

# Le dioxyde de carbone, la molécule-clé de la chimie du développement durable

*Jacques Amouroux est professeur Émérite et directeur du Laboratoire de Génie des procédés plasmas et traitements de surface de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris ParisTech. Ce chapitre donne un extrait d'un travail de synthèse de quatre années destiné à faire le point de la recherche et du développement dans le domaine de la valorisation du dioxyde de carbone, synthèse qui a été présentée le 22 mars 2011 au Parlement européen (STOA).*

## 1 Une molécule-clé pour l'avenir de la planète

Le dioxyde de carbone est une molécule qui nous est très familière, responsable du stockage de l'énergie solaire par photosynthèse ayant produit au cours des millions d'années le charbon, le pétrole, le gaz naturel... Enfin, cette molécule nous est connue par son dégagement sous forme

de bulles de champagne (*Figure 1*) !

Mais soupçonnons-nous jusqu'à quel point nous pouvons en tirer un usage bénéfique et durable pour notre avenir ?

Nous allons effectivement voir que le dioxyde de carbone se présente comme une molécule-clé, pour trois problèmes vitaux : les ressources alimentaires, l'effet de serre et les besoins énergétiques.

Figure 1

Thermographie infrarouge de l'écoulement du gaz  $\text{CO}_2$  lors du remplissage d'une coupe de champagne.



### 1.1. Le problème de l'effet de serre

Depuis des milliards d'années, le dioxyde de carbone stocke l'énergie solaire *via* la photosynthèse. Ce processus naturel permet de développer la végétation et de nourrir la vie sur notre planète, et en particulier celle de la population humaine grâce à l'agriculture (Figure 2). Cette même molécule est aussi l'un des acteurs de la climatisation de notre planète par l'effet de serre : sa concentration détermine en partie le climat et son évolution<sup>1</sup>.

Pour toutes ces raisons, le dioxyde de carbone est véritablement une molécule-clé dans planétaire à long terme et nous retiendrons qu'il est, sans discussion possible, un indicateur de la consommation des réserves de carbone fossile.

Examinons les stades importants où elle est transformée dans le cycle du carbone :

- au cours du processus de **photosynthèse**, l'action du soleil sur la chlorophylle (pigment végétal) permet de former des molécules de glucose

à partir du mélange dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) + eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (Figure 3A) ;

- à l'inverse, en présence d'une enzyme, l'action de l'oxygène permet, par **combustion** du bois ou de tout autre matériau carboné (y compris ceux d'origine fossile), de récupérer de l'énergie en retour (Figure 3B).

Nous avons là un processus naturel de stockage de l'énergie solaire. Le stockage de la matière et de l'énergie peut ensuite évoluer par une **polymérisation** du glucose conduisant à des macromolécules de tailles plus ou moins importantes telles que l'*amidon*, bien connu pour ses applications alimentaires, ou encore la *cellulose*, couramment utilisée dans le domaine du papier (Figure 4).

À travers ces transformations riches et variées, le  $\text{CO}_2$  apparaît bien comme une molécule potentiellement valorisable par la chimie.

Ces réactions font partie du cycle naturel du carbone (Figure 5), qui transforme le  $\text{CO}_2$  en végétation et en réserve nutritionnelle pour le monde animal. Dans la partie aquifère de ce cycle, en particulier dans les milieux océaniques, les micro-algues constituent le départ de la base de la nutrition de l'ensemble du monde marin. Par ailleurs, les coccolithophores (algues unicellulaires marines) transforment le  $\text{CO}_2$  dissous en carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  dans des écailles calcaires appelées coccolites, dont l'accumulation permet la formation de dépôts sédimentaires tels que la craie. Enfin, en milieu

1. Voir aussi *La chimie et l'habitat*, Chapitre de A. Ehrlacher *et coll.*, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2011.



Figure 2

Derrière toute la végétation (A, B) et le développement du monde agricole (C), le dioxyde de carbone joue un rôle clé de stockage d'énergie via la photosynthèse. Cette même molécule est l'un des facteurs de la climatisation de notre planète par l'effet de serre.

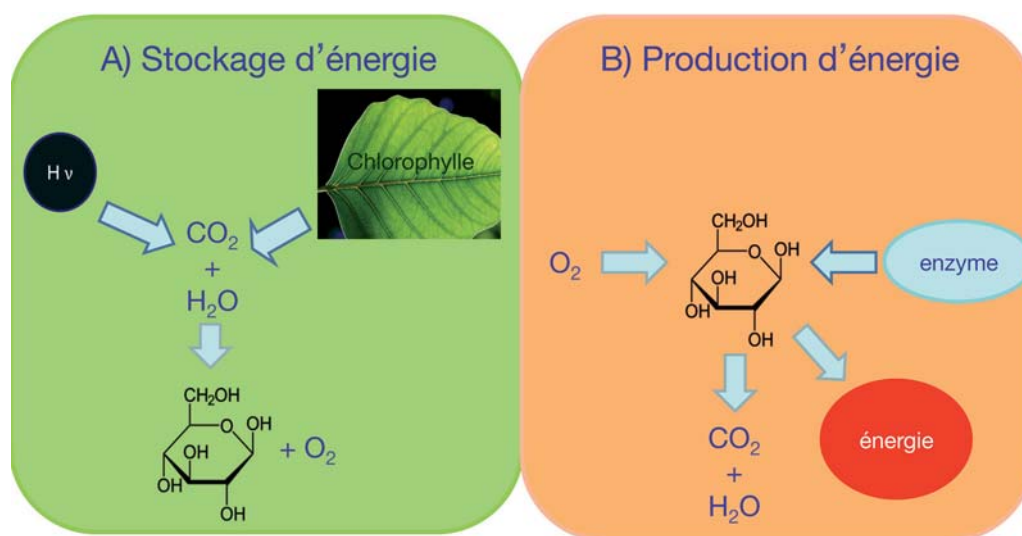


Figure 3

A) Étape 1 : stockage d'énergie par photosynthèse (bilan :  $6 CO_2 + 6 H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$  (glucose) +  $3 O_2$ ) ; B) étape 2 : production d'énergie (enthalpie de formation :  $-1273,3 \text{ KJ/mol}$ ).

profond et en l'absence d'oxygène, des bactéries transforment le  $CO_2$  en méthane  $CH_4$  et en clusters, qui sont ensuite stockés dans les roches sédimentaires de type clathrate<sup>2</sup>

2. Voir *La chimie et la mer, ensemble au service de l'homme*, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, EDP Sciences, 2009 : au sujet des clathrates, voir le chapitre de J.-L. Charlou, et au sujet de l'acidification des océans, voir le chapitre de S. Blain.

qui conduiront aux « gaz de schistes », et sont à l'origine de réserves d'hydrocarbures.

Ce cycle du carbone est bien connu et fonctionne depuis des millions d'années. Mais au cours des deux derniers siècles, les échanges entre végétation, atmosphère et océans ont été modifiés par la combustion des réserves fossiles d'une part, et par la déforestation d'autre part. L'ensemble de ces deux

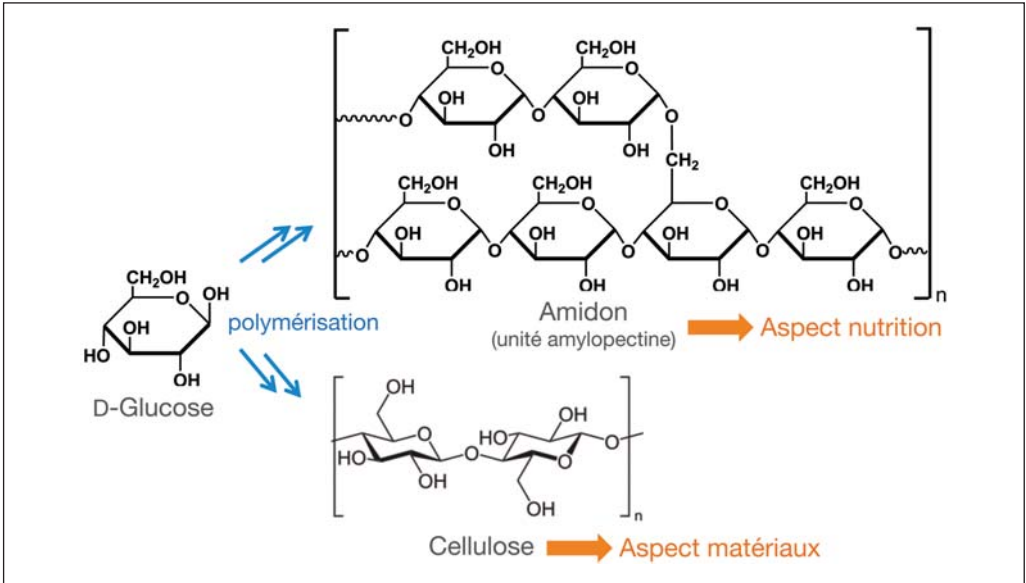
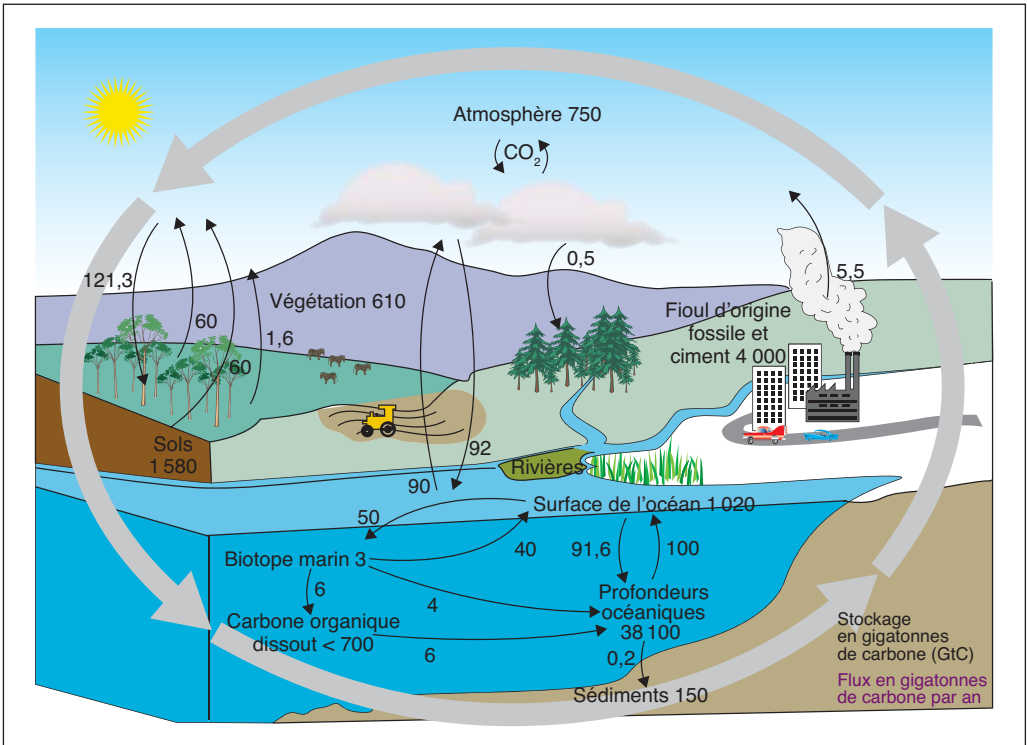


Figure 4

Dans la nature, le glucose (ou plus généralement les oses), produit par photosynthèse, se polymérise pour former les biomolécules constitutives des végétaux et arbres telles que l'amidon et la cellulose. Ces molécules présentent un intérêt industriel important dans le secteur agroalimentaire, dans celui de la papeterie et dans celui des matériaux à base de bois.

Figure 5

Le cycle du carbone, à la fois atmosphérique et aquifère, fonctionne depuis des milliers d'années. La quantité totale de carbone produite présente un excès de 8,47 gigatonnes par an dans l'atmosphère.



événements a conduit à une accumulation supplémentaire de  $\text{CO}_2$  dans le monde, et en particulier dans l'atmosphère et les océans (avec acidification<sup>2</sup>) (Figure 6). L'augmentation de la concentration en  $\text{CO}_2$  peut paraître faible par rapport à la valeur atmosphérique, mais elle correspond tout de même à 35 milliards de tonnes de  $\text{CO}_2$  supplémentaires chaque année...

Quelles en sont les conséquences ?

L'ensemble des analyses qui ont été réalisées notamment par le glaciologue Claude Lorius<sup>3</sup> montre que depuis le début de la révolution industrielle il y a un siècle et demi, la teneur en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère est passée de 280 ppm à 380 ppm, avec un cycle qui décrit parfaitement les saisons (notons toutefois que de telles valeurs ont déjà été atteintes dans un passé lointain). À partir des analyses de carottes glaciaires de l'Arctique et de l'Antarctique, ces travaux montrent qu'il existe un lien entre la teneur en  $\text{CO}_2$  et l'évolution de la température depuis 800 000 ans. Aujourd'hui, l'évolution de la teneur en  $\text{CO}_2$  devrait se poursuivre, et il est probable que l'on atteigne 500 ppm au milieu du XXI<sup>e</sup> siècle.

La teneur en  $\text{CO}_2$ , indicateur de la consommation des énergies fossiles et du climat, nous

3. Claude Lorius a été le directeur du Laboratoire de glaciologie et de géophysique de l'environnement de Grenoble, de 1983 à 1988. Il a reçu la Médaille d'or du CNRS en 2002, avec Jean Jouzel, pour ses nombreux travaux réalisés dans le cadre d'expéditions polaires, principalement en Antarctique.

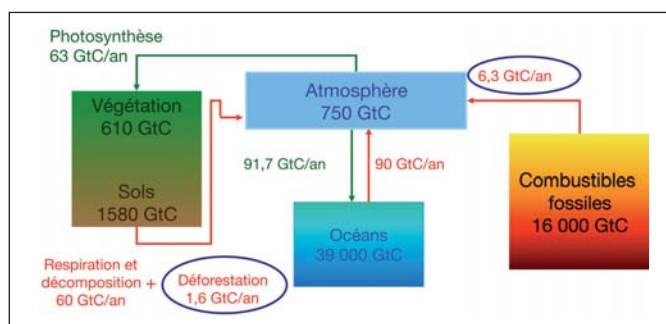


Figure 6

Bilan de matière mondiale pour le carbone (en gigatonnes de carbone, GtC).

Le problème majeur est la cinétique de la transformation enzymatique du  $\text{CO}_2$ , par rapport à la cinétique de la production industrielle.

oblige à une réflexion politique et technique sur l'opportunité de le stocker et de le valoriser. Le parlement Européen a élaboré une approche politique dans ce domaine que nous présenterons plus loin.

Dès lors, une question récurrente se pose aujourd'hui : peut-on modifier le rôle du carbone dans notre civilisation ?

## 1.2. La gestion des ressources énergétiques et carbonées

La Figure 7 représente les différentes sources d'énergies et leurs interactions. Sur la partie droite figurent les sources carbonées fossiles et la biomasse utilisées pour les transports (aérien, terrestre, maritime) et le chauffage, qui sont productrices de  $\text{CO}_2$  ; sur la partie gauche figurent les sources non carbonées productrices d'énergie électrique (le nucléaire, l'éolien, le photovoltaïque, les énergies marines (hydrolienne), etc.). L'énergie solaire est le moteur de la production agricole, avec un élément déterminant, celui du cycle de l'eau, qui dépend du cycle thermique de l'atmosphère et de la surface des océans. L'évaporation de l'eau

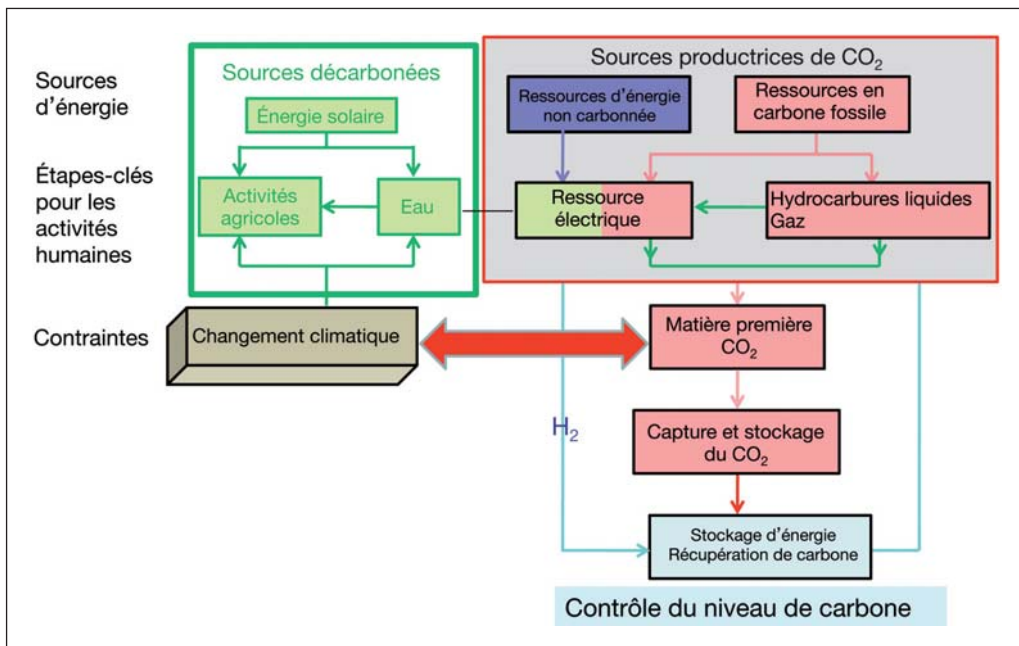


Figure 7

Analyse de la gestion des sources d'énergie.

et sa condensation participent au contrôle climatique et permettent d'irriguer l'ensemble de la végétation, mais l'eau peut être stockée de façon naturelle ou artificielle sous forme de réserve d'énergie pour alimenter les centrales hydrauliques.

Discuter de la gestion des ressources énergétiques nécessite le rappel d'un certain nombre de données concernant l'eau, le prix de l'énergie et la production mondiale d'électricité.

### 1.2.1. Données sur l'eau nécessaire à la production d'énergie

La production d'énergie électrique nécessite une certaine quantité d'eau. Le **Tableau 1** compare, selon les techniques, les quantités d'eau nécessaires pour la production d'un mégawatt-heure d'énergie électrique. Prenons deux

exemples dont on parle rarement : dans le cas des turbines à gaz, il faut 200 litres à 3 mètres cubes d'eau par mégawatt-heure, tandis que dans le cas des biocarburants (éthanol à partir de maïs ou biodiesel à partir de soja), il faut 2000 à 20000 mètres cubes d'eau par mégawatt-heure.

### 1.2.2. Le prix de l'énergie

Le **Tableau 2** compare, selon les sources, les coûts en dollars d'une énergie en gigajoules. On peut voir que le pétrole, actuellement entre 110 \$ et 125 \$ le baril, conduit à une énergie entre 15 et 20 \$/GJ. Le gaz naturel aux États-Unis a chuté de 4 \$/GJ en 2010 à 2,7 \$/GJ en janvier 2012, du fait des gaz de schiste (500000 puits ont été forés aux États-Unis). Le charbon est à environ 2 \$/GJ (1,4 \$/GJ pour celui de l'Illinois qui est exploité à ciel

Tableau 1

Besoins en eau pour la production d'énergie (en litre par mégawatt-heure)

Source : Science, 23 octobre 2009, vol. 326.

Extraction de pétrole	10-40
Raffinage d'huiles	80-150
Gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné	950
Centrale à gaz naturel à cycle combiné	200-3000
Centrale nucléaire de refroidissement en boucle fermée	950
Centrale géothermique en boucle fermée	1 900-4200
Récupération améliorée du pétrole	7 600
Centrale nucléaire de refroidissement en boucle ouverte	94 000 - 277 000
Éthanol de maïs : volume d'irrigation	2 270 000 - 3 670 000
Éthanol de soja : volume d'irrigation	13 900 000 - 27 900 000

Tableau 2

Coût de l'énergie (en \$/gigajoule). Source : Science, 12 juin 2009, vol. 324, p. 1389.

Pétrole à 60 \$ le baril	10 (2009), 12,5 (septembre 2010)
Pétrole à 85 \$ le baril	14
Pétrole à 90-107 \$ le baril*	15-17 (mars 2012, pétrole West Texas Intermediate)
Pétrole à 105-125 \$ le baril*	17-20 (mars 2012, pétrole Brent)
Gaz naturel (États-Unis)	4 (août 2010)
Gaz de schiste (États-Unis)	3,2-3,7 (2012)
Charbon (États-Unis, valeur moyenne 60 \$/T ; 37 \$/T pour l'Illinois)	2 (Illinois : 1,44)
Charbon (Europe, valeur moyenne en 2010 : 75-100 €/T)	4
Stock de biomasse alimentaire (à partir de la canne de maïs)*	3,8 (pour des quantités traitées de 1 million de tonnes)
Granulés de bois (États-Unis, 200 \$/T en 2009)	11
Granulés de bois (États-Unis, 400 \$/T en 2013)	22
Dioxyde de carbone	8-11 \$ par tonne (janvier 2012)

\*Energy Environ. Science (2010), 3 : 28.



ouvert). La biomasse est quant à elle à 3,8 \$/ GJ et le bois à 11 \$/GJ.

### 1.2.3. Les besoins énergétiques mondiaux

En extrapolant les données du **Tableau 2** à l'horizon 2050, les besoins en électricité ont été calculés pour une population prévue à neuf milliards d'individus (**Tableau 3**). Compte tenu des points mentionnés précédemment, les deux principales sources énergétiques seront le charbon et le gaz naturel, dont les exploitations seront multipliées par 2,5 et peut-être par 3 pour le gaz naturel. De leur côté, les énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydrolienne, géothermique) devraient également monter en puissance. L'ensemble de ces données permet de prévoir dans les prochaines années une augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> due au charbon et au gaz naturel.

Comment traiter ce problème ? Comment tenir compte de rôle spécifique des énergies renouvelables et de leur caractère intermittent ?

Situer les énergies renouvelables dans cette évolution des besoins énergétiques, c'est analyser leur particularité essentielle : être des énergies intermittentes, que ce soit pour l'éolien ou le solaire. Rappelons par exemple que l'éolien fournit de l'énergie seulement en périodes de vent, qui ne correspondent pas forcément aux périodes de besoin ; ou à l'inverse, le vent n'est pas toujours au rendez-vous en cas de besoin. Pour le solaire<sup>4</sup>, la situation est de même nature, même si l'on en connaît mieux les cycles.

Or, rappelons que notre civilisation, occidentale en particulier, a l'habitude de disposer de l'énergie souhaitée – thermique, électrique, lumière... – à la demande. Cette habitude de penser et de vivre entraîne un certain nombre de conséquences, et actuellement, les énergies fossiles sont les seules sources qui nous délivrent l'énergie « que l'on veut, quant on veut, si l'on veut ». Dès lors, la question pour l'avenir est celle-ci : comment concevoir un développement durable dans ce cadre ?

**Tableau 3**

Extrapolation des productions mondiales d'électricité (en milliards de mégawatt-heure).

	2020	2050
Charbon	6,1	16,7
Pétrole	0,694	0
Gaz naturel	5,6	13,9
Énergies renouvelables	1,4	5,6
Énergie nucléaire	2,2	2,8
Déchets	0,694	1,1
Cogénération	2,8	5,6
Total	19,4	45,6

### 1.3. Quels défis d'avenir des ressources et de l'énergie ?

Un défi qui fait l'objet de nombreuses recherches aujourd'hui est le stockage des énergies alternatives (énergies renouvelables). Un certain nombre d'outils commencent à apparaître. On pense par exemple aux batteries lithium-ion

4. Sur l'énergie photovoltaïque, voir *La chimie et l'habitat*, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2011.



(250 watts par kilo), qui sont les meilleures batteries existantes aujourd'hui. Toutefois, 60 kg de batteries stockent pour l'instant au maximum 15 kilowatt-heures, chiffre à comparer avec le diesel de synthèse, en cours de réalisation, et pour lequel 60 kg génèrent 660 kilowatt-heures.

Une autre idée pertinente a été proposée par le prix Nobel de Chimie 1994, Georges A. Olah ; elle consiste à utiliser du  $\text{CO}_2$  pour refaire des carburants (Figure 8). Il s'agit de générer du méthane  $\text{CH}_4$  ou du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  à partir du  $\text{CO}_2$  et de l'hydrogène  $\text{H}_2$ , le méthanol pouvant conduire, selon les procédés et catalyseurs utilisés, à des polymères, des hydrocarbures de synthèse, ou encore des solvants.

Examinons l'état actuel de la recherche dans cette voie, en vue d'un développement durable qui permette de répondre à nos besoins à venir.

## 2 Les défis du $\text{CO}_2$

Dans le souci de gérer l'avenir énergétique de l'Europe, le Parlement Européen a pris les décisions suivantes dès novembre 2008, dans le cadre du « set plan » : 20 % de réduction des émissions de  $\text{CO}_2$ , 20 % d'énergies renouvelables, 20 % d'améliorations énergétiques. Ces décisions ont conduit en France aux lois issues du Grenelle de l'environnement 1 et 2<sup>5</sup>.

5. Voir aussi *La chimie et l'habitat*, chapitre de D. Plée (au sujet du « set plan ») et chapitre de J.-M. Michel (au sujet du Grenelle de l'environnement), coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2011.

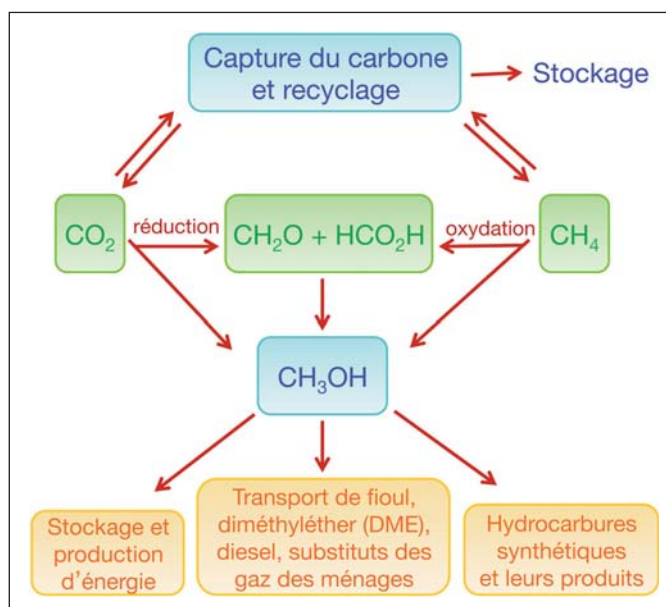


Figure 8

Propositions pour la valorisation du  $\text{CO}_2$ , par Georges A. Olah, prix Nobel de Chimie 1994.

La seconde décision importante de la Communauté européenne a été de créer en 2003 un marché de l'émission du  $\text{CO}_2$ , et elle a ouvert au 1<sup>er</sup> janvier 2005 le marché des quotas d'émission. Cette disposition régleme les droits à émettre, avec pour objectif de réduire les émissions de  $\text{CO}_2$  en faisant payer des droits pour émettre ce gaz et en introduisant des possibilités d'échanges de droits à émettre cotés en bourse. Les politiques doivent maintenant décider le nombre de droits d'émissions gratuits et payants ; cette décision permettra d'une part de promouvoir les investissements industriels et collectifs qui favorisent des sources peu émettrices de  $\text{CO}_2$ , et d'autre part de pouvoir réduire d'ici 2050 les émissions de 80-95 % en diminuant la part des carburants fossiles.

Actuellement, les démarches les plus ambitieuses consistent

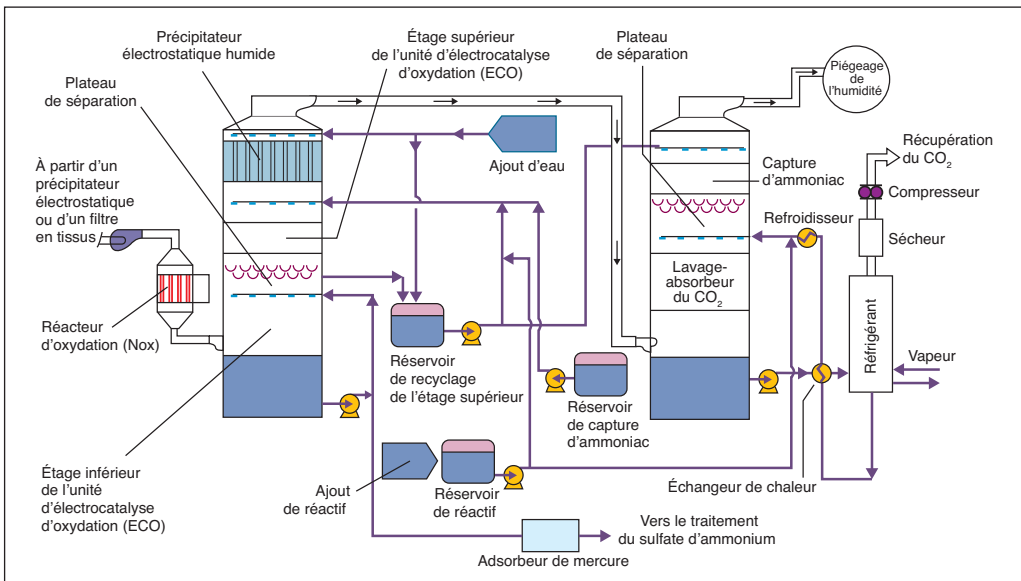
à augmenter le rendement énergétique des installations pour améliorer le rendement de la transformation des sources d'énergie primaires : il n'est en moyenne que de 38 %, et seulement de 10 % si l'on considère le charbon ou le carburant automobile. En effet, entre la source primaire et sa transformation par un nombre croissant d'opérations, les pertes s'en trouvent accentuées. Par exemple, le charbon coûte aussi cher au transport qu'à l'extraction. Il reste donc une grande marge d'améliorations, qui exige toutefois recherches et investissements. Aujourd'hui, la recherche se tourne vers cette molécule clé qu'est le  $\text{CO}_2$ , que l'on cherche à capturer, stocker et valoriser de différentes manières. Quel est l'état des lieux sur cette recherche et que peut-on en attendre ?

### 2.1. Capturer et stocker le $\text{CO}_2$

Les procédés de capture et de stockage du  $\text{CO}_2$  sont appelés « CCS » (« *carbon capture and storage* ») ; ils permettent d'extraire le  $\text{CO}_2$  des fumées industrielles. Ces procédés sont mis en œuvre à la sortie de centrales à charbon, dont les fumées contiennent du  $\text{CO}_2$ , de l'azote, de l'eau, des traces de mercure, des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et des oxydes de soufre ( $\text{SO}_x$ ). Ces composés, toxiques et corrosifs en faible teneur (mercure, oxydes d'azote et de soufre), sont éliminés dans une première unité de lavage à l'ammoniac. Le  $\text{CO}_2$  est ensuite absorbé dans une colonne d'ammoniac réfrigérée, puis le mélange liquide ammoniac- $\text{CO}_2$  obtenu passe dans une troisième colonne, tandis que l'ammoniac est recyclé (Figure 9).

Figure 9

Procédé pour la capture de  $\text{CO}_2$  en sortie de centrales à charbon par le procédé d'oxydation électro-catalytique (« *electrocatalytic oxydation* », ECO).



Ce procédé a été testé et développé par Alstom aux États-Unis sur une centrale à charbon de 300 mégawatts. En France, l'Agence pour la maîtrise de l'énergie et de l'environnement<sup>6</sup> (ADEME) soutient un programme de développement de l'extraction du CO<sub>2</sub> des fumées d'une centrale à charbon du Havre, et l'ensemble de ce protocole associé à un programme de stockage du CO<sub>2</sub> en milieu géologique profond est l'objet d'un second programme d'étude préindustrielle. De son côté, la communauté européenne a lancé un programme d'études à 1 milliard d'euros l'unité, portant sur dix centrales à charbon de 1 000 mégawatts, dans le but de capter 5 millions de tonne de CO<sub>2</sub> par an, au coût de 200 € la tonne. L'objectif à cinq ans, voire dix ans au maximum, est de pouvoir extraire le CO<sub>2</sub> à un coût de 20 € par tonne par des techniques employant soit l'ammoniac, les amines, des zéolithes, ou encore la séparation cryogénique. La Chine, qui possède et construit de nombreuses centrales à charbon, développe des unités du même type, notamment en partenariat avec Alstom.

Soulignons que le CO<sub>2</sub> produit par capture a une pureté de 99,9 %, pureté nécessaire pour permettre sa compression et son transport.

## 2.2. Valoriser le CO<sub>2</sub> comme solvant

Le CO<sub>2</sub> est un bon solvant, relativement facile à liquéfier sous 70 bars à 30 °C ; il peut

être utilisé pour extraire les hydrocarbures des puits de pétrole en fin de vie : une tonne de CO<sub>2</sub> permet de récupérer 1,5 tonnes d'huile. Le colloque international d'Abu Dhabi (Émirats arabes Unis) en mars 2012 a réuni les grands majors de l'industrie pétrolière autour de la question d'un développement industriel visant à améliorer les rendements des puits de pétrole par forage horizontal puis injection de CO<sub>2</sub> liquide (EOR, c'est-à-dire récupération assistée du pétrole). Le *Wall Street Journal* du 7 janvier 2012 annonce par ailleurs qu'une augmentation de la production de pétrole américain est attendue d'ici 2013. Enfin, le groupe chinois Shenshua a d'ores et déjà décidé la capture et la séquestration de 3,6 millions de tonnes de CO<sub>2</sub> pour améliorer le rendement de l'extraction pétrolière en Mongolie Intérieure.

## 2.3. Valoriser le CO<sub>2</sub> et stocker les énergies intermittentes : vers la régulation des réseaux électriques et l'approvisionnement en carburants de transport

Pour assurer un développement durable sur le plan énergétique à partir d'énergies intermittentes, il convient de compléter la régulation des réseaux électriques entre les énergies stockées et les énergies intermittentes (« smart grid »), et de concevoir l'approvisionnement en carburants de transport par des hydrocarbures de synthèse.

Plusieurs stratégies pour le stockage de l'énergie sont

6. [www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

envisageables, en utilisant différents procédés permettant dans le même temps de valoriser le CO<sub>2</sub>, représentés sur la **Figure 10**. Nous avons d'un côté l'ensemble des unités qui produisent du CO<sub>2</sub> (gaz, charbon, fioul, combustion des déchets, cimenteries, distillation du pétrole), et de l'autre côté des sources d'énergie non carbonées (nucléaire, turbines à gaz, énergies solaires, etc.). Ce dernier secteur est en développement au niveau européen, mais la production d'énergie y est discontinue, contrairement au premier secteur qui produit de façon continue du CO<sub>2</sub>, qu'il est possible de stocker et de valoriser de plusieurs manières :

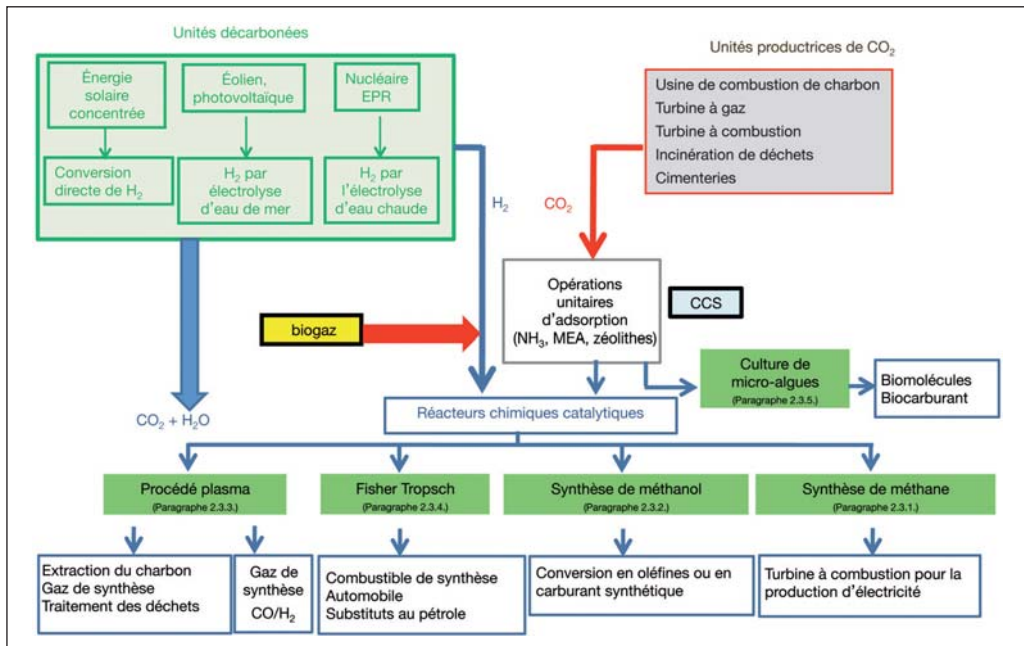
- en le transformant en méthane, permettant de réguler la production d'électricité (paragraphe 2.3.1) ;
- en le transformant en méthanol, qui donne l'accès

à une grande diversité d'intermédiaires pour l'industrie chimique ou encore à des carburants de synthèse (paragraphe 2.3.2) ;

- par la gazéification du charbon pour en améliorer l'extraction, par exemple par des procédés plasma (paragraphe 2.3.3) ;
- en le faisant réagir à travers des réacteurs chimiques avec de l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau, en présence de catalyseurs appropriés, selon le procédé dit de Fischer-Tropsch, qui permet de fabriquer du méthanol, du méthane ou des hydrocarbures de synthèse (paragraphe 2.3.4) ;
- en l'utilisant dans des élevages de micro-algues pour synthétiser diverses molécules dont des biocarburants (paragraphe 2.3.5) ;
- en l'utilisant comme réactif chimique pour accéder à une

Figure 10

Procédés de valorisation du CO<sub>2</sub>



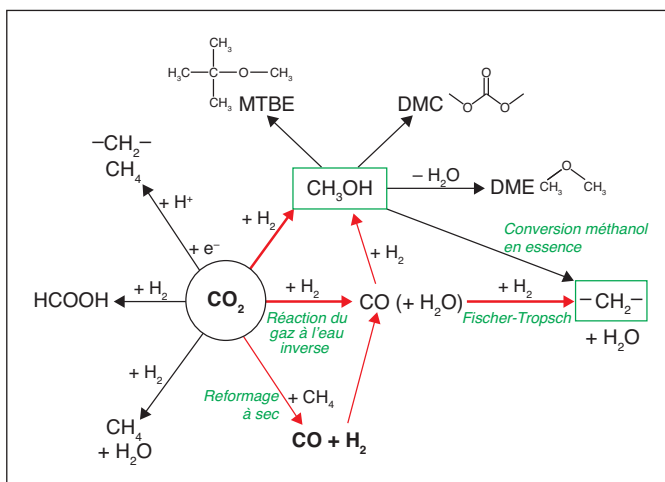
multitude de produits, dont des polymères (paragraphe 2.3.6 et 2.3.7).

La **Figure 11** résume les réactions chimiques que nous allons détailler ci-après, qui permettent de valoriser le CO<sub>2</sub> en hydrocarbures de synthèse, méthanol (CH<sub>3</sub>OH), diméthylcarbonate (DMC), diméthyléther (DME), acide formique (HCOOH) – qui trouve une application dans le domaine de la teinturerie –, ou encore en méthane (CH<sub>4</sub>), utilisé pour la régulation du réseau électrique, comme nous allons le voir à présent.

### 2.3.1. Transformer le CO<sub>2</sub> en méthane : une nouvelle source pour réguler l'énergie électrique

L'Allemagne a décidé de lancer en 2012 un programme de recherche et développement de deux milliards d'euros, en vue de réguler sa production électrique issue des énergies renouvelables, notamment par la conversion du CO<sub>2</sub> en méthane : le CO<sub>2</sub> peut ainsi être considéré comme une nouvelle matière première.

Le principe, présenté sur la **Figure 12**, paraît très simple : à partir de l'eau de mer et d'une énergie alternative (éolienne, solaire), on génère de l'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse. Puis par réaction entre l'hydrogène et le CO<sub>2</sub>, on fabrique du méthane qui sera ensuite brûlé avec de l'oxygène pour récupérer de l'énergie aux heures de pointe sur le réseau (oxycombustion). Un kilowatt-heure d'énergie intermittente consommé en heure creuse (de coût quasiment nul) permet ainsi de générer 0,5 kilowatt-heures aux



**Figure 11**

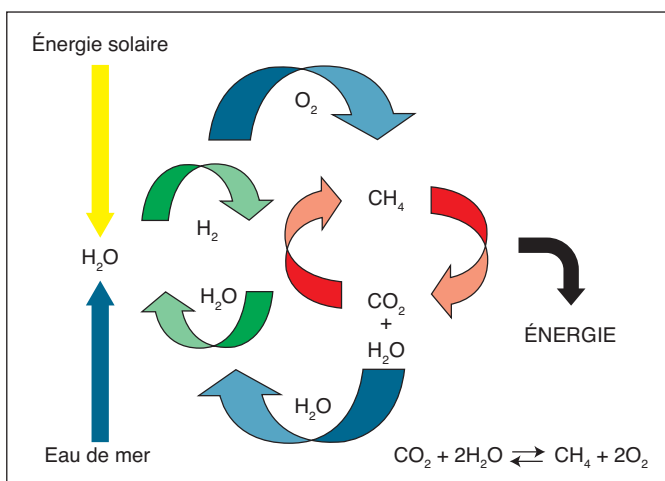
Voies chimiques de valorisation du CO<sub>2</sub>  
 DME = diméthyléther,  
 MTBE = méthyltributyléther,  
 DMC = diméthylcarbonate ;  
 HCOOH = acide formique.

heures de pointe (de coût dix fois plus élevé), ce qui donne un bilan économique crédible.

Un procédé pilote est actuellement développé au Japon par le Professeur K. Hashimoto (Université de Sendai, Japon, **Figure 13**), qui transforme le CO<sub>2</sub> en méthane en utilisant un électrolyseur à eau de mer et des catalyseurs au nickel déposés sur de la zircone stabilisée par du samarium. Il vient d'être transféré en Thaïlande dans le cadre d'une joint venture entre les groupes Hitachi Zosen

**Figure 12**

Principe de la conversion de CO<sub>2</sub> en méthane CH<sub>4</sub>.





**Figure 13**

Le Professeur Émérite K. Hashimoto, de Tohoku University (Institute for Materials Research, Sendai, Japon), a développé depuis vingt ans un pilote pour réaliser le premier procédé de transformation du  $\text{CO}_2$  en méthane en utilisant l'électrolyse de l'eau de mer et des catalyseurs à base de nickel. A) Électrolyseur de laboratoire pour générer de l'hydrogène et de l'oxygène ; B) réacteurs à double étage, avec échangeurs thermiques entre les deux étages, pour transformer le  $\text{CO}_2$  en méthane.

corporation, Daiki Ataka Engineering corporation et PTTEP, société pétrolière nationale thaïlandaise, pour une installation pilote associant énergie photovoltaïque et transformation du  $\text{CO}_2$  en méthane.

### 2.3.2. Transformer le $\text{CO}_2$ en méthanol

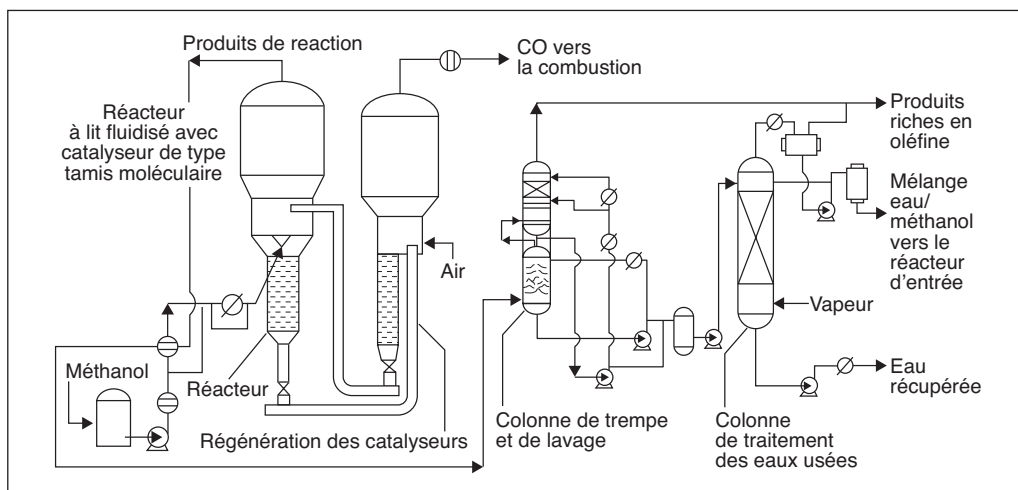
Le  $\text{CO}_2$  stocké peut aussi être transformé en méthanol et devenir une nouvelle matière première industrielle par ce biais. Le méthanol présente l'avantage de pouvoir passer de l'état de gaz à l'état liquide, en s'accompagnant d'une contraction de volume (de 22,4 litres à 32  $\text{cm}^3$ ), constituant ainsi une nouvelle matière première qui ouvre la voie à une chimie diversifiée, allant des oléfines (polyéthylène, polypropylène), au diméthyléther, additif moteur pour l'amélioration de l'indice d'octane ; ou encore, on peut utiliser le méthanol pour extraire des protéines dans

l'élevage des micro-algues (voir la **Figure 11**).

Le méthanol est généré selon la réaction :  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ , à 300 °C sous 70 bars dans un réacteur catalytique utilisant un catalyseur bimétallique à base de cuivre et de zinc, sur un support céramique d'alumine, du fait que la réaction est exothermique ( $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ). Une unité industrielle utilisant ce procédé a été développée par la société Mitsui Chemicals<sup>7</sup> au Japon. Elle produit un million de tonnes de méthanol par an.

La transformation du méthanol en polymères a été réalisée à l'université chinoise de Dalian, où un réacteur industriel à lit catalytique fluidisé a été développé pour transformer le méthanol en propylène et éthylène selon un rapport défini par les conditions de température et de pression (600 000 tonnes par an) (**Figure 14**).

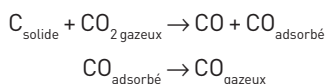
7. Chemical Week, 3 mai 2010.



### 2.3.3. Recycler le CO<sub>2</sub> pour transformer le charbon en gaz de synthèse

Partant du constat que le transport du charbon est coûteux et peu flexible (aussi cher que son extraction), il est intéressant de le transformer sur place en gaz de synthèse transportable par gazoducs pour approvisionner les centrales électriques ou pour être converti en hydrocarbures selon le procédé Fisher-Tropsch (voir le paragraphe 2.3.4).

La transformation du charbon en gaz de synthèse, appelée gazéification, est une réaction endothermique qui peut être réalisée en présence de CO<sub>2</sub> selon les réactions de Boudouard :



Cette réaction endothermique nécessite un apport d'énergie ( $\Delta_r H_f = 172,3 \text{ KJ. mol}^{-1}$ ), mais exige un broyage préalable du charbon afin de le traiter dans des réacteurs

à marche continue en lit fluidisé<sup>8</sup> (à 1,5 MP). Dans le cadre d'un programme européen, des équipes polonaises ont développé un réacteur de gazéification par un mélange CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> sur un réacteur à lit fluidisé de charbon. L'objectif suivant de ce programme consiste à développer une exploitation *in situ* des strates de charbon selon la technique du forage horizontal des gisements afin de réaliser la gazéification directement dans la veine de charbon. Cette voie nécessite cependant une opération préalable de production d'oxygène par distillation de l'air.

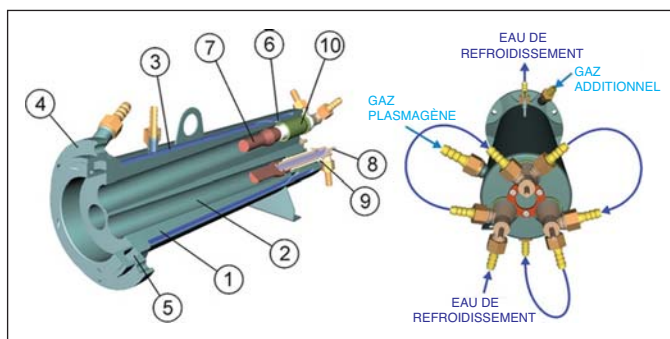
Afin d'éviter cette opération, une autre voie a été développée par les russes, qui envisagent d'utiliser l'énergie

Figure 14

Procédé de transformation du méthanol en oléfines, en vue de la production de polymères.

8. Le lit fluidisé permet de donner à des matériaux granulaires des propriétés des fluides (liquides ou gaz). Ce procédé a été inventé par le chimiste allemand Fritz Winkler, qui l'avait appliqué en 1926 à la combustion de charbon réduit en poudre.





**Figure 15**

Torches à plasma pour convertir le charbon en gaz de synthèse.  
 1 : corps de torche ; 2 : canal de décharge ; 3 : enveloppe de refroidissement ;  
 4 : bride ; 5 : distributeur d'air supplémentaire ; 6 : distributeur de gaz  
 plasmagène ; 7 : électrode de cuivre ; 8 : porte électrode ; 9 : isolant en  
 céramique ; 10 : bague d'étanchéité.

**Figure 16**

Unité expérimentale développée à l'Institute for Electric Power and  
 Electrophysics de Saint-Petersbourg par le Professeur Phillip. Rutberg (RAS)  
 pour produire à partir de charbon du gaz de synthèse et de l'électricité.



électrique pour apporter l'énergie par une torche à plasma<sup>9</sup> d'arc alimentée par du CO<sub>2</sub> pur (Figure 15). Ces torches, d'une puissance allant de 1 à 10 mégawatts, permettent la dissociation à 6000 K du CO<sub>2</sub> en CO + O qui réagit sur un lit fixe de charbon. Une unité expérimentale a été montée à l'Institute for Electric Power and Electrophysics de Saint-Petersbourg par le professeur P. Rutberg (RAS) (Figure 16), avec une adaptation technique permettant de limiter les altérations des électrodes des torches par l'oxygène atomique produit par le plasma ; ainsi a-t-on pu atteindre des durées de vie de 8000 heures par an. Cette unité produit du gaz de synthèse, soit sur des lits de charbon, soit sur des déchets municipaux ; ce mélange ouvre la voie aux carburants de synthèse et à la production d'électricité via une turbine, cette flexibilité permettant de s'adapter aux besoins énergétiques des consommateurs (Figure 17). Cette technologie a été transférée au Japon sous forme de deux unités industrielles gérées par Hitachi Metals Ltden.

### 2.3.4. Transformer le CO<sub>2</sub> en hydrocarbures de synthèse (réaction de Fischer-Tropsch)

La voie de transformation du charbon en gaz de synthèse

9. Le plasma est un état gazeux constitué de particules chargées (d'ions et d'électrons) de molécules et d'atomes neutres. Le degré de dissociation de ce milieu dépend de la pression et de l'énergie fournie, ce qui s'exprime à la pression atmosphérique par des températures de l'ordre de 8000 à 12000 K.

CO-H<sub>2</sub> puis en hydrocarbures est le procédé appelé Fischer-Tropsch ; elle a été développée par deux scientifiques allemands durant la Seconde Guerre mondiale de façon intensive, avant d'être reprise par l'Afrique du Sud. Des travaux plus récents, réalisés par l'équipe du Docteur D. Hildebrand en Afrique du Sud, ont permis de développer le procédé à partir d'un mélange CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, donnant lieu à des brevets en 2007, puis à des unités pilotes qui ont été installées pour produire du diesel de synthèse (Figure 18). La Chine travaille également dans ce domaine : en Mongolie Intérieure, le groupe Shenhua développe un programme « Erdos », dont le but est de produire un million de tonnes par an de diesel par cette nouvelle voie.

2.3.5. Valoriser le CO<sub>2</sub> pour la production de micro-algues

L'objectif de cette nouvelle voie est d'utiliser le CO<sub>2</sub> pour augmenter la photosynthèse de micro-algues, afin de réa-

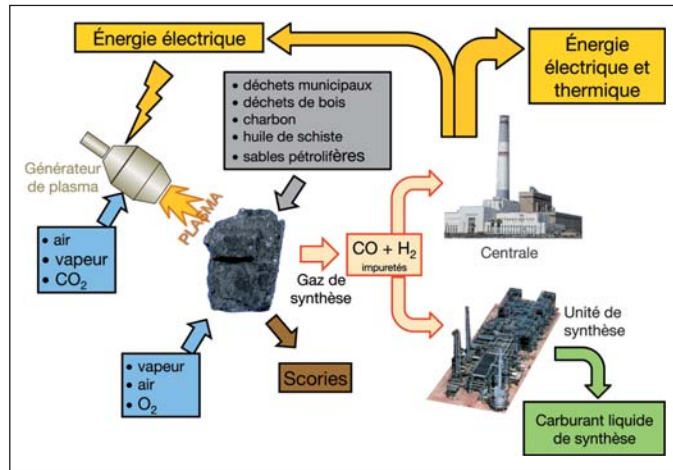


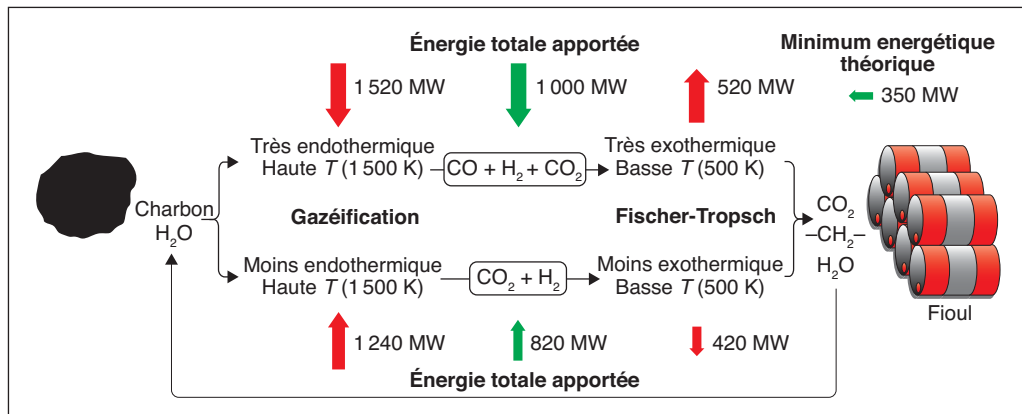
Figure 17

Schéma de gazéification par plasma : le charbon est transformé en gaz de synthèse, qui peut être converti en électricité ou en carburant liquide (Phillip Rutberg RAS).

liser des biosynthèses de protéines et de lipides ouvrant sur des débouchés comme le domaine des cosmétiques, des additifs alimentaires et des biocarburants. Cette voie fait l'objet de nombreux travaux, notamment en France, soutenus par l'Institut national de la recherche agronomique (INRA), l'Institut national de recherche en informatique et en automatique (INRIA), les universités de Montpellier et de Pierre et Marie Curie (Paris VI), avec la participation de nombreux industriels. L'algorithme de

Figure 18

Une nouvelle voie pour le procédé Fischer-Tropsch : convertir le charbon en fioul via le mélange CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>



Montpellier dispose d'une bibliothèque d'algues remarquable où il est possible d'identifier les espèces les plus adaptées aux besoins aval. Par exemple, certaines algues produisent plus spécifiquement des protéines, et d'autres produisent plutôt des lipides.

La **Figure 19** donne le schéma d'une installation de production de biodiesel à partir d'une unité de culture de micro-algues en Australie. Pour comparaison avec les procédés classiques à partir de la biomasse végétale : le colza fournit 1 g/m<sup>2</sup> par jour d'huile végétale, le sucre de canne en fournit 10 g/m<sup>2</sup>, alors que les algues en fournissent 50 g/m<sup>2</sup> ! Il faut néanmoins rappeler que la culture des algues exige le contrôle des conditions de température, de pression (pressions d'oxygène et de CO<sub>2</sub>), de nutriments et bien sûr la protection contre les attaques bactériennes ou virales.

### 2.3.6. Le CO<sub>2</sub> comme nouvelle matière première pour la chimie

À partir d'une matière première de très haute pureté,

c'est-à-dire un CO<sub>2</sub> à 99,9 %, il est concevable d'élaborer des produits nouveaux ou des approches créatives permettant le développement d'unités de produits à grandes valeurs ajoutées. Cette démarche ouvre le champ des économies de matière carbonée fossile et à celui du recyclage industriel du carbone.

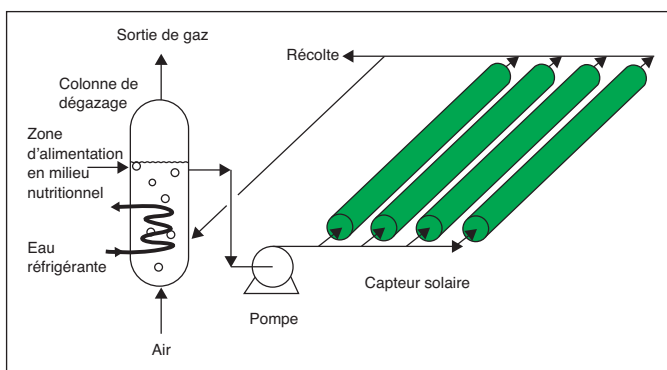
Il existe aujourd'hui de nombreuses possibilités de réactions chimiques utilisant du CO<sub>2</sub>, qui ne sont limitées que par l'imagination des chimistes, comme l'illustre la **Figure 20** : le CO<sub>2</sub> apparaît dès lors comme une matière première équivalente à un produit de base de la pétrochimie.

### 2.3.7. Transformer le CO<sub>2</sub> en polymère

Le CO<sub>2</sub> peut également servir de base à la fabrication de polymères tels que les polycarbonates. Ainsi, le professeur Xianhong Wang a développé des synthèses nouvelles qui ont conduit à la réalisation d'unités industrielles en Chine ; les domaines développés sont celui du polyméthacrylate de méthyle (PMMA),

**Figure 19**

Bioréacteur tubulaire hélicoïdal de 1 000 litres à l'Université de Murdoch (Australie) pour la production de biodiesel à partir de micro-algues (1 kg d'algues consomme 1,8 kg de CO<sub>2</sub>).



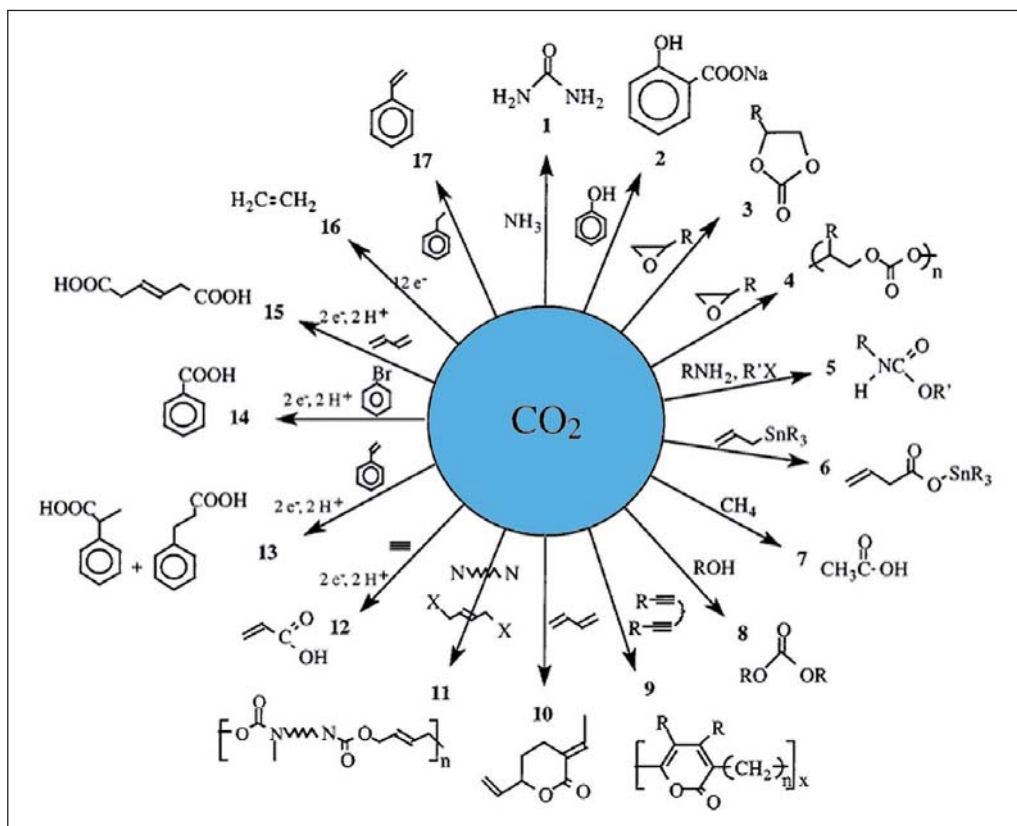


Figure 20

De nombreuses possibilités de réactions chimiques utilisant le  $\text{CO}_2$  comme matière première.

des polyéthers et du polyéthylène par réaction du  $\text{CO}_2$  avec des polyols (Figure 21). Ces travaux visent à concevoir des voies de synthèse qui évitent les dangers de l'utilisa-

tion de l'acide cyanhydrique (HCN) et de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), encore faut-il concevoir les catalyseurs appropriés à ces nouvelles réactions (Figure 22).



Figure 21

Produits à base de polymères (polyester and polyéther) issus de réactions de polyols avec du  $\text{CO}_2$ . Procédés développés par le Professeur Xianhong Wang (Chine).

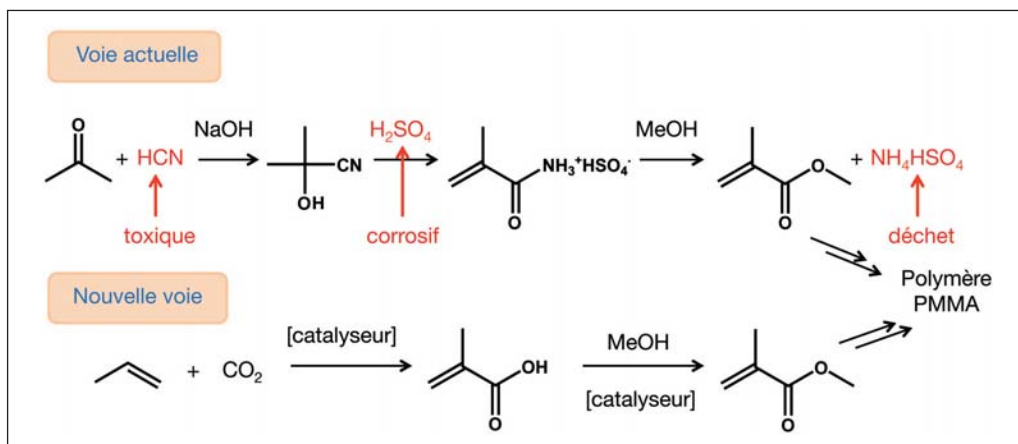


Figure 22

Nouvelle voie envisagée pour accéder à des polymères (PMMA) à partir du  $\text{CO}_2$ , évitant le recours à des réactifs dangereux.

## Le $\text{CO}_2$ , molécule-clé d'hier, molécule-clé de demain, la molécule de la vie...

Cet état des lieux sur la recherche autour du  $\text{CO}_2$  montre toute la créativité des scientifiques au niveau international. Les savoirs des chimistes soulignent que le couple  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  contrôle, par les échanges d'énergie, le cycle du stockage de l'énergie et des matières premières à la base de nos industries actuelles.

Le  $\text{CO}_2$  deviendra la matière première d'une véritable révolution industrielle adaptée à la liberté de vie de notre civilisation moderne. Nous sommes au début d'un chemin qui nous conduira d'ici quarante à cinquante ans au recyclage effectif d'une grande partie du carbone selon des protocoles appropriés à chaque industrie. Imaginer qu'on en recycle seulement 50 % est un enjeu indispensable pour poursuivre nos civilisations basées sur le rôle déterminant du carbone dans toutes nos activités, qu'elles soient énergétiques, chimiques, métallurgiques ou domestiques (habillement, décoration, conditionnement alimentaire, etc.).

**Pour aller plus loin :**

- online.org CEN august 2010, 2, p. 24.
- Workshop : CO<sub>2</sub> : a future chemical fuel :  
[www.emrs-strasbourg.com/index.php?option=com\\_content&task=view&id=449&Itemid=1](http://www.emrs-strasbourg.com/index.php?option=com_content&task=view&id=449&Itemid=1)
- Reducing carbon from coal : German projects, C&EN 2010, sept. 13, p. 9.
- European Parliament STOA.
- EMRS meetings : Paris February 2008 ; Strasbourg June 2009 ; Varsovie sept. 2011.
- Sciences 12 June 2009, vol. 324, p. 1389.
- Chem. Engineering Journal, [www.che.com](http://www.che.com), may 2008.
- CCS assessing economic Mac Kinsey 2009.
- Science 25, sept. 2009, vol. 325, p. 650.
- Chemical Week May 3, 2010, p. 25, Mitsui chemical.
- Science 18 April, 2008, vol. 320.
- Science 323, 1680, 2009
- Patent WO/2007/122498 D. Hildebrandt, D. Glasser, B. Hansberger.
- Applied Catal. A, General, 1998, 172, 131 Habazaki H., Yamasaki M., Zhang B.-P., Kohno S., Kakai T., Hashimoto K.

# Crédits photographiques

Fig. 1 : C&EN chemical Engineering News 24, July 26, 2010.

Fig. 5 : source : ACS, 6 oct. 2009.

Fig. 6 : source : EMRS Fall Meeting, Varsovie, 13-15 sept 2010, European Parliament STOA 22/3/2011, EMRS/UPMC.

Fig. 7 : source : European Parliament STOA 22 /3/2011, J.Amouroux EMRS/UPMC.

Fig. 9 : source : Chemical Engineering, dec. 2003, p. 7. Power span Conf. Portsmouth, NH, USA.

Fig. 10 : source : EMRS Fall Meeting, Varsovie 13-15 sept. 2010, J.Amouroux, Symposium A.

Fig. 11 : source : Max Planck Institute, Magdebourg/BMBF/Siemens seminar: CO<sub>2</sub> utilization

potential 22/09/2009 /EMRS, sept. 2010, Varsovie].

Fig. 12 : Martin E. Carrera Manager Biotechnology BP, EMRS Paris 5/02/2008.

Fig. 14 : source : Gerald Ondrey, Chemical Engineering, Janvier 2009, p.13.

Fig. 18 : Brevet : D. Hildebrandt, D. Glasser, B. Hausberger, International Patent application WO/2007/122498, schéma d'après : *Science*, 2009, **323** : 1680.

Fig. 20 : conférence du Professeur Xianhong Wang EMRS/STOA, 22 mars 2011.

Fig. 21 : Laboratory of polymer ecomaterial, CAS /STOA 22/03/2011, Changchun Inst. Applied Chemsitry, CAS.