

# SYNTHESE DE CARBURANTS A PARTIR DE L'AIR

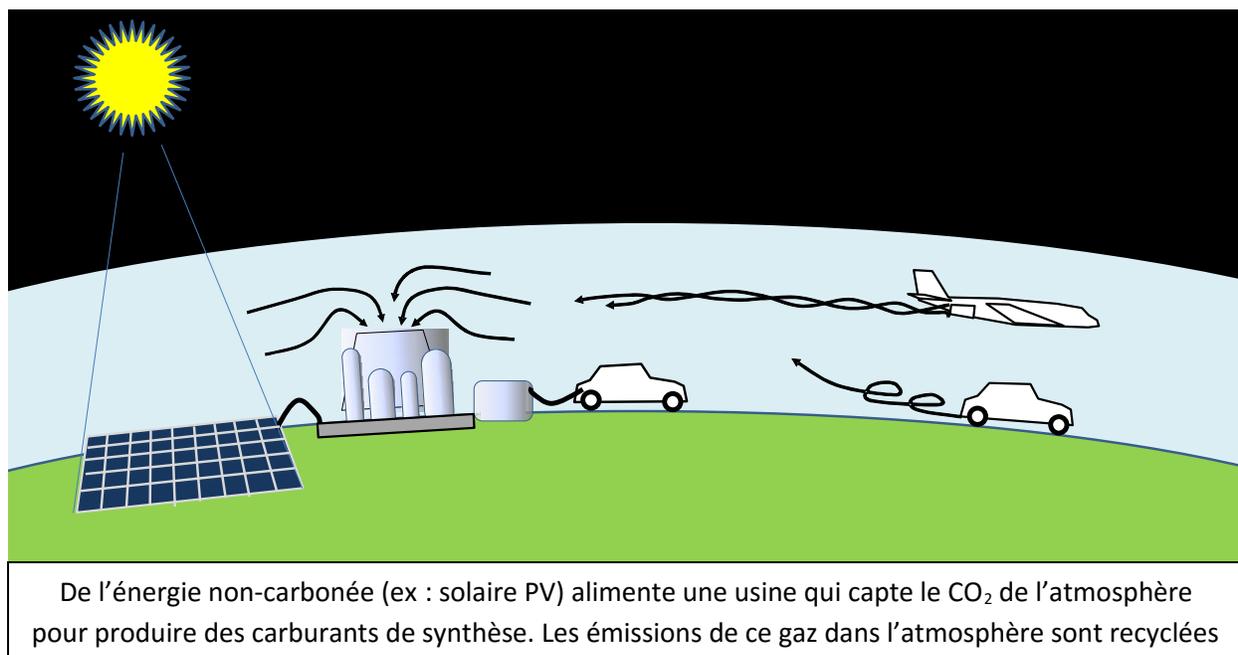
## Introduction

Le réchauffement climatique invite à examiner la possibilité de contrôler les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, en particulier le gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ).

Les plantes vertes sont capables de synthétiser des composés organiques à partir de l'énergie solaire et du  $\text{CO}_2$  atmosphérique grâce à la photosynthèse. L'utilisation de produits énergétiques issus de la photosynthèse offre le potentiel théorique d'un bilan neutre du  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère.

La production de biocarburants de 1<sup>ère</sup> génération est de l'ordre de 3,8 tep par hectare et par an. La production sera améliorée avec les générations suivantes. L'utilisation des surfaces agricoles pour la production de biocarburants peut entraîner un conflit pour les usages de production agricole si une gestion adéquate des terres n'est pas menée.

Partant de ce constat, il a été entrepris d'examiner s'il serait théoriquement possible de concevoir une usine chimique utilisant comme ingrédients le gaz carbonique et l'eau contenus dans l'atmosphère et comme source d'énergie le soleil.



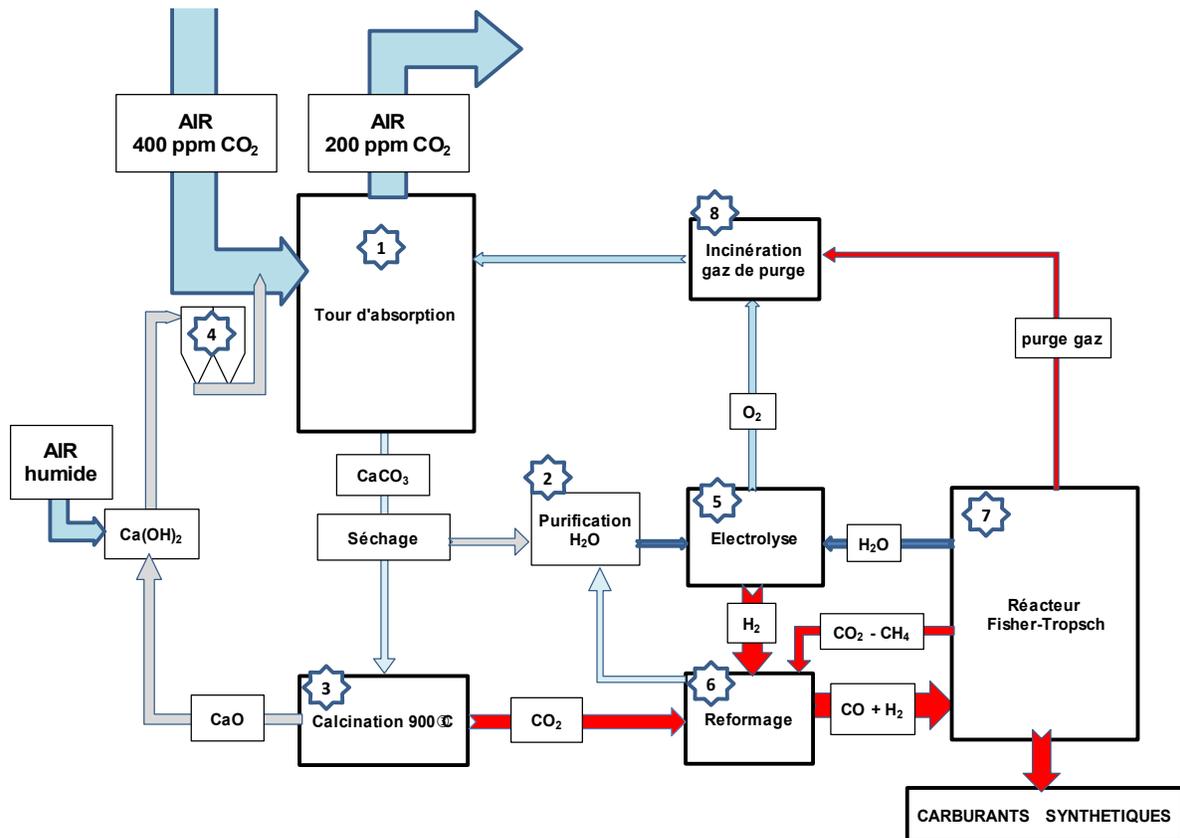
## Procédé de synthèse

L'air contient actuellement 400ppm de CO<sub>2</sub>, ainsi qu'une quantité variable de vapeur d'eau.

La Figure 1 schématise le procédé dans son ensemble. Le fonctionnement est résumé dans ce qui suit :

- L'air ambiant passe dans une tour d'absorption où il est mis en contact avec de la chaux en poudre. Le gaz carbonique est absorbé.
- L'air est filtré, le calcaire est récolté.
- La poudre de calcaire est séchée. L'eau est purifiée par distillation pour être utilisée dans l'électrolyseur .
- Le calcaire est calciné à 900°C dans un four chauffé électriquement. Le calcaire se dissocie en chaux et en gaz carbonique sous forme quasiment pure.
- L'eau est séparée en ses constituants par électrolyse. L'électrolyse est effectuée à chaud pour diminuer la consommation d'électricité.
- Le gaz carbonique et l'hydrogène sont mélangés à l'entrée d'un réacteur de reformage qui contient un catalyseur à base de nickel. Le four est chauffé électriquement à une température de 900°C. La réaction produit du monoxyde de carbone, qui est la molécule de base qui permet la synthèse d'hydrocarbures dans l'étape suivante.
- Le mélange de CO et H<sub>2</sub> est introduit dans un réacteur Fischer-Tropsch(FT) . Des hydrocarbures ayant les caractéristiques des carburants classiques sont synthétisés. La réaction dégage beaucoup de chaleur, qui est récupérée, surtout dans les étapes auxiliaires de séchage de solide, et de purification de l'eau destinée à l'électrolyseur. Tous les hydrocarbures ne sont pas directement utilisables. Une fraction correspond à des chaînes de carbone trop courtes, en particulier du méthane CH<sub>4</sub>. Si celui-ci n'a pas d'utilité localement, il est recyclé dans le réacteur de reformage et transformé de nouveau en CO et H<sub>2</sub>. La température de fonctionnement du réacteur ainsi que le type de catalyseur permettent d'ajuster la composition du mélange d'hydrocarbures final, convenable pour les moteurs à essence, diesel ou aviation. Les produits obtenus sont exempts de soufre.

Figure 1 : Schéma de principe – Les numéros correspondent aux étapes mentionnées dans l'annexe 1



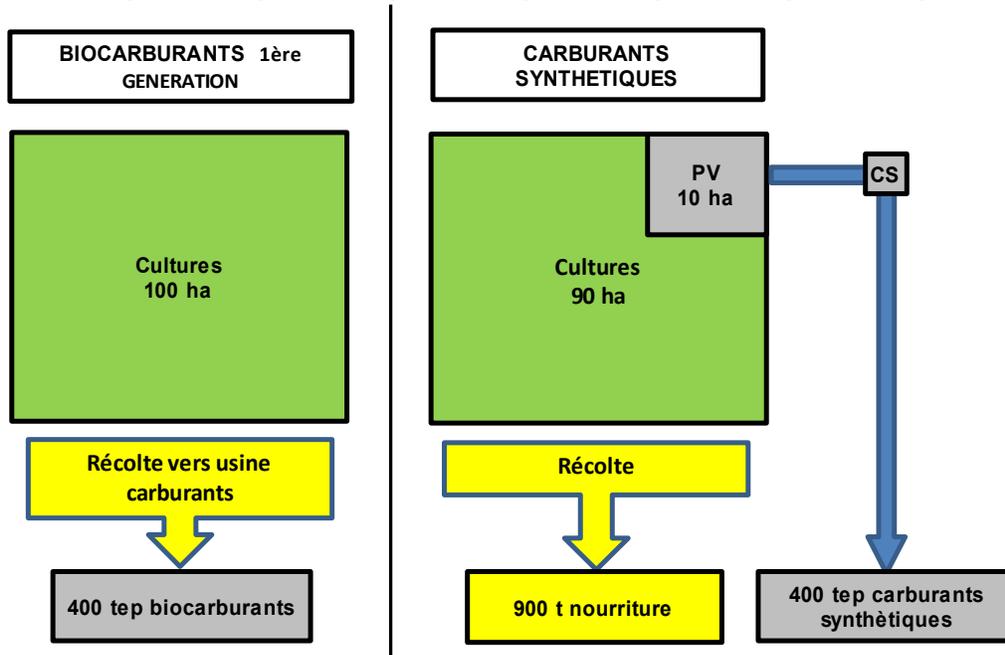
L'annexe 1 présente le bilan énergétique.

L'annexe 2 présente un schéma alternatif dans le cas où on dispose d'eau douce en abondance.

Si on considère que le carburant de synthèse a le même pouvoir calorifique que le pétrole (42GJ/t), le rendement énergétique (énergie chimique contenue dans le carburant / énergie électrique utilisée) est de 39%.

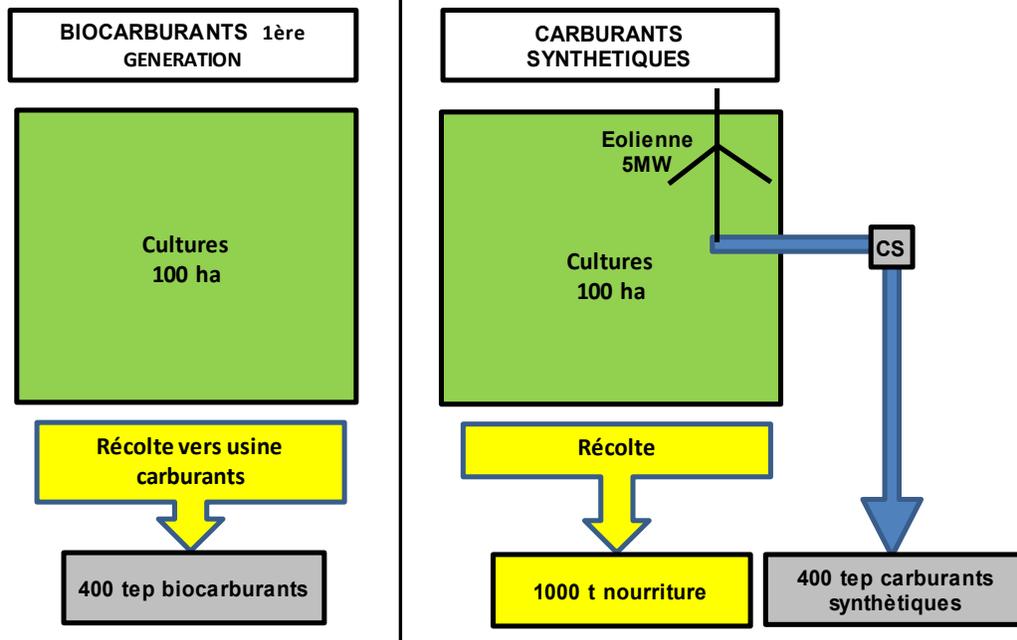
Si on suppose que l'énergie électrique nécessaire au procédé est obtenue par des panneaux solaires photovoltaïques, la production sous nos latitudes est de 40t/ha/an. Le terrain libéré est disponible pour la production de nourriture (Figure 2).

Figure 2 : Comparaison biocarburants – synthèse à partir d'électricité solaire PV par km<sup>2</sup>



Si l'électricité est produite par des éoliennes, une éolienne de 5MW (durée de fonctionnement équivalente pleine puissance de 2400h/an) peut synthétiser 400t/an. La Figure 3 illustre que la surface agricole est entièrement disponible pour la production de nourriture.

Figure 3 : Comparaison biocarburants – synthèse à partir d'électricité éolienne par km<sup>2</sup>



Enfin, si l'électricité est fournie par des centrales nucléaires au prix de 42€/MWh, le prix marginal du fuel synthétique (hors investissements) est de 1233€/t ou 1,05€/litre. On trouve un prix voisin de celui du carburant taxé.

Il est intéressant de calculer ce même ratio en supposant que le CO<sub>2</sub> est disponible sous forme pure, sans avoir à l'extraire de l'air. Le rendement est alors de 55%. L'extraction du CO<sub>2</sub> de l'air a donc un coût énergétique non négligeable. Toutefois, le rendement final n'est pas absurde.

On pourrait également envisager la synthèse de méthane grâce à une conversion du CO<sub>2</sub> par de l'hydrogène provenant de l'électrolyse. On trouve alors les rendements suivants : 50% en partant du CO<sub>2</sub> atmosphérique et 65% à partir d'une source de CO<sub>2</sub> pur.

La taille optimale des installations reste à étudier. Il est probable que les capacités unitaires seront relativement petites, pour simplifier la conception des tours d'absorption. Le fonctionnement peut largement être automatisé. Le chauffage des réacteurs à l'électricité permet de simplifier leur réalisation et leur maintenance.

## Conclusions

Il est théoriquement possible de synthétiser des hydrocarbures à partir du gaz carbonique atmosphérique et d'énergie électrique renouvelable ou nucléaire.

Bien entendu, le coût de fabrication de carburants selon cette méthode n'est actuellement pas économique compte tenu du prix actuel du pétrole brut. L'intérêt est purement théorique tant que cette situation perdurera.

Dans le cas où l'hydrogène provenant de l'électrolyse peut être utilisé directement, il est probablement plus avantageux d'un point de vue énergétique d'éviter la transformation en hydrocarbures. Toutefois, cette voie résout le problème du stockage de l'énergie pour l'utilisation dans les transports.

De même, utiliser l'énergie électrique pour recharger les véhicules électriques est plus efficace que la synthèse de carburants. Celle-ci permet malgré tout de conserver les infrastructures existantes destinées aux véhicules conventionnels, ainsi que leur grande autonomie.

Grâce à la synthèse à partir du gaz carbonique de l'air, le cycle complet du carburant est neutre en terme de gaz à effet de serre.

En comparaison avec les biocarburants issus de produits agricoles, ce mode de synthèse n'occupe que peu de surface au sol et n'entre pas en conflit avec la production alimentaire.

## ANNEXE 1 : BILANS MASSES ET ENERGIE

### Bilan d'énergie

Toutes les réactions à mettre en œuvre consomment ou fournissent de l'énergie. Le bilan simplifié est résumé ici. Ce bilan ne prend en compte que les valeurs théoriques des diverses réactions. Les pertes thermiques ne sont pas incluses. Toutefois, le rendement réel de l'électrolyse est considéré.

Les calculs sont effectués pour une mole de carbone, en suivant son cheminement depuis sa capture sous forme gaz carbonique CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, jusqu'à sa sortie sous forme de carburant auquel on attribue la formulation simplifiée (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

#### 1- Absorption du CO<sub>2</sub> atmosphérique

De la chaux CaO est mélangée en suspension avec l'air aspiré dans l'absorbeur. Le CO<sub>2</sub> de l'air transforme la chaux en carbonate. La réaction de carbonatation est exothermique, mais la chaleur est emportée par le débit d'air.

Si on suppose que la moitié du CO<sub>2</sub> contenue dans l'air est absorbé, pour capturer une mole de carbone, il faut faire passer 171 Nm<sup>3</sup> d'air dans l'absorbeur qui est composé d'une aspersion de chaux en poudre, suivie d'un filtre de dépoussiérage (électrofiltre ou filtre à manches). L'air circule grâce à un ventilateur entraîné par un moteur électrique. En supposant une dépression de 1000Pa, l'énergie consommée pour véhiculer l'air est de 171kJ/mole C.

#### 2- Récupération et purification de l'eau

L'eau provenant du séchage de la poudre de calcaire, de la condensation du gaz en sortie de réformeur, ainsi que l'eau produite au sein du réacteur FT est récupérée. Elle est utilisée pour alimenter l'électrolyseur. Comme il faut une eau de grande pureté, on considère que l'eau est distillée. La quantité de chaleur générée par le réacteur FT, largement excédentaire, est mise à profit pour cette opération.

#### 3- Calcination du calcaire

Le calcaire est chauffé à 900°C, puis il se dissocie selon la réaction :



#### 4- Injection de chaux

La chaux vive (CaO) est transformée en poudre de chaux éteinte Ca(OH)<sub>2</sub> par de l'air humide, puis est chargée dans des containers pressurisés. Elle est distribuée dans le flux d'air entrant dans l'absorbeur.

La masse de chaux nécessaire pour absorber une mole de CO<sub>2</sub> est de 56g. En supposant que la poudre est propulsée par 0,1m<sup>3</sup> d'air à 3bars, l'énergie de pompage est de 10kJ.

#### 5- Electrolyse

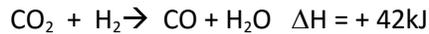
Dans un électrolyseur à 150°C, l'électrolyse peut être conduite sous une tension de 1,7V. L'électrolyseur est adiabatique.

Pour électrolyser 1 mole d'hydrogène H<sub>2</sub>, la quantité d'énergie apportée sous forme d'électricité est égale à 2 Faradays. La dépense énergétique est :

$$2F.V = 2 \cdot 96600 \text{ C} \cdot 1,7\text{V} = 329\text{kJ/mole H}_2$$

#### 6- Réformage

Le mélange de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> réagit selon la réaction :



Le CO<sub>2</sub> provient directement du four de calcination, donc déjà préchauffé à 900°C. L'hydrogène est préchauffé en circulant sur la chaux qu'il refroidit à la sortie du four de calcination. En sortant du four de réformage, le mélange CO+H<sub>2</sub>O doit être refroidi pour condenser l'eau. Le refroidissement peut être effectué grâce à un échangeur de température.

#### 7- Synthèse Fischer-Tropsch

La réaction exothermique s'écrit :



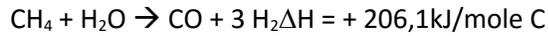
La chaleur est dégagée à 150°C environ. Elle est récupérée pour conduire la purification (distillation) de l'eau d'alimentation de l'électrolyseur.

#### 8- Incinération gaz de purge

Le gaz de purge incinéré peut fournir de la chaleur à haute température. Cette source d'énergie n'est pas prise en compte.

#### 9- Gaz recyclé

Tous les hydrocarbures sortant du réacteur FT ne sont pas utilisables. Une partie est composée de chaînes courtes d'hydrocarbures, notamment du méthane. Ce gaz est renvoyé au reformage, dans lequel cette molécule est cassée pour retourner sous forme de CO :



Si on considère que 10% du flux de carbone doit être recyclé dans le reformeur, la seule dépense énergétique impactée est celle relative au reformage. Celle-ci passe de 42kJ à 63kJ/mole C.

réaction	Energie kJ/mole C	température	commentaire	Energie électrique
Absorption CO <sub>2</sub>	+171 kJ		Filtration de l'air (1000 Pa)	171
Injection chaud	10kJ		Air comprimé	10
Purification eau	+30kJ	100°C	Chaleur récupérée FT	
Calcination calcaire	+265kJ	900°C	Chauffage électrothermique	265
Electrolyse 3 H <sub>2</sub>	+990kJ		Electricité	990
Reformage	+63kJ	900°C	Chauffage électrothermique	63
Fischer-Tropsch	-165kJ	150°C	Chaleur recyclée	
ENERGIE ELECTRIQUE TOTALE :				1499

La quantité d'électricité totale est de 1499kJ/mole C.

L'énergie chimique incluse dans l'hydrocarbure synthétisé est comptabilisée au taux de la tonne équivalent pétrole (1 tep = 42 GJ). Les 14g de CH<sub>2</sub> synthétisés avec 1 mole de carbone renferment donc 588kJ. Le rendement est ainsi de :

$$588 / 1499 = 0.39$$

Nota :

Dans le cas où le CO<sub>2</sub> proviendrait d'une source concentrée, le bilan énergétique serait diminué de la part relative à l'absorption depuis l'atmosphère. Le rendement serait alors :

$$588 / 1053 = 0.56$$

Il est donc évident que la synthèse de carburants à partir de l'air est plus coûteuse en énergie que celle utilisant un flux de CO<sub>2</sub> déjà concentré.



## ANNEXE 2 : CAPTURE DU CO<sub>2</sub> PAR UNE SOLUTION DE SOUDE

Le procédé schématisé sur la figure 1 suppose que la chaux en poudre est mise en suspension dans le flux d'air, puis que la poussière est récupérée par un filtre (électrofiltre ou filtre à manches). L'avantage de ce procédé est de capter dans l'atmosphère l'eau nécessaire au fonctionnement en parallèle du gaz carbonique.

On peut préférer éviter la manipulation de poussières. Ceci est possible selon le schéma alternatif de la figure 4. Celui-ci suppose que de grandes quantités d'eau douce sont disponibles.

Le CO<sub>2</sub> de l'air est capté par une solution diluée de soude caustique NaOH. Le carbonate est décomposé en ajoutant de la chaux à la solution chargée. La réaction connue sous le nom de caustification permet de régénérer la soude caustique. Un précipité de calcaire (CaCO<sub>3</sub>) se forme.

Ce précipité doit être lavé avec de l'eau douce pour enlever la soude présente. L'eau de lavage est envoyée dans la tour d'absorption, où elle s'évapore car l'air est rarement saturé en vapeur d'eau.

Le précipité de calcaire est filtré. Il est humide et l'eau résiduelle doit être éliminée par chauffage. La chaleur peut avantageusement provenir du réacteur FT. Le bilan thermique dépend de la quantité d'eau retenue par le gâteau sortant de la filtration, qui dépend de la taille des cristaux, donc des conditions de précipitation lors de la caustification. L'eau condensée est utilisée dans l'électrolyseur.

Figure 4 : Procédé de captation par une solution de soude

