# Réutilisation et valorisation du CO2

# Projet N°24

Clémence JUNG, Matéo ALEN, Enzo BOULIN, Corentin LE GALL, Alice BELLICAUD



#### Introduction

Dans le World Energy Outlook 2021, pour atteindre la neutralité carbone d'ici 2050, l'Agence internationale de l'énergie a chiffré les volumes de CO2 qu'il va falloir capter et stocker/valoriser. Le besoin est estimé à 4 Gt CO2 /an d'ici à 2035 et à 7,6 Gt*CO*<sub>2</sub> /an d'ici à 2050. Quelles sont les méthodes les plus avancées pour réutiliser et valoriser le CO<sub>2</sub> afin d'atteindre ces objectifs?

#### Familles de capture

- Postcombustion: captage du CO2 en sortie d'un flux de gaz
- Précombustion : oxydation préalable du combustible pour libérer H2 et CO<sub>2</sub> concentrés.
- Oxycombustion: combustion avec  $O_2$  (et non de l'air) afin d'avoir un flux  $CO_2 + H_2O$

## Méthodes de capture

- Absorption
- Membranes
- Adsorption
- Combustion en boucle chimique
- Stockage par minéralisation
- Distillation cryogénique

## Qualités de CO<sub>2</sub>



**CO<sub>2</sub> pur** (> 99,9%)

**CO**<sub>2</sub> dilué (entre 20 et 99%)

CO<sub>2</sub> industriel (< 20%)

# **(1)** VOIE

G

0

り

Ш

Ш

(5)

BIOL

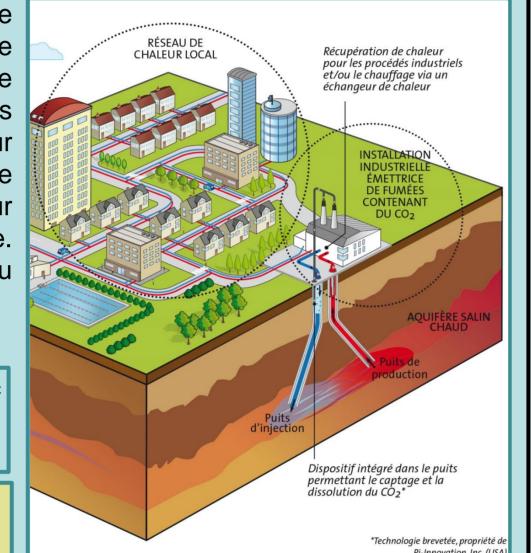
OIES

## Géothermie

**Concept:** la récupération assistée de la chaleur en géothermie profonde consiste à injecter de l'eau froide à haute pression dans la formation géologique, pour les boucles de réactiver convection, ramenant la chaleur des profondeurs vers la surface. Le CO<sub>2</sub> pourrait remplacer l'eau comme fluide de travail.



Energie



## Récupération Assistée des Hydrocarbures

**Concept**: la récupération assistée d'hydrocarbures (RAH) est l'ensemble des techniques destinées à accroître les quantités d'hydrocarbures extraites d'un gisement. En utilisant du  $CO_2$  à l'état supercritique, la RAH permet d'augmenter la récupération d'hydrocarbures de 7 à 23 %, ce qui en fait une opération économiquement intéressante.



Energie

#### **Etat des lieux:**

En 2016, la consommation de  $CO_2$  pour la RAH était de l'ordre de 65 à 72 Mt/an. Le potentiel d'utilisation du  $CO_2$  en 2050 au niveau mondial est estimé entre :

- 16 et 22 GtCO<sub>2</sub> pour la récupération de pétrole (EOR). L'amélioration des techniques de récupération offre un potentiel de récupération de pétrole entre 67 et 137 milliards de barils et celui du CO2 capté et stocké de l'ordre de 20 à 45 MtCO<sub>2</sub>
- 160 et 390 GtCO<sub>2</sub> pour la récupération de gaz naturel (EGS)

Propriété/état	Utilisations
CO <sub>2</sub> supercritique/ Solvant	Extraction, séparation, réaction, formulation stérilisation, nettoyage
Fluide caloporteur	Réfrigérant, hydrate de $CO_2$ , nettoyage, cryo-broyage
Gaz	Conditionnement et gazéification alimentaire, agent gonflant, séchage, technique de moussage
Propriétés acido-basiques	Agent neutralisant du pH, traitement des eaux
Propriétés minérales	Reminéralisation de l'eau associée à l'injection des chaux

## Electrolyse à haute température

**Concept :** l'eau et le dioxyde de carbone sont tous deux électrolysés à haute température (500°C à 800 °C) afin de produire du syngaz ( $CO + H_2$ )

**Réaction chimique :**  $H_2O + CO_2 \rightarrow H_2 + CO + O_2$ 

Qualité du CO2 CO<sub>2</sub> pur R&D

Exemple de projet :



Energie

Au Centre énergétique et procédés des Mines ParisTech, l'équipe de recherche travaille sur la coélectrolyse de l'eau et du CO2 avec notamment une évaluation technico-économique des SOEC (Solid Oxid Electrolysis Cells) dans l'objectif d'obtenir du gaz de synthèse. Une simulation du procédé de la technologie SOEC montre la possibilité d'atteindre un coût de production de 0,85 €/kg d'éthanol (pour une production annuelle de 165 kt).

## Reformage à sec et variantes

**Concept :** réaction du dioxyde de carbone avec du méthane pour produire du syngaz

**Réaction chimique :**  $CO_2 + CH_4 \rightarrow 2CO + 2H_2$ Autres variantes: reformage avec de l'eau et du dioxyde de carbone, trireformage

Qualité du CO2 nécessaire



Energie

## Exemple de projet :

Il existe en Iran une usine de production de méthanol à partir de gaz de synthèse avec la méthode de reformage avec de l'eau et du dioxyde de carbone. Le CO<sub>2</sub> utilisé est capté d'une usine d'ammoniac voisine. Cette unité, démarrée en 2004, produit 3,03 kt de méthanol par jour.

Le « Mindrex Syngas System » est un système de reformage sec pour produire un gaz de composition de 10 à 20% de CO et de 80 à 90% de  $H_2$ , ensuite utilisé pour l'obtention du fer par la réduction d'oxyde de fer.

**Hydrogénation** 

**Concept :** addition de molécules de dihydrogène (obtenues par électrolyse

de l'eau) sur du CO2 pour obtenir des produits à valeurs énergétiques

(méthanol, méthane, CO destiné à être transformé en biocarburant...) ou

#### Le syngaz, pour quoi faire?

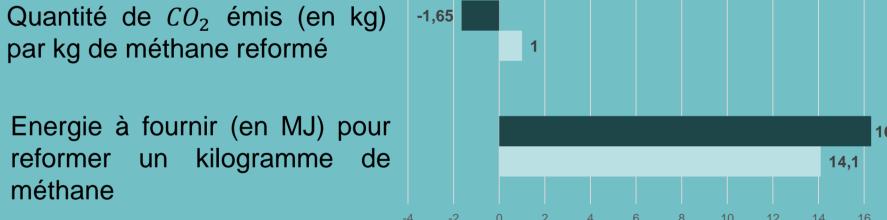
Viticulture, carboxythérapie

Le gaz de synthèse produit peut être converti en carburants de synthèse (essence, diesel, éthanol...) via les réactions de synthèse de Fischer-Tropsch, en éthanol ou en méthanol. L'ajout de l'éthanol à l'essence réduit les émissions des gaz à effets de serre ainsi que d'autres polluants en garantissant le même potentiel énergétique.

Réaction de Fischer-Tropsch :  $(2n + 1)H_2 + nCO_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ 

# Comparaison vaporeformage et reformage à sec

par kg de méthane reformé Energie à fournir (en MJ) pour



## Synthèse organique

**Concept :** utilisation du  $CO_2$  dans les synthèses de carboxylation en chimie organique pour rentrer dans la composition de nouveaux matériaux tels que certains polymères ou pour produire de nouvelles molécules telles que l'urée ou les polycarbonates.

**Réaction chimique :** pour l'urée:  $2NH_3 + CO_2 \rightarrow CH_4N_2O + H_2O$ 

Qualité du CO2 nécessaire Urée: industrielle :: Autre: CO<sub>2</sub> pur

**Etat des lieux:** 



 Urée, acide salicylique : industrialisé Polymère: R&D



Préindustriel

chimiques (acide formique, acide acétique, méthanol...).

Energie

## **Exemple de projet :**

Qualité du CO2

nécessaire

CO<sub>2</sub> pur

L'usine George Olah en Islande, mise en service en 2011, utilise du CO2 purifié provenant d'une centrale géothermale. La production s'élève à environ 2 millions de litres de méthanol renouvelable par an. La capacité de production envisagée est de 5 millions de litres par an pour une consommation de  $CO_2$  de 4.500 t/an. Les futures installations à l'échelle commerciale pourront produire entre 50 et 100 Mt de méthanol/an pour une consommation d'environ 45 kt de  $CO_2$ .

**Biocatalyse** 

Concept : la biocatalyse utilise des biocatalyseurs comme des enzymes

isolées ou maintenues au sein du micro-organisme d'origine afin de stimuler

les réactions chimiques, en imitant les processus naturels. Il existe, en effet,

dans la nature, certaines enzymes (ou voies enzymatiques) qui convertissent

le CO2 en molécules d'intérêt (lipides et composés oxygénés) comme

## **Thermochimie**

Concept : réaliser des réactions chimiques à hautes températures pour transformer le  $CO_2$  en monoxyde de carbone CO, notamment en utilisant la chaleur solaire obtenue par des miroirs réfléchissants.

**Réaction chimique:**  $CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2}O_2$ 

Qualité du CO2

méthane

Inertage



Energie

## Exemple de projet:

Situé dans les Pyrénées Orientales à Font-Romeu, le four solaire d'Odeillo est l'un des plus grands au monde. La puissance de ce four est de 1 MW et les températures maximales obtenues sont supérieures à 3.000°C. Ce type d'installation destiné à la recherche est utilisé pour faire fonctionner un cycle thermochimique comme celui à base d'oxyde de zinc qui est dissocié en Zn gazeux et  $O_2$  à environ 1.600°C. Le Zn métal récupéré en sortie sous forme de particules fines permet de dissocier le  $CO_2$  à environ 300-400°C.

Via l'urée, 135 à 138 Mt de  $CO_2$  sont valorisées par an. Les améliorations de ces procédés portent notamment sur l'utilisation de CO2 dilué et contenant des impuretés.

Le bilan carbone est plutôt défavorable : la synthèse de l'urée génère plus de 2 tonnes de  $CO_2$  par tonne de  $CO_2$  utilisée. Pour la production de polymères, ce ratio monte à 5,5.

## Culture de microalgues

Concept: les algues et microalgues sont des organismes qui, grâce à leur activité photosynthétique, utilisent le  $CO_2$  en présence de lumière. La biomasse générée par ce processus aboutit à la production de protéines, de lipides et de cellulose, valorisables dans les filières alimentaire, pharmaceutique... mais aussi potentiellement dans celle des algocarburants. **Réaction chimique :**  $6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$ 

Le pilote Seambiotic en Israël est une unité de culture de microalgues en

bassin ouvert utilisant des gaz de fumées issus des cheminées de

combustion. Les gaz utilisés sont préalablement traités pour éliminer les

composés soufrés. La productivité moyenne obtenue est de 20 g/m²/jour.

Les algues sont ensuite congelées et envoyées par bateau aux États-

Unis. La société Inventure se charge d'extraire les lipides et la cellulose

Qualité du CO2

**Exemple de projet :** 

pour la production d'algocarburant.

industrielle industrialisé Alimentation Chimie

Qualité du CO2 Energie  $CO_2$  pur R&D

Energie

## **Exemple de projet :**

l'anhydrase carbonique (AC) et la RuBisCO.

Le projet CarBioRed vise à développer de nouveaux catalyseurs efficaces et sélectifs pour l'électroréduction de  $CO_2$  à base de métaux non nobles donc abondants. Le choix des métaux et des ligands constituant les catalyseurs étudiés repose notamment sur une approche bioinspirée des métalloenzymes transformant le  $CO_2$ . Ils ont ainsi obtenu des catalyseurs capables de réduire le  $CO_2$  en CO, acide formique ou formaldéhyde. Les projets consacrés à la biocatalyse du CO2 sont rares.

## Minéralisation

**Concept :** la minéralisation du  $CO_2$  consiste en une réaction entre le  $CO_2$  et des oxydes de calcium ou de magnésium pour former des carbonates  $(MCO_3)$ . Les carbonates sont des produits inertes et stables. Ils constituent la forme thermodynamique la plus stable du  $CO_2$ . On distingue deux types de minéralisation:

- la minéralisation in-situ : le  $CO_2$  est injecté dans des formations géologiques. Ayant lieu en sous-sol, cette minéralisation s'apparente à une opération de stockage géologique.
- la minéralisation ex-situ : la minéralisation a lieu dans une usine de transformation dédiée. Les produits obtenus peuvent être valorisés : calcaire, ciment, matériaux de construction... La principale application de la minéralisation ex-situ est la formation de calcaire obtenu par réaction entre le  $CO_2$  et la chaux éteinte  $(Ca(OH)_2)$  avec de l'eau comme coproduit.

Qualité du CO2 Industrielle industriel

Etat de développement

Réaction chimique:

 $CO_2$  + oxyde métallique (MO)  $\rightarrow$   $MCO_3$  + chaleuravec M métal contenant du Mg, du Ca, du Fe...

www.mines-paristech.fr

- L. Dumergues, « Valorisation du CO2 - Partie 1 : voies directes et voies avec transformation biologique », Chimie verte, juillet 2016

- L. Dumergues, « Valorisation du CO2 - Partie 2 : voies par transformations chimiques », Chimie verte, juillet 2016 - C. Bouallou, Valorisation du CO2, Mines ParisTech-PSL, 2021

- L. Dumergues, B. Favier, R. Alvaro Claver. « Les filières de valorisation du CO2 », septembre 2014

R E S E A R C H U N I V E R S I T Y



