

Le procédé « Power-to-X » pour la valorisation de CO₂ en carburants

Interview de Geneviève Geffraye et Alban Chappaz par Eric Marceau et Pascal Fongarland

Lorsque l'on parle du CEA, on pense à la filière nucléaire. Le projet sur lequel vous travaillez concerne la production catalytique d'hydrocarbures : quel rapport avec le CEA ?

Associer le CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) uniquement au nucléaire est plutôt réducteur. Le CEA-Liten mène notamment des travaux de R&D sur les nouvelles technologies de l'énergie : solaire photovoltaïque, batteries, hydrogène, systèmes et réseaux d'énergie... L'institut possédait initialement un savoir-faire dans la fabrication à façon de réacteurs intensifiés, compacts, de géométrie complexe. Puis des recherches ont été menées sur la production d'hydrogène décarboné, son stockage et son utilisation. Une équipe a entrepris de travailler sur la valorisation du dioxyde de carbone par hydrogénation, sous l'angle à la fois de la chimie et de l'établissement du bilan énergétique. Le nom de la chaîne de procédé, « Power-to-X », résume la démarche (figure 1) :

- Power : pour l'utilisation d'énergies électriques renouvelables intermittentes telles que le photovoltaïque ou l'éolien, pour la production de H₂ par électrolyse ;

- X : pour les molécules d'intérêt visées – dans le cas présent, des hydrocarbures – selon la source d'énergie et la localisation de l'implantation. C'est une vision intégrée, évolutive, avec un mot-clé : l'adaptabilité.

Si l'énergie nucléaire prend sa part, ce sera aussi au travers de l'intégration de la chaleur produite. Cette chaleur décarbonée est un vecteur énergétique qui pourra par exemple être mobilisé pour alimenter les procédés d'électrolyse haute température et pour la capture du CO₂.

La réaction de Fischer-Tropsch est une réaction catalytique ancienne : quelle est la nouveauté de votre approche ?

C'est le dioxyde de carbone (CO₂) que nous cherchons à valoriser directement, dans un seul réacteur, sans passage par une

étape indépendante de production de CO par « reverse water gas shift reaction ». Dans notre procédé, cette réaction se fait sur le même catalyseur que la réaction de couplage C-C qui lui succède. Nos premiers travaux portaient sur l'hydrogénation de CO₂ en méthane ou en méthanol. Devant les succès obtenus, nous avons tenté un niveau de complexité supérieure. La littérature sur la réaction de Fischer-Tropsch à partir de CO₂ est très restreinte et ne date que de ces quinze-vingt dernières années.

Pourquoi cette différence ?

La réaction à partir de CO₂ produit davantage d'eau, et cette pression partielle plus élevée a un impact négatif sur la cinétique et sur le catalyseur, notamment le vieillissement de celui-ci. Par rapport à la réaction classique, le modèle cinétique doit être revu, et les changements à anticiper concernent également le réacteur.

Pour la synthèse du méthanol ou du diméthyléther à partir de CO₂, on sait déjà qu'il faudra faire évoluer les réacteurs en y ajoutant des adsorbants ou des membranes pour déplacer les équilibres. Ce n'est pas encore aussi clair pour la réaction de Fischer-Tropsch, mais il est possible que ce soit un enjeu.

Les deux métaux les plus couramment utilisés pour catalyser la réaction de Fischer-Tropsch à partir de CO sont le fer et le cobalt : pourquoi avoir privilégié le fer ?

Des deux métaux, le fer est le meilleur pour catalyser aussi la conversion *in situ* de CO₂ en CO.

Développez-vous vous-mêmes le catalyseur ?

Dans notre équipe, nous allons plutôt intervenir sur le couple catalyseur-réacteur et sur la définition des conditions opératoires. Nous collaborons avec des partenaires académiques

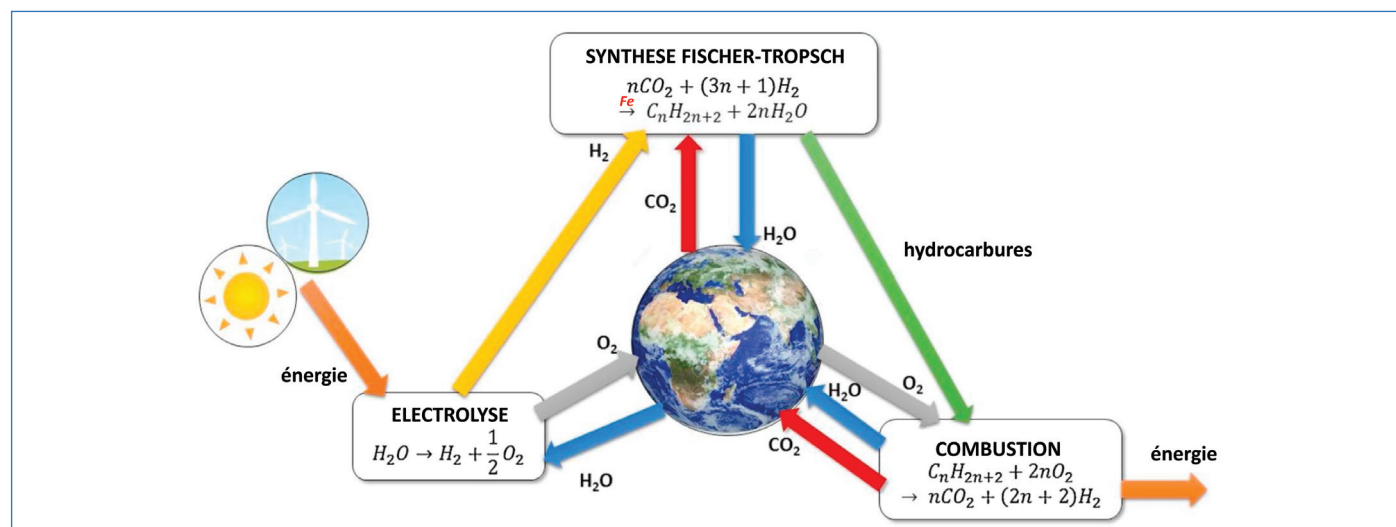


Figure 1 - Concept du procédé « Power-to-X » pour la production d'hydrocarbures de synthèse.

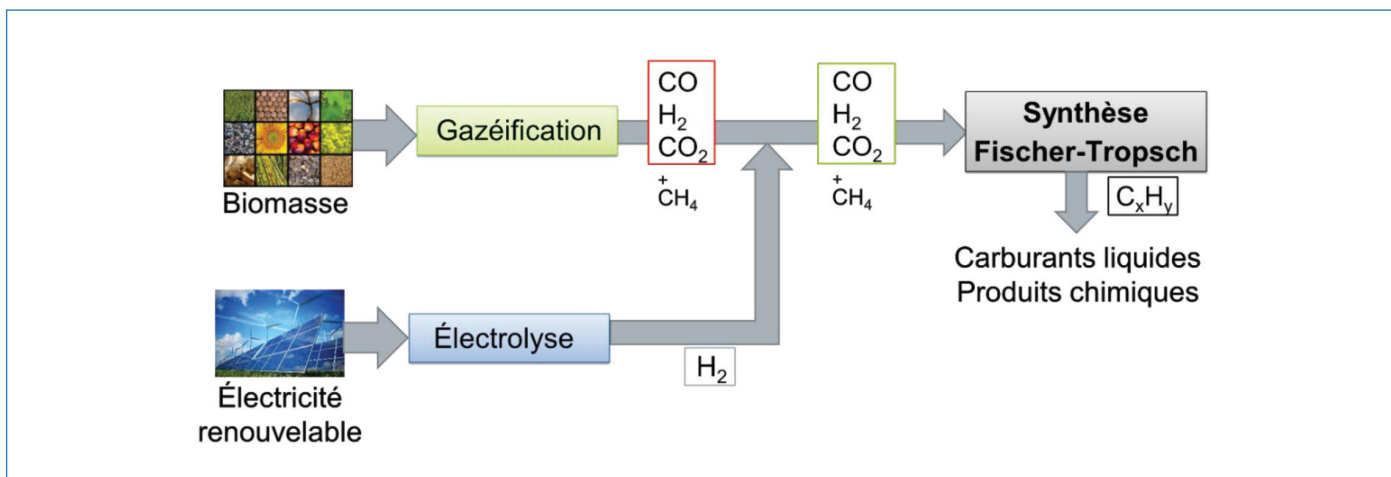


Figure 2 - Schéma conceptuel d'un procédé « Power & Biomass to X ».

spécialistes de la catalyse, à travers des thèses co-encadrées. Les protocoles de préparation sont tirés de la littérature et l'étude cinétique initiale est menée chez le partenaire académique, avant d'être transposée chez nous. Nous possédons par exemple des bancs de vieillissement utilisables sur des durées longues, ce qui n'est pas forcément faisable dans un laboratoire universitaire.

Avez-vous déjà eu des surprises lors du passage du catalyseur étudié en laboratoire académique au réacteur de taille supérieure disponible chez vous ?

Nous n'avons pas d'exemple sur le fer, mais cela est arrivé sur un catalyseur au cobalt. Par rapport aux résultats du laboratoire universitaire, la conversion que nous obtenions était plus basse, les sélectivités en produits étaient légèrement différentes. Après avoir exploré différentes hypothèses, nous avons conclu que l'activation thermique du catalyseur avant réaction ne se faisait pas exactement de la même façon, peut-être parce que les thermocouples n'étaient pas positionnés aux mêmes endroits du réacteur, et la mesure de la température n'était pas identique entre notre poste d'activation et le leur.

Dans quel domaine « Power-to-X » pourra-t-il être appliqué ?

Il n'y a pas d'installation type qui a été prédéfinie. Cependant, si on s'intéresse aux ressources carbonées mobilisées pour ces procédés, deux domaines apparaissent particulièrement prometteurs. Le premier concerne la valorisation des mélanges CO₂/CO/H₂ accessibles par gazéification des déchets lignocellulosiques ou des déchets urbains (« Power & Biomass-to-X »). La composition de la phase gazeuse sera ajustée par ajout d'hydrogène décarboné pour un meilleur rendement en carbone (figure 2). Le second domaine est la valorisation du CO₂ atmosphérique ou du CO₂ capté dans des fumées industrielles. Dans ce cas, les dépenses énergétiques sont plus lourdes car il faut prendre en compte le coût du captage du CO₂ et de la production d'hydrogène. Les hydrocarbures renouvelables visés par synthèse Fischer-Tropsch seront certainement de type e-kérosène (kérosène « neutre en carbone »). Il y a un consensus qui émerge sur le fait que les carburants lourds, tels que ceux utilisés pour l'aviation, ne seront pas substituables par des batteries.

Il faut noter qu'un autre poste reste actuellement coûteux : celui de la production de H₂. Pour cela, il faudra compter sur le déploiement à grande échelle des systèmes d'électrolyse

de l'eau à partir d'énergie bas carbone renouvelable, pas encore disponibles.

De quelle capacité pourraient être les unités ?

Avant de définir une capacité d'unité, la question centrale sera celle de la rentabilité. Le seuil de rentabilité a été évalué à une production de l'ordre de 100 mégawatts. Néanmoins, les hypothèses de cette étude pourraient être revues dans un contexte énergétique qui évolue en permanence, notamment à la lumière du nouveau défi d'indépendance énergétique qui se présente en Europe.

On peut imaginer de petites unités délocalisées, construites pour profiter d'une source d'énergie locale, mais le risque est celui d'une rentabilité faible. À l'inverse, l'implantation de l'unité peut être proche d'un lieu de production massive de CO₂, de raffinage ou de consommation des produits, comme une unité de production de kérosène de synthèse qui serait implantée pour alimenter un aéroport. Cependant, si la source de carbone est de la biomasse, un facteur limitant dans le bilan énergétique et environnemental global sera le rayon d'approvisionnement vers le site de gazéification. Dans tous les cas, il ne s'agit pas d'un développement massif à court terme. On parle d'un développement progressif, ne serait-ce que pour avoir le temps de diversifier et augmenter notre production d'électricité bas carbone et renouvelable, investir dans les dispositifs et infrastructures de capture et transport de CO₂, ou encore adapter la réglementation à ces nouveaux carburants.

Comment le CEA prévoit-il de commercialiser cette technologie ?

Il n'y a pas de commercialisation directe. Le CEA dépose des brevets qu'il licencie ensuite à des sociétés partenaires qui peuvent les exploiter. Par exemple, un transfert de technologie a été réalisé dans le cas de la méthanation, pour laquelle des réacteurs millistructurés intensifiés ont été développés (figure 3). Dans ce cas, la fabricabilité a été établie et brevetée par le CEA, optimisée dans un projet commun avec la société ALCEN, et les réacteurs sont commercialisés par leur filiale KHIMOD.

Comment votre projet se positionne-t-il par rapport aux autres acteurs de la filière énergie et carburants, comme IFPEN ?

Nous avons des savoir-faire communs, mais également des différences. On pourrait parler de complémentarité, déjà en



Figure 3 - Exemple de réacteur intensifié développé pour l'hydrogénation du CO₂ (désigné pour traiter 1 Nm³/h de gaz entrant).

ce qui concerne nos compétences historiques, plutôt du côté de la chimie pour IFPEN, et du côté de la physique pour le CEA. À notre connaissance, la valorisation directe de CO₂ par la voie Fischer-Tropsch est une spécificité du CEA. À l'inverse, nous n'interviendrons pas sur la transformation des hydrocarbures issus de cette réaction (raffinage, mise aux spécifications), qui est indispensable pour leur utilisation comme carburants, et qui fait partie du savoir-faire d'IFPEN.

***Avec quels partenaires académiques avez-vous travaillé ?
Comment le lien a-t-il été créé ?***

Nous sommes allés chercher ces collaborations, qui sont issues de rencontres lors de congrès ou d'écoles d'été. Notre première collaboration a été établie avec l'équipe d'Anne-Cécile Roger (ICPEES, Strasbourg) et portait sur la méthanation de CO₂ au moyen de catalyseurs au nickel. Nous travaillons maintenant avec eux sur la synthèse du méthanol et de ses dérivés, comme le diméthyléther. Les travaux sur les catalyseurs au fer pour la synthèse Fischer-Tropsch se font avec l'équipe de Pascal Fongarland (laboratoire CP2M, CPE Lyon). Sur le stockage de H₂, nous avons enfin des collaborations avec Isabelle Pitault (LAGEPP, CPE Lyon) et Valérie Meille (IRCELYON).

Quels débouchés peut-on prévoir dans cette filière pour les jeunes chimistes ?

Ils sont nombreux, car rien n'est encore abouti. Les recherches en France dans la valorisation de H₂ et de CO₂ vont s'intensifier, y compris par volonté politique en réponse aux besoins de décarbonation de l'industrie, des transports et du réseau de gaz. La catalyse de transformation de CO₂ est très différente de celle de CO, les procédés développés doivent être adaptés aux besoins, et toutes les compétences seront utiles : en synthèse de catalyseurs, en études mécanistiques, en génie des procédés, en gestion des flux thermiques, également en économie et en analyse des cycles de vie. Même la méthanation redevient une réaction d'actualité, dans le contexte actuel d'une limitation possible des approvisionnements en gaz naturel. Il y a tout à faire !

Eric MARCEAU* et **Pascal FONGARLAND**, division Catalyse de la SCF (DivCat).

Geneviève GEFFRAYE et **Alban CHAPPAZ** sont ingénieurs-chercheurs au CEA-Liten, Laboratoire Réacteurs et Procédés.

* eric.marceau@univ-lille.fr