

POURQUOI METTRE LA PRESSION SUR LE DIOXYDE DE CARBONE ?

>> PHILIPPE AMIOTTE SUCHET

Biogéosciences, UMR 5561 CNRS - Université
de Bourgogne (Equipe Systèmes, Environne-
ments et Dynamique Sédimentaires, SEDS)

>> DANIELLE BALLIVET-TRATCHENKO

>> LAURENT PLASSERAUD

Institut de Chimie Moléculaire
de l'Université de Bourgogne,
UMR 5260 CNRS-Université de Bourgogne
(Equipe Systèmes Hybrides : Milieux
et Catalyseurs, SYMCAT)

e-mails :

philippe.amiotte-suchet@u-bourgogne.fr

ballivet@u-bourgogne.fr

Laurent.Plasseraud@u-bourgogne.fr

Résumé :

>> MAGALI EYRIEY

COMMENT PIÉGER LE CO₂ ?

Dans la lutte contre le réchauffement climatique, la régulation des émissions de gaz à effet de serre (GES) est un enjeu majeur. Deux équipes dijonnaises, SEDS de l'UMR Biogéosciences [1] et SYMCAT de l'UMR ICMUB [2], s'attachent à trouver des solutions visant à piéger le dioxyde de carbone (CO₂), principal GES produit par les activités humaines.

Le cycle du carbone est régi par les échanges de carbone entre l'atmosphère, les océans, la végétation, les sols et la lithosphère. La Terre a déjà réagi à l'augmentation des émissions de GES liée aux activités humaines en compensant par des « puits de carbone » supplémentaires. Ces puits permettent d'absorber naturellement une partie des GES atmosphériques ; le CO₂ est ainsi stocké dans les océans, les végétaux et les sols, par des mécanismes qui ne sont encore que partiellement élucidés. Les travaux menés par l'équipe SEDS visent à mieux cerner les interactions entre le carbone organique du sol, la végétation, la lithosphère et son transfert aux océans par les fleuves. L'équipe a mis en évidence que le carbone présent dans le sol, bien que longtemps considéré comme étant majoritairement issu des végétaux, serait également en partie du carbone organique fossile provenant de l'érosion des roches sédimentaires. Par an, 46 millions de tonnes de carbone seraient ainsi mises en circulation, sans être prises en compte dans les modèles actuels du cycle du carbone. Les chercheurs du SEDS se sont également intéressés à l'influence potentielle de la végétation sur le transfert de carbone aux océans. En étudiant les bassins versants du Morvan où les forêts de feuillus sont progressivement remplacées par des plantations de résineux, ils ont montré que ce changement de végétation conduirait à une diminution de près de 50 % du flux de carbone. En améliorant ainsi les connaissances, ces travaux visent à permettre le développement de stratégies qui pourront augmenter le rendement du stockage naturel des GES, en favorisant par exemple certaines cultures agricoles et forestières.

Parallèlement à ces recherches, la conception de technologies innovantes de séquestration « artificielle » du carbone est elle aussi en pleine expansion. L'une de ces techniques, visant à incorporer le CO₂ dans des réactions chimiques pour produire des molécules commercialisables, est particulièrement prometteuse. Inflammable, non toxique, facile à transporter et à stocker, le CO₂ est un réactif de choix pour l'industrie chimique. Cependant, l'obstacle majeur à son utilisation réside dans sa grande stabilité. Sa conversion en une forme plus réactive, par des modes d'activation tels que la catalyse, est alors indispensable. L'équipe SYMCAT s'attache à concevoir des catalyseurs pour l'utilisation du CO₂ dans la synthèse de carbonates organiques. Ses travaux offrent une avancée spectaculaire dans la compréhension des mécanismes réactionnels et permettent de progresser dans l'optimisation des systèmes catalytiques rendant possible l'utilisation du CO₂ comme matière première renouvelable.

INTRODUCTION

La convergence des données scientifiques sur le rôle des activités humaines dans l'augmentation régulière de la teneur en CO₂ dans l'atmosphère (316 ppm en 1957, 370 ppm en 2003) a conduit à l'engagement du Protocole de Kyoto, qui prend fin en 2012. Ce protocole visait à établir des directives en faveur du contrôle des gaz à effet de serre. Un nouveau cadre d'action en faveur du climat doit voir le jour lors de la Conférence des Nations Unies sur le changement climatique qui se tiendra à Copenhague en automne 2009.

FAVORISER LA SÉQUESTRATION DU CARBONE ÉMIS PAR LES ACTIVITÉS HUMAINES

Les prévisions à l'horizon 2030 donnent toujours une augmentation de la teneur en CO₂ en raison de l'utilisation croissante de carbone fossile dans le secteur de l'énergie en Asie. Il y a cependant une certaine marge de manoeuvre pour stabiliser les émissions de CO₂ à un niveau avoisinant 500 ppm, ce qui conduira tout de même à une hausse de la température mondiale de l'ordre de 2°C. Cette stabilisation implique l'implantation de technologies à faible émission de carbone en attendant que les énergies renouvelables atteignent leur maturité. D'ailleurs, les industriels de la chimie ont pris à l'occasion du Grenelle de l'Environnement des engagements pour dessiner la chimie de demain. Ces engagements visent, entre autres, la réalisation de bilans carbone des activités et procédés d'ici 2010. Les solutions palliatives concernent essentiellement une meilleure efficacité énergétique, l'énergie nucléaire, l'utilisation des matières renouvelables et le captage-séquestration du carbone (CSC) [1].

LE PIÉGEAGE NATUREL DU CO₂ D'ORIGINE ANTHROPIQUE

Sans attendre la mise en place de ces protocoles, le système Terre a lui-même déjà réagi à l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère en compensant cette augmentation par des puits supplémentaires. Ainsi, le fonctionnement du cycle biogéochimique du carbone (Figure 1) est étroitement lié au climat lequel est contrôlé par les concentrations de GES. Sans la présence de ces puits, la concentration de CO₂ dans l'atmosphère augmenterait de 3,2 ppmv par an, alors que cet accroissement annuel n'est que de 1,4 ppmv. Sur les 8 milliards de tonnes de carbone (8 GtC) rejetées chaque année dans l'atmosphère par les activités humaines (6,4 GtC par l'utilisation des combustibles fossiles, 1,6 GtC par la déforestation), environ 3,2 GtC seulement restent dans l'atmosphère. Le surplus est piégé d'une part par l'océan (2,2 GtC) et

d'autre part probablement par les plantes terrestres (2,6 GtC). C'est ce dernier point qui agite la communauté scientifique depuis 20 ans [2-4]. Les océans ont longtemps été considérés comme le piège essentiel du CO₂ anthropique jusqu'à ce que les estimations les plus précises montrent qu'il ne pouvait piéger au mieux de l'ordre de 2,2 Gt de C chaque année. Où va alors le reste du CO₂ anthropique s'il n'est plus ni dans l'atmosphère ni dans les océans ? Le regard s'est alors porté sur la biosphère terrestre qui a tout à fait les capacités de capter rapidement du CO₂ atmosphérique via la photosynthèse et de le stocker dans la végétation et dans les sols. Reste que ce puits supplémentaire n'a toujours pas été mis en évidence (c'est le « missing carbon » ou puits manquant). L'étude de ce vaste compartiment (plantes terrestres et sols) est devenue un enjeu important en commençant par la compréhension des flux entrant et sortant de ce compartiment. L'objectif est en effet de savoir si la taille de ce réservoir de carbone augmente ou diminue en réponse à l'augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère. Il est nécessaire pour cela d'identifier puis surtout de quantifier les flux entrant et sortant.

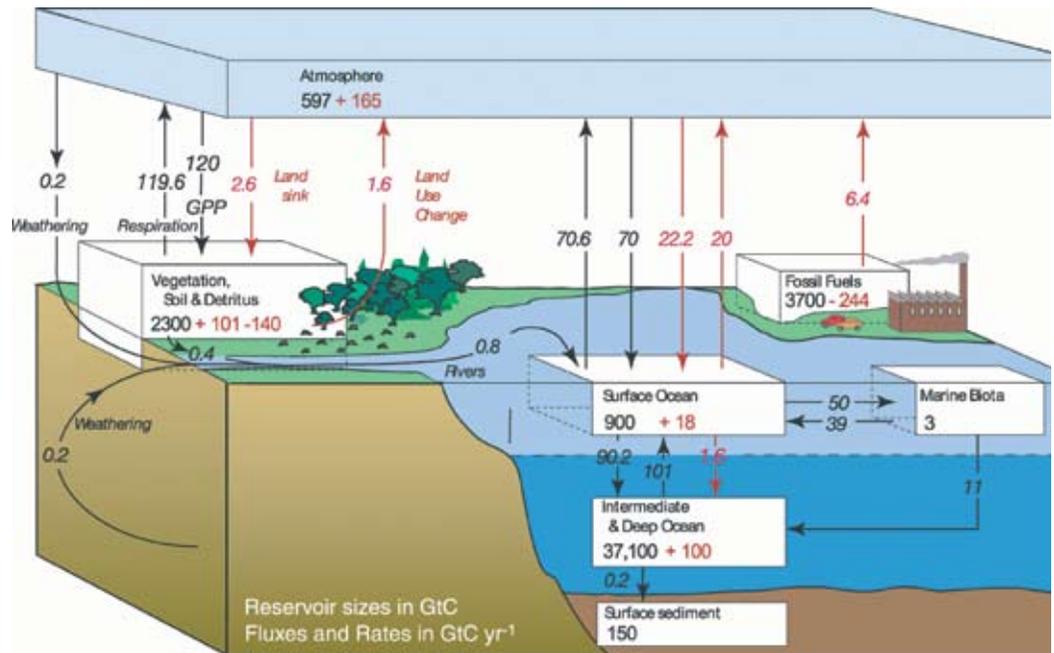


Figure 1. Le cycle global du carbone dans les années 1990 [2,5,6].

Les flux sont exprimés en milliards de tonnes par an (GtC/an) et les stocks en milliard de tonne.

En noir, les flux « naturels » estimés pour l'époque pré-industrielle (1750) en considérant le cycle à l'équilibre.

En rouge, les flux d'origine anthropique ainsi que les variations de taille des réservoirs induites par les activités humaines de 1750 à 1994.

Les valeurs de certains flux comme l'érosion des sols (0,4 GtC/an) sont estimées de façon à équilibrer le cycle pré-industriel.

La connaissance du cycle du carbone et la limitation des émissions de CO₂ dans l'atmosphère par les activités humaines requiert des compétences de nombreuses disciplines scientifiques. Nous nous focaliserons dans cet article sur les recherches concernant le captage-séquestration de CO₂ mais également sur les efforts réalisés dans le domaine des sciences naturelles pour mieux comprendre et quantifier les processus de séquestration naturels du carbone dans la biosphère continentale.

LA SÉQUESTRATION GÉOLOGIQUE DU CARBONE : LE RÔLE CLEF DES TRANSFERTS DE CARBONE CONTINENTS-OCÉANS

Parmi les flux sortants du compartiment végétation+sol, l'érosion des sols (de 1,2 à 0,8 Gt.C) est un processus géologique d'intensité faible comparé à la respiration mais il s'agit d'un flux net qui, de plus, est le seul permettant de transférer du carbone directement de la biosphère terrestre vers l'océan. Il a été clairement démontré que la distribution spatiale de ces apports aux océans influençait les échanges océan-atmosphère [7]. Ce transfert est assuré par les fleuves en même temps que le carbone issu de l'érosion des roches. Au total ce sont chaque année de 0,8 à 1,2 GtC qui sont apportées à l'océan par les fleuves, comprenant 38 % de carbone inorganique dissous (CID), 17 % de carbone inorganique particulaire (CIP), 25 % de Carbone Organique Dissous (COD) et environ 20 % de carbone organique particulaire (COP) [8]. La question essentielle ici est de distinguer les sources de ces différentes formes de carbone : sol-végétation ou roches (Figure 2).

fossile, Cmin : carbone minéral de la lithosphère. Dans les eaux : CIP et CID : carbone inorganique particulaire et dissous, COP et COD : carbone organique particulaire et dissous.

En effet, si la source est le compartiment lithosphère, son transfert des continents vers les océans n'a pas d'impact sur l'atmosphère car du carbone « géologique » est transféré à l'océan où il retournera au réservoir géologique par sédimentation. Par contre, lorsque le compartiment sol-végétation constitue la source de ce carbone, l'érosion transfère du carbone d'origine atmosphérique (photosynthétisé par la végétation) à l'océan où il est piégé par sédimentation dans le réservoir géologique. Dans ce dernier cas, du carbone est transféré de l'atmosphère à la lithosphère. Le CIP est considéré comme entièrement d'origine géologique et ne retient pas beaucoup l'attention des chercheurs. Par contre, environ 2/3 du CID est d'origine atmosphérique [8]. Quant au COD et au COP, bien qu'essentiellement d'origine atmosphérique, il a été récemment mis en évidence que ses sources principales pouvaient être constituées d'une part non négligeable de matière organique fossile [9]. Au-delà de la simple quantification de ces flux, il faut également en déterminer la dynamique spatiale et temporelle notamment en fonction des variations climatiques afin de mieux prendre en compte les rétroactions CO₂ atmosphérique/ climat. Ainsi, lorsque la température de l'air augmente suite à l'élévation de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère, l'érosion des sols s'accroît conduisant à piéger du CO₂ atmosphérique à long terme dans les sédiments.

Cette boucle de rétroaction négative (negative feedback) a permis de réguler les concentrations en CO₂ dans l'atmosphère tout au long de l'histoire de la Terre [10,11]. Il existe également des rétroactions avec la végétation terrestre. Ainsi, les flux de COD seraient fortement influencés par la nature du couvert végétal [12].

ORIGINE ET QUANTIFICATION DES FLUX DE CARBONE CONTINENTS-OCÉANS

Les travaux menés au sein de l'UMR Biogéosciences ont pour objectif de mieux comprendre et de quantifier les interactions entre le carbone organique du sol, la végétation, la lithosphère et son transfert à l'océan par les fleuves.

Du carbone organique fossile dans le sol

Le sol, fine couche à l'interface entre la roche et la végétation, résulte des interactions complexes et permanentes entre atmosphère, organismes terrestres et substratum géologique. On a longtemps considéré que le carbone organique du sol était en majorité du carbone issu de la production primaire net des végétaux (ou production de litière). Pourtant, certaines roches sédimentaires (en plus des lignites, charbon et réservoirs pétroliers) affleurant largement à la surface des continents peuvent présenter des concentrations non négligeable en carbone organique fossile : jusqu'à 1% de la masse totale en moyenne alors que les sols en contiennent quelques % au maximum. Lorsque ces roches sont démantelées par l'altération chimique à la surface des continents, elles libèrent du carbone organique fossile pouvant être intégré aux sols. Ainsi, nous avons estimé que le stock de carbone organique fossile disponible pour l'altération chimique et pouvant potentiellement intégrer les sols était de 1100 GtC, soit les 2/3 du stock de carbone des sols [9]. Par ailleurs, lors de la même étude, un modèle d'érosion globale a permis d'estimer à 0,046 GtC/an la quantité de carbone organique fossile mis en circulation chaque année dans le cycle supergène (Figure 3).

Influence de la végétation sur les transferts de carbone organique par les cours d'eau

La végétation est le principal moteur de l'alimentation des sols en carbone organique. On sait cependant peu de choses sur les conséquences des changements de végétation sur les flux de carbone organiques dissous (COD) produits dans le sol et évacués par les eaux d'écoulement vers les fleuves et les océans. Les hydrosystèmes du Morvan constituent de ce point de vue un excellent objet d'observation parce que leurs forêts de feuillus sont progressivement remplacées par des plantations de résineux. Nous avons pu observer que les conséquences de ces substitutions sur les quantités de COD

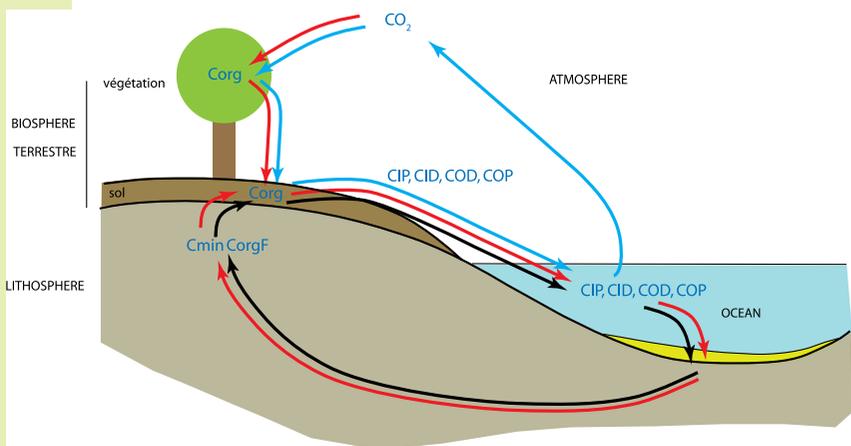


Figure 2. Le piégeage du CO₂ par les processus géologiques : érosion des sols sur les continents et sédimentation dans les océans. Les boucles bleue et noire n'ont pas d'effet sur la taille des réservoirs : le carbone retourne au réservoir d'où il vient. La boucle rouge prélève du CO₂ dans l'atmosphère et le piège dans la lithosphère pour un temps long.

Corg : carbone organique d'origine atmosphérique, CorgF : carbone organique de la lithosphère ou

transféré par les cours d'eau ne sont pas négligeables [12]. Comme le montre la Figure 4 de façon très nette, les concentrations et les flux de COD sont divisés par deux sous résineux par rapport aux feuillus. L'étude montre en outre que la qualité du carbone, et notamment sa composition isotopique ($\delta^{13}C_{DOC}$), est également modifiée. Il reste à démontrer si de tels changements de végétation peuvent se répercuter sur le cycle du carbone à l'échelle planétaire. Par ailleurs, on peut également se poser la question de l'impact de ces changements sur la qualité des écosystèmes aquatiques.

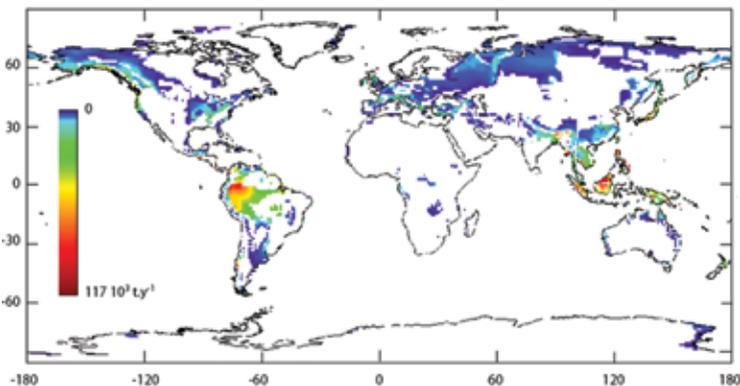


Figure 3. Distribution des flux de carbone organique fossile libérés par altération chimique des roches continentales.

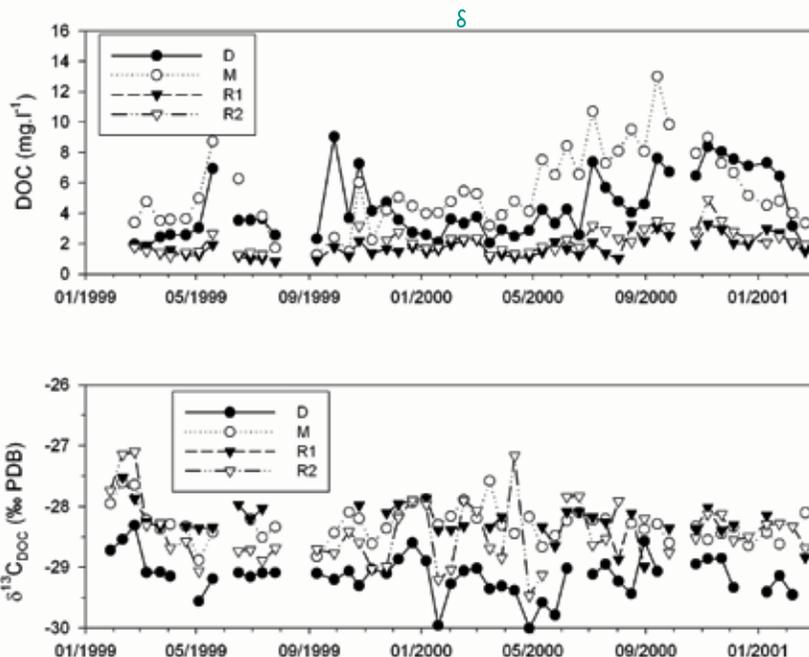


Figure 4. Evolution des concentrations du carbone organique dissous (DOC) et de sa composition isotopique associée ($\delta^{13}C_{DOC}$) dans les eaux de quatre petits bassins versants du Morvan sous l'influence de la végétation. D : bassin versant sous feuillus, R1 et R2 : bassins versant sous résineux, M : bassin versant sous végétation mélangée feuillus et résineux.

LES OPTIONS DE CAPTAGE-SÉQUESTRATION DE CO₂

La Figure 5 présente une vue schématique du concept d'intégration des possibilités de captage et séquestration à partir des émissions anthropiques primaires et secondaires de CO₂.

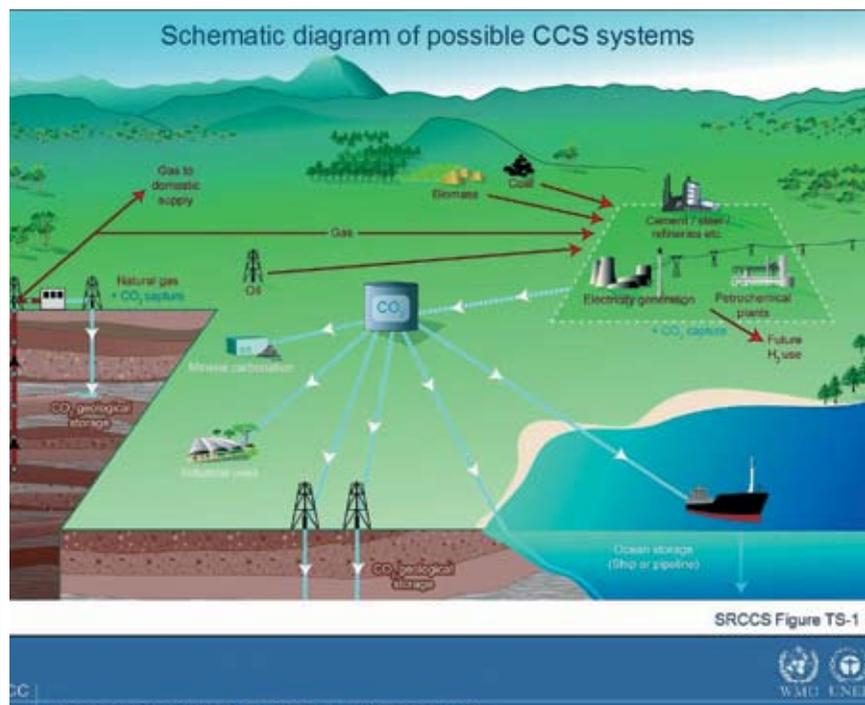


Figure 5. Schéma des possibilités de captage et séquestration du carbone [source : GIEC, prix Nobel de la paix 2007].

Le captage de CO₂ concerne prioritairement les sources fixes d'émission sur sites industriels où il est émis en grande quantité, en raison des coûts d'investissement élevés des procédés de concentration et purification. Après cette étape de captage, le CO₂ doit être acheminé vers les sites de séquestration soit par gazoducs à l'état supercritique, technologie déjà pratiquée dans l'industrie pétrolière ($P > 74 \text{ bar}$, $T > 31^\circ\text{C}$), soit à l'état liquide par bateaux ($P = 10 \text{ bar}$, $T = -40^\circ\text{C}$). Deux grands types de techniques de séquestration sont à l'étude. La première concerne l'injection dans des gisements d'hydrocarbures épuisés, dans des veines de charbon inexploitées ou dans les fonds marins. Ainsi, la société Total construit en France un pilote de démonstration de la chaîne captage-transport-stockage sur le site de Lacq avec injection dans le réservoir de gaz naturel de Rousse [13]. Cette technologie d'enfouissement très séduisante quant à ses capacités de stockage nécessite une évaluation et un suivi de l'impact environnemental ainsi que de l'étanchéité des réservoirs afin d'éviter des dégazages incontrôlés. En effet, le CO₂ étant plus dense que l'air, ses émanations dans l'atmosphère pourraient conduire à asphyxie comme au lac de Nyos au Cameroun en 1986.

La seconde technique de séquestration vise à incorporer le CO₂ dans des réactions biochimiques et chimiques pour produire des molécules commercialisables. Par exemple, la culture de microalgues est compatible avec une alimentation en CO₂ issu des

sites industriels. Cette biomasse est valorisable en biocarburants, ce qui présente l'avantage d'une culture qui n'entre pas en compétition avec les terres agricoles [14]. En chimie, la séquestration du CO_2 peut avoir lieu sous forme de carbonates inorganiques et organiques. La carbonatation de résidus alcalins industriels en carbonates inorganiques pourrait conduire à leur recyclage en matériaux de construction. De plus, la production de produits organiques à partir de CO_2 contribuerait à sa séquestration tout en valorisant un déchet en matière première carbonée.

L'UTILISATION DE CO_2 EN CHIMIE

Dans le contexte actuel, il est important de souligner que l'utilisation chimique du dioxyde de carbone comme source de carbone est pratiquée industriellement depuis plus d'un siècle. En outre, les procédés existants en découlent pour l'essentiel. La Figure 6 reporte les réactions mises en jeu au stade industriel.

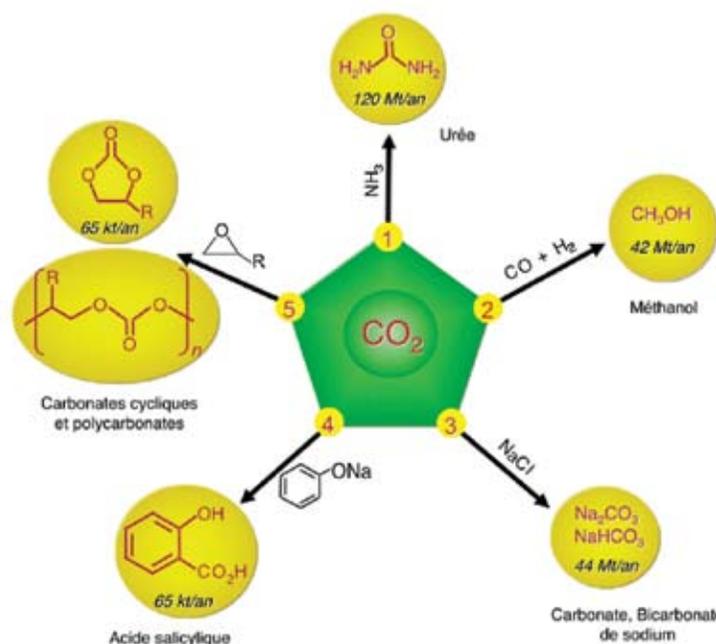


Figure 6. Réactions industrielles utilisant CO_2 et leur production annuelle mondiale.

L'urée de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, dont la synthèse industrielle date de 1870 [Figure 6, voie 1], est utilisée en agriculture comme engrais, en alimentation comme additif (additif E927b), et à moins grande échelle pour la fabrication de résines thermodurcissables et de colles urée-formol. C'est un produit de très gros tonnage qui, avec une production annuelle mondiale de plus de 120 Mt, représente environ 15 % de l'ensemble des produits chimiques industriels. La demande en urée agricole est en augmentation en raison du développement de la Chine et de l'Inde.

Un nouveau marché se structure dans le secteur de l'énergie. L'urée est de plus en plus utilisée sur les autocars et poids lourds à moteur Diesel comme additif à l'échappement afin de réduire les émissions d'oxydes d'azote. Pour parvenir à la norme européenne Diesel EURO 5 fin 2009, les constructeurs privilégient le traitement catalytique des gaz d'échappement avec une solution aqueuse d'urée pour convertir 85 % des oxydes d'azote émis en vapeur d'eau et en diazote [technologie SCR, Selective Catalytic Reduction].

Le méthanol [CH_3OH] est obtenu depuis 1922 par hydrogénation d'un mélange CO/CO_2 en présence de catalyseurs à base d'oxydes de cuivre et de zinc [Figure 6, voie 2]. Le méthanol sert de matière première pour l'obtention de formaldéhyde et d'acide acétique employés dans les secteurs des polymères et solvants. Depuis les années 1980, son marché augmente fortement dans le domaine de l'énergie pour produire des carburants et leurs additifs tels que le methyl tert-butyl ether (MTBE). En 2006, la capacité de production annuelle mondiale avoisinait 42 Mt. Son utilisation devrait connaître une progression voisine de 3 % par an dans les réactions de transestérification de la biomasse pour commercialiser du biodiesel et d'autre part pour alimenter les piles à combustible. Contrairement au dihydrogène, le méthanol, liquide à température ambiante, constitue un moyen simple et efficace de stockage de l'énergie.

Le carbonate de sodium [Na_2CO_3] est fabriqué par le procédé Solvay, mis au point en 1863 [Figure 6, voie 3]. Actuellement produit à plus de 40 Mt par an [donnée 2007], c'est un débouché important pour le CO_2 dans des secteurs variés tels que l'industrie du verre, de la détergence, en pharmacie, chimie et métallurgie. La réaction chimique se résume selon l'équation [1].



Le bicarbonate de sodium [NaHCO_3], qui est un intermédiaire dans le procédé, est vendu pour l'alimentation humaine et animale, pharmacie, chimie, traitement des eaux, et environnement. Mais, son marché n'excède pas 10 % de celui de Na_2CO_3 .

La synthèse de l'acide salicylique, ou réaction de Kolbe-Schmitt [Figure 6, voie 4], est un procédé datant de 1874 qui permet la production d'aspirine et de paracétamol [64 000 t/an en 1987]. En outre, l'acide salicylique sert en cosmétique et comme antiseptique.

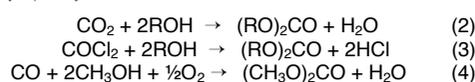
Les carbonates organiques cycliques sont produits à l'échelle de 65 kt/an par des procédés catalytiques depuis 1986. Ils sont essentiellement utilisés comme solvants, décapants, plastifiants et lubrifiants. Une nouvelle application voit le jour comme composant d'électrolytes dans les batteries au lithium. Selon le type de catalyseur employé, il est possible de produire depuis 2005 des polycarbonates aliphatiques biodégradables [Figure 6, voie 5].

AXES DE RECHERCHES ET DÉFIS À RELEVÉ

L'utilisation chimique du dioxyde de carbone comme source de carbone suscite un intérêt considérable pour des raisons environnementale et économique : changement climatique, valorisation des matières premières renouvelables et chimie pour un développement durable. Ainsi, la perspective du recyclage

d'un gaz à effet de serre en matière première renouvelable est très séduisante, d'autant plus que le CO₂ est ininflammable, non toxique, facile à transporter et à stocker. Ces caractéristiques en font un réactif de choix pour l'industrie chimique ainsi que celles des carburants et matériaux. Le défi majeur réside dans sa grande stabilité ce qui nécessite des modes d'activation particuliers tels que photo- et électrochimie, catalyse et bioconversion. Une autre réalité est que la consommation de CO₂ dans des procédés industriels ne concerne que quelques pour-cent des émissions actuelles pour les analystes les plus optimistes. Néanmoins, il y a des cibles prioritaires pour lesquelles le CO₂ est une alternative de choix pour mettre en place des technologies innovantes, propres et durables. Parmi celles-ci, nous pouvons citer la substitution plus systématique de solvants organiques toxiques à émission de composés organiques volatils notamment en agroalimentaire ; l'extraction par le CO₂ de la caféine des grains de café est largement pratiquée depuis les années 1970. Mais aussi la substitution de solvant de polymérisation pour éliminer les traces de monomère résiduel. Le débat actuel sur la toxicité potentielle des traces de bisphénol-A dans les biberons serait alors sans objet. D'une manière plus générale, la mise en place de la législation européenne REACH sur les produits chimiques implique l'amélioration de nombreuses réactions industrielles et la conception de nouveaux chemins réactionnels, de nouvelles molécules et matériaux.

Les travaux menés au sein de l'ICMUB dans l'équipe SYMCAT concernent plus particulièrement la conception, la mise en oeuvre et l'étude des mécanismes de réactions catalytiques permettant d'obtenir des carbonates organiques à partir de CO₂ et d'alcools [éq. 2] afin d'offrir des technologies de substitution à la voie industrielle au phosgène [éq. 3].



En effet, le phosgène, employé comme arme chimique pendant la première guerre mondiale, est couramment utilisé pour la production de polyuréthanes et polycarbonates [10 Mt/an], de pesticides et médicaments dans des conditions très strictes de sécurité. Outre ce risque majeur, les réactions forment du chlorure d'hydrogène corrosif [éq. 3] qui, neutralisé par des bases, donne des sels qui sont alors des déchets ; jusqu'à 0,8 tonne d'HCl peut être produit par tonne de carbonate organique ! De plus, le taux résiduel d'ions chlorure dans les carbonates est préjudiciable pour certains débouchés. Par exemple, le marché des CD et DVD ne s'est vraiment développé qu'à partir de 1983 avec des polycarbonates produits par une voie non phosgène [éq. 4] [15]. Cette voie de substitution a aussi ses contraintes de sécurité, donc des limitations de production, car elle fait intervenir du monoxyde de carbone toxique et du dioxygène, un tel mélange non contrôlé pouvant être explosif. De plus, elle se limite à la production de carbonate de diméthyle dont le marché est captif pour la fabrication de polycarbonates [100 kt/an]. Or, le carbonate de diméthyle et ses homologues supérieurs ont des propriétés physicochimiques extrêmement intéressantes répondant à plusieurs critères d'une chimie durable. Leur innocuité [16,17] en font des intermédiaires ou produits

est acteur dans des consortia européens avec l'Allemagne, la Finlande, le Portugal et la Suisse [21].

La méthodologie que nous développons consiste à élaborer et préparer des précurseurs catalytiques de type organométallique, à les caractériser par diverses techniques physicochimiques [e.g. RMN, IR, diffraction des rayons-X], et à évaluer leur activité catalytique. Ainsi, des corrélations structure-activité peuvent être établies afin de déterminer les mécanismes réactionnels, ce qui permet de progresser dans l'optimisation des systèmes catalytiques [22,23]. Nous avons pu démontrer le rôle majeur de la pression de CO₂ sur la cinétique de la réaction, en particulier l'avantage de passer d'un milieu biphasique liquide-gaz à un milieu monophasique supercritique [Figure 7b,c].

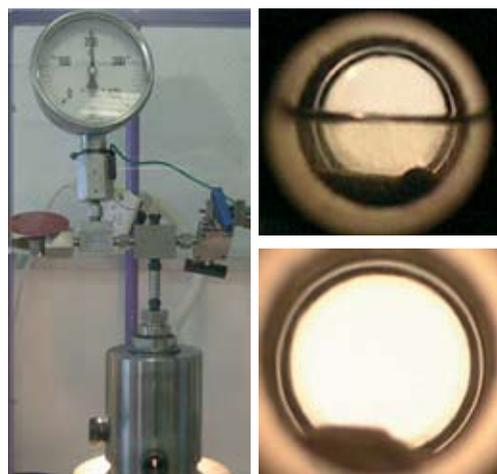


Figure 7. [a] Réacteur catalytique de laboratoire équipé de fenêtres en saphir pour observer le milieu réactionnel, [b] milieu biphasique liquide-gaz, [c] milieu monophasique.

Parallèlement, des structures d'intermédiaires réactionnels ont été déterminées par étude radiocristallographique par diffraction des rayons-X [Figure 8a-d].

Ces résultats couplés à ceux obtenus en collaboration par des techniques complémentaires [e.g. RMN liquide sous pression, RMN du solide, thermodynamique des phases fluides, modélisation DFT] ont permis une avancée spectaculaire dans la compréhension des mécanismes réactionnels [24,25]. Ainsi, de nouvelles familles de pré-catalyseurs sont à l'étude dans le cadre des contrats en cours.

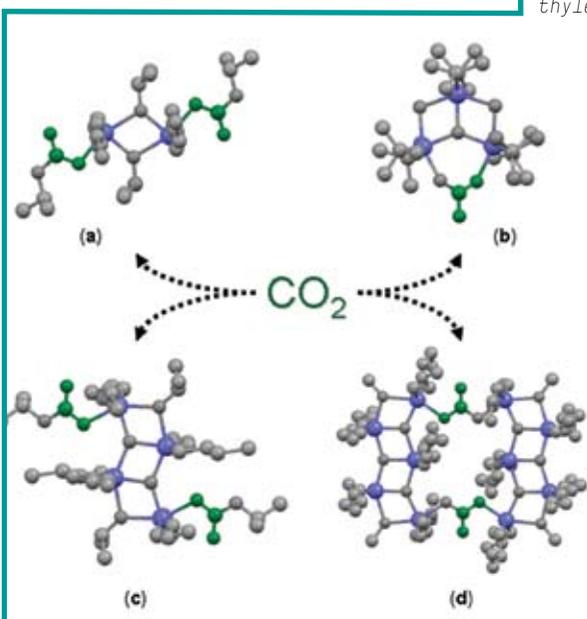


Figure 8. Structures d'intermédiaires réactionnels déterminées par diffraction des rayons-X sur monocristaux montrant la fixation de CO₂ (en vert) et les différentes nucléarités obtenues à partir de complexes de l'étain (en violet) : [a] dimère, [b] trimère, [c] tétramère, [d] décacène.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Les enjeux sur la régulation des émissions de CO₂ dans l'atmosphère appellent une coopération supradisciplinaire. La "décarbonisation" de l'énergie et la transformation de matières premières renouvelables en produits finis sont deux enjeux du développement durable. Les itinéraires possibles pour l'utilisation chimique de CO₂ sont en cours d'évaluation expérimentale dans différents laboratoires académiques et industriels sous la pression sociétale et environnementale. La catalyse, par son évolution vers la connaissance et la maîtrise nanoscopique de l'agencement des sites actifs des catalyseurs, joue un rôle central pour développer des technologies et produits innovants plus sûrs, moins polluants, plus économes en énergie dont les cycles de vie devront être en adéquation avec la protection des écosystèmes. L'un des enjeux majeurs pour le chimiste est d'être capable de réaliser la photosynthèse artificielle avec des rendements économiquement satisfaisants. Patientons jusqu'en 2010 pour le procédé pilote de la compagnie japonaise Mitsui Chemicals basé sur la transformation photocatalytique du système CO₂/H₂O en méthanol [26].

Par ailleurs, le piégeage naturel du CO₂ d'origine anthropique (60% du CO₂ émis) constitue un moyen efficace de piéger du carbone. Malgré des avancées spectaculaires dans la compréhension du cycle du carbone, près de 30% des rejets anthropiques sont toujours introuvables. L'effort doit se porter sur le stockage-déstockage de carbone des réservoirs végétation continentale et sol en relation avec le climat. La découverte de ce « puits manquant » pourrait alors permettre de promouvoir des pratiques sylvicoles et agricoles accélérant cette séquestration naturelle.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] "World energy outlook 2008", Agence Internationale de l'Énergie (AIE) Ed., ISBN 978-92-64-04560-6.
- [2] Denman K.L., Brasseur G., Chidthaisong A., Ciais P., Cox P.M., Dickinson R.E., Hauglustaine D., Heinze C., Holland E., Jacob D., Lohmann U., Ramachandran S., da Silva Dias P.L., Wofsy S.C., Zhang X., **Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis**, Solomon, S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K.B., Tignor M., Miller H.L. Eds, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2007.
- [3] Magnani F., Mencuccini M., Borghetti M., Berbigier P., Berninger F., Delzon S., Grelle A., Hari P., Jarvis P.G., Kolari P., Kowalski A.S., Lankreijer H., Law B.E., Lindroth A., Loustau D., Manca G., Moncrieff J.B., Rayment M., Tedeschi V., Valentini R., Grace J., **The Human Footprint in the Carbon Cycle of Temperate and Boreal Forests**, *Nature*, 2007, 447 [7146], 849-851.
- [4] Stephens B.B., Gurney K.R., Tans P.P., Sweeney C., Peters W., Bruhwiler L., Ciais P., Ramonet M., Bousquet P., Nakazawa T., Aoki S., Machida T., Inoue G., Vinnichenko N., Lloyd J., Jordan A., Heimann M., Shibistova O., Langenfelds R.L., Steele L.P., Francey R.J., Denning A.S., **Weak Northern and Strong Tropical Land Carbon Uptake from Vertical Profiles of Atmospheric CO₂**, *Science*, 2007, 316 [5832], 1732-1735.
- [5] Sarmiento J.L., Gruber N., **Ocean Biogeochemical Dynamics**, Princeton University Press, Princeton, NJ, 2006, pp. 503.
- [6] Sabine C.L., Feely R.A., Gruber N., Key R.M., Lee K., Bullister J.L., Wanninkhof R., Wong C.S., Wallace D.W.R., Tilbrook B., Millero F.J., Peng T.-H., Kozyr A., Ono T., Rios A.F., **The Oceanic Sink for Anthropogenic CO₂**, *Science*, 2004, 305 [5682], 367-371.
- [7] Aumont O., Orr J.C., Monfray P., Ludwig W., Amiotte Suchet P., Probst J.-L., **Riverine-driven Intracontinental Transport of Carbon**, *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15, 393-405.
- [8] Amiotte Suchet P., Probst J.-L., Ludwig W., **Worldwide Distribution of Continental Rock Lithology: Implications for the Atmospheric/soil CO₂ Uptake by Continental Weathering and Alkalinity River Transport to the Oceans**, *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17, 1038.
- [9] Copard Y., Amiotte Suchet P. and Di-Giovanni C., **Storage and Release of Fossil Organic Carbon Related to Weathering of Sedimentary Rocks**, *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 258, 345-357.
- [10] Berner R.A., **The Long-term Carbon Cycle, Fossil Fuels and Atmospheric Composition**, *Nature*, 2003, 426 [6964], 323-326.
- [11] Berner R.A., **GEOCARBSULF: A Combined Model for Phanerozoic Atmospheric O₂ and CO₂**, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2006, 70, 5653-5664.
- [12] Amiotte Suchet P., Linglois N., Lévêque J., Andeux F., **13C Composition of Dissolved Organic Carbon in Upland Forested Catchments of the Morvan Mountains (France): Influence of Coniferous and Deciduous Vegetation**, *Journal of Hydrology*, 2007, 335, 354-363.
- [13] www.apesa.fr/captage_stockage_co2.html
- [14] Cadoret J.-P., Bernard O., **Lipid Biofuel Production with Microalgae: Potential and Challenges**, *Journal de la Société de Biologie*, 2008, 202, 201-211.
- [15] Fukuoka S., Tojo M., Hachiya H., Aminaka M., Hasegawa K., **Green and Sustainable Chemistry in Practice: Development and Industrialization of a Novel Process for Polycarbonate Production from CO₂ without Using Phosgene**, *Polymer Journal*, 2007, 39, 91-114.
- [16] Rivetti F., **The Role of Dimethyl Carbonate in the Replacement of Hazardous Chemicals**, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Ser. IIC: Chimie*, 2000, 3, 497-503.
- [17] Katrib Y., Deiber G., Mirabel P., Le Calvé S., George C., Mellouki A., Le Bras G., **Atmospheric Loss Processes of Dimethyl and Diethyl Carbonate**, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2002, 43, 151-174.
- [18] Pacheco M. A., Marshall C. L., **Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive**, *Energy Fuels*, 1997, 11, 2-29.
- [19] Fabbri D., Bevonni V., Notari M., Rivetti F., **Properties of a Potential Biofuel Obtained from Soybean Oil by Transmethylation with Dimethyl Carbonate**, *Fuel*, 2007, 86, 690-697.
- [20] Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F., **Improved Utilization of Renewable Resources: New Important Derivatives of Glycerol**, *Green Chemistry*, 2008, 10, 13-30.
- [21] projet ERA-Chimistry "Activation chimique du dioxyde de carbone et du méthane", ERA-Net 2008-2010; projet ANR international "Chimie et procédés pour le développement durable", 2009-2011; projet Germaine de Staël, 2009-2010.
- [22] Ballivet-Tkatchenko D., Jerphagnon T., Ligabue R., Plasseraud L., Poinot D., **The Role of Distannoxanes in the Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide**, *Applied Catalysis, A* 2003, 255, 93-99.
- [23] Ballivet-Tkatchenko D., Burgat R., Chambrey S., Plasseraud L., Richard P., **Reactivity of Di-tert-butylidimethoxystannane with Carbon Dioxide and Methanol: X-ray Structure of the Resulting Complex**, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2006, 691, 1498-1504.
- [24] Ballivet-Tkatchenko D., Chambrey S., Keiski R., Ligabue R., Plasseraud L., Richard P., Turunen H., **Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate with Supercritical Carbon Dioxide: Characterization of a Key Organotin Oxide Intermediate**, *Catalysis Today*, 2006, 115, 80-87.
- [25] Ballivet-Tkatchenko D., Chermette H., Plasseraud L., Walter, O., **Insertion Reaction of Carbon Dioxide into Sn-OR Bond. Synthesis, Structure and DFT Calculations of Di- and Tetranuclear Isopropylcarbonato tin(IV) Complexes**, *Dalton Transactions*, 2006, 5167-5175.
- [26] Tremblay J.-F., **CO₂ as Feedstock**, *Chemical Engineering News*, 2008, 86, 13.