, twice as much as today (scenario IS92a ‘Business As Usual’ of the IPCC),
- a stabilization of the CO₂ content of the air at about 550 ppm (a target considered acceptable by the scientists) will, on the contrary, require releases to be halved from today’s level [29].

The answers available for meeting this planetary challenge rely on the following factors:

- energy conservation (improved energy efficiency and the rational use of energy),
- evolution of the energy mix: replacement of high carbon fuels (coal, oil) by lower-carbon-content hydrogenated fuels (natural gas), greater reliance on non-CO₂ emitting energies like hydropower, nuclear, wind, biomass and solar,
- enhancement of natural carbon sinks (forests, land-use...),
- development of techniques for the capture and underground storage of CO₂.

The purpose of this paper is to provide a brief overview of the technology for capture and geological storage of CO₂.

2. CO₂ capture

Capture of CO₂ is best carried out at concentrated point sources of emissions such as coal, fuel oil and gas-fired power plants, cement plants, steel factories, etc., which account for more than a third of world CO₂ emissions [21]. The technical systems exist for separating CO₂ from flue gases and are already employed, on a small scale, to produce CO₂ for industrial use (Table 1). The main technique in use today is scrubbing the gas stream using an amine solution such as mono-ethanolamine (MEA). After leaving the scrubber, the amine is heated to release the CO₂ and is then reused (Fig. 1).

Owing to the low concentration of CO₂ in the flue gas, large equipments are needed. The CO₂ concentration can be increased through oxygen-blown combustion (oxy-combustion), a technique that uses oxygen instead of air for combustion. An alternative method, particularly well suited for IGCC (Integrated Gasification Combined Cycles) coal-fired power plants, is to use pre-combustion capture: this involves reacting the fuel with steam and oxygen to produce CO and H₂. CO further reacts with H₂O to produce more hydrogen and CO₂. Because the CO₂ is produced at high pressure (> 20 bar) and high concentration (35–40%), it can be separated using a physical solvent such as Selexol, with the advantage that the CO₂ can be released by depressurisation, thereby avoiding the high heat consumption of MEA. The hydrogen is fired in a gas turbine.

The cost of capturing CO₂ is in the range 20–50 US\$ per tonne of CO₂. This corresponds to an increase in the price of electricity in the range 50–

70% [22,32]. Clearly, progress must be achieved in R&D to optimise the various technological options and to make the CO₂ capture more economically attractive. To develop better separation technologies capable of capturing CO₂ from large power plants at a competitive cost, research needs include [10]:

- better gas separation (new solvents with improved performances in term of selectivity),
- stability, energy consumption during the regeneration step, membranes, molecular sieves,
- catalysts, cryogenic separation,
- novel strategies to decarbonise fuels prior to combustion and for oxy-combustion,
- innovative concepts such as exploring the potential of hydrates to act as a separation mechanism.

3. CO₂ utilization

Efforts to utilize CO₂ are driven by the acknowledgement that a high purity stream of CO₂ has some economic value. The income generated could help to offset some of the costs of capturing and transporting CO₂. Presently, CO₂ is used in the food industry, in the chemical industry as a feedstock for chemical products, and also in the oil industry to enhance the production of crude oil. In the USA, 40 Mt of CO₂ are used annually for industrial applications [20]. However, this represents a very small fraction of the world annual emissions (22 Gt CO₂). Although research is carried out in several directions to increase its utilization (chemical industry, enhanced photosynthesis...), CO₂ utilization will continue to play a limited niche role in the global carbon management strategy.

4. Transport of CO₂

After capture, CO₂ must be transported to the storage sites. Vast amounts of supercritical CO₂ are already transported in high-pressure pipelines for the US oil industry to enhance oil recovery. The cost of transporting CO₂ over several hundreds of kilometres lies between 10 and 20 US\$ per tonne of CO₂, of which 7–10 US\$ per tonne of CO₂ correspond to the compression and 1–3 US\$ per tonne of CO₂ per 100 km for transportation [8,18].

5. Long-term storage of CO₂

The problem of the long-term storage of the captured CO₂ is complex given the huge volumes involved. The CO₂ must be stored for several hundreds or thousands of years, with low cost and low environmental impact.

Among the possible options (Fig. 2), the most satisfactory solution from the environmental standpoint is the transport of the CO₂ by pipeline and its injection into deep geological formations, like gas reservoirs and oil fields that are depleted or nearing depletion, or deep saline aquifers. Their worldwide storage potential is about 10 000 billion tonnes of CO₂ (Table 2), or the equivalent of several hundred years of cumulative CO₂ releases. Twenty million tonnes per year of CO₂ are already injected in American oil fields [48] for Enhanced Oil Recovery. Depleted oil and gas field have a number of attractive features, including existing infrastructures and well-understood geology, known to have held liquids and gases for millions of years.

The deep underground aquifers that could be used for CO₂ storage contain saline waters and thereby are unsuitable for potable water supply. Suitable aquifers should have a low permeability cap rock to prevent CO₂ leakage. There are many such aquifers around the globe. In the North Sea for instance, the CO₂ naturally present in the gas extracted from the Sleipner West Field (operated by Norway's Statoil) is separated and re-injected into the saline aquifer of the Utsira sand formation, 1000 m below the surface (Fig. 3). One million tonnes of CO₂ are thus stored every year at depth.

Unminable coal is another potential storage medium. CO₂ injected into suitable coal seams will be absorbed onto coal. Moreover, it preferentially displaces methane that can be recovered. A substantial amount of coal-bed methane is already produced in the USA [53].

All available studies agree on the fact that the cost of CO₂ sequestration in underground geological formations (2–3 \$ per tonne of CO₂ [18,23]) is low compared to the cost of capture and transport.

In the past years, the number of R&D projects for underground CO₂ storage has increased greatly, in the framework of national programs and international cooperation, facilitated by the IEA Greenhouse Gas R&D Programme [25].

Another sequestration option is ocean storage. The ocean is by far the most important carbon reservoir at the earth surface. Its potential to sequester additional carbon is large. Indeed, the ocean is already the primary sink for anthropogenic CO₂ released to the atmosphere. The idea is to accelerate this slow natural CO₂ sink by directly injecting the CO₂ at depths greater than 1000 m [17,35,36,41]. With a suitably designed diffuser, CO₂ would be dissolved in the surrounding waters and dispersed by deep currents.

CO₂ storage in the deep ocean is not as permanent as in underground geological reservoirs.

Ocean general circulation models show that after 500 years, 50% of the injected CO₂ has come back to the atmosphere [32]. Another concern is the impact of seawater acidification on marine ecology [46]. In the vicinity of the injection sites, near-field modelling studies point to a pH reduction of several units from ambient level, extending for several kilometres from the point of discharge for an injection rate equivalent to a 500-MWe coal-fired plant. Beyond the legal and political obstacles to sequestration of CO₂ in the oceans arising from international conventions that ban the dumping of industrial waste and toxic substances, one has also to take into account the opposition of many environmental groups and NGOs, and the reluctance of public opinions [15,44]. Because of these difficulties, ocean sequestration does not appear as a short-term option. Basic scientific information is lacking in a number of key areas. Clearly, more research is needed before any serious evaluation can be made of the benefits and risks of ocean sequestration.

6. Conclusion

The spread of CO₂-trapping technology towards the major fossil energy production centres (power plants, heavy industry) represents a significant potential in terms of lowering releases, about several billion tonnes of CO₂ per year. Considering the present 85% share of the world energy supplied by fossil fuels, and knowing the time needed for new energy systems to penetrate to their market potential, capturing and sequestering CO₂ appears as an efficient response to the CO₂ problem. Moreover, in the long term, CO₂ sequestration will allow us to keep on exploiting the large coal and natural gas reserves that represent a substantial share of the world available energy resources.

Whereas ocean storage raises complex environmental and legal issues, geological formations such as depleted oil and gas reservoirs, or deep saline aquifers offer a large potential for long term CO₂ storage, with minimum or no environmental impact.

1. Introduction

La question du réchauffement planétaire et du risque climatique devient progressivement un paramètre incontournable de la politique énergétique mondiale. La convention des Nations unies sur le changement climatique, signée en mai 1992, puis la conférence de Kyoto (décembre 1997), marquent un premier pas vers une volonté internationale de limiter les rejets anthropiques de gaz à effet de serre et notamment le premier d'entre eux, le dioxyde de carbone (CO₂). Néanmoins, dans un contexte de besoins énergétiques en augmentation, tirés par la croissance économique, la démographie et les besoins importants du Tiers-Monde, la mise en place d'un accord international de limitation des rejets est une affaire complexe. Ceci d'autant plus que la consommation d'énergie dépend actuellement pour 85% des combustibles fossiles [26]. Alors que les prévisions indiquent que les rejets de CO₂, si rien n'est fait pour les limiter, dépasseront les 50 milliards de tonnes par an en 2050, soit un doublement par rapport à aujourd'hui (scénario IS92a *Business As Usual* de l'IPCC), une stabilisation de la teneur atmosphérique en CO₂ autour de 550 ppm (objectif considéré comme un moindre mal par les scientifiques) nécessitera au contraire une diminution des rejets d'un facteur 2 environ par rapport au niveau de 1990 [29]. On voit donc toute la difficulté d'une entreprise qui relève d'un véritable défi planétaire.

Les différents moyens d'action permettant la mise en œuvre d'une politique de réduction des émissions de CO₂ se rattachent à quatre domaines principaux :

- la maîtrise de l'énergie (amélioration des rendements énergétiques et utilisation rationnelle de l'énergie) ;
- le rééquilibrage du mixte énergétique (remplacement des combustibles à forte teneur en carbone – charbon, pétrole – par des combustibles hydrogénés à teneur en carbone réduite – gaz naturel – et, surtout, recours accru aux énergies non-émettrices

- de CO₂ – énergie nucléaire et énergies renouvelables –);
- l’amélioration de la gestion des stocks naturels de carbone – forêts, sols... – (reforestation, réhabilitation des sols dégradés, mise en oeuvre de pratiques agricoles favorisant le stockage naturel du carbone dans les sols);
- le développement des techniques industrielles de capture et de stockage des rejets de CO₂.

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à ce quatrième volet.

L’intérêt de la capture et du stockage du CO₂ provient d’un double constat. (i) La prédominance écrasante des combustibles fossiles dans le paysage énergétique mondial et la lenteur des évolutions industrielles vers des sources d’énergie de remplacement laissent prévoir à court terme un maintien des rejets de CO₂ à un niveau élevé. Dans ce contexte, l’émergence rapide de technologies de capture des rejets de CO₂ permet de gagner du temps. (ii) À plus long terme, la capture du CO₂ autorise la poursuite de l’exploitation des réserves mondiales de charbon, gaz et pétrole, dont il serait de toute façon très pénalisant de se priver.

Dans la plupart des pays développés, les industries sont soumises à des normes strictes en matière de rejet et de gestion des déchets. Jusqu’à récemment, le CO₂ n’était cependant considéré par personne comme un polluant ou comme un déchet. Ceci explique que le CO₂ émis par les combustibles fossiles est rejeté en totalité dans l’environnement. Face à la menace de l’effet de serre, ce statut de rejet fatal est en train de se modifier. Inciter les grandes industries (production électrique au charbon, au fioul ou au gaz, cimenteries, sidérurgie...) à mettre en place des systèmes de récupération du CO₂, de la même manière qu’elles ont dû le faire par le passé pour les rejets soufrés, semble donc constituer une solution à la fois logique et efficace. Sachant que le parc de production électrique concentrée est responsable à lui seul du tiers des émissions mondiales de CO₂ [21], on voit le potentiel représenté par le développement des technologies de piégeage du CO₂ en terme de diminution des rejets.

Dans un nombre croissant de pays producteurs ou gros consommateurs de combustibles fossiles, les industriels ont parfaitement intégré l’intérêt de ces nouvelles techniques pour l’avenir de leurs activités. Le Japon et les États-Unis sont actuellement les *lea-*

ders en terme de R&D, avec la Norvège, le Canada, les Pays-bas et l’Australie. L’Union européenne finance également un certain nombre de projets. Les principaux objectifs sont, d’une part, le développement de méthodes innovantes permettant de réduire le coût de la capture du CO₂ et, d’autre part, l’étude des aspects environnementaux liés aux conditions de stockage à long terme du CO₂.

Au niveau international, le *Greenhouse Gas R&D Programme* de l’International Energy Agency (IEA) finance plus de 80 projets de recherche et développement dans le domaine de la capture et de la séquestration du CO₂ [25]. Créé en 1991 par l’Agence internationale de l’énergie, il est financé par un consortium de 17 pays, dont la France, auquel participent également des institutions de recherche et des industriels, parmi lesquels les grands noms de l’industrie pétrolière (Chevron/Texaco, BPAmoco, Shell, Exxon-mobil, TotalFinaElf...).

2. La capture du CO₂

2.1. Les méthodes industrielles

La capture du CO₂ est d’ores et déjà une technologie à caractère industriel (Tableau 1). Son utilisation concerne en priorité la fabrication d’engrais (synthèse de l’urée), l’industrie agroalimentaire et le secteur de l’énergie (industries pétrolière et gazière). Ainsi, sur le site de production de gaz naturel du Sleipner (mer du Nord), le CO₂ présent à une teneur de 9% est capturé sur une plate-forme *offshore*, à raison de 2800 tonnes par jour. À Trona (Californie), une unité de capture du CO₂ dans les effluents d’une installation au charbon (Fig. 1) traite 800 tonnes de CO₂ par jour, ce qui représente environ 10% de la quantité émise par une centrale au charbon de 500 MW. L’efficacité du piégeage est typiquement de l’ordre de 80 à 90%.

Dans les installations de production d’énergie, qui représentent à elles seules plus du tiers des émissions mondiales de CO₂, le principe de base de la méthode consiste à séparer le CO₂ des gaz brûlés en sortie d’installation, au lieu de le rejeter dans l’atmosphère, puis de le conditionner en vue de son stockage.

Le choix du procédé de séparation est dicté en premier lieu par la pression partielle de CO₂ dans le gaz à traiter [51]. Pour une pression partielle en

Tableau 1
Principales installations commerciales de capture du CO₂

Table 1
Main commercial plants for CO₂ capture

Opérateur	Localisation	Secteur industriel	Capacité (tCO ₂ par jour)
Statoil	Sleipner	énergie	2800
North American Chemical Co.	Trona, CA	chimie	800
Mitchell Energy	Bridgeport TX	énergie	490
Northeast Energy Associates	Bellingham MA	agroalimentaire	320
Soda Ash Botswana	Sua Pan	chimie	300
Applied Energy Systems	Shady Point, Poteau, OK	agroalimentaire	200
Sumitomo Chemicals	Chiba, Japon	agroalimentaire	165
Luzhou Natural Gas	Chine	chimie	160
Indo Gulf Fertilizer Co.	Inde	chimie	150
AES	Cumberland, Maryland	chimie	150
N-ReN Southwest	Carlsbad, NM	énergie	100

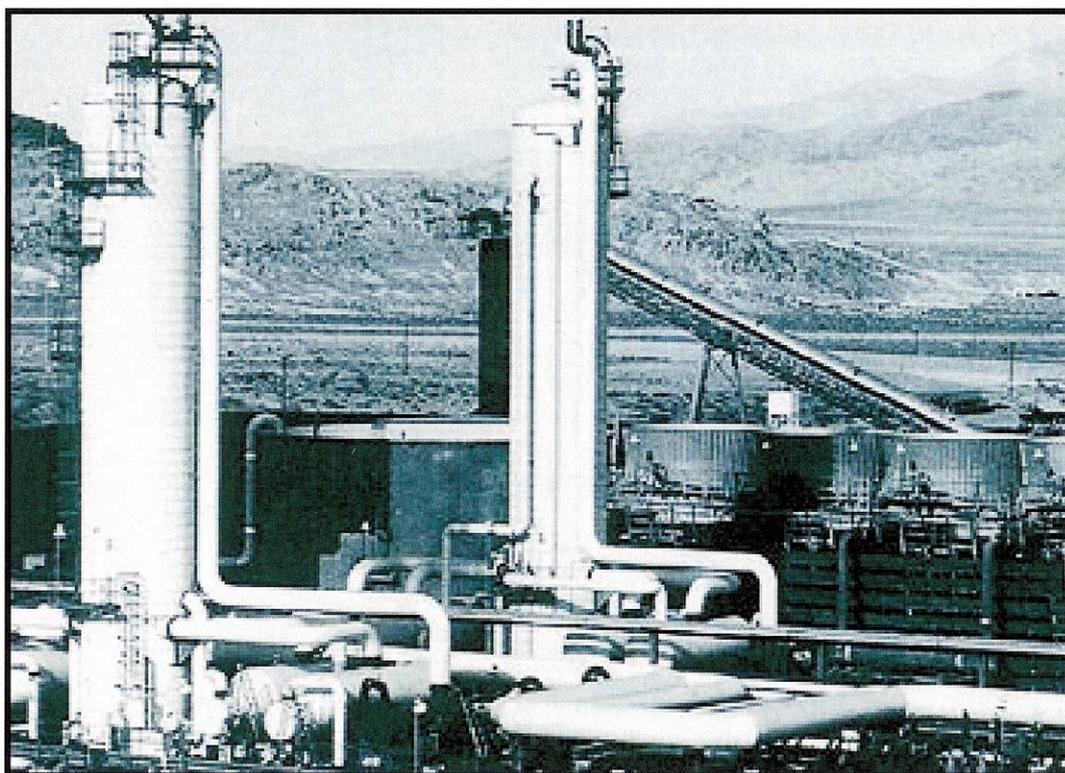


Fig. 1. Usine de séparation du CO₂ de Trona, Californie (photo ABB).

Fig. 1. Trona CO₂ separation unit, California (photo ABB).

CO₂ supérieure à 500 kPa, les solvants physiques sont les plus économiques, parmi lesquels le Purisol (*N*-méthylpyrrolidone), le Rectisol (méthanol) et le Sélexol (diméthylether de polyéthylène glycol), fréquemment utilisés dans les unités de production d'hydrogène par gazéification du charbon. Le CO₂ est ensuite désorbé (et l'adsorbant régénéré) par abaissement de la pression (*Pressure Swing Absorption* ou PSA), méthode plus économique que le chauffage (*Temperature Swing Absorption* ou TSA). Parmi les difficultés de mise en œuvre, il faut citer en priorité le problème des impuretés. Le SO₂, par exemple, est cent fois plus soluble que CO₂ dans le Sélexol et sa désorption est difficile. La teneur en SO₂ en entrée du module de récupération du CO₂ doit donc être très faible (5–10 ppm). En revanche, les NO_x ont une faible solubilité dans le Sélexol et leur teneur dans les effluents affecte peu le procédé.

Pour des pressions de CO₂ plus faibles, l'utilisation d'un solvant chimique s'avère nécessaire. À ce jour, les technologies disponibles sur le marché utilisent des solvants à base amine. Le CO₂ étant un gaz acide, la méthode utilise la réaction de neutralisation acide–base avec des solvants basiques, comme le monoéthanolamine (MEA), le diéthanolamine (DEA), le méthyl-diéthanolamine (MDEA), au sein desquels on fait circuler les gaz brûlés. La récupération du CO₂ (et la régénération du solvant) nécessite toutefois un apport énergétique important pour dissocier les produits de la réaction avec le CO₂. La consommation d'énergie lors de cette phase de régénération est l'aspect le plus pénalisant sur le plan économique par rapport aux solvants physiques. Comme précédemment, les impuretés contenues dans le gaz doivent être éliminées avant capture du CO₂. En effet, les gaz acides tels que SO₂ et les NO_x réagissent avec le solvant pour produire des sels dont la présence tend à inhiber le processus de régénération [19]. Il en est de même de l'oxygène, des particules solides et des traces d'hydrocarbures. Plusieurs variantes sont envisageables, basées sur le mélange de plusieurs types de solvants, afin d'optimiser la stabilité et les performances de l'ensemble [6]. Des études récentes montrent également qu'il est possible d'obtenir un meilleur fonctionnement, en couplant ces méthodes avec des techniques de séparation par membranes [6,13,37].

Dans les effluents des centrales électriques à combustible fossile, la teneur en CO₂ se situe entre 4%

(turbines à gaz) et 14% (charbon pulvérisé), pour une pression totale des effluents proche de la pression atmosphérique. De ce fait, le recours à un solvant chimique est indispensable. La capture du CO₂ nécessite le traitement de très grands volumes de gaz (dont l'essentiel est constitué par l'azote de l'air), ce qui augmente de façon sensible la taille des équipements et le coût en capital.

Pour pallier ce handicap, deux possibilités sont envisageables : (i) la « décarbonisation » du combustible en entrée d'installation, avant même la combustion ; (ii) la combustion sous oxygène (oxy-combustion).

- La centrale à charbon à cycle combiné de type IGCC (*Integrated coal Gasification Combined Cycle*) est un bon exemple de la première méthode : le charbon est gazéifié pour produire du CO et de l'hydrogène. Le CO est à son tour transformé en CO₂ et hydrogène par réaction avec de la vapeur d'eau (*shift conversion*). L'hydrogène peut être brûlé dans une turbine à gaz ou alimenter une pile à combustible. Les teneurs en CO₂ (35–40%) et les fortes pressions en amont de la turbine autorisent le recours à des solvants physiques, d'emploi plus économique que les solvants chimiques. Ce procédé est également utilisable avec du gaz naturel, par réaction méthane–vapeur d'eau (*steam reforming*).
- La seconde possibilité consiste à augmenter la concentration en CO₂ dans les gaz brûlés (jusqu'à 90%), en remplaçant l'air par de l'oxygène pur (oxy-combustion) et en recyclant une partie des effluents en entrée de brûleur pour en contrôler la température (*Carbone Dioxide Recycle Power Plant*). Dans ce cas, la capture du CO₂ ne nécessite plus qu'un simple séchage des gaz brûlés. L'oxygène peut être fourni par une unité classique de séparation cryogénique de l'oxygène de l'air. Cependant, cette méthode de production d'oxygène est relativement onéreuse, correspondant à 45% du surcoût en capital et à 65% de la consommation supplémentaire d'énergie [43]. Des études s'intéressent à l'utilisation d'oxydes non stœchiométriques [43]. Dans ce concept, l'oxyde sert alternativement de pompe à oxygène, par exposition à l'air à haute température (825 °C), puis de source d'oxygène pour la combustion, par désorption au contact d'une partie des gaz brûlés recyclés

en entrée d'installation. Des tests sur une installation prototype [16] ont montré que ce procédé permettait d'obtenir un enrichissement en oxygène suffisant (27–30%).

La capture du CO₂ est également une option pour d'autres grands secteurs industriels, tels que la pétrochimie, l'industrie des engrais [14] ou la sidérurgie [31].

Le choix des industriels entre les différentes options est relativement ouvert actuellement et dépendra de l'évolution des coûts respectifs des différentes méthodologies. La capture du CO₂ sur solvant chimique à la post-combustion est actuellement la solution la plus mature au plan industriel ; néanmoins, son coût reste élevé, de l'ordre de 20 à 50 € la tonne de CO₂, se traduisant par une augmentation de 50 à 70% du prix du kWh [22,32]. Cette pénalité s'explique principalement par le coût élevé en capital (+50% à +100%) dû aux dimensions importantes de l'installation, et également à la consommation énergétique du procédé, correspondant à une baisse d'environ 10 points du rendement électrique. Les autres solutions techniques génèrent également des surcoûts importants. Clairement, un effort de R&D est nécessaire pour optimiser les différentes méthodologies et leur permettre de pénétrer le marché de manière significative.

2.2. Les besoins en recherche et développement

L'objectif de la R&D est principalement d'optimiser les performances des différents procédés, afin d'être en mesure de capturer en continu les rejets de CO₂ de grosses unités de production, telles que les centrales au gaz ou au charbon, et ceci au moindre coût afin de préserver la compétitivité économique des installations. Les recherches portent sur tous les aspects technologiques [10] :

- la consommation énergétique des procédés (actuellement, les procédés de capture entraînent une surconsommation d'énergie correspondant à une baisse de rendement de production électrique d'environ 10%) ;
- les performances des solvants (stabilité, capacités de régénération, sélectivité) et la recherche de nouveaux solvants ;
- les systèmes d'élimination des éléments traces ;
- la technologie des membranes ;
- les procédés avancés (nouveaux concepts de « décarbonisation », mise au point de nouveaux catalyseurs, capture du CO₂ sous forme d'hydrates...) ;
- les systèmes innovants et moins onéreux de production d'oxygène pour l'oxy-combustion.

Attestant l'intérêt croissant du monde industriel pour ces technologies, le nombre des actions de R&D est en forte augmentation, dans le cadre de programmes nationaux ou internationaux, et de consortiums privés comme le *CO₂-Capture Project* mené par de grands groupes pétroliers en partenariat avec le DOE américain [4].

3. Les possibilités de valorisation du CO₂

Il est bien sûr intéressant de valoriser le CO₂ capturé en le transformant en produit commercialisable, permettant ainsi de réduire les surcoûts liés à la capture. Le CO₂ est actuellement utilisé pour différentes applications industrielles parmi lesquelles l'industrie alimentaire (1 Mt par an), la fabrication des engrais, l'extraction pétrolière (*Enhanced Oil Recovery*) et gazière (*Enhanced Coal Bed Methane Recovery*), la dépollution (CO₂ supercritique). La quantité utilisée aux États-Unis à des fins industrielles est estimée à 40 Mt par an [20], et correspond majoritairement aux besoins de l'extraction pétrolière (voir §5.1.2). Les quantités mises en jeu restent toutefois modestes par rapport au total des rejets industriels mondiaux (22 Gt de CO₂ par an). Parmi les valorisations potentielles du CO₂, on peut citer :

- une utilisation accrue dans l'industrie chimique [1,7,50] ;
- la conversion en carbonates pour la fabrication de matériaux de construction (par exemple la sidérite FeCO₃) ou pour le stockage en surface [12] ;
- la fabrication de carburant (éthanol ou méthanol) par hydrogénation [1,27,28,33] ;
- la production photosynthétique accélérée de biomasse (par exemple la production d'algues) ;
- la production de *carbon black* comme agent de vulcanisation dans la fabrication des pneus, comme matériau composite dans l'industrie automobile et l'aéronautique pour l'allègement des struc-

tures, ou encore comme pigment dans l'élaboration des peintures.

Néanmoins, la viabilité économique de ces différents procédés, souvent gourmands en énergie, demande à être établie. Il semble qu'en l'absence de nouveaux procédés révolutionnaires qui restent à découvrir, les débouchés industriels du CO₂ ne représenteront jamais qu'une part marginale des quantités de CO₂ capturées, pour lesquelles il faut donc envisager des solutions de stockage appropriées.

4. Le transport du CO₂

Compte tenu des volumes à transporter vers les sites de stockage, le moyen le plus économique est à l'évidence le pipeline. Pour les besoins de l'extraction pétrolière, les États-Unis possèdent une solide expérience dans le domaine du transport par pipeline du CO₂ depuis plus de vingt ans. Une compression au-delà de 80 bar permet d'opérer dans le domaine du CO₂ super-critique, lequel offre de nombreux avantages techniques (densité du fluide, facilité de pompage, élimination des problèmes de biphasage, etc.). Dans la pratique, la pression en tête de réseau peut couramment atteindre 150 bars. Actuellement, le prix de la compression et du transport du CO₂, compte tenu du coût en capital et des frais d'exploitation, se situe entre 10 et 20 € par tonne de CO₂ [8], se décomposant en 7–10 € par tonne pour la compression et 1–3 € par tonne par 100 km pour le transport [18].

5. Le stockage à long terme du CO₂

Le principe de base du stockage à long terme du CO₂ consiste à se débarrasser au meilleur coût d'un déchet encombrant (par les volumes mis en jeu), tout en assurant aux générations futures des conséquences environnementales nulles ou négligeables. Le CO₂ étant un gaz acide et toxique pour l'homme au-delà d'une teneur atmosphérique de 5 à 7%, ceci nécessite, pour chaque option de stockage et chaque site considéré, une connaissance approfondie de la sûreté à long terme de l'entreposage.

Les solutions techniques envisagées pour le stockage à long terme du CO₂, dont certaines sont déjà

utilisées en vraie grandeur dans un cadre industriel ou expérimental, sont illustrées sur la Fig. 2. Les deux grandes voies étudiées sont, d'une part, le stockage géologique (enfouissement dans les réservoirs de pétrole et de gaz naturel en voie d'épuisement, dans les aquifères salins ou les gisements houillers nonexploitables) et, d'autre part, le stockage dans les profondeurs océaniques.

Malgré la dispersion des différentes estimations (Tableau 2), les capacités mondiales de stockage semblent confortables, représentant plusieurs siècles de production mondiale de CO₂.

5.1. Le stockage en réservoir géologique

Le stockage souterrain de gaz naturel dans les roches poreuses est un domaine bénéficiant d'ores et déjà d'acquis techniques et scientifiques importants. Les États-Unis sont le premier pays au monde pour le nombre de réservoirs de stockage, leur capacité totale et l'émission maximale journalière. En Europe occidentale, le développement des capacités de stockage souterrain fait partie de la politique commerciale gazière de plusieurs pays. En France, par exemple, les réserves de gaz constituées, tant pour des raisons stratégiques que pour les nécessités d'alimentation du réseau, sont équivalentes à 110 jours de consommation.

Plusieurs projets, dont l'objectif est de connaître les conditions optimales de stockage dans différents contextes géologiques, sont basés sur l'étude des analogues que constituent les réservoirs naturels de CO₂. Au niveau européen, le projet NASCENT, piloté par le British Geological Survey, inclut des partenaires en Allemagne, France, Grèce, Hongrie, Italie, Norvège, Pays-Bas [24]. Des projets similaires se développent également aux États-Unis (Mc Elmo Dome et Sheep Mountain, Colorado; Bravo Dome, Nouveau Mexique; St Johns Dome, Arizona; Jackson Dome, Mississippi) [47]. Outre l'étude des analogues naturels, des recherches sur les différents aspects de l'enfouissement du CO₂ (potentiel de stockage, développement de modèles géologiques, études de risques, aspects économiques, etc.) sont en cours dans différents pays, comme le programme GEODISC (*Geological Disposal of Carbon Dioxide*) mené par l'Australian Petroleum Cooperative Research Centre, le *Carbon Sequen-*

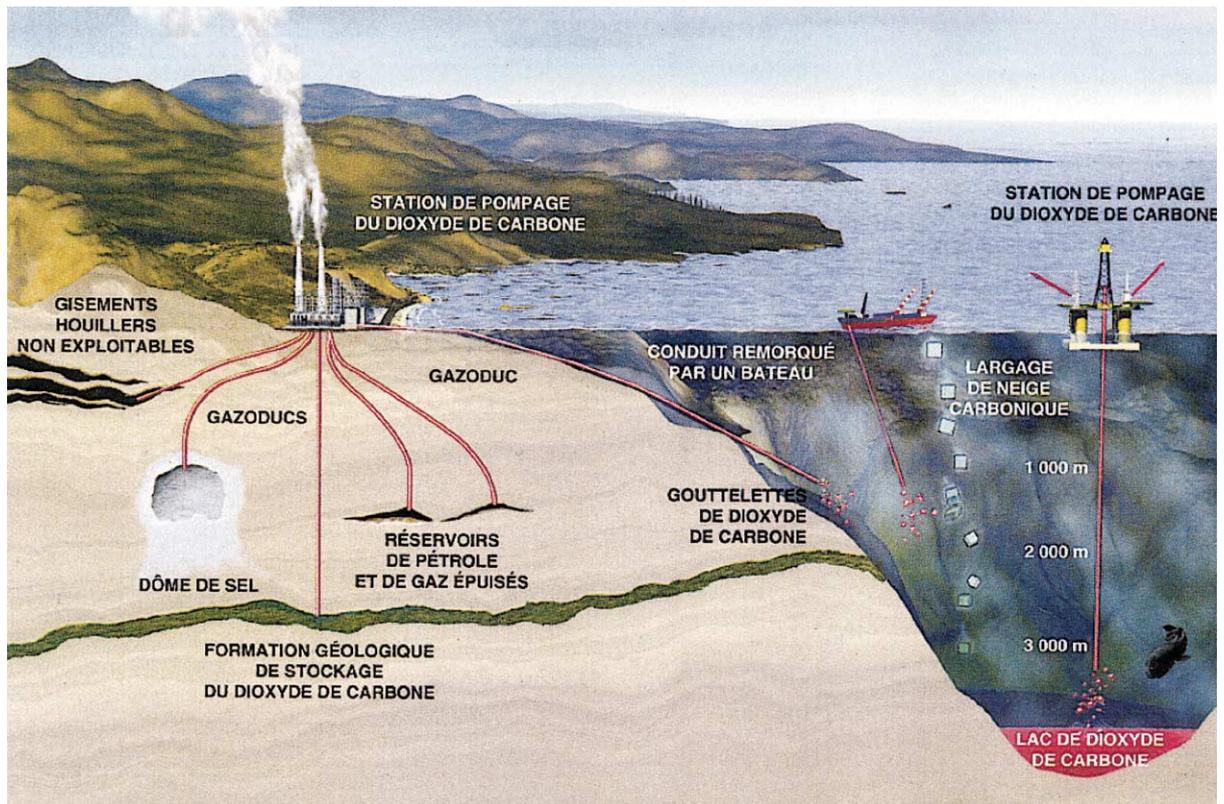
Fig. 2. Options envisageables pour le stockage du CO₂.Fig. 2. Available options for CO₂ storage.

Tableau 2

Capacités mondiales estimées de stockage du CO₂ [3,9,11,30,52]

Table 2

Estimates of global carbon storage reservoirs [3,9,11,30,52]

Réservoir	Capacités mondiales (Gt CO ₂)	Nombre d'années* d'émission correspondantes
Aquifères salins profonds	500–10000	25–500
Gisements gaziers et pétroliers	500–3000	25–150
Océan profond	> 5000	> 250

* au rythme d'émission actuel.

tration Program mené par l'ARI (USA) ou encore le projet GEO-SEQ, également aux États-Unis.

5.1.1. Aquifères salins

Les aquifères salins profonds sont considérés comme le réservoir géologique le plus important pour stocker le CO₂. Cependant, comme pour tout site

d'entreposage, la sûreté du stockage (confinement, incidence éventuelle sur les nappes d'eau douce...) et le comportement à long terme de la roche vis-à-vis du CO₂ nécessitent des études approfondies en géologie, hydrogéologie, géochimie et sismologie.

Une expérimentation de grande ampleur est actuellement en cours en mer du Nord autour du projet



Fig. 3. Site gazier du Sleipner (mer du Nord).

Fig. 3. Sleipner gas field (North Sea).

SACS (*Saline Aquifer CO₂ Storage*). Élaboré dans le cadre du site industriel de stockage géologique du CO₂ provenant du gisement gazier du Sleipner (exploité par Statoil), ce projet est financé par la Communauté européenne (programme Thermie), des industriels (Statoil, BP Amoco, Norsk Hydro, Mobil, Saga Petroleum et Vattenfall) et des organismes de recherches parmi lesquels le BRGM et l'IFP [45]. Depuis octobre 1996, un million de tonnes de CO₂ par an sont ainsi séparées du gaz extrait du Sleipner West et ré-injectées dans la formation saline Utsira (mer du Nord) à environ 900 m de profondeur (Fig. 3). L'objectif du programme de recherche est de démontrer le bon comportement de ce type de stockage par un programme de suivi de la migration du CO₂ au sein de l'aquifère, couplé à une modélisation tridimensionnelle [54]. D'autres projets d'enfouissement du CO₂ analogues à celui du Sleipner sont également en phase d'étude, comme celui de la compagnie Statoil en mer de Barents, sur le site de production de gaz naturel de Snohvit [49].

En aquifère profond *onshore*, le coût du stockage est évalué à 2 ou 3 € par tonne de CO₂ [18]. Les études publiées par l'IEA [23] concluent également au faible coût de ce type de stockage (de l'ordre de 1 à 2 € par tonne de CO₂), comparé aux coûts de capture et de transport. Le stockage *offshore*, sous le plancher océanique, est plus cher. Sur la base des coûts de l'industrie pétrolière *offshore*, le coût de stockage pourrait atteindre 25 € par tonne de CO₂, soit environ dix fois le prix d'un stockage à terre.

5.1.2. Réservoirs d'hydrocarbures

De nombreux gisements de pétrole ou de gaz sont actuellement épuisés ou en voie de l'être. Ces réservoirs, qui ont stocké de manière étanche des hydrocarbures liquides ou gazeux pendant des millions d'années, sont donc intéressants pour le stockage du CO₂ : leur géologie est bien connue et l'injection de CO₂ y a déjà été pratiquée, pour quelques-uns d'entre eux, en tant que méthode d'amélioration des rendements d'extraction (il s'agit de la récupération assistée ou en américain EOR, *Enhanced Oil Recovery*). En effet, le CO₂ supercritique est un remarquable solvant, qui permet de réduire la viscosité du pétrole en place au sein du milieu poreux et d'en favoriser l'extraction. Outre les capacités de stockage offertes (Tableau 2), l'intérêt de l'EOR pour la séquestration du CO₂ réside dans la possibilité de compenser une partie du coût de capture et séquestration par des gains substantiels en terme de rendement ultime d'extraction.

Avec une cinquantaine de sites en exploitation sur son territoire et une production pétrolière additionnelle de 10 Mt par an, les États-Unis sont les principaux utilisateurs de ce procédé [48]. En Europe, un projet ambitieux d'acheminement par pipeline du CO₂ des centrales électriques danoises, britanniques et norvégiennes vers les sites de production pétrolière de la mer du Nord est actuellement à l'étude, dans le cadre d'un partenariat entre les électriciens danois d'Elsam et la société américaine Kinder Morgan, spécialiste du transport de CO₂ par pipeline. D'après les auteurs, ce projet permettrait à terme de stocker 700 Mt CO₂ tout en prolongeant la durée d'exploitation des forages en cours de deux décennies, avec une production additionnelle de pétrole de 275 Mt [5].

Des programmes de recherche sont actuellement en cours pour étudier le comportement du CO₂ injecté dans les réservoirs pétrolifères et permettre de mieux évaluer la sûreté à long terme du stockage dans ce type de formations géologiques. Depuis janvier 2001, l'Union européenne participe au financement du *Weyburn CO₂ Monitoring Project* [24], dans le cadre du site de production pétrolier de Weyburn (Saskatchewan) utilisant la technique EOR. Un million de tonnes de CO₂ par an, en provenance d'une unité de gazéification de charbon située dans le Dakota du Nord, seront injectées sur les 15 ans à venir [42]. Les pays européens impliqués incluent le Danemark, la France, l'Italie et le Royaume-Uni, en collaboration

avec des équipes de recherche canadiennes et américaines. Les études s'appuient sur un suivi régional de la concentration en CO₂ dans le sol et les eaux souterraines, couplé à une modélisation géochimique des réactions CO₂–roches–eaux interstitielles au sein du réservoir.

5.1.3. Réservoirs miniers

Il est également envisageable d'injecter du CO₂ à grande profondeur dans des gisements houillers non exploitables. Le concept procède de la même philosophie que l'EOR. Le CO₂, en s'adsorbant à la surface des veines de charbon, en chasse le méthane, qui peut ainsi être récupéré (procédé ECBMR, *Enhanced Coal Bed Methane Recovery*). Cette permutation d'espèce est d'autant plus intéressante que le charbon peut adsorber en volume deux fois plus de CO₂ que de méthane [23]. La compréhension des mécanismes d'échange et leur modélisation [34] est fondamentale pour optimiser le stockage du CO₂ et la récupération du méthane, qui constitue une compensation financière substantielle.

Au Canada, une unité pilote localisée dans la Fenn Big Valley (Alberta) et soutenue par l'Alberta Research Council, a montré d'excellents résultats quant à la production de méthane et au stockage de gaz carbonique [53]. D'autres pilotes sont également en fonctionnement au Nouveau-Mexique (San Juan Basin), en Alabama (Warrior Basin) et en Australie (Bowen Basin). En Europe, un projet du même type (projet RECO₂POL) financé par l'UE, auquel la France participe, est en cours dans le bassin houiller de Silésie, en partenariat avec la Pologne et la République tchèque.

5.2. L'enfouissement océanique du CO₂

Le carbone est naturellement présent en large quantité dans l'océan (40 000 Gt C) sous forme d'ions carbonate et bicarbonate. Sa capacité d'absorption additionnelle du CO₂ est grande, mais la vitesse à laquelle ce phénomène se déroule est lente. Si les eaux superficielles s'équilibrent avec l'atmosphère en un temps relativement bref (de l'ordre de quelques années), les eaux océaniques profondes n'échangent avec les eaux de surface à travers la thermocline que sur des échelles de temps de l'ordre de la centaine au millier d'années. La stratégie de stockage du CO₂ dans

les profondeurs océaniques consiste donc à accélérer ce processus [36] en injectant directement le CO₂ en profondeur, sous la thermocline.

Les principales techniques imaginées sont les suivantes :

- le largage depuis des navires de surface de blocs de glace carbonique (densité = 1,56) : ce CO₂ solide doit couler rapidement et se dissoudre dans les couches profondes [38] ;
- la dispersion du CO₂ en profondeur (500–3000 m) à partir de navires de surface ou par pipelines transportant le CO₂ depuis la côte [17,35,41] ;
- l'injection de CO₂ liquéfié dans des fosses océaniques, avec comme objectif la formation de lacs de CO₂ stables [40].

À l'heure actuelle, seule l'injection à partir de pipelines, à des profondeurs de l'ordre de 1000 m, est techniquement et économiquement envisageable. Le principal problème environnemental associé à cette technique concerne l'acidification des eaux, principalement en champ proche (le gaz carbonique est un acide faible) et l'impact néfaste de cet abaissement du pH sur les écosystèmes marins [2]. En effet, au voisinage du site d'injection (quelques centaines à quelques milliers de mètres selon les débits), le pH est susceptible de décroître de 8 (valeur océanique moyenne) à une valeur acide de 4.

Les principaux axes de recherche liés à l'injection artificielle de CO₂ dans les couches océaniques profondes concernent :

- les études en champ proche (quelques centaines de mètres autour du point d'injection), à savoir la mise au point des technologies d'injection, le comportement dynamique et thermodynamique d'un mélange eau–CO₂ supercritique et l'effet sur la dispersion du CO₂ en champ proche, l'impact sur la biologie marine au voisinage immédiat du site d'injection [46] ;
- les études en champ lointain, à savoir la dispersion à grande échelle et la durée effective du stockage du CO₂ sous la thermocline océanique ; ces études font avant tout appel à la modélisation tri-dimensionnelle de la circulation océanique générale [39].

En milieu marin, le stockage n'a pas le même caractère permanent, à l'échelle des siècles, que le stockage géologique. Les simulations menées à l'aide de modèles tridimensionnels de la circulation générale océanique indiquent qu'au bout de 500 ans, 50% du CO₂ injecté se retrouve à nouveau dans l'atmosphère [32]. De plus, il n'est pas démontré que l'impact environnemental soit négligeable vis-à-vis de l'écologie marine [46]. De ce fait, le stockage océanique du CO₂ n'est pas acceptable dans l'état actuel des connaissances. Même si l'innocuité de cette option était avérée, celle-ci soulève des questions juridiques délicates vis-à-vis de la réglementation internationale sur le rejet des déchets en mer, ainsi que des problèmes d'acceptabilité par une opinion publique déjà très préoccupée par la préservation de l'environnement marin. À cet égard, il est tout à fait symptomatique que l'expérience pilote d'injection de CO₂ au large de Hawaii, pourtant à une échelle très réduite, ait été annulée à la suite de pressions médiatiques de groupes environnementalistes [15,44]. Pour ces différentes raisons, le stockage océanique ne semble pas constituer une solution envisageable à court ou moyen terme.

6. Conclusion

La capture et le stockage du CO₂ offrent un potentiel important de réduction des émissions de carbone. Les techniques sont bien adaptées pour des sources fixes de grande capacité, et en premier lieu pour les centrales électriques à combustibles fossiles, qui représentent à elles seules un tiers des émissions mondiales.

Les technologies de transport de CO₂ par pipeline et d'injection en profondeur dans des couches géologiques sont opérationnelles à un coût raisonnable. En revanche, les techniques de capture existantes sont d'un coût relativement élevé et nécessitent un effort de recherche et développement pour améliorer les procédés ou pour mettre en place des technologies innovantes moins onéreuses.

Les formations géologiques telles que les aquifères salins profonds et les réservoirs pétroliers ou gaziers en voie d'épuisement offrent des solutions de stockage adaptées, tant sur le plan de la sûreté que sur le plan des volumes disponibles. La poursuite des recherches

est toutefois nécessaire pour mieux comprendre l'interaction à long terme entre le CO₂ et les roches des différents types de réservoir, évaluer les risques potentiels de contamination des réserves souterraines d'eau douce, et permettre une meilleure évaluation d'ensemble de l'impact environnemental à long terme du stockage.

L'enfouissement du CO₂ dans les fonds océaniques ne semble pas pour le moment devoir figurer parmi les options à retenir.

Références

- [1] M. Aresta, A. Dibenedetto, I. Tommasi, Developing innovative synthetic technologies of industrial relevance based on carbon dioxide as raw material, *Energy & Fuels* 15 (2001) 269–273.
- [2] D. Auerbach, Global warming mitigation via ocean disposal of power plant-generated CO₂: an environmental and political analysis, Master's thesis, MIT, Dept. of Civil and Env. Eng., Cambridge, MA, 1996.
- [3] S.D. Biggs, Sequestering carbon from power plants: the jury is still out, M.Sci. thesis, MIT, 2000.
- [4] CCP, CO₂ Capture Project, 2002, <http://www.co2captureproject.org>.
- [5] D. Coleman, B. Mai, CO₂ for EOR in the North Sea, in: IBC 2nd Annual Carbon Sequestration Conference, London, 15–16 May 2002.
- [6] S. Chakravarti, A. Gupta, B. Hunek, R. Williams, Novel technology for CO₂ capture, in: IBC 2nd Annual Carbon Sequestration Conference, London, 15–16 May 2002.
- [7] C. Creutz, E. Fujita, Carbon dioxide as a feedstock, in: Carbon management, implications for R&D in the chemical sciences and technology, National Research Council, National Academic Press, Washington, DC, 2001, pp. 83–92.
- [8] R.D. Doctor, J.C. Molburg, N.F. Brockmeier, Transporting carbon dioxide recovered from fossil-energy cycles, in: 5th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technology, Cairns, Australia, 2000.
- [9] DOE Report, Carbon Management, assessment of fundamental research needs, US Dept of Energy, Washington DC, 1997.
- [10] DOE, Carbon sequestration, State of the Science, US Dept of Energy, Washington DC, 1999.
- [11] J.A. Edmonds, J.F. Clarke, J.J. Dooley, Carbon management: the challenge, in: Carbon management: implications for R&D in the chemical sciences and technology, National Academic Press, Washington DC, 2001, pp. 7–32.
- [12] R.M. Enick, E.J. Beckman, C. Shi, J. Xu, Remediation of metal-bearing aqueous waste streams via direct carbonation, *Energy & Fuels* 15 (2001) 256–262.
- [13] O. Falk-Pedersen, H. Dannstrom, M. Gronvold, D.B. Stuksrud, O. Ronning, Gas treatment using membrane gas/liquid contact-

- tors, in: 5th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technology, Cairns, Australia, 2000.
- [14] J. Farla, C. Hendriks, K. Blok, CO₂ recovery from industrial processes, Dept of Science, Technology and Society, University of Utrecht, Report No. 410100092, 1992.
- [15] V. Gewin, Ocean carbon study to quit Hawaii, *Nature* 417 (2002) 888.
- [16] O. Graff, Zero emissions gas-fired power plants and HiOx technology, in: IBC 2nd Annual Carbon Sequestration Conference, London, 15–16 May 2002.
- [17] P.M. Haugen, H. Drange, Sequestration of CO₂ in the deep ocean by shallow injection, *Nature* 357 (1992) 318–320.
- [18] C.A. Hendriks, A.F.B. Wildenborg, K. Blok, F. Floris, J.D. Van Wees, Costs of carbon dioxide removal by underground storage, in: 5th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technology, Cairns, Australia, 2000.
- [19] H. Herzog, The economics of CO₂ capture, in: *Greenhouse Gas Control Technologies*, Elsevier Science Ltd, Oxford, UK, 1999.
- [20] H. Herzog, E. Drake, E. Adams, CO₂ capture, reuse and storage technologies for mitigating global climate change, DOE Report DE-AF22–96PC01257, 1997.
- [21] IEA, CO₂ emissions from fuel combustion 1971–1999, International Energy Agency, Paris, 2001.
- [22] IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Carbon dioxide capture from power stations, Cheltenham, Gloucestershire, UK, 1998.
- [23] IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Carbon dioxide disposal from power stations, Cheltenham, Gloucestershire, UK, 1998.
- [24] IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Greenhouse Issues 53, Cheltenham, Gloucestershire, UK, March 2001.
- [25] IEA Greenhouse Gas R&D Programme, <http://www.ieagreen.org.uk/>.
- [26] IEA, Key world energy statistics, International Energy Agency, Paris, 2001.
- [27] S.K. Ihm, Y.K. Park, J.K. Jeon, A study on methanol synthesis through CO₂ hydrogenation over copper-based catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 114 (1998) 533–536.
- [28] T. Inui, T. Yamamoto, M. Inoue, Highly effective synthesis of ethanol by CO₂ hydrogenation on well balanced multifunctional FT-type composite catalysts, *Appl. Catal. A* 186 (1999) 395–406.
- [29] IPCC, Climate Change 2001: the Scientific Basis. Contribution of the working group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- [30] IPCC, Climate Change 2001: mitigation, Contribution of the working group III to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001.
- [31] IISI, International Iron and Steel Institute, Review of energy developments and options to reduce CO₂ emissions, Committee on Technology, Brussels, November 2000.
- [32] P. Jean-Baptiste, P. Ciais, J. Orr, R. Ducroux, Séquestration du CO₂ : faisabilité et coût, Rapport CEA-R-5989, 2001.
- [33] H. Kusuma, K. Okabe, I. Shishikura, CO₂ hydrogenation to ethanol over promoted Rh/SiO₂ catalyst, *Catal. Today* 28 (1996) 261–266.
- [34] D.H. Law, et al., Modeling of carbon dioxide sequestration in coalbeds: a numerical challenge, in: 5th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technology, Cairns, Australia, 2000.
- [35] C. Liro, E. Adams, H. Herzog, Modelling the release of CO₂ in the deep ocean, *Energy Convers. Management* 33 (1992) 666–674.
- [36] C. Marchetti, On geoengineering and the CO₂ problem, *Climatic Change* 1 (1977) 59–68.
- [37] J. Min, K. Moon, Y.K. Park, Y. Kim, Y. Suh, D. Chang, Study on hybrid process combining gas membrane and PSA for carbon dioxide purification, in: 5th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technology, Cairns, Australia, 2000.
- [38] N. Nakashiki, T. Ohsumi, K. Shitashima, Sequestering of CO₂ in the deep ocean: fall velocity and dissolution rate of solid CO₂ in the ocean, Tech. Rep. EU91003, Central Research Institute of Electric Power Industry, Abiko, Japan, 1991.
- [39] J. Orr, E. Maier-Reimer, U. Mikolajewicz, P. Monfray, J.L. Sarmiento, J.R. Toggweiler, N.K. Taylor, J. Palmer, N. Gruber, C.L. Sabine, C. Le Quéré, R.M. Key, J. Boutin, Estimates of anthropogenic carbon uptake from four three-dimensional global ocean models, *Global Biogeochem. Cycles* 15 (2001) 43–60.
- [40] T. Ohsumi, CO₂ disposal options in the deep sea, *Mar. Technol. Soc. J.* 29 (1995) 58–66.
- [41] M.K. Ozaki, K. Sonoda, F.Y.O. Tsukamoto, M. Komatsu, Sending CO₂ into deep ocean with hanging pipe from floating platform, *Energy Convers. Manage.* 36 (1995) 475–478.
- [42] PanCanadian, Weyburn CO₂ flood, a project for the future, May 1999.
- [43] R. Ramprasad, Developments in oxygen production and the role of oxygen in CO₂ sequestration, in: IBC 2nd Annual Carbon Sequestration Conference, London, 15–16 May 2002.
- [44] R. Renner, Trouble in paradise, *Environ. Sci. Technol.* 4 (2001).
- [45] SACS Project, <http://www.ieagreen.org.uk/sacs2.htm>.
- [46] B.A. Seibel, P.J. Walsh, Potential impacts of CO₂ injection on deep-sea biota, *Science* 294 (2001) 319–320.
- [47] S.H. Stevens, Natural geological analogs for CO₂ sequestration, in: IBC, 2nd Annual Carbon Sequestration Conference, London, 15–16 May 2002.
- [48] S.H. Stevens, V.A. Kuuskraa, Sequestration of CO₂ in depleted oil and gas fields: global capacity, costs and barriers, in: 5th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technology, Cairns, Australia, 2000.
- [49] T. Sundset, Developing programmes for carbon sequestration, in: IBC 2nd Annual Carbon Sequestration Conference, London, 15–16 May 2002.
- [50] D.K. Taylor, R. Carbonell, J. de Simone, Opportunities for pollution prevention and energy efficiency enabled by the carbon dioxide technology platform, *Annu. Rev. Energy Environ.* 25 (2000) 115–146.

- [51] R.N. Tennyson, R.P. Schaaf, Guidelines can help choose proper process for gas-treating plants, *Oil Gas J.* 10 (1) (1977) 78–88.
- [52] D. Wallace, Capture and storage of CO₂ – What needs to be done ?, in: COP 6 – The Hague, 13–24 November 2000.
- [53] S. Wong, W.D. Gunter, Testing CO₂ enhanced coalbed methane recovery, IEA GHG R&D Programme, Greenhouse Issues 45, November 1999.
- [54] P. Zweigel, J. Gale, Storing CO₂ underground shows promising results, *EOS Trans. Am. Geophys. Union* 81 (45) (2000) 529–534.