

La valorisation chimique du CO₂

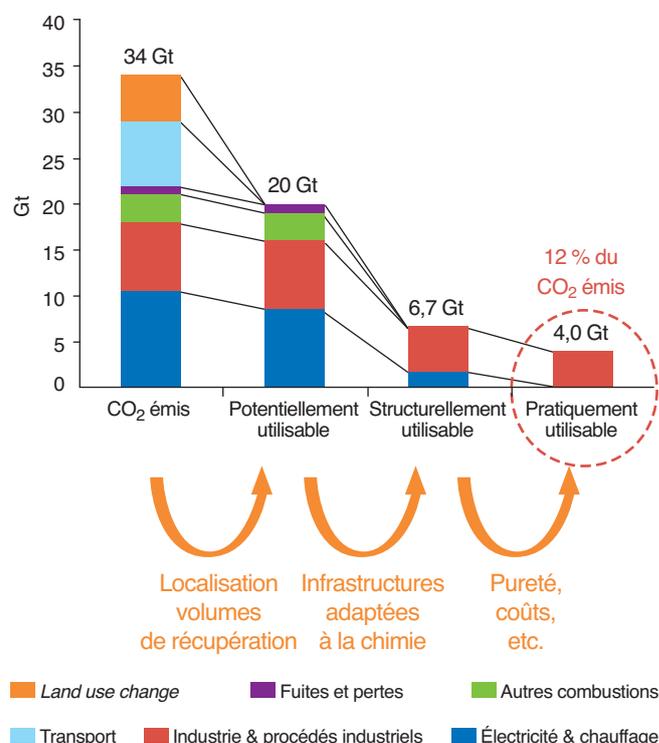
L'augmentation constante de la concentration en dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère est un enjeu environnemental et sociétal fort. Parmi les solutions possibles de décarbonation de l'énergie, la valorisation chimique du CO₂ fait l'objet d'une attention particulière. La transformation du CO₂ en d'autres substances valorisables présente l'avantage de réduire l'empreinte carbone des nouveaux produits développés et de pouvoir s'éloigner des ressources fossiles. Diverses voies permettant d'aboutir à de nombreux produits sont aujourd'hui étudiées.

Le CO₂ est connu comme l'un des principaux gaz à effet de serre d'origine anthropique, responsable du changement climatique. Aujourd'hui, beaucoup d'acteurs réfléchissent aux solutions permettant de diminuer l'impact de ce gaz sur le climat; l'une d'elles est de le valoriser en le transformant chimiquement. À l'échelle mondiale, les volumes pratiquement utilisables pour être valorisés chimiquement sont toutefois limités à 12% du total émis (fig. 1). La valorisation du CO₂ peut donc contribuer à la baisse des émissions, mais n'apparaît pas comme la solution universelle à la lutte contre l'effet de serre.

L'intérêt de cette conversion se situe principalement dans la transformation d'une matière première carbonée relativement peu chère et abondante pour développer des produits ayant déjà un marché, mais avec un meilleur bilan carbone, voire mettre au point de nouveaux produits.

Le déploiement des voies de valorisation du CO₂ dépend des conditions économiques et de marché existantes et prévisibles, ainsi que du contexte réglementaire et incitatif qui peut être mis en place. La plupart de ces voies étant actuellement au stade pilote ou démonstrateur, des aides au financement ou des mesures incitatives (obligation d'incorporation, mécanisme CO₂, etc.) sont en effet nécessaires à leur développement.

Fig. 1 – CO₂ utilisable pour la chimie



Source : IFPEN

La valorisation chimique du CO₂

La valorisation du CO₂

Le CO₂ est depuis longtemps utilisé pour ses propriétés physiques, donc sans transformation chimique :

- pour la récupération assistée des hydrocarbures (EOR pour *Enhanced Oil Recovery*) ;
- dans diverses industries (pour la production de boissons gazeuses, comme CO₂ supercritique ou fluide frigorigène, etc.), pour des applications qui nécessitent généralement un gaz quasiment pur.

De même, la valorisation biologique du CO₂, *via* la culture de micro-algues, est déjà aujourd'hui à un stade commercial pour certaines applications, dont la production de molécules à haute valeur ajoutée à destination des industries cosmétique et pharmaceutique.

La valorisation chimique du CO₂ est aussi utilisée industriellement pour la production d'urée ou d'acide salicylique.

Aujourd'hui, de nombreuses autres voies potentielles sont explorées. Elles ont chacune leurs spécificités et conduisent à des produits destinés aux secteurs de l'énergie (utilisation en tant que carburant) ou de la chimie. Parmi ces voies, on retrouve (tab.1) la synthèse organique, la minéralisation (ou carbonatation, dont le *concrete curing*, un durcissement du béton à l'aide de CO₂, lui donnant des caractéristiques spécifiques), l'hydrogénation directe et indirecte, le reformage sec, l'électrolyse à température ambiante (dite aussi électrocatalyse), la photo-électrocatalyse et la thermochimie.

Chaque voie possède des atouts et des faiblesses. Et selon les objectifs recherchés et les paramètres priorités, l'attractivité de chacune sera clairement différente. Ces paramètres peuvent être d'ordre économique (taille du marché, prix du produit), technico-économique (maturité technologique, efficacité du procédé) ou environnemental (CO₂ valorisable, bilan CO₂ vis-à-vis de la voie conventionnelle, besoin en énergie externe).

Tableau 1

Exemples de produits des voies de valorisation du CO₂

	Produits
Synthèse organique	Polycarbonates
Minéralisation	Carbonates inorganiques, bétons de spécialité
Hydrogénation directe	Méthanol
Hydrogénation indirecte	Méthanol, carburants
Reformage	Méthanol, carburants
Électrolyse	Acide formique, méthanol, carburants
Photoélectrocatalyse	Acide formique, méthanol, carburants
Thermochimie	Méthanol, carburants

Source : IFPEN

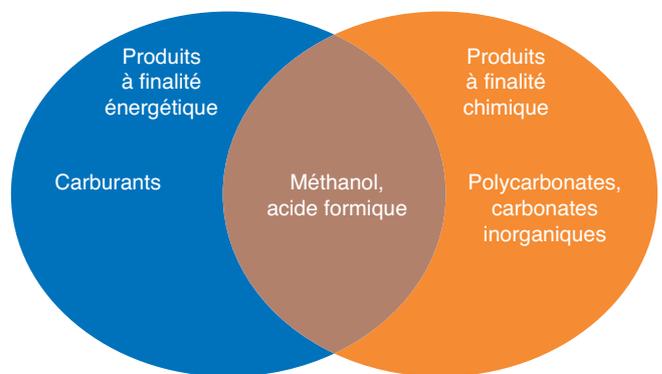
Un choix de filière orienté par les marchés des produits finis

L'intérêt d'une voie de valorisation chimique se mesure tout d'abord en fonction du produit ou de l'usage ciblé (chimie, énergie) (fig. 2). On distingue des produits :

- dont le prix unitaire est élevé mais dont le volume de marché est, en général, faible (ex. chimie fine) ;
- dont le prix unitaire est faible mais représentant un marché important (ex. carburants) ;

les deux n'étant pas envisageables simultanément.

Fig. 2 – Finalité des produits issus des filières de valorisation du CO₂



Source : IFPEN

Les produits à finalité chimique : des horizons divers

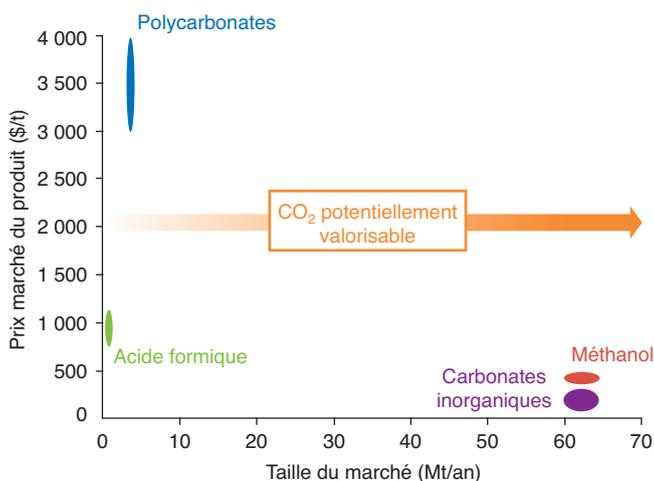
Dans le cas d'une application chimique, et dans la catégorie "prix marché élevé", on retrouve les produits issus de la synthèse organique ainsi que, à un degré moindre, l'acide formique. De manière générale, ces produits vont s'adresser à un marché de moyenne ou petite taille, voire de niche. La synthèse organique permet ainsi (hormis l'urée, une voie déjà mature) d'obtenir des produits à prix élevés dont, pour le cas qui semble le plus intéressant, des polycarbonates (3000-4000 \$/t pour un marché d'environ 4Mt/an), et des polyuréthanes (un marché supérieur à 10Mt/an) pour la production de mousses isolantes et d'élastomères notamment. De même, l'acide formique constitue un volume de marché plutôt faible (autour de 700 Kt/an) mais avec des prix unitaires intéressants autour de 1000 \$/t (fig.3). Il est principalement employé dans la conservation lors de processus d'ensilage ainsi que dans l'industrie du cuir et du tannage.

A contrario, dans le groupe "faible valeur unitaire/grands volumes", on retrouve les produits issus de la minéralisation ainsi que le méthanol. Les carbonates inorganiques (de calcium ou de sodium notamment) sont vendus à faibles prix (100 à 300\$/t) mais s'adressent à des marchés importants, supérieurs à 60Mt/an (particulièrement dans les

La valorisation chimique du CO₂

industries du papier, du verre et des plastiques selon le produit). Le *concrete curing*, voie de minéralisation, est un cas particulier, utilisé pour des bétons de spécialité, mais dont la part de marché potentielle reste difficile à appréhender. Le méthanol, quant à lui, est vendu entre 400 et 500\$/t, et s'adresse également à un marché supérieur à 60Mt/an, dont environ un tiers est dédié aux adhésifs *via* le formaldéhyde.

Fig. 3 – Taille des marchés et prix des produits à application majoritairement chimique



Sources : IFPEN, IHS chemical

Toutefois, certains de ces produits peuvent également trouver une application dans le secteur énergétique. C'est le cas du méthanol et de l'acide formique.

Les produits énergétiques : des potentiels à exploiter

Les principaux produits destinés à des applications carburants sont des hydrocarbures provenant par exemple de l'hydrogénation indirecte ou du reformage.

Certains des produits précédemment cités ont ou peuvent également avoir une finalité énergétique de façon plus ou moins directe comme le méthanol ou l'acide formique.

Leurs marchés respectifs ne se limiteraient alors plus seulement à l'actuel, mais pourraient potentiellement capter une partie du marché des carburants. Ceci représenterait des volumes beaucoup plus importants, en particulier pour l'acide formique. La polyvalence de ces produits pourrait constituer un atout majeur dans le choix d'une voie de valorisation.

Le méthanol est déjà utilisé en tant qu'intermédiaire pour la production de MTBE (Méthyl tert-butyl éther) et d'EMHV (Esters méthyliques d'huiles végétales),

produits incorporés en tant que compléments, respectivement dans l'essence et le gazole. L'évolution des réglementations pourrait mener à une augmentation de l'utilisation de biodiesel (dont l'EMHV), voire de méthanol pur, dans les véhicules à moteur à combustion, accroissant ainsi la taille du marché global du produit.

L'acide formique possède lui aussi des caractéristiques permettant une utilisation énergétique, qui n'est toutefois pas encore effective :

- soit *via* une transformation en méthanol, opération dont le rendement a récemment été nettement amélioré, passant de 2 à 50%, grâce à l'utilisation d'un nouveau catalyseur plus performant et moins cher que celui utilisé jusqu'ici (développement au laboratoire de Chimie moléculaire et catalyse pour l'énergie – LCMCE¹) ;
- soit en servant de stockage d'hydrogène, transformable ensuite en électricité. Si la production à l'échelle industrielle n'est pas d'actualité, des travaux sont en cours afin de réaliser des générateurs autonomes. Des contraintes économiques resteraient à lever, mais la simple hypothèse de stocker l'hydrogène, au travers d'un composé liquide qu'est l'acide formique, soulève un certain engouement.

L'acide formique pourrait donc représenter des marchés plus volumineux, à l'image du méthanol, dont 10% de la production est déjà utilisée pour des applications carburants, ce chiffre étant en croissance d'environ 7,5%/an.

Et le CO₂ ?

La quantité de CO₂ valorisable (traitée) par les différentes filières est directement liée au marché du produit final. Ainsi, plus ce dernier sera important, plus il sera *a priori* possible de valoriser du CO₂. Dans les cas de produits à finalité énergétique, les marchés, et donc la quantité de CO₂ valorisable, sont potentiellement très importants.

Toutefois, un point d'attention particulier sera le bilan environnemental de chacune des filières. En effet, il convient non pas d'examiner uniquement le CO₂ entrant dans le procédé, mais bien d'effectuer une analyse de cycle de vie globale du produit issu du CO₂, et de la comparer à celle du produit issu du procédé conventionnel. Il est nécessaire que le premier présente un meilleur bilan GES (gaz à effet de serre) que le second, la différence entre les deux bilans pouvant s'exprimer en termes de CO₂ déplacé.

Si les produits issus de la valorisation du CO₂ ont des caractéristiques économiques et environnementales qui

(1) Le LCMCE est un laboratoire de l'unité mixte de recherche CEA-CNRS NIMBE (Nanosciences et innovation pour les matériaux, la biomédecine et l'énergie)

La valorisation chimique du CO₂

influent sur le choix d'une filière, les procédés mis en œuvre lors des transformations chimiques sont également déterminants.

Les procédés de valorisation : les conditions du choix et du succès

La volonté de s'orienter vers une voie de valorisation s'effectue en fonction des paramètres technico-économiques et environnementaux des procédés employés. Ces procédés sont à des stades de développement différents, ont des exigences techniques propres, et se heurtent à des verrous économiques et des contraintes environnementales spécifiques.

Des avancées différentes

Parmi les huit grandes voies de valorisation mentionnées (tab. 1), toutes ne sont pas à un même niveau de développement. En effet, si certains procédés sont proches d'une commercialisation, d'autres n'en sont qu'à leurs débuts et font face à de nombreux défis. Toutes ces filières, qu'elles soient jeunes ou matures, ont des verrous plus ou moins importants à lever, d'ordres technologique, économique ou environnemental, les trois étant bien souvent liés. Pour les plus nouvelles d'entre elles, la levée des nombreuses, et parfois tenaces, barrières devrait prendre un certain temps, jetant ainsi un flou sur leurs perspectives de développement industriel (fig. 4).

Concernant leur maturité, il est possible de classer les filières de valorisation en trois catégories :

- les voies de valorisation du CO₂ au stade de démonstration, qui devraient être commercialisées à court terme (moins de cinq ans pour la synthèse organique, la minéralisation et l'hydrogénation directe) ;

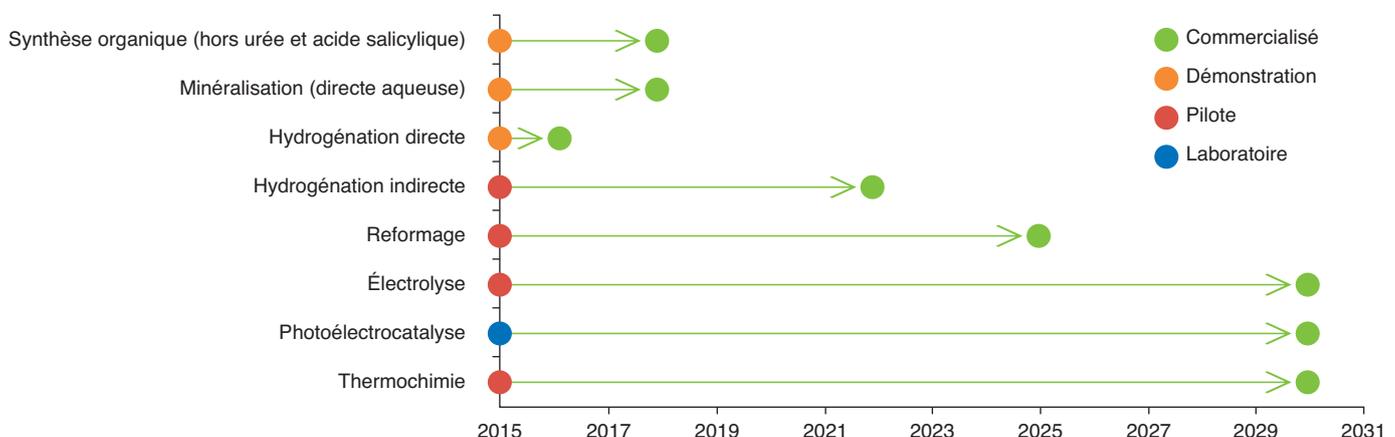
- celles au stade de pilote, industrialisables sous cinq à dix ans (hydrogénation indirecte, reformage sec) ;
- les filières encore au stade de recherche ou pilote peu avancé, dont la commercialisation devrait *a minima* attendre dix à quinze ans (électrocatalyse, photoélectrocatalyse, thermochimie).

Des procédés aux exigences techniques diverses

La première exigence pour chacun des procédés est la concentration et la pureté du CO₂. La présence ou non de catalyseurs est ainsi un facteur clé. En effet, les catalyseurs étant généralement très sensibles aux impuretés, leurs performances et leurs durabilités peuvent être fortement altérées lors de l'utilisation de CO₂ insuffisamment pur. À l'exception de la minéralisation, toutes les autres réactions nécessitent, au moins en amont, la présence de catalyseurs (photocatalyseurs pour la photoélectrocatalyse). La minéralisation est *a priori* la seule filière susceptible d'utiliser du CO₂ en provenance directe des fumées industrielles, si le produit final n'est pas destiné à la pharmacie ou à l'alimentation. Dans les autres cas, le CO₂ devra subir un traitement visant à sa concentration et à sa purification, qui peut être un verrou économique au développement industriel et commercial.

Le deuxième élément d'attention concerne l'énergie nécessaire à la transformation du CO₂. La quantité d'énergie (souvent très importante), son coût, son origine (contenu intrinsèque en CO₂) sont des données clés dans l'évaluation des filières. Certaines voies sont avantagées sur cet aspect, par exemple, la voie de synthèse organique pour la production de polycarbonates. Pour cette voie, aux conditions opératoires assez douces, l'énergie est apportée par l'un des réactifs

Fig. 4 – Maturité des voies et projections de commercialisation



Sources : ENEA Consulting, RECORD, IFPEN

La valorisation chimique du CO₂

(l'oxyde d'éthylène, par exemple). Pour la photoélectrocatalyse et la thermochimie, l'énergie est majoritairement d'origine solaire, donc renouvelable. En revanche, concernant les autres filières, la réduction de la consommation énergétique est un véritable défi. La demande d'énergie peut être liée, par exemple, à l'étape de broyage des minéraux pour la minéralisation, à la production d'hydrogène dans le cas de l'hydrogénation (directe et indirecte), à la montée en température pour le reformage sec, ou de manière générale, à l'efficacité du catalyseur, etc.

Enfin, la performance, la fiabilité et la durabilité sont aussi des exigences fortes qui peuvent être nouvelles pour des procédés comme la thermochimie ou le reformage (très haute température), et l'électrocatalyse (électrode et membranel), par exemple.

Toutefois, certains de ces procédés pourraient avantageusement bénéficier des avancées techniques liées aux développements d'autres technologies, telles que la synthèse Fischer-Tropsch (FT), le *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) ou encore la voie *Syngas to Methanol* (tab. 2).

Tableau 2

Avancées extérieures bénéfiques aux filières de valorisation du CO₂

	FT	RWGS	<i>Syngas to Methanol</i>
Synthèse organique			
Minéralisation			
Hydrogénation directe			✗
Hydrogénation indirecte	✗	✗	✗
Reformage	✗		✗
Électrolyse	Électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène		
Photoélectrocatalyse	Piles à combustible, électrolyse		
Thermochimie	✗		✗

Sources : IFPEN, Ademe

Les perspectives économiques : enjeu capital pour l'émergence des technologies

Des exigences techniques évoquées précédemment découlent des enjeux économiques plus ou moins marqués. Il est aisé de constater que la jeunesse de la filière influe directement sur la connaissance de sa rentabilité. Ainsi, les voies en passe d'être commercialisées, telles que la synthèse organique, la minéralisation et l'hydrogénation directe, pourraient être considérées comme techniquement viables, bien que pas toujours très compétitives, sauf à imaginer de nouveaux modèles économiques ou des services complémentaires rendus par le produit ou le procédé. Cela peut être le cas, par

exemple, de la voie *Power to gas* de production de méthane de synthèse à partir de CO₂ et d'H₂. Cette technologie peut être vue comme un moyen de produire du méthane mais aussi de stocker de l'électricité.

À l'inverse, peu d'informations sont disponibles concernant le reformage, l'électrocatalyse, la photoélectrocatalyse ou la thermochimie. Ces voies étant émergentes, leur bilan économique est plus complexe à réaliser et *de facto* moins précis. Il est clair que le label "valorisation du CO₂" ne suffit pas pour remplacer une voie fossile plus traditionnelle. Ces nouvelles filières doivent aussi être plus compétitives. Par ailleurs, la validité économique d'une voie de valorisation du CO₂ ne repose pas uniquement sur le coût de production du produit final mais aussi sur la capacité à commercialiser le procédé de production.

Enfin, l'ensemble des intrants, le CO₂, mais aussi des consommables comme l'énergie et le catalyseur, doivent être pris en compte dans l'analyse économique. Il en est de même de l'investissement pour l'unité de production, dont l'amortissement peut fortement grever la rentabilité, et le montant global freiner le lancement des projets.

Des bilans environnementaux à comparer à ceux des voies conventionnelles

Des exigences techniques, toujours, découlent également des spécificités qui peuvent impacter le bilan environnemental de certaines filières. Ainsi, l'électricité utilisée pour la production d'hydrogène, dans le cas de l'hydrogénation, ou pour l'électroréduction du CO₂ en acide formique, possède un "contenu CO₂" qui se doit d'être le plus faible possible. De même, la construction de miroirs pour la thermochimie ou encore l'utilisation de ressources fossiles dans la minéralisation ont un impact environnemental qu'il convient de bien prendre en compte. Cependant, les particularités des réactions peuvent aussi s'avérer bénéfiques sur le plan du bilan environnemental global. Ainsi, certains produits issus de la synthèse organique peuvent être employés en lieu et place de composés toxiques tels que le bisphénol A ou le phosgène.

D'une manière générale, pour évaluer l'intérêt environnemental d'une filière de valorisation du CO₂, il est nécessaire d'effectuer une analyse de cycle de vie de la filière la plus complète possible et de la comparer à celle de la voie conventionnelle. Le développement d'un procédé de valorisation du CO₂ peut être pertinent pour peu que son bilan environnemental reste significativement meilleur que celui du procédé conventionnel.

La valorisation chimique du CO₂

Une voie à privilégier ?

De nombreux acteurs industriels s'intéressent de par le monde à la valorisation du CO₂, et cherchent à développer une filière leur paraissant pertinente. Ainsi, si certains étudient des voies de minéralisation (Skyonic, Calera, etc.), d'autres s'orientent vers la production de polycarbonates (Bayer, Novomer, etc.), ou encore vers le méthanol *via* l'hydrogénation directe (Carbon Recycling International, Mitsui Chemicals Inc., etc.).

La diversité de positionnement des acteurs montre bien qu'il n'existe pas de voie "universelle" pour valoriser le CO₂. À terme, sans doute cette valorisation se fera-t-elle *via* la superposition de plusieurs de ces filières à mesure que les découvertes technologiques lèveront les verrous techniques, économiques et environnementaux.

L'enjeu est donc bien de trouver une pertinence sur chacun de ces axes :

- technique : bilan et rendement énergie et matière des procédés ;

- économique : compétitivité avec les filières traditionnelles, marché des produits et des procédés ;
- environnemental : analyse de cycle de vie en comparaison aux voies conventionnelles.

Il convient d'étudier et de prendre en compte l'ensemble de ces aspects, le plus tôt possible, lors du développement du procédé, et régulièrement, au fur et à mesure de l'obtention de nouvelles données. Le soutien à la recherche, notamment pour les procédés les plus en rupture et à long terme, le développement de nouveaux modèles économiques multiservices, la mise en place d'une réglementation favorisant les produits "CO₂ sourcés" sont autant de leviers qui permettraient d'accélérer leurs évolutions, voire, dans certains cas, de faire émerger ces filières.

*Laurent Forti – Florian Fosse
laurent.forti@ifpen.fr – florian.fosse@ifpen.fr
Manuscrit remis en décembre 2015*