

# Que faire du CO<sub>2</sub> ? De la chimie !

*Marc Fontecave est professeur au Collège de France, où il travaille actuellement sur le développement de systèmes de photosynthèse artificielle.*

La révolution énergétique annoncée aura bien lieu. Mais quand ? Les politiques et ceux qui craignent un réchauffement climatique rapide souhaitent aller vite. Malheureusement, il n'y a pas dans l'histoire de l'humanité d'exemples de révolutions technologiques effectives qui aient été décrétées par un pouvoir politique ou par quelques associations actives ; cette révolution énergétique ne se fera donc qu'à la vitesse des progrès scientifiques et technologiques. Il s'agit donc d'abord d'identifier les questions scientifiques et technologiques qui bloquent l'avènement de cette révolution espérée et de les résoudre. Cela peut prendre du temps. Il vaut mieux le dire aux citoyens.

Par ailleurs, il faut inviter, inciter, l'ensemble des chercheurs, professeurs et

étudiants des domaines de recherche concernés d'y travailler activement, et on peut espérer que la pertinence et l'urgence de cet enjeu pousseront d'autres jeunes à s'investir dans les disciplines qui vont résoudre ces questions, et tout particulièrement la chimie, qui jouera un rôle majeur dans les progrès scientifique et technique associés au développement des nouvelles technologies de l'énergie.

## 1 Le dioxyde de carbone et le réchauffement climatique : que faire du CO<sub>2</sub> d'origine industrielle ?

Quand on parle du CO<sub>2</sub> atmosphérique, on le pense d'abord comme une molécule essentiellement néfaste dont il faudrait se débarrasser, en oubliant tout ce à quoi elle

pourrait servir comme source de carbone, grâce à la chimie. Cela sera discuté plus loin... L'idée qui en découle est celle de la capture et de la séquestration du  $\text{CO}_2$  produit par les activités humaines, qui conduirait à en limiter les émissions, et par voie de conséquence l'effet de serre associé !

### 1.1. La capture et la séquestration du $\text{CO}_2$ atmosphérique

Un cycle du  $\text{CO}_2$ , dans un monde nouveau qui inclut la capture/séquestration des émissions notamment dues à l'activité industrielle et leur utilisation rationnelle, est schématisé sur la **Figure 1**.

Le **Tableau 1** donne la production annuelle de  $\text{CO}_2$  issue des différents secteurs industriels tels que la métallurgie, les raffineries, les cimenteries, les centrales thermiques, etc. Ces sites de grosse produc-

tion de  $\text{CO}_2$  ne contribuent qu'à environ 10 % du total, mais représentent tout de même une quantité considérable de gaz à capturer et à séquestrer. On ne peut évidemment pas récupérer le  $\text{CO}_2$  issu des pots d'échappement des voitures ! Il existe effectivement des technologies de capture utilisables à l'échelle industrielle, mais elles demeurent encore coûteuses, et c'est donc un sujet de recherche et de développement. Par ailleurs, compte tenu du faible nombre de réalisations à des échelles réalistes et de leur échec relatif, la faisabilité de ce scénario reste encore discutable.

La **Figure 2** donne la liste des technologies existantes permettant de séparer et de capturer le  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Les technologies les plus évoluées et les plus utilisées sont basées sur l'*absorption chimique*, qui est une réaction simple entre le  $\text{CO}_2$

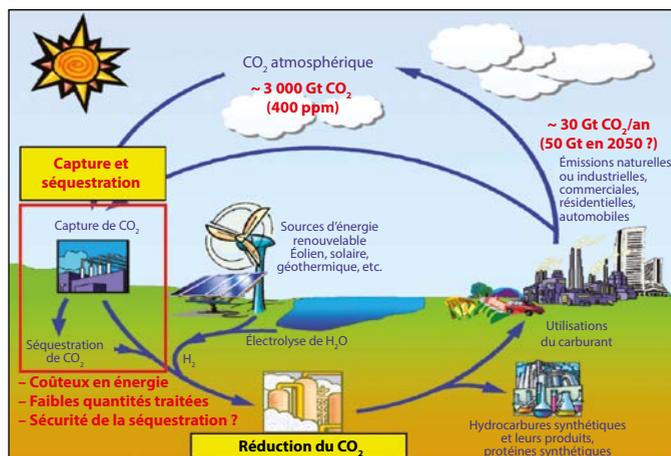


Figure 1

Comment inclure la capture et la séquestration du dioxyde de carbone dans son cycle de vie ?

et une base – la monoéthylamine (MEA) ou la diéthylamine (DEA) – qui conduit à des produits stables. Cette stabilité a comme conséquence des coûts énergétiques considérables dans l'étape suivante de récupération du CO<sub>2</sub>. La *cryogénie* est aussi une technique bien développée à l'échelle industrielle. De nombreuses recherches sont menées sur l'utilisation d'autres techniques telles que l'*adsorption physique*, l'utilisation de *membranes* polymères ou inorganiques, ainsi que l'utilisation des *micro-organismes* pour capturer le CO<sub>2</sub> (voir le **Chapitre de J. Legrand** dans cet ouvrage *Chimie et changement climatique*, EDP Sciences, 2016).

### 1.2. Le stockage du CO<sub>2</sub>

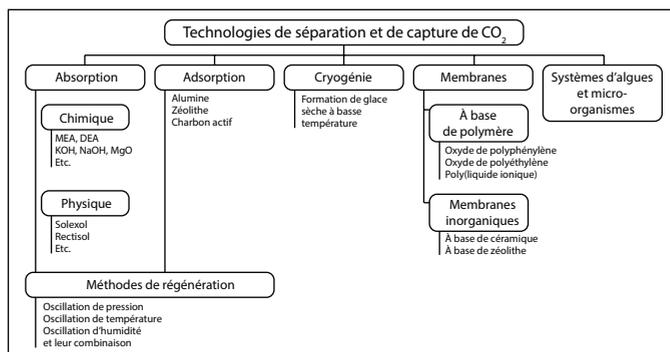
Différents sites sont possibles pour stocker le CO<sub>2</sub> récupéré ; il peut s'agir de champs d'hydrocarbures avec récupération assistée, d'aquifères salins profonds, de champs d'hydrocarbures épuisés, ou encore des veines de charbon (**Figure 3**). Il faut donc évaluer toutes les capacités de stockage qui sont en réalité nombreuses, mais pour lesquelles se posent des problèmes d'acceptabilité sociale et de sécurité.

De plus, l'autre problème est qu'il est très rare que les sites industriels de production massive de CO<sub>2</sub> soient localisés au même endroit que les réserves potentielles de stockage. Le problème du stockage demeure encore un problème pratique complexe sur lequel on est loin des applications à grande échelle.

**Tableau 1**

Comparaison de la production de CO<sub>2</sub> par les différents secteurs industriels.

Secteur industriel	Production annuelle de CO <sub>2</sub> en millions de tonnes
Oxyde d'éthylène	10-15
Édulcorants LNG	25-30
Ammoniac	160
Éthène (et autres procédés pétrochimiques)	155-300
Fermentation	> 200
Fer et acier	~ 900
Raffineries de pétrole	850-900
Ciment	> 1000



**Figure 2**

Les techniques de capture et de séparation du CO<sub>2</sub> (en bas : modélisation d'une usine de séparation du CO<sub>2</sub>).

Au niveau mondial, il existe actuellement treize sites expériences effectives de stockage du CO<sub>2</sub>, la très grande majorité aux États Unis et au Canada. Les quantités de CO<sub>2</sub> stockées sur ces sites sont néanmoins très faibles. En France, le groupe Total avait

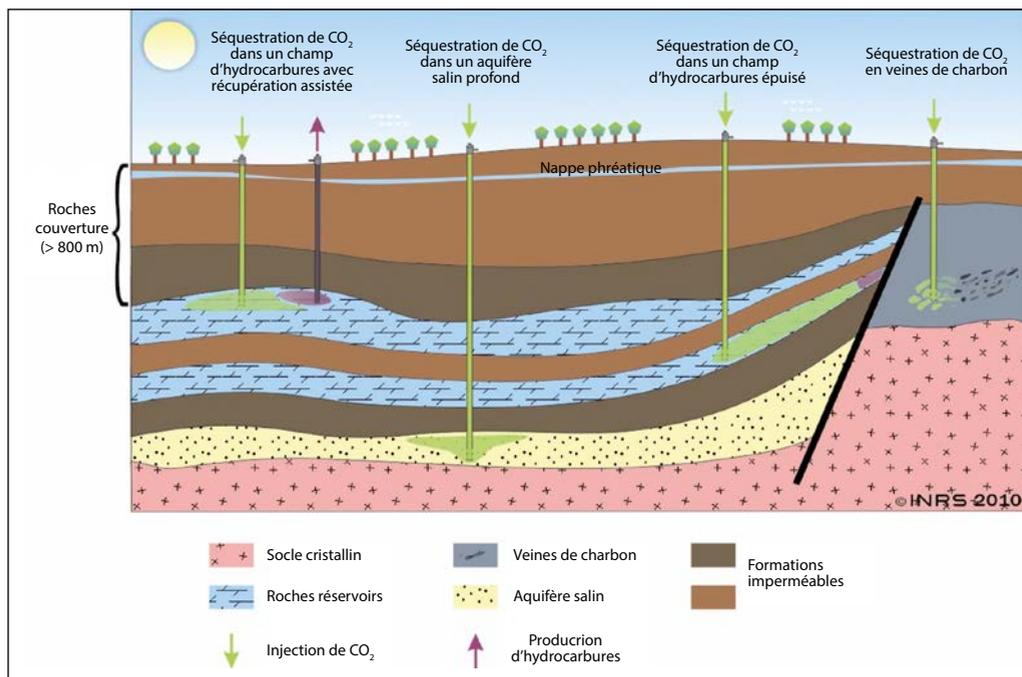


Figure 3

Les différents types de séquestration géologique envisageables du CO<sub>2</sub>.

lancé un projet avec une unité à Lacq (Pyrénées-Atlantiques) qui a été abandonné en 2013 (Figure 4).

**Actuellement, ce n'est donc pas par la capture et la séquestration du CO<sub>2</sub> que l'on résoudra le problème du réchauffement climatique si le CO<sub>2</sub> en est le seul responsable. Ces technologies ne sont pas encore assez matures pour être développées à grande échelle : elles sont notamment énergétiquement et donc financièrement coûteuses.**

Figure 4

Unité pilote de stockage de CO<sub>2</sub> du groupe Total à Lacq (Pyrénées-Atlantiques).



## 2 Le stockage chimique des énergies renouvelables via la transformation du CO<sub>2</sub>

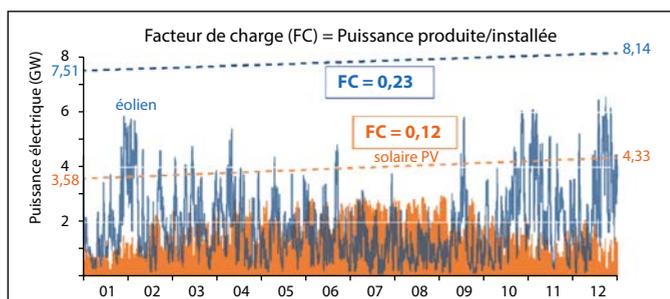
Certains rapports, notamment celui produit par l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) en 2015, envisagent la possibilité d'un mix énergétique utilisant 100 % d'énergies renouvelables. On pourrait finir par le croire, alors qu'en réalité ce n'est ni pour demain ni actuellement considéré comme techniquement possible, notamment parce que **le problème du stockage de l'énergie n'est pas résolu**. Les énergies renouvelables d'origine solaire ou éolienne sont intermittentes, comme le montrent les variations

de productions électriques solaire (orange) et éolienne (bleu) sur la **Figure 5** pour l'année 2013 en France. L'énergie solaire est intermittente du fait des nuits, et des nuages ; pour l'énergie éolienne, c'est le manque de vent une partie significative de l'année. De plus, ces énergies renouvelables ont besoin d'une puissance installée beaucoup plus grande que la puissance produite, ce qui est coûteux.

Prenons une première hypothèse en lien avec la loi française sur la transition énergétique, et pour référence l'année 2013 avec un besoin d'énergie électrique nationale de 547 TWh/an. Si nous faisons l'hypothèse d'un mix avec 50 % pour la part du nucléaire (ce qui n'est pas le cas encore aujourd'hui), avec le maintien des niveaux actuels de l'hydroélectricité et de l'énergie issue de la biomasse et du traitement des déchets, cela nécessite une production d'énergie électrique de 193 TWh, sur les douze mois de l'année, d'origine éolienne et photovoltaïque (**Figure 6**).

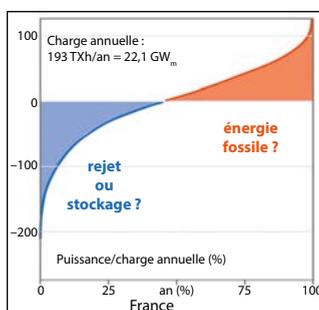
À cause de l'intermittence, en France, pendant environ la moitié de l'année, les sources d'énergie renouvelable produisent davantage d'électricité que nécessaire, cette électricité étant perdue (partie bleue de la **Figure 6**) si elle n'est pas stockée pour servir dans la deuxième partie de l'année, où les énergies renouvelables produisent insuffisamment.

Si on n'a pas de stockage – ce qui se passe dans beaucoup d'endroits dans le monde –, on remplace alors les énergies renouvelables par des



**Figure 5**

Puissance électrique éolienne (en bleu) et solaire (PV : photovoltaïque, en orange) produites en France en 2013.



**Figure 6**

Écart entre les besoins électriques annuels (charge annuelle) et la production issue des énergies renouvelables intermittentes : rapport en % de la puissance produite sur la charge annuelle pendant l'année.

énergies fossiles (partie orange de la **Figure 6**), pour alimenter ce manque. Dans le cas de la France et avec les chiffres mentionnés plus haut, le besoin de stockage est de l'ordre de 14 TWh/an. Ces chiffres sont inspirés d'une étude de l'équipe de D. Grand<sup>1</sup>.

Hypothèse 1 :

Production électrique 547 TWh/an (2013) :

- nucléaire 273 TWh/an (50 %) ;
- hydroélectricité 74,5 TWh/an ;
- biomasse/déchets 6,2 TWh/an.

**Reste : 193 TWh/an**

Hypothèse 2 :

100 % énergies renouvelables (solaire/éolien).

**Stockage nécessaire : 14 TWh/an**

1. <http://realisticenergy.info>

### 2.1. Les capacités de stockage d'énergie électrique

Les *barrages* ont une grande capacité de stockage : le plus grand barrage de France est celui de Grand'Maison (*Figure 7*), avec une capacité de stockage de 35 GW/an. Donc, si on se basait uniquement sur l'hydroélectricité et les barrages, il faudrait construire 400 barrages de Grand'Maison pour stocker les 14 TWh dont on a besoin quand la production d'énergie renouvelable est insuffisante, alors qu'il n'y a en fait pas un seul autre site comparable à Grand'Maison disponible en France. Cela montre clairement l'ampleur du défi relatif



*Figure 7*

Barrage de Grand'Maison (Rhône-Alpes).

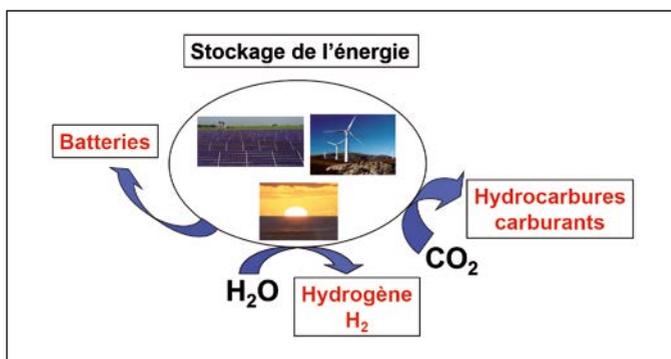
au stockage d'énergie dans le cas d'un mix électrique avec environ seulement 1/3 d'énergies renouvelables.

Les autres possibilités de stockage de l'énergie sont résumées sur la *Figure 8* : le stockage électrochimique (basé sur les batteries), le stockage chimique et le stockage naturel (basé sur la biomasse).

Peut-on répondre à l'intermittence en récupérant l'excès de ces énergies renouvelables, en le stockant de façon électrochimique avec des batteries, ou en décomposant l'eau en hydrogène, ou enfin en transformant le  $\text{CO}_2$  en molécules riches en énergie et utiles pour l'industrie ?

### 2.2. Stocker l'énergie en transformant le $\text{CO}_2$ en molécules utiles

La photosynthèse naturelle en est un bon exemple. La molécule de  $\text{CO}_2$  est une molécule très stable, c'est pourquoi sa transformation est difficile. Quand l'énergie solaire est utilisée pour transformer na-



*Figure 8*

Les différentes possibilités de stockage de l'énergie électrique

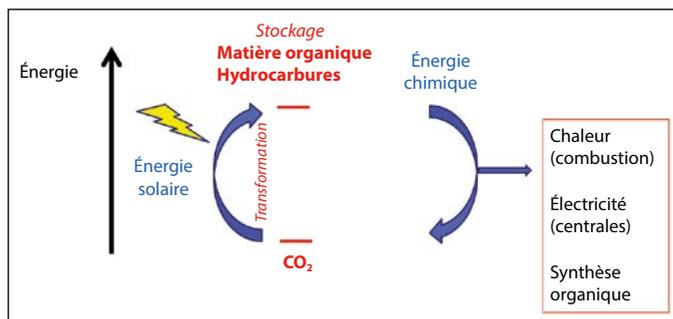


Figure 9

On peut stocker de l'énergie solaire via le CO<sub>2</sub> en l'utilisant comme source de carbone pour synthétiser de la matière organique, source de chaleur, d'électricité, ou encore ressource pour faire de la synthèse organique.

turellement cette molécule en matière organique via la photosynthèse, l'énergie solaire est stockée dans les énergies des liaisons carbone-carbone, carbone-hydrogène et oxygène-hydrogène formées à partir du CO<sub>2</sub> (Figure 9).

Le stockage n'a évidemment de sens que si l'on dispose des mécanismes pour récupérer l'énergie stockée chimiquement : ce peut être sous forme de chaleur ou d'électricité dans des centrales, ou encore pour la synthèse organique.

Sur ce modèle mis au point par la nature, les chercheurs « rêvent » donc de mettre au point des procédés utilisant comme réactifs du CO<sub>2</sub> et de l'eau, du Soleil et évidemment des catalyseurs ou des photocatalyseurs, parce que les réactions de photosynthèse sont à la fois thermodynamiquement et cinétiquement contraintes, pour produire divers composés : composés organiques, polymères et peut-être des carburants (Figure 10). On voit, avec les

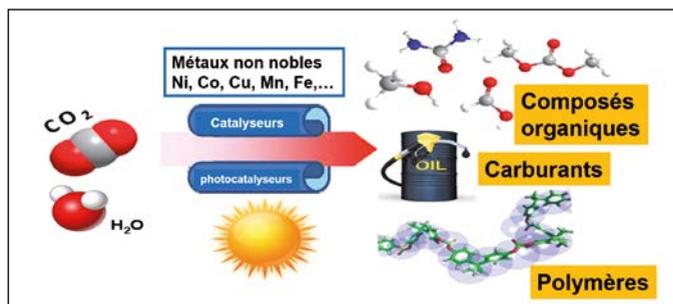


Figure 10

L'idéal serait de pouvoir transformer le CO<sub>2</sub> en composés organiques, carburants, polymères..., grâce à l'utilisation de catalyseurs ou de photocatalyseurs

carburants, que le cycle est bouclé car, certes, on va continuer à produire du  $\text{CO}_2$ , mais celui-ci vient lui-même du  $\text{CO}_2$  par transformation de cette molécule.

### 3 La photosynthèse naturelle

#### 3.1. Le stockage naturel du $\text{CO}_2$ dans la biomasse

Le stockage massif du  $\text{CO}_2$  à la surface de la Terre est mis en œuvre par des organismes vivants (**Figure 11**) : des plantes, des microalgues, des cyanobactéries (voir le **Chapitre de J. Legrand** dans *Chimie et changement climatique*, EDP Sciences, 2016). Ces organismes photosynthétiques disposent d'un système photosynthétique qui fascine les chercheurs, biologistes, chimistes, physiciens, une

machinerie qui permet de récupérer l'énergie solaire et de la combiner avec du  $\text{CO}_2$  et de l'eau pour produire toutes les molécules organiques de la biomasse.

Le Soleil envoie 100 000 TW de puissance sur la planète dont 100 TW sont transformés en biomasse, ce qui est bien au-dessus de nos besoins car nous ne consommons actuellement que 16 TW de puissance.

Dans la photosynthèse naturelle, le  $\text{CO}_2$  atmosphérique est transformé en matière organique (la biomasse), représentée sur la **Figure 12** par une molécule de glucose. Dans la nature, les organismes vivants réalisent cette réaction parce qu'ils ont besoin de cette énergie stockée sous forme chimique pour alimenter en énergie leur métabolisme, leurs biosynthèses. Le  $\text{CO}_2$  est

Figure 11

Plantes, microalgues, cyanobactéries... la biomasse est capable, via la photosynthèse, de stocker du  $\text{CO}_2$  et 100 TW/an d'énergie

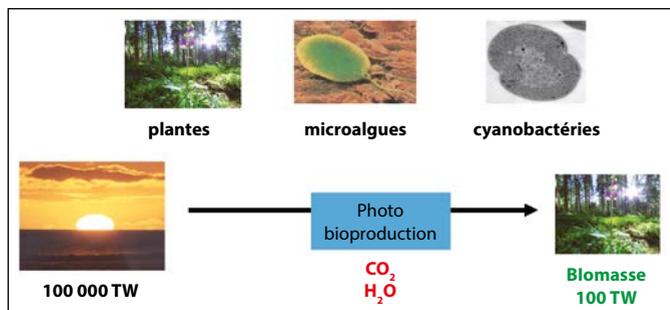
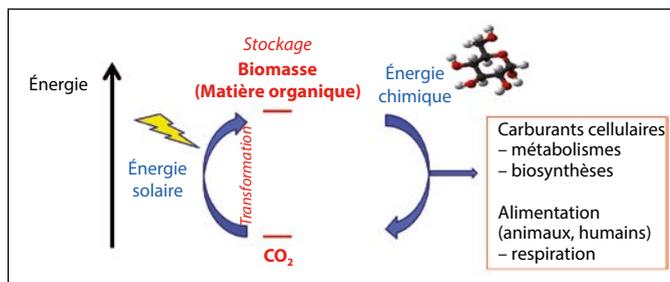


Figure 12

La photosynthèse est un fascinant processus de stockage naturel de l'énergie en utilisant le  $\text{CO}_2$  comme source de carbone pour synthétiser le glucose, source d'énergie des organismes vivants.



ensuite rejeté dans l'atmosphère par la respiration de tous les organismes vivants. C'est donc un cycle vertueux où le CO<sub>2</sub> et le Soleil nourrissent l'homme, et l'homme en respirant redonne le CO<sub>2</sub> à la nature.

### 3.2. De la biomasse aux biocarburants

La biomasse représente une énorme réserve de molécules riches en énergie, et le défi posé depuis longtemps est de l'utiliser pour produire des biocarburants (Figure 13).

#### 3.2.1. Les biocarburants de 2<sup>e</sup> génération

Actuellement, pour la production des carburants dits de 2<sup>e</sup> génération, l'objectif est de ne pas utiliser les parties comestibles des plantes mais uniquement les matériaux ligno-cellulosiques des parois cellulaires des plantes qui contiennent de la lignine, de l'hémicellulose et des celluloses (Figure 14). Ce sont des polymères extrêmement riches en sucre, donc remplis d'énergie.

Le défi est donc de récupérer ces parties non comestibles.



Figure 13

Peut-on synthétiser des biocarburants à partir de la biomasse et de l'énergie solaire ?

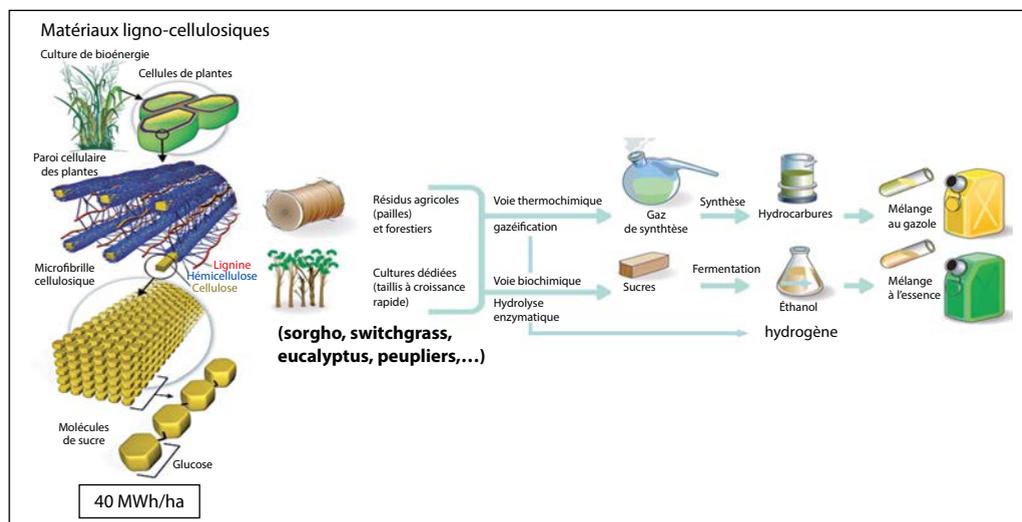


Figure 14

Un espoir d'utilisation de la biomasse comme source d'énergie repose sur les matériaux ligno-cellulosiques, riches en sucre et donc en énergie, pour produire des biocarburants de 2<sup>e</sup> génération.

tibles issues de plantes des cultures dédiées, des résidus agricoles ou forestiers, et de les transformer par différents procédés chimiques ou biochimiques pour produire des hydrocarbures ou de l'éthanol, que l'on peut ensuite utiliser comme carburants, dans le transport par exemple.

### 3.2.2. Les biocarburants de 3<sup>e</sup> génération

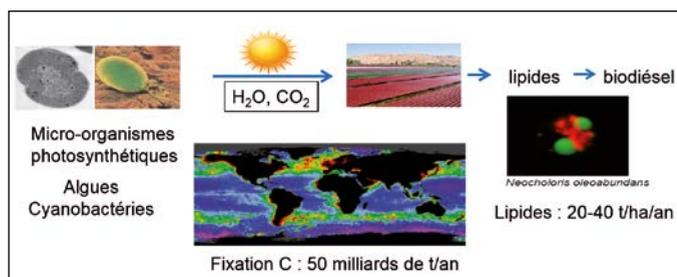
Beaucoup d'espoir repose sur les biocarburants dits de 3<sup>e</sup> génération (voir le **Chapitre de J. Legrand** dans *Chimie et changement climatique*) qui sont synthétisés par des micro-organismes photosynthétiques du type algues et cyanobactéries. L'objectif est de pouvoir développer des fermes dans lesquelles ces micro-algues puissent transformer le mélange eau, CO<sub>2</sub> et Soleil en biodiesels par exemple. Les microalgues, dont un champ est représenté en rouge sur la **Figure 15**, ont la capacité de produire des quantités massives de lipides, qu'elles excrètent, et qui sont relativement faciles à récupé-

rer ensuite. Les rendements de photosynthèse sont bien supérieurs à ceux des plantes. De plus, l'avantage est qu'il n'y a pas de compétition avec la production alimentaire. Ce sont donc des organismes très précieux puisqu'ils fixent 50 milliards de tonnes par an de CO<sub>2</sub>, en le transformant en lipides, qui peuvent être utilisés comme source de biodiesels.

### 3.2.3. Les limites économiques à la production de biocarburants

Il y a beaucoup de débats autour de la production de ces biocarburants à partir des algues.

Dès 2009, par exemple, la compagnie pétrolière américaine Exxon annonçait des investissements de 600 millions de dollars pour le développement de la production de biocarburants à partir des microalgues (**Figure 16**). En 2013, la même compagnie n'a en fait investi que 100 millions de dollars et annonce qu'elle abandonne les recherches dans ce domaine car ses



**Figure 15**

*Cyanobactéries, microalgues..., ces micro-organismes photosynthétiques répartis en divers lieux de la planète sont capables de réaliser la photosynthèse de lipides utilisés comme source de biodiesel. On peut envisager de développer des fermes à microalgues (ici neochloris oleoabundans) comme sources de biocarburant.*

efforts n'ont pas conduit à une production de biocarburants économiquement satisfaisante.

Certains scientifiques renommés, tel Hartmut Michel, prix Nobel de chimie en 1988 (Figure 17), ont même des points de vue extrêmes sur ce sujet. Il a récemment écrit un article dans lequel il évoque « The nonsense of biofuels ». Sur la base notamment des très faibles rendements et des surfaces massives qu'il faudrait consacrer à la production de biocarburants, il exclue ce scénario.

Si on prend en effet l'exemple des États-Unis, qui sont les plus gros consommateurs d'énergie, la Figure 18 compare les surfaces qui seraient nécessaires pour satisfaire les besoins américains selon que les carburants sont issus de l'éthanol dérivé du maïs



Figure 16

Extrait d'un article du journal Chemistry Engineering News.



Figure 17

Hartmut Michel, prix Nobel de chimie, dénonce « The nonsense of biofuels ».

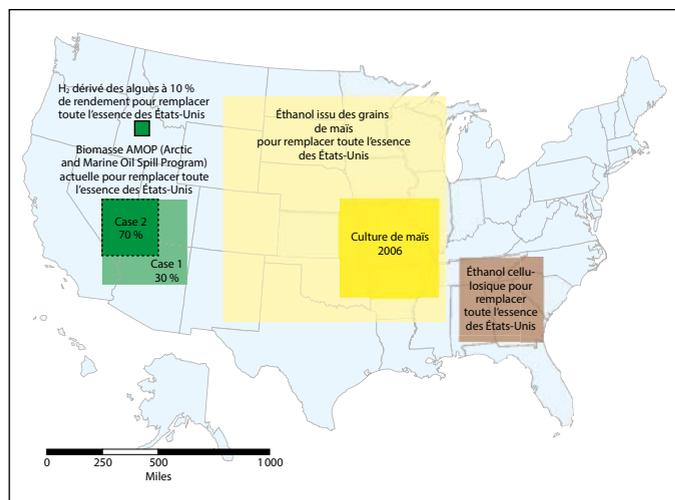


Figure 18

Comparaison des surfaces nécessaires pour la culture de maïs, cellulose et micro-organismes aquatiques pour la production du biocarburant américain.

(biocarburant de première génération, en jaune), de la cellulose (biocarburants de 2<sup>e</sup> génération, en marron) ou des algues (biocarburant de 3<sup>e</sup> génération, en vert). On voit qu'il s'agit de surfaces totalement irréalistes.

#### 4 Utilisation du CO<sub>2</sub> dans l'industrie<sup>2</sup> actuelle et potentielle

Il est bon de rappeler que l'utilisation du CO<sub>2</sub> comme matière première industrielle existe déjà. L'industrie chimique est en effet essentiellement une industrie du carbone (*Figure 19*).

Les produits chimiques de plus en plus élaborés, issus des laboratoires de chimie académiques et industriels, utilisent quatre sources prin-

cipales de matière première : le pétrole, le gaz et le charbon, et un peu la biomasse. Peut-on penser au CO<sub>2</sub> comme une source de carbone alternative ?

Peut-être qu'un jour il n'y aura plus de gaz, de pétrole ni de charbon, et qu'il ne restera plus que le CO<sub>2</sub> et la biomasse comme sources de carbone, et il faudra bien alors trouver des technologies qui utilisent ces sources, parce qu'il est impossible d'imaginer un monde qui ne soit pas carboné... Le nôtre est totalement carboné !

##### 4.1. L'utilisation actuelle du CO<sub>2</sub> dans l'industrie

Il y a actuellement 3 000 Gt de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère mais qui ne représentent que

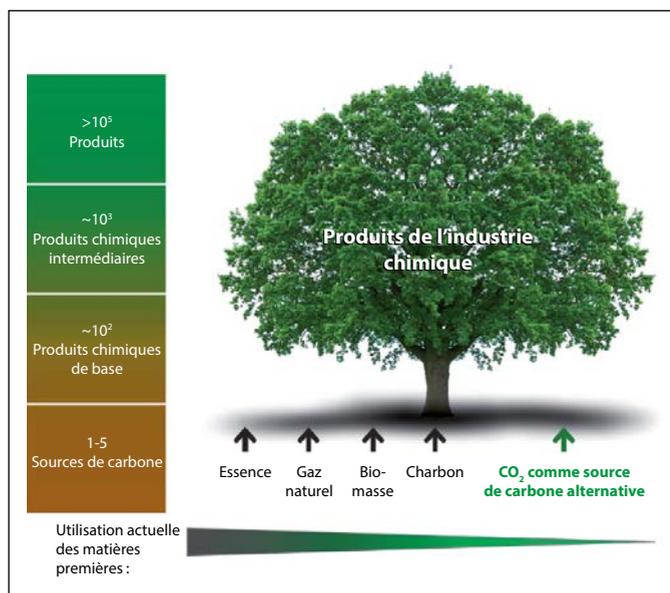


Figure 19

Les sources de carbone utilisées comme matière première pour la production de l'industrie chimique.

400 ppm (partie par million) des gaz atmosphériques. La production anthropogénique du CO<sub>2</sub> est de 30 Gt/an. L'industrie consomme actuellement 150 Mt/an de CO<sub>2</sub>, c'est-à-dire moins de 0,5 % de la production anthropogénique : la **Figure 20** indique la quantité annuelle de CO<sub>2</sub> consommée selon le type de production. Ces chiffres indiquent bien que cette stratégie n'est pas destinée à résoudre les problèmes de changement climatique associés au CO<sub>2</sub>.

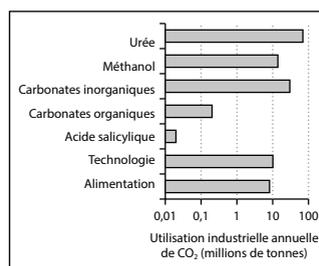
L'industrie chimique sait en effet déjà produire des molécules utiles à partir de CO<sub>2</sub> (**Figure 21**). Celles-ci sont assez simples, et le **Tableau 2** donne le tonnage de CO<sub>2</sub> utilisé dans la production industrielle de ces molécules, actuel et potentiel. Ces tonnages sont faibles, mais on peut certainement mieux faire.

## 4.2. Les technologies émergentes de valorisation du CO<sub>2</sub>

### 4.2.1. Fixation dans la matière organique

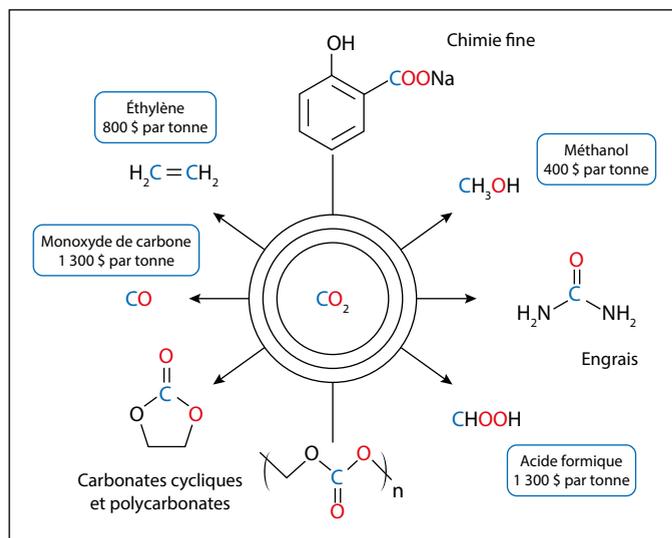
La *conversion du CO<sub>2</sub> en polymères* se développe beaucoup car, comme on le voit sur la **Figure 22A**, qui représente la stabilité du stockage de CO<sub>2</sub> en fonction de la quantité de CO<sub>2</sub> fixée selon les différentes familles de produits, les résines et les polycarbonates permettent de fixer longtemps de grosses quantités de CO<sub>2</sub>. À l'inverse, dans les composés organiques de la chimie fine, qui sont des molécules plus fragiles, on fixe moins de CO<sub>2</sub>, et pendant un temps plus court.

Le second point important est la faisabilité technique du procédé de fixation en fonction du potentiel de stoc-



**Figure 20**

Répartition de la consommation annuelle de CO<sub>2</sub> par l'industrie.



**Figure 21**

De nombreuses molécules organiques d'intérêt industriel peuvent être synthétisées à partir de CO<sub>2</sub>.

Tableau 2

Part annuelle des différentes utilisations industrielles du CO<sub>2</sub>

Produit chimique ou application	Volume industriel (millions de tonnes par an)	Utilisation industrielle de CO <sub>2</sub> (millions de tonnes par an)	Utilisations futures attendues de CO <sub>2</sub>
Urée	100	70	10 <sup>2</sup> millions de tonnes
Méthanol (additif à CO)	40	14	Gigatonnes
Carbonates inorganiques	80	30	-
Carbonates organiques	2,6	0,2	10 <sup>2</sup> millions de tonnes
Acide salicylique	0,06	0,02	10 <sup>2</sup> kilotonnes
Technologies	10	10	
Alimentaire	8	8	

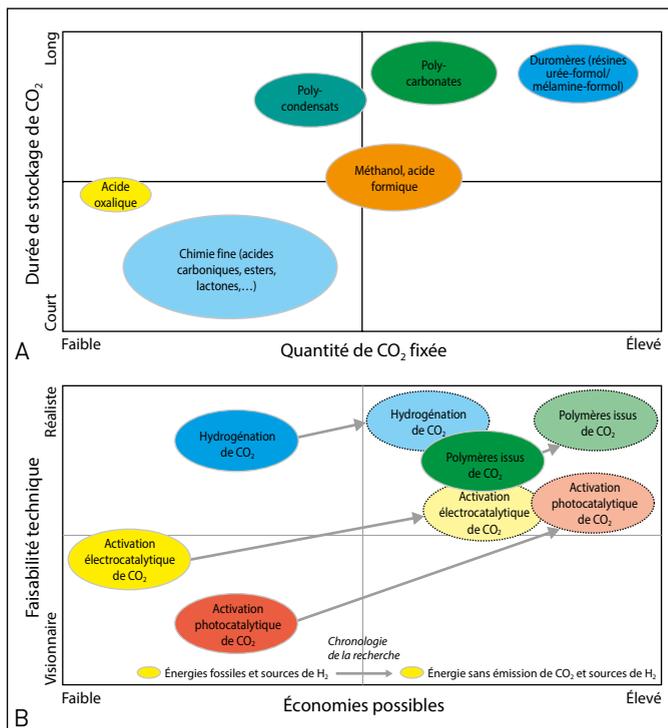


Figure 22

A) Diagramme représentant la durée de stockage du CO<sub>2</sub> en fonction de la quantité de CO<sub>2</sub> fixée ; B) diagramme représentant la faisabilité technique en fonction du potentiel de stockage du CO<sub>2</sub>

kage (**Figure 22B**). Plus les flèches sont courtes, plus les recherches sont avancées. On voit que l'on n'est pas très loin de pouvoir effectivement développer des procédés de stockage de CO<sub>2</sub> dans les polymères.

Les technologies de réduction par hydrogénation en acide formique et en méthanol sont à peine plus avancées que les technologies d'électroréduction ou de photoélectroréduction. Il s'agit là de domaines qui nécessitent encore beaucoup de recherche et de développement.

#### 4.2.2. La synthèse de la butenafine : CO<sub>2</sub> et la chimie verte

La butenafine est un fongicide antimycosique. Récemment, le chimiste allemand W. Leitner a mis au point un procédé de synthèse dans lequel il remplace le procédé classique (en quatre étapes avec

une production de déchets et de sous-produits inorganiques toxiques importante, et avec des changements complexes de solvants) par une nouvelle synthèse dans laquelle il utilise des produits de départ comparables, qu'il traite en une seule étape par de l'hydrogène et du CO<sub>2</sub> en présence de catalyseur, où le seul sous-produit est l'eau, et avec une excellente économie d'atomes (**Figure 23**).

Il existe de nombreux développements dans le sens de cette chimie inventive, particulièrement intéressante.

#### 4.2.3. Hydrogénation du CO<sub>2</sub>

L'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthane est connue depuis longtemps. C'est la réaction de Sabatier qui est réalisée en présence de catalyseurs :  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Cette réaction de *méthanation* peut être intégrée dans un cycle de stockage d'énergie inter-

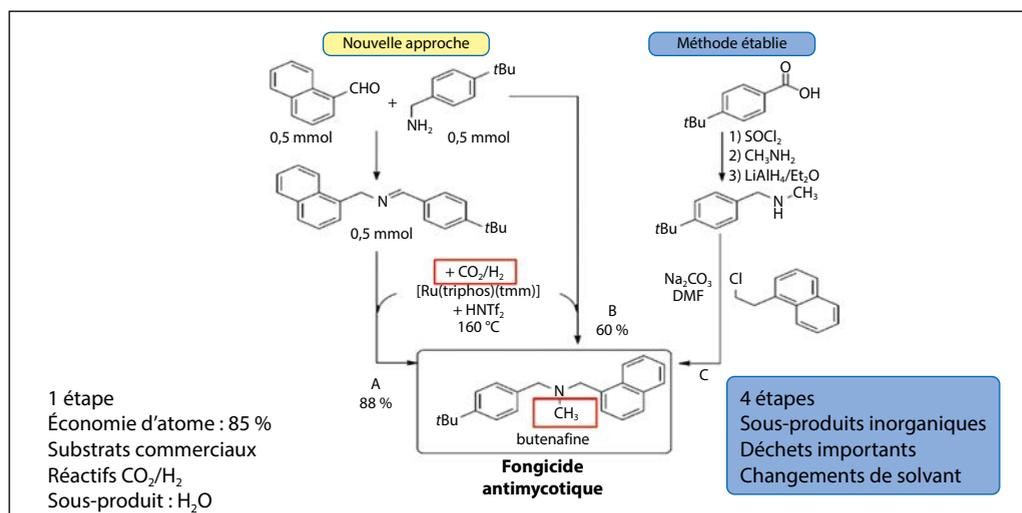


Figure 23

La synthèse de la butenafine : un exemple de l'intérêt de CO<sub>2</sub> en chimie fine

mittente, comme représenté sur la **Figure 24**. Cette réaction est développée à l'échelle industrielle en Chine pour la méthanation du  $\text{CO}_2$  issu des cimenteries.

La *méthanisation* est la digestion anaérobie de la matière organique pour donner du biogaz, composé pour 50 à 70 % de méthane et de  $\text{CO}_2$ .

La méthanisation permet de valoriser des déchets municipaux, des déchets agricoles et des déchets des agro-industries. C'est un processus naturel de dégradation de la biomasse (**Figure 25**). Le biogaz peut servir à produire de l'électricité, de la chaleur ; il peut être introduit dans les réseaux de gaz naturel, etc.

Figure 24

Cycle de la méthanation.

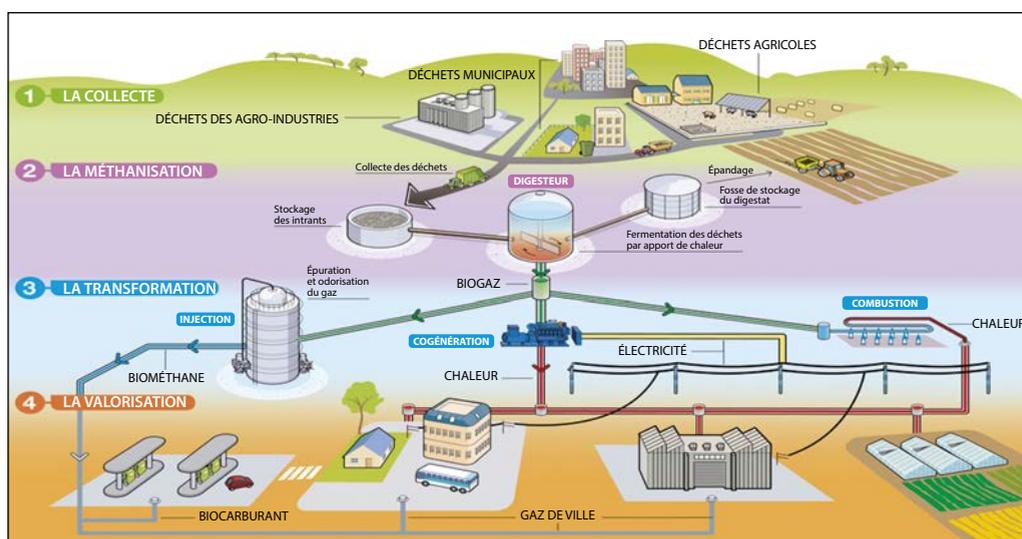
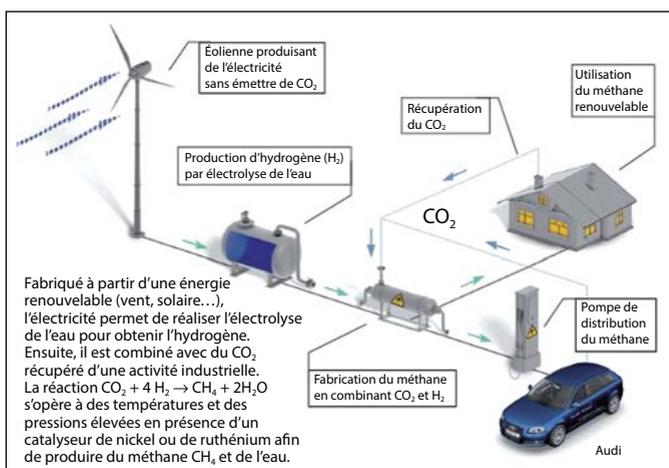


Figure 25

Mise en application de la méthanisation.

#### 4.2.5. La photosynthèse artificielle

La photosynthèse naturelle, ce processus fabuleux d'utilisation du mélange lumière/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, est étudiée depuis au moins une cinquantaine d'années par de nombreux physiciens, chimistes, biologistes, et on commence à en comprendre les règles de fonctionnement. Cela permet d'envisager la mise au point de systèmes de photosynthèse artificielle par une approche de chimie bio-inspirée.

Il faut pour cela des matériaux qui collectent les photons de la lumière, et qui soient capables de réaliser une séparation de charges (Figure 26). L'énergie solaire est stockée dans cette séparation des charges, qui ont évidemment tendance à se recombiner, pour produire de la chaleur. Mais si on réussit à maintenir cet état de séparation des charges et à *utiliser les électrons pour réduire le CO<sub>2</sub> en une molécule carbonée, et à utiliser le trou d'électrons pour oxyder l'eau*, on a alors réalisé exactement ce que fait la photosynthèse naturelle.

On a donc besoin de matériaux collecteurs – qui peuvent être

des photo-sensibilisateurs moléculaires ou des semi-conducteurs<sup>2</sup> –, des catalyseurs, car il faut pouvoir capter plusieurs électrons, plusieurs trous, et ensuite les délivrer d'un bloc pour réaliser l'oxydation de l'eau à 4 électrons et la réduction du CO<sub>2</sub> à 2, à 4, à 8 électrons, ce qui est très difficile. Ces catalyseurs permettent donc de contrecarrer la recombinaison des charges et d'accélérer les réactions.

#### 4.2.6. Réduction électrochimique du CO<sub>2</sub>

On peut aussi utiliser des systèmes dans lesquels l'énergie solaire est transformée en électricité grâce à la technologie photovoltaïque (Figure 27). L'électricité est envoyée dans un électrolyseur qui réalise cette réaction de réduction de CO<sub>2</sub> en produits organiques en présence de catalyseurs.

Ces dispositifs existent, néanmoins, il faut les améliorer du

2. Les semi-conducteurs sont des matériaux dont les propriétés de conductivité électrique sont intermédiaires entre celle des métaux et celle des isolants.

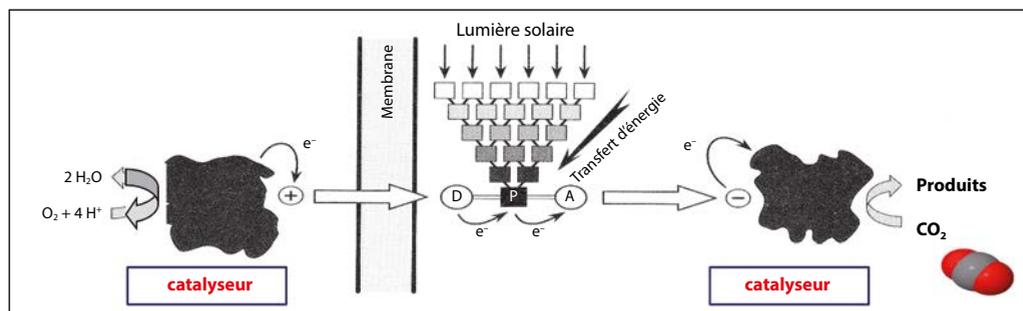


Figure 26

Mécanisme de la photosynthèse artificielle.

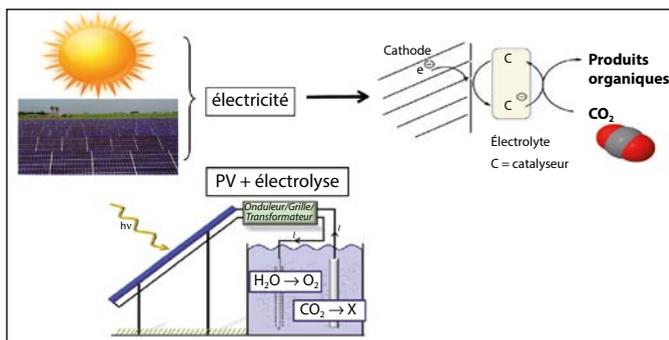


Figure 27

L'énergie solaire peut être convertie, grâce à la technologie photovoltaïque, en électricité, laquelle peut ensuite servir à réduire du  $\text{CO}_2$  en produits organiques par électrolyse.

point de vue de leur rendement et de leur coût. En particulier, il faut développer des dispositifs à base de métaux non-nobles, car aujourd'hui, ce sont surtout du platine, du ruthénium et de l'iridium qui sont utilisés.

#### 4.2.7. Du dioxyde au monoxyde de carbone

Dans un exemple publié en 2015 dans la revue *Nature Communication*, Michael Grätzel a utilisé un panneau photovoltaïque à base de perovskite, un matériau semi-conducteur, pour produire de l'électricité solaire envoyée ensuite dans une cellule électrolytique dans laquelle le  $\text{CO}_2$  est transformé en  $\text{CO}$  (Figure 28). Les rendements sont relativement bons et même meilleurs que ceux de la photosynthèse naturelle, mais les catalyseurs sont à base d'or et d'oxyde d'iridium ; ce procédé n'a donc aucun avenir économique, mais il constitue un point de départ intéressant pour la mise au point de dispositifs plus per-

formants et moins chers, notamment à travers l'utilisation de métaux non nobles comme catalyseurs.

#### 4.2.8. Des métaux non nobles pour la réduction catalytique de $\text{CO}_2$

Au laboratoire, nous travaillons par exemple à la mise au point d'électrodes à base de cuivre, un métal non noble. En particulier par des effets de nanostructuration du matériau et par ajout de substrats organiques (cyclame, par exemple) conduisant à des surfaces hybrides, nos catalyseurs possèdent des performances intéressantes pour la réduction électrochimique du  $\text{CO}_2$  en acide formique (Figure 29A).

Le rêve est de mettre au point un dispositif dans lequel, en ne mettant que de l'eau et du  $\text{CO}_2$  et en l'éclairant, on pourra produire de l'acide formique et du  $\text{CO}$ , un peu plus tard du méthane, et peut être un jour du glucose, et puis plus tard des systèmes beaucoup plus complexes (Figure 29B) !

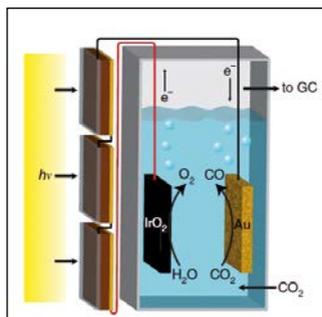
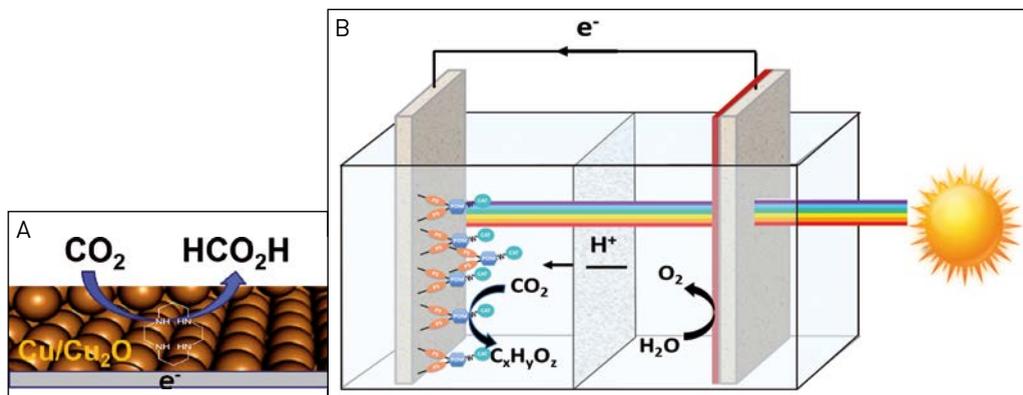


Figure 28

Schéma d'une cellule de réduction du  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$  à partir d'énergie solaire.



**Figure 29**  
 A) Structure du matériau hybride à base de cuivre ; B) cellule de réduction du CO<sub>2</sub> à partir d'énergie solaire.

## CO<sub>2</sub> c'est aussi la vie !

« Le carbone est l'élément clé de la substance vivante, mais son entrée dans le monde vivant n'est pas aisée, elle doit suivre un itinéraire obligé... L'atome, accompagné de ses deux satellites qui le maintiennent à l'état de gaz, doit frôler une feuille, y pénétrer et y être fixé par un rayon de Soleil, puis combiné avec de l'hydrogène pour être finalement inséré dans une chaîne, la chaîne de la vie.

Quand nous aurons appris à en faire autant, nous aurons résolu le problème de la faim dans le monde. L'anhydride carbonique, qui constitue la matière première de la vie, la provision permanente dans laquelle puise tout ce qui croît, et l'ultime destin de toute chair, n'est pas un des composants principaux de l'air, mais un ridicule déchet, une impureté... C'est de cette impureté toujours renouvelée que nous venons, nous les animaux, et nous les plantes, et nous l'espèce humaine ».

Ce beau texte, extrait du dernier chapitre « Carbone » de l'ouvrage *Le Système périodique* de Primo Levi, est intéressant pour ceux qui font de la photosynthèse artificielle.

« Quand nous aurons appris à en faire autant, nous aurons résolu le problème de la faim dans le

*monde !* ». À l'époque de Primo Levi, le problème à résoudre était la faim dans le monde, ce n'était pas le réchauffement climatique !

Remarquons aussi la dernière phrase caractérisant l'anhydride carbonique : « *c'est de cette impureté toujours renouvelée que nous venons nous les animaux, nous les plantes, et nous l'espèce humaine* ». Nous ne sommes qu'au début de la recherche sur le CO<sub>2</sub>, il faut que le monde académique et le monde industriel travaillent ensemble, et il faut investir comme c'est déjà compris et fait par certains pays.

Le ministère de l'Éducation et de la recherche allemande a investi 100 millions d'euros depuis 2009 sur l'utilisation du CO<sub>2</sub> pour la synthèse organique et la production de carburants synthétiques. Aux États Unis, le département de l'énergie investit une centaine de millions de dollars par an sur le programme CO<sub>2</sub>. La Chine vient d'annoncer qu'elle va consacrer 4,7 milliards de dollars sur cinq ans pour le recyclage du CO<sub>2</sub> dans les industries du charbon, de l'acier, du ciment et du papier. Il n'y a encore aucun programme spécifique en France.