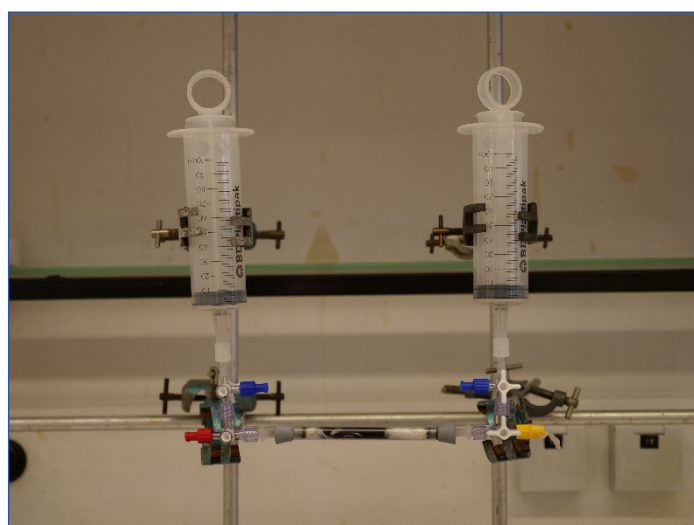




UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

« Projet de Communication Scientifique »

Transition des énergies fossiles vers les énergies renouvelables par le Power-to-Gas



Département de Chimie

Réalisé par

EL BEJJATI Mustafa, GIOLO Jim,
PARMENTIER Philippe et SAUBER Chris

Encadré par

LELOUP Jean-Christophe et OUADI Sana



Faculté
des
Sciences

2020-2021

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier Jean-Christophe Leloup et Sana Ouadi pour leur soutien et leur intérêt quant à notre sujet. Merci à vous de nous avoir accompagnés et encadrés tout au long de notre travail.

Ensuite, nous voulons remercier Thierry Visart de Bocarmé qui a été très enthousiaste quant à la réalisation de notre expérience et nous a aidé à comprendre de nombreux concepts liés à la cinétique de notre réaction.

Nous remercions également David Petitjean, Antoine Remy et Eric Schmitz pour leurs contributions, ils nous ont en effet fourni le matériel adéquat au bon fonctionnement de la réaction de Sabatier et ce, toujours avec une grande célérité et disponibilité.

Et pour finir, merci à Julien Vander Steen, Jehan Waeytens et Linus Nyssen qui nous ont fortement aidé quant à la réalisation, aux calculs et à l'interprétation de la chromatographie gazeuse.

Le dérèglement climatique ainsi que la lutte contre ce dernier est devenu un sujet dont personne, ou presque, n'ignore l'importance. Néanmoins, pouvoir expliquer la raison de ce dérèglement est souvent moins aisé pour des non-scientifiques. De manière très succincte, le dérèglement climatique peut être relié aux gaz à effet de serre [1]. Une solution serait alors de réduire le taux d'émission de ces gaz dans l'atmosphère [2,3]. Nous nous focaliserons ici sur le cas du CO₂ pour lequel une réduction serait possible par le biais de la transition énergétique. Cette dernière consiste à remplacer les sources d'énergie fossile, fortement utilisées mondialement et qui produisent d'importantes quantités de CO₂ [4,5,6], par des sources d'énergie renouvelable, comme l'énergie solaire ou éolienne [2,3].

Néanmoins, un des problèmes majeurs des énergies renouvelables par rapport aux énergies fossiles est que leur production est irrégulière car tributaire de différents facteurs tels que les conditions météorologiques [2,3,7]. Par exemple, les panneaux solaires dépendent de la présence du soleil et les éoliennes de celle du vent [2]. Ce faisant, la production en énergie peut s'avérer trop faible pour couvrir les besoins énergétiques en l'absence de soleil ou de vent et trop élevée si la météo est optimale pendant un certain temps, produisant alors un surplus. Nous arrivons ici à un autre problème, le surplus d'énergie produit qu'il faut pouvoir stocker afin de l'utiliser lorsque le besoin s'en fait sentir. Le *Power-to-Gas* permet de stocker ce surplus d'énergie produit sous forme de gaz [2,3], l'énergie contenu dans ces derniers permet ainsi, en effectuant leur combustion, de couvrir les besoins énergétiques de manière permanente (voir figure 1).

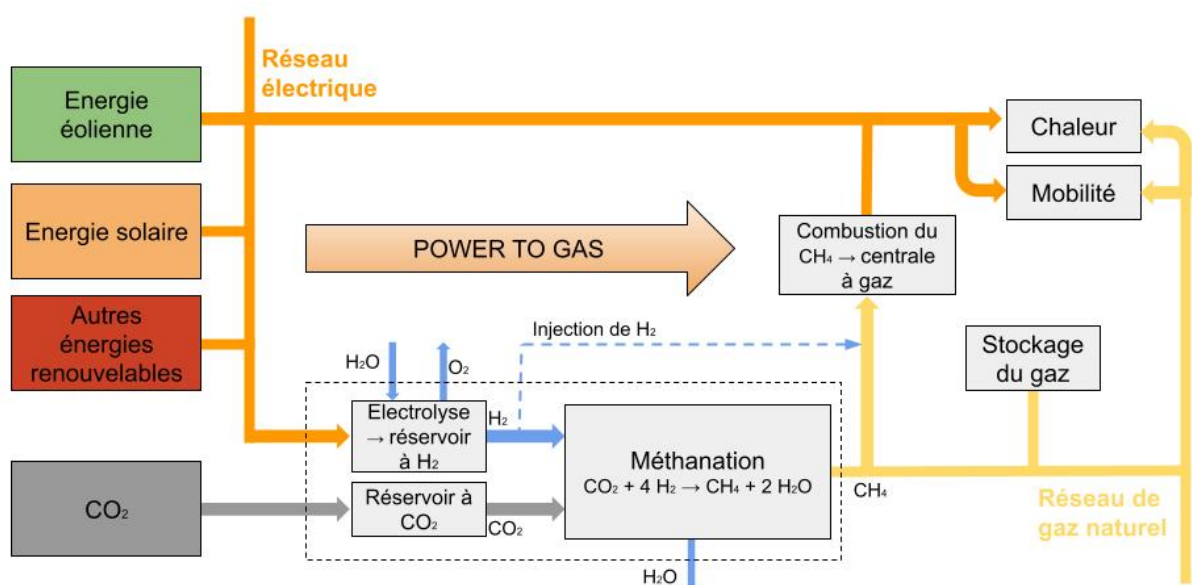
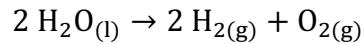


Figure 1 : Représentation du cycle du *Power-to-Gas* [8].

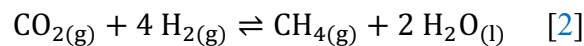
Le *Power-to-Gas* comporte deux étapes successives de formation de gaz (voir figure 1). La première consiste à former du dihydrogène (H₂) à partir de l'électrolyse de l'eau, effectuée au moyen des énergies renouvelables [2,3,9]. En voici l'équation chimique :



Le dihydrogène peut être stocké dans des réservoirs spéciaux et reconverti ensuite en électricité au moyen de piles à combustible ou de moteurs à combustion d'hydrogène. Une autre possibilité est de l'injecter dans le réseau de gaz naturel [10].

Néanmoins, le dihydrogène est difficilement stockable dans des réservoirs de gaz en raison de ses propriétés physico-chimiques [2,11,12]. De plus, le réseau de gaz naturel n'est pas adapté à l'injection d'une quantité importante de dihydrogène [9,10].

C'est pourquoi il existe une deuxième étape de formation de gaz dans le *Power-to-Gas*. Cette dernière consiste à mélanger du dihydrogène avec du dioxyde de carbone afin de former du méthane au moyen d'une réaction appelée méthanation ou encore, réaction de Sabatier [2,3]. En voici l'équation :



Le méthane a l'avantage d'être facilement stockable et peut aisément être injecté dans le réseau de gaz naturel, ce dernier étant parfaitement adapté [2,3,10]. De plus, nous pouvons voir que la réaction de méthanation nécessite du dioxyde de carbone. Cela implique que le CO₂ ne joue plus seulement le rôle d'un gaz à effet de serre mais aussi celui d'un composé qui peut être recyclé pour former du méthane, devenant ainsi un acteur de la transition énergétique [2].

D'un point de vue éducatif, le principe du *Power-to-Gas* permet en effet d'aborder de nombreux concepts comme la transition des énergies fossiles vers les énergies renouvelables, le dérèglement climatique, la méthanation, le procédé de combustion. De plus, nous pouvons réaliser une électrolyse (Annexe A) et la réaction de Sabatier (Annexe B), dont le bon fonctionnement peut être vérifié au moyen d'une chromatographie gazeuse (Annexe C). Nous clôturons le sujet en abordant le recyclage du dioxyde de carbone et le fonctionnement réel du *Power-to-Gas* (Annexe D).

ANNEXES

Annexe A

Electrolyse de l'eau

1. Objectif

L'électrolyse de l'eau constitue une des deux principales réactions du Power-to-Gas. Elle permet la production de dihydrogène qui sera par la suite utilisé dans la réaction de Sabatier. Dans cette partie nous aborderons l'électrolyse en général ainsi que celle de l'eau. Nous verrons également comment réaliser cette dernière et quelles interprétations nous pourrions en tirer.

2. Matériel

- Bloc d'alimentation de 12V (courant continu)
- Appareillage d'électrolyse
- 2 béchers de 250 mL
- Papier blanc à utiliser comme fond derrière les béchers afin de mieux percevoir les couleurs
- 400 mL de Na_2SO_4 1 M
- 20 mL d'une solution de vert de bromocrésol (indicateur)
- CH_3COOH 1 M
- H_2SO_4 1 M
- NaOH 1 M

3. Mode opératoire

Tout d'abord, préparez la solution de vert de bromocrésol. Dissolvez 0,1 g de l'indicateur dans 15 mL NaOH 0,01 M. Ensuite, diluez avec de l'eau afin d'obtenir un volume total de 250 mL. Ajoutez 20 mL de la solution de vert de bromocrésol à 400 mL de Na_2SO_4 1M. Ajuster le pH de la solution à un pH d'environ 4,5 en ajoutant du CH_3COOH 1M goutte par goutte tout en mélangeant. A ce pH, la solution aura une couleur vert clair. Remplissez l'unité d'électrolyse avec la solution tout en gardant suffisamment pour remplir deux béchers de 250 mL de manière égale.

Connectez le bloc d'alimentation afin de commencer l'électrolyse et laissez l'expérience se dérouler pour plusieurs minutes afin de produire suffisamment de gaz pour que ce dernier soit facilement observable et que l'indicateur change de couleur. Le temps nécessaire pour que cela se produise peut varier, prévoyez 15 à 20 minutes. Vous devriez pouvoir observer le ratio 2 : 1 du volume de dihydrogène par rapport au volume du dioxygène.

Les deux béchers comportant le reste de la solution peuvent être utilisés pour démontrer la couleur de la forme acide et celle de la forme basique du vert de bromocrésol en ajoutant respectivement du H_2SO_4 1 M ou du NaOH 1 M.

Afin d'obtenir plus d'informations quant à cette expérience, nous vous renvoyons à l'article suivant : [13].

4. Déroulement de la réaction, explications et interprétation

L'électrolyse, est une méthode qui consiste à convertir de l'énergie électrique, c'est-à-dire l'énergie que nous fournissons, en énergie chimique [14]. L'électrolyse, par exemple celle de l'eau, est une réaction d'oxydoréduction non spontanée que nous forçons à se faire au moyen d'une différence de potentiel appliquée [14].

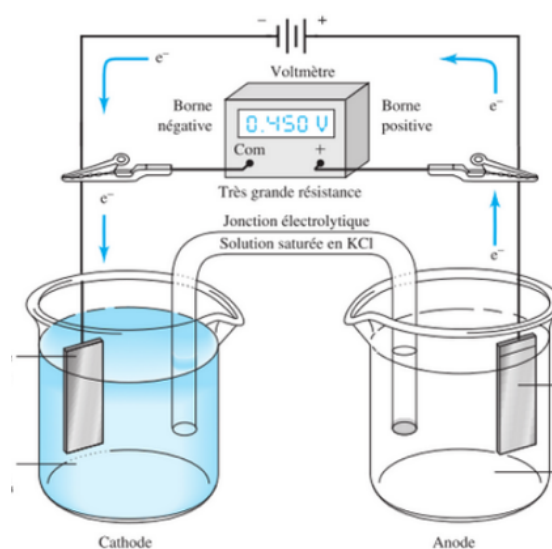
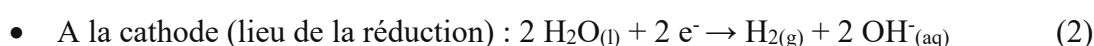
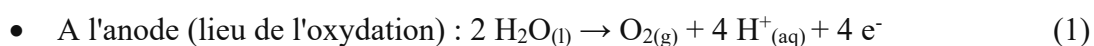


Figure 2 : Schéma d'une électrolyse.¹

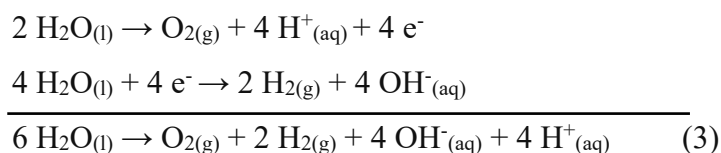
¹ Image issue de : Douglas A. Skoog, Donald M. West, Stanley R. Crouch, James F. Holler, Chimie analytique (3e éd.), Bruxelles, De Boeck, 2015, p. 449.

Une cellule électrochimique comme celle montrée sur la figure 2 comporte deux électrodes reliées par un fil électrique et immergées dans des solutions conductrices de composition différente [14]. Ces dernières comportent des anions ou des cations. Comme ces solutions sont différentes, nous devons les séparer physiquement en deux compartiments afin que les réactifs ne puissent pas réagir directement [14]. Dans le cas de l'électrolyse de l'eau, cela n'est pas nécessaire car nous partons d'un seul composé, d'une seule solution. Nous appliquons une différence de potentiel entre les deux électrodes, l'une d'entre elles, chargée négativement est appelée cathode et constitue le lieu de la réduction. L'autre, chargée positivement, est appelée anode et constitue le lieu de l'oxydation [14].

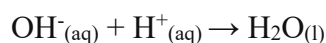
Passons à l'électrolyse de l'eau et à l'expérience évoquée qui permet de former, à partir de l'eau, par une réaction d'oxydoréduction, du dioxygène et du dihydrogène. En voici les équations [13] :



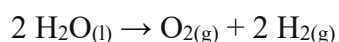
Pour trouver l'équation bilan, nous devons tout d'abord équilibrer le nombre d'électrons de part et d'autre de chaque équation [13] :



En tenant compte de l'équation de neutralisation [13] :



L'équation (3) nous donne l'équation de bilan de l'électrolyse de l'eau [13] :



Venons-en brièvement à l'interprétation de l'expérience. Tout d'abord, nous voyons pour cette dernière que le milieu est vert, ce qui correspond à la couleur du vert de bromocrésol à un pH de 4,5 [13]. Une fois que l'électrolyse est lancée, nous voyons que la couleur de la solution autour de chaque électrode varie au cours du temps.

A la cathode, la solution devient bleue, couleur prise par le vert de bromocrésol en milieu basique. Ce dernier est dû à la formation de OH^- , preuve également de la formation de H_2 comme nous pouvons le voir à l'équation (2). A l'anode, la solution devient jaune, couleur prise par le vert de bromocrésol en milieu acide. Ce dernier est dû à la formation de H^+ , preuve également de la formation de O_2 comme nous pouvons le voir à l'équation (1). De plus, nous pouvons démontrer la formule moléculaire de l'eau car le volume de dihydrogène formé est deux fois plus élevé que celui de dioxygène formé (voir figure 3) [13].

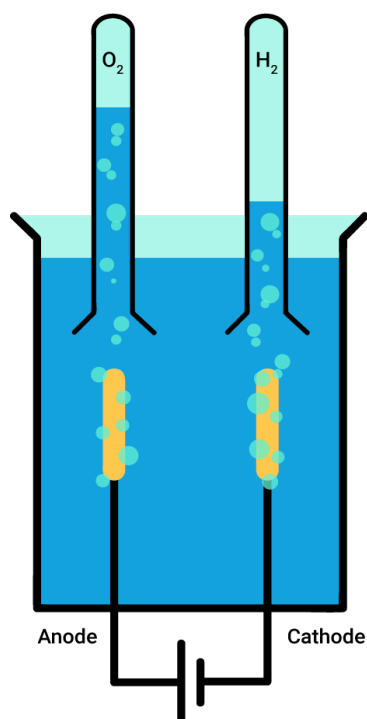


Figure 3 : Schéma du montage de l'électrolyse de l'eau.²

La dissociation de l'eau en dihydrogène et en dioxygène a un coût en énergie et ce dernier est élevé. En effet, il faut fournir 285 kJ/mol pour pouvoir transformer l'eau en ces deux produits gazeux [15].

² Image prise sur : <https://www.alloprof.qc.ca/fr/eleves/bv/chimie/l-electrolyse-de-l-eau-c1057>

L'électrolyse constitue un élément clé du Power-to-Gas en ce qu'elle permet de stocker le surplus d'électricité produit par les sources d'énergie renouvelable et ce, sous forme de gaz. Cette énergie électrique est donc transmise et stockée dans les gaz sous forme d'énergie chimique par le biais de l'électrolyse [14].

5. Conclusion

Nous pouvons ici constater l'importance de l'électrolyse en ce qu'elle permet de passer d'une forme d'énergie non stockable, l'énergie électrique, à une forme stockable, l'énergie chimique. Cette dernière est stockée au travers du dihydrogène. L'électrolyse permet ainsi de former à partir de l'eau le dihydrogène nécessaire pour la réaction de Sabatier, qui sera vue dans l'annexe suivante (Annexe B).

Annexe B

La réaction de Sabatier

1. Objectif

Nous allons ici décrire la réaction de Sabatier qui constitue l'une des deux réactions principales du Power-to-Gas. Elle permet de produire du méthane à partir du dihydrogène, formé par l'électrolyse de l'eau, et à partir du dioxyde de carbone. Nous aborderons tout d'abord les caractéristiques de cette réaction, sa thermodynamique ainsi que sa cinétique. Nous verrons également l'influence de ces derniers sur le matériel utilisé. Ensuite, il sera question du déroulement de la réaction, ce que nous pouvons observer pendant et après cette dernière. De plus, nous caractériserons chaque produit, c'est-à-dire le méthane et l'eau, afin de prouver le bon fonctionnement de la réaction.

2. Matériel

- 2 seringues à 100 mL compatibles avec un embout féminin luer-lock
- 4 valves à trois voies (2 embouts féminins luer-lock et 1 embout masculin luer-lock)
- 3 bouchons
- 1 bouchon d'injection
- 2 adaptateurs luer-lock féminin
- 2 bouchons de silicone perforés (diamètre de 1cm)
- 1 tube en quartz (diamètre de 1cm)
- Laine de verre
- Catalyseur nickel sur silice/alumine de la marque Merck
- Thermomètre à thermocouple
- Dihydrogène gazeux
- Dioxyde de carbone gazeux
- 4 pinces en métal
- Bec Bunsen
- Papier Watesmo
- Détecteur à méthane de la marque FORENSICS

- Paraffine
- Bécher

Remarque pour le système luer-lock :



Figure 4 : Image d'une valve à trois voies luer lock.³

Sur la figure 4, nous pouvons voir une valve à trois voies luer-lock dont l'embout à gauche correspond à un embout luer-lock masculin et les deux autres correspondent à des embouts féminins. Nous pouvons seulement visser un embout féminin sur un embout masculin pour combiner deux pièces de type luer-lock.

3. Mode opératoire

- Préparez la partie catalytique en remplissant le tube en quartz avec le catalyseur de nickel sur silice/alumine, sur une longueur d'environ 3-4 cm. Le catalyseur va être fixé dans le tube en mettant de la laine de verre de chaque côté de celui-ci. Bouchez le tube en quartz des deux côtés au moyen de deux bouchons perforés en silicone.
- Utilisez les 2 seringues de 100 mL, les 4 valves à trois voies, 1 bouchon d'injection, 3 bouchons, 2 adaptateurs luer-lock féminins, la partie catalytique préparée, les 4 pinces en métal et le thermomètre pour effectuer le montage suivant illustré à la figure 5 :

³ Image prise sur : <https://lcem.de/einzelteile/zubehoer/215/dreiwegehahn-luer-lock-w/w/m?c=6>.

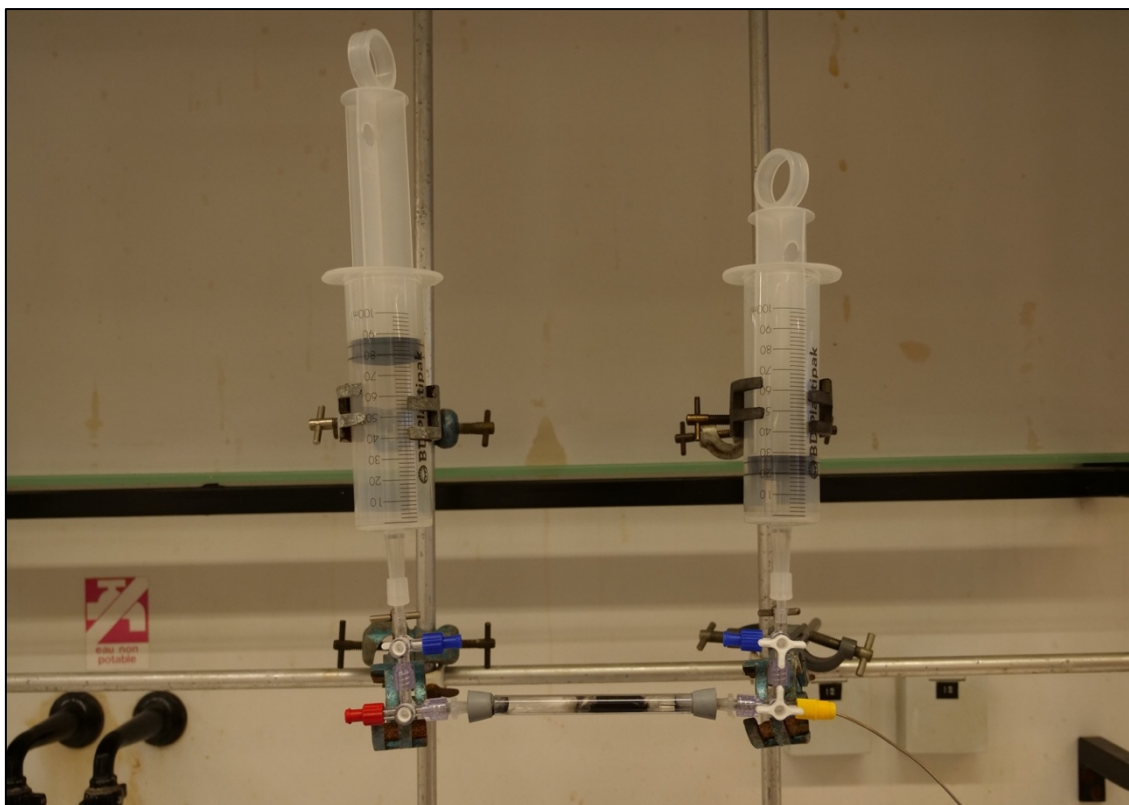


Figure 5 : Image du montage utilisé dans lequel la seringue de gauche est remplie avec 80 mL de dihydrogène et la seringue de droite est remplie avec 20 mL de dioxyde de carbone.

- Rincez tout le système avec du dihydrogène pour chasser le dioxygène de ce dernier. Veillez à ce que votre système soit bien étanche et qu'il n'y a aucune fuite de gaz.
- Remplissez une seringue avec 80 mL de dihydrogène et l'autre seringue avec 20 mL de dioxyde de carbone (voir figure 5).
- Chauffez le catalyseur à environ 300-350 °C au moyen d'un bec Bunsen et gardez la température constante pendant toute la manipulation.
- Arrivé à 300-350 °C, mélangez les deux gaz en faisant passer le dioxyde de carbone dans la seringue du dihydrogène afin que le volume dans cette seringue soit de 100 mL.
- Après avoir mélangé les gaz, faites passer le mélange sur le catalyseur en le faisant passer d'une seringue à l'autre avec une vitesse d'environ 3 mL/s. Répétez ce passage (environ 8-14 fois) jusqu'à ce que le volume final reste constant, volume d'environ 20 mL dans la seringue.
- Prouvez la présence de méthane avec un détecteur à méthane. Pour cela, fermez la seringue contenant le méthane et injectez son contenu dans un bécher fermé par de la paraffine et comportant la sonde du détecteur (voir figure 6). Le détecteur émet un son, ce qui indique bien la présence de méthane.



Figure 6 : Montage pour le détecteur de méthane.

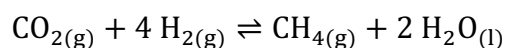
- Prouvez la présence d'eau avec du papier Watesmo, qui passe d'une couleur bleu pâle à du bleu foncé au contact de l'eau. Frottez alors le papier contre les parois de votre système où des gouttes d'eau sont présentes et observez s'il y a un changement de couleur.

4. Déroulement de la réaction, explications et interprétation

Nous abordons ici les différents aspects de la réaction de Sabatier. Nous décrivons tout d'abord sa thermodynamique, sa cinétique et leur impact sur le montage (Section I). Ensuite, il sera question du déroulement et de la preuve du bon fonctionnement de la réaction (Section II).

Section I – Thermodynamique, cinétique et leur impact sur le montage

Comme indiqué sur la page 3 de notre document, la réaction de Sabatier est décrite par l'équation chimique suivante :



Il s'agit d'une réaction d'équilibre, exothermique ce qui veut dire qu'elle dégage de la chaleur pendant son déroulement et de plus, elle possède une énergie d'activation appréciable [2].

Or, puisque nous parlons d'équilibre et d'énergie d'activation pour cette réaction, cela nous permet d'aborder une première partie importante de la réaction de Sabatier : la thermodynamique et la cinétique.

- Thermodynamique et loi de Le Chatelier

La thermodynamique étudie la transformation et le transfert des énergies, elle permet de prédire si une réaction est spontanée, donc faisable au niveau énergétique. Autrement dit, s'il est possible de former les produits [16,17]. En thermodynamique, la grandeur qui nous indique si une réaction est spontanée ou non est l'enthalpie libre de réaction, encore appelé énergie libre de Gibbs, noté ΔG . Elle est donnée par la relation suivante [16] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

où ΔH est l'enthalpie de la réaction, ΔS est l'entropie de la réaction [16].

Généralement, nous exprimons la loi ci-dessus dans les conditions standards, qui sont 1 mol/L pour une solution et 1 bar pour un composé gazeux. Ceci donne alors [16] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

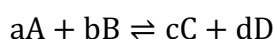
Expliquons brièvement le sens des différents termes. ΔH° est l'enthalpie standard de la réaction, elle indique si la réaction libère de la chaleur ($\Delta H^\circ < 0$), elle est alors exothermique ou absorbe de la chaleur ($\Delta H^\circ > 0$), elle est alors endothermique [16]. Dans le cas de la réaction de Sabatier nous avons $\Delta H^\circ = -252,9 \text{ kJ/mol}$ pour une température de 298K, ce qui veut dire que notre réaction est exothermique et libère donc de la chaleur [2]. ΔS° est l'entropie standard de la réaction, nous n'aborderons pas ce point en détail [16] et ΔG° est l'enthalpie libre standard de la réaction [16].

L'enthalpie libre standard de la réaction permet d'indiquer, selon le signe de sa valeur, si une réaction est spontanée ou non. Si l'enthalpie libre standard est négative ($\Delta G^\circ < 0$), la réaction est alors spontanée, il y aura donc formation des produits. Tandis que si l'enthalpie libre standard est positive ($\Delta G^\circ > 0$), alors la réaction est non spontanée, il n'y aura pas de formation de produits [16].

Dans le cas de la réaction de Sabatier nous avons un $\Delta G^\circ = -130,8 \text{ kJ/mol}$ pour une température de 298 K, ce qui indique que la réaction est spontanée et donc thermodynamiquement favorable. Il y aura donc formation des produits [16,18]. Une remarque importante est encore à faire sur le ΔG et le ΔG° , la différence entre les deux est que le ΔG° ne change pas quand la réaction avance, pour une réaction à une température donnée, contrairement au ΔG qui lui change quand la réaction avance [16].

Nous pouvons maintenant nous demander quel est le lien entre cette spontanéité et l'équilibre de la réaction. Mais pour faire ceci, définissons tout d'abord la constante d'équilibre et ce qu'est vraiment un équilibre chimique. Lorsqu'il y a un équilibre chimique, la réaction directe et la réaction inverse se produisent en même temps et à une même vitesse. A l'équilibre, la concentration ou pression de chaque réactif et produit ne change plus [16]. Chaque équilibre chimique est défini par une constante d'équilibre [16].

Si nous avons la réaction suivante :



Nous posons, pour cette réaction, que tous les composés sont des gaz et que nous travaillons avec des pressions. Alors, la constante d'équilibre K est définie comme suit :

$$K = \frac{(P_C)^c \times (P_D)^d}{(P_A)^a \times (P_B)^b}$$

où P_A est la pression du composé A et a le coefficient stoechiométrique du gaz A, P_B est la pression du composé B et b le coefficient stoechiométrique du gaz B, P_C est la pression du composé C et c le coefficient stoechiométrique du gaz C, P_D est la pression du composé D et d le coefficient stoechiométrique du gaz D [16].

Remarque : Si nous travaillons avec des solutions, nous devons alors remplacer les pressions par des concentrations.

Dans le cas de notre réaction, cette constante d'équilibre s'écrit de la façon suivante :

$$K = \frac{(P_{\text{CH}_4})^1 \times [\text{H}_2\text{O}]^2}{(P_{\text{H}_2})^4 \times (P_{\text{CO}_2})^1}$$

Mais cette constante d'équilibre est reliée à l'enthalpie libre standard de la réaction par la formule suivante [16] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K)$$

où ΔG° est l'enthalpie libre standard de la réaction, K est la constante d'équilibre, T la température de notre milieu réactionnel et R est la constante des gaz parfaits [16].

Mais cela confirme ce que nous avons déjà dit. Si l'enthalpie libre standard est négative ($\Delta G^\circ < 0$) alors la réaction est dite spontanée, car le $\ln(K)$ doit être positif et alors $K > 1$ ce qui veut dire que l'équilibre est déplacé vers la droite et que les produits sont formés. Si l'enthalpie libre standard est positive ($\Delta G^\circ > 0$) alors la réaction est dite non spontanée, comme le $\ln(K)$ doit être négatif et alors $K < 1$ ce qui veut dire que l'équilibre est déplacé vers la gauche et que les produits ne sont pas formés [16]. De même, plus le ΔG° est positif ou négatif, plus la constante d'équilibre est grande ou petite et plus l'équilibre va être déplacé respectivement vers les produits ou les réactifs.

Pour la réaction de Sabatier, il s'agit aussi d'un équilibre chimique dont la constante d'équilibre est plus grande que 1 car l'enthalpie libre standard est négative, ce qui veut dire que l'équilibre est déplacé vers les produits. Nous formons donc du méthane et de l'eau. Mais chaque équilibre chimique est un équilibre dynamique, ce qui veut dire que nous pouvons changer la constante d'équilibre en variant la température et la pression pour déplacer l'équilibre vers les produits ou vers les réactifs. Comme la réaction de Sabatier est aussi un équilibre, ce dernier va réagir à ces variations et nous allons utiliser ce principe pour déplacer un maximum l'équilibre vers la formation des produits afin de former le plus de méthane possible [2,16].

Nous utilisons ainsi le principe de Le Chatelier, qui dit : « *Quand on applique une contrainte à un système en équilibre dynamique, l'équilibre a tendance à évoluer pour minimiser les effets de cette contrainte* » [16].

Illustrons ce principe pour la réaction de Sabatier à l'aide de l'exemple d'une augmentation de pression et de température et comment ces augmentations influencent l'équilibre.

Tout d'abord, nous appliquons une pression à l'aide des seringues sur le mélange gazeux afin de déplacer l'équilibre vers la formation des produits. En regardant l'équation de la réaction de Sabatier, nous pouvons voir 5 moles de gaz pour les réactifs et 1 mole de gaz pour les produits. Ainsi, si nous appliquons une pression sur notre système, selon la loi de Le Chatelier, la composition gazeuse de notre système va changer de manière à minimiser l'augmentation de pression résultante [16]. Cela se fait en transformant le dihydrogène et dioxyde de carbone en méthane. Nous passons dès lors de 5 moles de gaz à 1 seule mole de gaz, ce qui permet de réduire la pression totale selon la loi des gaz parfaits [16]. Nous déplaçons ainsi l'équilibre vers la formation des produits que sont le méthane et l'eau. Ceci explique aussi notre choix pour les embouts luer-lock qui permettent d'obtenir un système étanche afin d'appliquer cette pression. Une fuite de gaz serait problématique car nous perdriions alors du produit et des réactifs et de plus, il ne serait pas possible de compresser le gaz, réduisant la quantité de méthane formé.

Ensuite, nous appliquons une augmentation de température sur le système. Expérimentalement, nous pouvons déterminer que, pour les réactions exothermiques, comme celle de Sabatier, quand la température du système augmente, l'équilibre est déplacé vers les réactifs (K diminue) et quand la température diminue, l'équilibre est déplacé vers les produits (K augmente) [16]. Or, ceci concorde tout à fait avec la loi de Le Chatelier car si l'équilibre est déplacé vers les réactifs pour une réaction exothermique, la quantité de chaleur libérée devient plus petite, ce que nous pouvons considérer comme une compensation à l'augmentation de température [16]. La réaction de Sabatier permettrait donc de former plus de méthane aux températures basses qu'aux températures élevées.

Dans notre cas, nous appliquons bien une pression pour déplacer l'équilibre vers les produits, mais au lieu de faire la réaction de Sabatier à température ambiante ou en refroidissant, nous l'effectuons en chauffant à environ 300-350 °C, ce qui entre en conflit avec la thermodynamique et la loi de Le Chatelier.

C'est ainsi que rentre en jeu le deuxième aspect important dans la réaction de Sabatier, la cinétique. Cette dernière permet d'expliquer pourquoi la réaction se fait à 300-350 °C, température contradictoire aux notions vues ci-dessus. Nous approfondirons également le concept de catalyse et le choix du matériel utilisé.

- Cinétique et catalyse

La cinétique étudie la vitesse des réactions et dans le cas des équilibres, elle donne la vitesse pour atteindre l'équilibre [17]. En général, il n'y a pas de lien entre la thermodynamique et la cinétique d'une réaction. Une réaction spontanée n'est pas forcément rapide et ainsi, une réaction thermodynamiquement favorable ne pourrait pas se faire car elle serait trop lente [17]. Dans le cas de la réaction de Sabatier, nous nous trouvons dans ce cas-ci, car thermodynamiquement elle est favorable mais la cinétique de la réaction est très lente étant donné que la réaction possède une énergie d'activation considérable, de l'énergie qu'il faut fournir pour lancer la réaction [2]. Cette énergie d'activation élevée provient du fait que la molécule de CO_2 possède deux doubles liaisons CO qui sont très fortes et stables et qui sont donc difficiles à casser pour former du méthane [19,20]. Nous devons fournir beaucoup d'énergie afin de casser ces liaisons, ce qui revient à chauffer très fortement. Néanmoins, comme évoqué plus haut, ce chauffage est très défavorable pour la thermodynamique. Afin d'augmenter la conversion des réactifs en méthane, il faut alors trouver un moyen de ne pas trop chauffer tout en ayant une vitesse de réaction suffisamment rapide.

C'est pourquoi nous devons utiliser un catalyseur pour la réaction de Sabatier qui, dans notre cas est un catalyseur nickel sur silice/alumine (voir figure 7) [2].

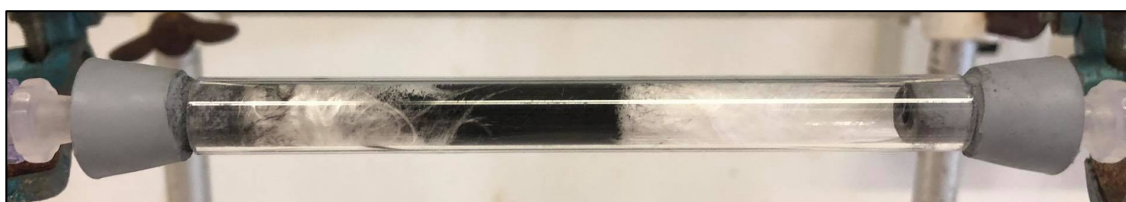


Figure 7 : Unité catalytique contenant du nickel sur silice/alumine entouré de la laine de verre.

Un catalyseur est une espèce qui permet d'augmenter la vitesse de la réaction par une baisse de l'énergie d'activation, en utilisant un mécanisme différent, moins demandeur en énergie [17].

Notons que le catalyseur n'est pas consommé lors de la réaction et se retrouve à la fin de la réaction dans son état initial [17]. Dans notre cas, le nickel sur silice/alumine permet d'abaisser l'énergie d'activation, permettant ainsi de diminuer la chaleur, soit l'énergie à apporter au système.

Le type de catalyse utilisée pour la réaction de Sabatier s'appelle la catalyse hétérogène, où le catalyseur se trouve dans un autre état physique que les produits et les réactifs. Ceci est le cas dans la réaction de Sabatier où le nickel sur silice/alumine se trouve à l'état solide et les réactifs et produits sont des gaz et des liquides [17]. Un catalyseur hétérogène est normalement constitué de particules métalliques qui, pour notre catalyseur, sont les particules de nickel dispersées sur une surface, appelée encore support et qui, dans notre cas, est la silice/alumine ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) (voir figure 8) [17].

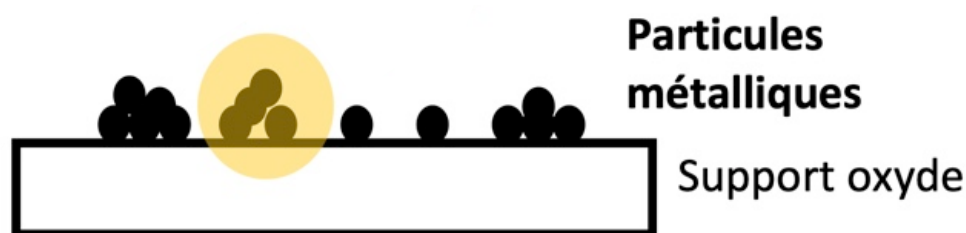


Figure 8 : Schéma d'un catalyseur hétérogène composé de particules métalliques et du support.⁴

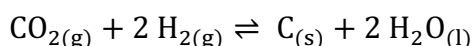
La catalyse hétérogène se fait au niveau des particules de métal et comporte trois étapes principales : l'adsorption des réactifs, la réaction en tant que telle et la désorption des produits [17]. Nous devons cependant noter que toute cette catalyse se fait seulement sur la surface de ces particules métalliques [17]. Dans notre cas, les particules de nickel permettent d'adsorber le dihydrogène et le dioxyde de carbone et de les faire réagir sur leur surface, pour finalement libérer le méthane. Néanmoins, aujourd'hui encore le mécanisme complet de la catalyse de la réaction de Sabatier est inconnu, il existe plusieurs hypothèses sur ce dernier [21].

⁴ Thierry Visart de Bocarmé, *Cinétique chimique*, Syllabus, Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences – Sciences chimiques, Bruxelles, 2020-2021, p. 6.

Le support a aussi des fonctions importantes. Celui-ci permet de séparer les particules les unes des autres. Ceci est nécessaire car la catalyse se fait au niveau de la surface des particules métalliques. Ces dernières ne doivent pas se toucher sous peine de perdre de la surface réactionnelle [17,21]. De plus, le support permet d'évacuer la chaleur de ces réactions exothermiques permettant ainsi que le catalyseur reste à la même température [17]. Garder la température constante a deux raisons principales.

Premièrement, chaque catalyseur a une température où la catalyse fonctionne de manière optimale. Pour notre catalyseur cette température se trouve à 300-350 °C [2,22].

Deuxièmement, si le catalyseur de nickel sur silice/alumine devient trop chaud (au-dessus de 600 °C), l'activité catalytique commence à diminuer car il y a déposition de carbone sur le catalyseur, formé par la réaction de Bosch dont l'équation chimique est la suivante [1,23] :



Venons-en maintenant au choix du catalyseur pour la réaction de Sabatier. Selon le catalyseur utilisé, la réaction fonctionne plus ou moins bien. Une chose importante est à noter en catalyse, le choix du catalyseur est basé sur des expériences. Donc, en essayant plusieurs types de métaux nous trouvons celui qui convient le mieux pour une certaine réaction. Il n'est pas possible de déterminer théoriquement le meilleur catalyseur car cela nécessite des expérimentations.

Pour la réaction de Sabatier, ces expériences ont montré que les métaux du groupe VIII du tableau périodique, comme le ruthénium, le nickel, le fer et le cobalt, sont ceux avec lesquels la réaction de Sabatier fonctionne le mieux [18]. Mais parmi ceux-ci, le nickel et surtout le ruthénium sont les plus actifs et effectifs pour cette réaction [18]. La figure 9 illustre ces deux métaux.

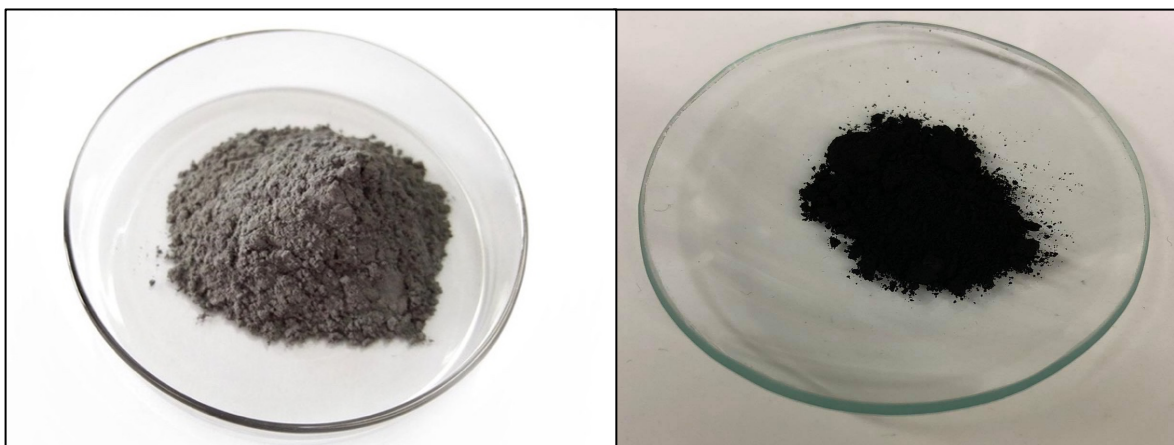


Figure 9 : A gauche, nous pouvons voir de la poudre de ruthénium et à droite, il s'agit de notre catalyseur nickel sur silice/alumine.⁵

Le nickel a deux désavantages par rapport au ruthénium. Tout d'abord, le nickel doit être activé par du dihydrogène. La raison est la suivante, le nickel se trouve sous sa forme oxydé NiO au contact de l'air et cette forme est catalytiquement moins active que le Ni. Il faut donc réduire l'oxyde de nickel au moyen du dihydrogène pour donner du Ni. Or, ce problème d'oxydation n'est pas présent pour le ruthénium car il s'agit d'un métal noble, métal qui ne s'oxyde pas [24,25]. Deuxièmement, au-dessus de 600 °C, le nickel va être empoisonné par du carbone formé par la réaction de Bosch, diminuant ainsi l'activité catalytique du catalyseur. Mais cette réaction n'a pas lieu pour le ruthénium [2,23,24]. Cela explique pourquoi le ruthénium est un meilleur catalyseur que le nickel pour la réaction de Sabatier.

La question qui se pose alors est : pourquoi prenons-nous plus souvent le catalyseur de nickel pour la réaction de Sabatier ? Cela s'explique par le fait que le ruthénium est un métal noble et donc beaucoup plus cher que le nickel. C'est donc un facteur économique qui fait que nous privilégions le nickel au ruthénium [26].

⁵ Image du ruthénium prise sur : <https://french.alibaba.com/product-detail/99-95-ru-catalyst-ruthenium-metal-powder-price-ruthenium-catalyst-ruthenium-powder-60437596867.html>

Un catalyseur de fer est également envisageable, ce dernier étant également moins coûteux que le ruthénium. Néanmoins, nous préférons à nouveau le catalyseur de nickel car le fer a une activité catalytique qui diminue fortement après quelques jours, cela étant dû à un dépôt de carbone sur sa surface catalytique [26]. Il faut donc faire un compromis entre le facteur économique et le facteur d'activité. Ce qui, dans notre cas, revient à choisir le nickel comme catalyseur.

- Compromis entre la cinétique et la thermodynamique

Après avoir expliqué les aspects de la thermodynamique et de la cinétique, venons-en maintenant à l'explication de la température appliquée à notre système, qui est de 300-350 °C [22]. Pour l'aspect thermodynamique de la réaction de Sabatier, nous nous demandons pourquoi appliquer cette température alors qu'elle est contradictoire avec la loi de Le Chatelier si nous désirons former les produits, donc ici le méthane.

Le choix de la température est un compromis entre le facteur thermodynamique et le facteur cinétique. Nous devons choisir la température de telle sorte que le catalyseur est bien activé tout en s'assurant que l'équilibre reste fortement déplacé vers la formation des produits [18]. A nouveau, la température optimale de conversion du H_2 et du CO_2 en méthane est trouvée expérimentalement. Pour la réaction de Sabatier, cette température se trouve à 300-350 °C [22].

Au-dessus de cette température, la réaction inverse commence à avoir trop de poids et de plus, l'intégrité du catalyseur commence à devenir problématique. En dessous de cette température, l'équilibre est davantage déplacé vers la formation des produits mais il commence à y avoir des problèmes au niveau de la cinétique de la réaction qui s'avère alors trop lente [22]. Nous voyons bien que c'est impossible d'avoir à la fois la température optimale pour l'aspect cinétique et pour l'aspect thermodynamique, il faut donc faire un compromis dans l'optique de former le plus de méthane possible.

Section II – Déroulement et preuve du bon fonctionnement de la réaction de Sabatier

Venons-en maintenant au déroulement et aux observations de la réaction ainsi qu'aux explications des étapes effectuées. De plus, nous expliquerons comment prouver que notre réaction a bien fonctionné.

- Préparation et déroulement de la réaction

Tout d'abord, avant de commencer la réaction de Sabatier, nous devons rincer tout notre système avec du dihydrogène avant de chauffer le tube en quartz. Ce rinçage est nécessaire pour deux raisons.

La première est que le dihydrogène peut former, avec le dioxygène présent dans l'air, un mélange explosif quand nous le chauffons trop fort [2]. De plus, les métaux comme le nickel favorisent encore ces réactions d'explosion [2]. C'est pourquoi nous devons chasser l'air de notre système en le remplaçant par du dihydrogène afin que, lorsque nous le chauffons notre catalyseur, il n'y ait pas de dioxygène qui puisse se mélanger avec le dihydrogène.

La deuxième raison est que le nickel est un métal qui s'oxyde facilement au contact du dioxygène se trouvant dans l'air [25]. Lorsque le nickel se trouve dans le tube en quartz, il est au contact de l'air et est alors oxydé à sa surface, formant ainsi une couche d'oxyde de nickel (NiO). Or, le NiO est catalytiquement moins actif que le nickel non oxydé, comme évoqué précédemment [25]. C'est pourquoi nous devons réduire l'oxyde de nickel par le dihydrogène et chasser le dioxygène du système afin que le nickel réduit ne puisse plus se réoxyder [24,25]. Il est important d'effectuer cette réduction avant de chauffer, car plus le milieu est chaud, plus la couche d'oxyde de nickel va être épaisse. Ce faisant, il n'est plus possible de réduire la totalité du nickel par le dihydrogène à des températures élevées, comme celle de 300-350 °C et l'activité catalytique reste alors diminuée [25,27]. C'est pourquoi le rinçage avec le dihydrogène est très important, tant au niveau de la sécurité que pour le bon fonctionnement de la réaction.

Après avoir rincé notre système et chauffé notre catalyseur, nous pouvons effectuer la réaction de Sabatier où nous mélangeons tout d'abord le dihydrogène avec le dioxyde de carbone pour ensuite faire passer ce mélange plusieurs fois d'une seringue à l'autre. Ceci est nécessaire car la réaction se fait seulement au niveau du catalyseur et pas dans les autres parties du système.

Ainsi, à chaque passage du mélange à travers le catalyseur, une partie des réactifs est transformée en eau et en méthane, jusqu'à ce que nous atteignons l'équilibre et qu'il ne soit plus possible de former plus de méthane.

Une fois l'équilibre atteint, la réaction est terminée. Cela est indiqué par un volume de gaz total qui reste constant, à environ 20 mL. Nous allons maintenant expliquer pourquoi le volume passe de 100 mL à 20 mL et pourquoi cela nous indique la fin de la réaction (voir figure 10).

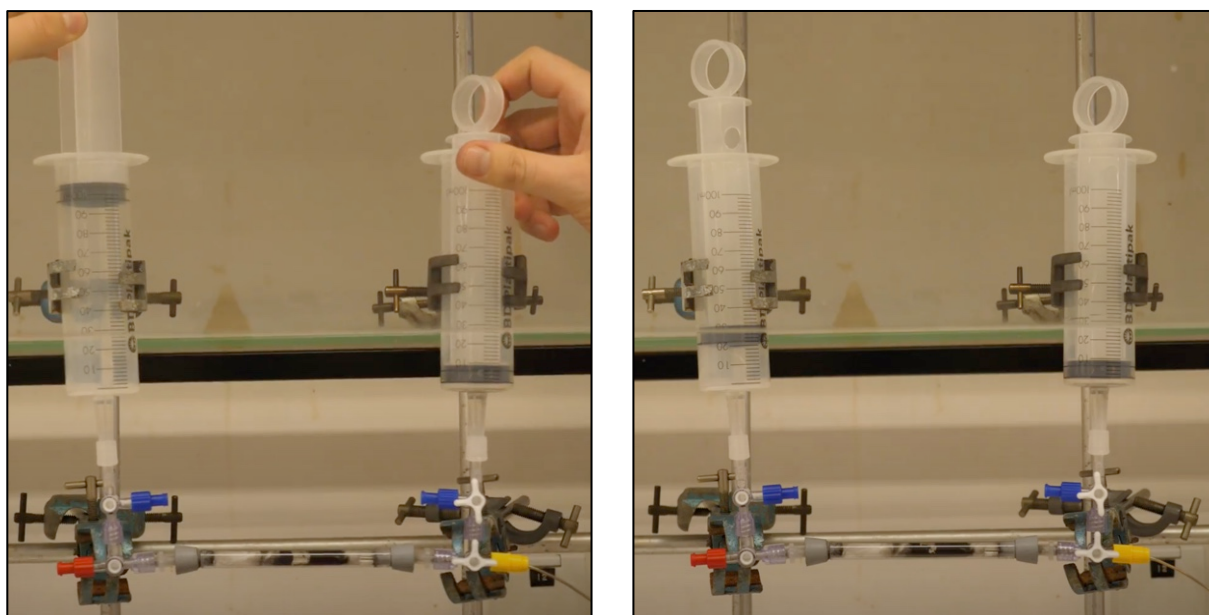


Figure 10 : L'image à gauche montre le mélange initial de gaz avec un volume total de 100 mL, l'image à droite montre le volume final de gaz qui est de 20 mL.

Tout d'abord, nous constatons que le volume total de gaz, initialement à 100 mL, diminue à chaque passage à travers le catalyseur jusqu'à ce qu'il atteigne un volume de 20 mL. Ceci est la conséquence du principe d'Avogadro qui dit : « Dans les mêmes conditions de température et de pression, un nombre donné de molécules de gaz occupe le même volume quelle que soit leur nature chimique » [16].

Le principe d'Avogadro est relié à la formule suivante [16] :

$$V_m = \frac{V}{n}$$

où V_m est le volume molaire, n est le nombre de moles d'un gaz et V est le volume occupé par le gaz.

Le volume molaire de n'importe quel gaz est proche de $22,4 \text{ L} \times \text{mol}^{-1}$ à 0°C et 1 atm . Celui d'un gaz parfait est égal à $22,41 \text{ L} \times \text{mol}^{-1}$ à 0°C et 1 atm . Dans notre cas, cela veut dire qu'une mole de dihydrogène occupe le même volume qu'une mole de dioxyde de carbone ou qu'une mole de méthane. Mais si nous regardons l'équation de la réaction de Sabatier nous constatons que 5 moles de gaz vont former une seule mole de gaz. Puisqu'une mole de gaz occupe toujours le même volume et que nous passons de 5 moles à 1 mole de gaz, cela veut dire que le volume occupé par les gaz va être 5 fois plus petit. Cela explique que nous passons d'un volume initial de 100 mL de gaz à un volume final de 20 mL. Ceci peut aussi être montré par la formule liée au principe d'Avogadro :

$$V_m = \frac{V_{\text{initial de gaz}}}{n_{\text{initiale de gaz}}} = \frac{V_{\text{final de gaz}}}{n_{\text{final de gaz}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{n_{\text{final de gaz}}}{n_{\text{initiale de gaz}}} \times V_{\text{initial de gaz}} = V_{\text{final de gaz}}$$

Pour la réaction de Sabatier : $n_{\text{final de gaz}} = 1 \text{ mol}$ et $n_{\text{initiale de gaz}} = 5 \text{ mol}$

Cela donne :

$$\frac{1}{5} \times V_{\text{initial de gaz}} = V_{\text{final de gaz}}$$

Cela montre bien que le volume initial est réduit d'un facteur 5, ce qui correspond exactement à notre observation.

De plus, cette loi permet d'expliquer pourquoi la réaction peut être considérée comme terminée une fois les 20 mL de gaz atteints. Avec une quantité importante de dihydrogène ou de dioxyde de carbone, le volume serait plus élevé.

Ceci permet d'introduire notre dernière partie sur la réaction de Sabatier, pour laquelle nous expliquerons quelles sont nos observations après avoir fait la réaction et comment utiliser ces dernières ainsi que des preuves supplémentaires pour vérifier le bon fonctionnement de notre réaction.

- Observations en fin de réaction et preuves de la présence des produits

Commençons par le méthane. Comme évoqué précédemment, la réduction du volume total de gaz d'un facteur 5 nous laisse à penser que du méthane s'est formé et que la réaction a donc fonctionné. Cependant, afin d'être certain qu'il s'agisse vraiment de méthane et qu'il n'y avait pas de fuite dans notre système, qui aurait également permis de réduire le volume de 100 mL à 20 mL, nous allons détecter le méthane à l'aide d'un détecteur. Pour ce faire, nous avons pris un bécher fermé par de la paraffine, qui comporte la sonde du détecteur et dans lequel le gaz de la seringue a été injecté.

A l'air libre, il s'avère difficile de mettre en contact le contenu de la seringue avec la sonde du détecteur, le méthane se disperse et se dilue alors dans l'air, rendant ainsi impossible l'obtention d'une mesure correcte sur un plus grand laps de temps. Cela explique pourquoi nous faisons cette mesure dans un bécher fermé car ainsi, le méthane va rester au sein de ce dernier et la sonde reste entourée de méthane. Le détecteur affiche la quantité de méthane en ppm (parts per million) et émet également un son lorsqu'il détecte la présence du gaz. Une quantification n'a pas de sens ici car le méthane se mélange avec l'air qui se trouve dans le bécher et par conséquent, la valeur de la concentration est trop faible à cause de cette dilution. L'analyse est seulement qualitative afin de prouver le bon fonctionnement de la réaction.

Concernant l'eau, nous pouvons observer des gouttes d'eau réparties dans tout le système (voir figure 11). Ces dernières ne peuvent provenir que de la réaction de Sabatier car nous avons préalablement chassé l'air, qui contient aussi de l'eau, du système. Ces gouttes sont donc un autre indice que la réaction s'est bien déroulé et que nous avons formé les produits [2].



Figure 11 : Présence de gouttes d'eau formées par la réaction de Sabatier dans l'embout féminin de la valve à trois voies.

A nouveau, afin d'être certains que le liquide formé est vraiment de l'eau, nous utilisons du papier Watesmo qui permet de déterminer la présence de l'eau. Ce papier est de couleur bleu pâle et devient bleu foncé lorsqu'il entre en contact avec de l'eau, permettant ainsi de détecter si un liquide est bel et bien de l'eau [28]. Dans notre cas, nous avons frotté au niveau des valves à trois voies où des gouttes de liquide étaient observables. Le papier Watesmo est alors passé d'une couleur bleu pâle à une couleur bleu foncé (voir figure 12), ce qui prouve la présence d'eau.

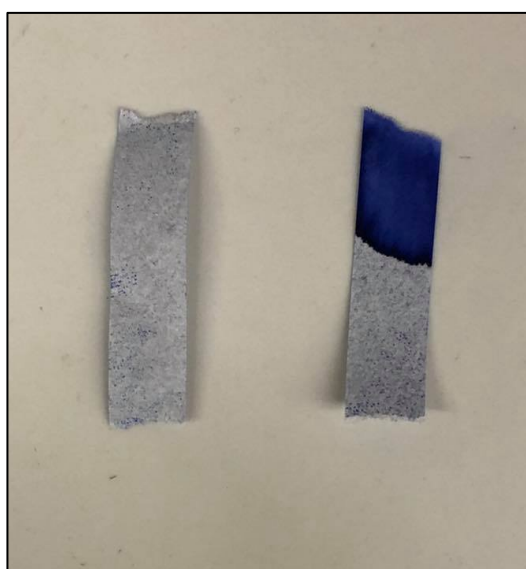


Figure 12 : A gauche, le papier Watesmo avant le contact avec l'eau et à droite, le papier Watesmo après le contact avec l'eau.

Il a donc été démontré que les deux produits sont présents en fin de réaction, attestant ainsi du bon fonctionnement de cette dernière. Cependant, nous n'avons pas pu déterminer si la conversion des réactifs en méthane est élevée. La réduction du volume de 100 mL à 20 mL donne déjà des indices mais afin d'être certains et précis, nous devons utiliser une autre technique. C'est pourquoi nous avons encore effectué une chromatographie gazeuse afin de déterminer exactement la composition du mélange obtenu en fin de réaction et c'est ce dont nous parlerons dans l'annexe suivante (voir Annexe C).

5. Conclusion

Nous avons pu le constater, la réaction de Sabatier permet d'aborder un grand nombre de sujets. De la thermodynamique à la cinétique en passant par la loi de Le Chatelier et la catalyse. Il est particulièrement intéressant de relier la thermodynamique à la cinétique concernant la température optimale et de mettre en avant la nécessité de faire un compromis quant à cette dernière afin d'obtenir la meilleure conversion en méthane possible. Il est également appréciable de pouvoir prouver la présence de nos produits au moyen de différentes observations et de tests variés. En général, cette expérience permet bien de montrer comment transformer du dihydrogène et du dioxyde de carbone en méthane, ce qui représente une étape clé du Power-to-Gas.

Annexe C

La chromatographie en phase gazeuse

1. Objectif

« La chromatographie est une méthode largement utilisée pour la séparation, l'identification et le dosage de constituants chimiques dans les mélanges complexes » [14]. Dans notre cas, nous utilisons une chromatographie gazeuse pour faire l'analyse qualitative et quantitative du mélange gazeux initial et final. Cela nous permettra de vérifier si du méthane a bel et bien été formé et en quelle quantité.

2. Déroulement, explication et interprétation

Lors de la chromatographie, les constituants d'un mélange sont entraînés à travers une phase stationnaire par le flux de la phase mobile et sont séparés grâce aux différentes vitesses de propagation des constituants de la phase mobile [14]. Une forme très utilisée de chromatographie est celle en phase gazeuse (CPG), appelée ainsi car sa phase mobile est un gaz [14]. Venons-en au fonctionnement de l'appareil utilisé pour la chromatographie en phase gazeuse qui, dans notre cas, était l'*Agilent Technologies 6890*. Voici le schéma de cet appareil :

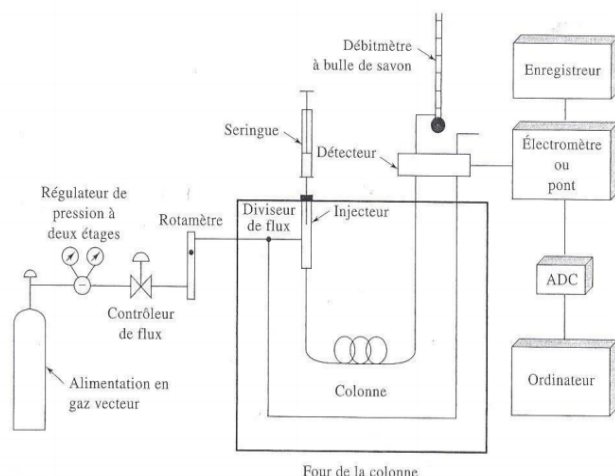


Figure 13 : Appareillage utilisé pour la chromatographie en phase gazeuse.⁶

⁶ Jon Ustarroz, *Travaux pratiques de Chimie Analytique II : Techniques de séparation*, Syllabus, Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences – Sciences chimiques, Bruxelles, 2020-2021, p. 18.

Tout d'abord, nous injectons notre mélange de gaz, à travers un septum, dans une boucle d'injection. Cette dernière permet d'injecter toujours un même volume de gaz dans la colonne de séparation. Une fois la boucle d'injection remplie, nous injectons le mélange gazeux au sein de la colonne et ce, au moyen d'une valve. Pour que le mélange gazeux se trouvant dans la boucle d'injection passe dans la colonne de séparation, ceci nécessite un gaz porteur, dans notre cas de l'argon. Notons que le gaz porteur est un gaz inerte, n'interagissant donc pas avec les analytes gazeux [29].

Ainsi, l'échantillon passe dans une colonne où les composants sont séparés. Pour nos manipulations, nous avons utilisé une colonne de type « packed 60/80 carboxen-1000 ». Cette dernière a une longueur de 4,6 m et permet de séparer nos 3 gaz d'intérêts : le dioxyde de carbone, le méthane et le dihydrogène. La colonne se trouve à l'intérieur d'un four, ce qui permet de contrôler sa température et ainsi de séparer les constituants gazeux de manière optimale au moyen d'un programme de température adapté. Cela nous permet d'obtenir des pics séparés au mieux les uns des autres de telle sorte à minimiser leur recouvrement tout en gardant les pics aussi fins que possibles [14,29].

À la sortie de la colonne, nous avons branché un détecteur à conductivité thermique (TCD : Thermal Conductivity Detector). Ce détecteur comporte un filament chauffé électriquement pour lequel la température à courant constant dépend de la conductivité thermique du gaz qui l'entoure. Chaque gaz a donc une conductivité thermique propre ce qui modifie alors la température du filament au passage d'un de ces analytes gazeux. Ainsi, le détecteur permet de mesurer la conductivité thermique d'une espèce gazeuse par rapport à un gaz de référence qui, dans notre cas, est l'argon. Quand la température du filament change, la résistance de celui-ci change aussi et c'est cette variation de résistance que nous allons mesurer. Le grand avantage de ce détecteur est qu'il ne détruit pas notre échantillon [14,29].

La chromatographie ne donne pas seulement une information quantitative mais également une information qualitative sur notre échantillon. Cela est rendu possible car chaque composé de notre échantillon est, selon sa polarité, plus ou moins retenu dans la colonne [29]. Ce faisant, chaque composé a un temps de rétention différent. Ce dernier correspond, pour un composé, au temps qu'il passe dans la colonne et c'est cette différence de temps de rétention qui nous permet de distinguer et d'identifier les différents composés dans notre échantillon [29].

Ainsi, nous avons effectué deux chromatographies gazeuses. Une avec notre mélange de gaz initial, contenant du dioxyde de carbone et du dihydrogène, ainsi qu'une avec le mélange gazeux obtenu en fin de réaction. Ces chromatographies nous permettent de déterminer exactement la composition du mélange initial et final, tant au niveau quantitatif que qualitatif. Cela nous permet alors de vérifier si nous avons bel et bien formé du méthane à la suite de la réaction de Sabatier [2]. Nous commençons par une analyse qualitative afin de déterminer les différents composés des mélanges, suivie par une analyse quantitative.

Avant de commencer ces deux analyses, notons qu'il faut choisir une rampe de température permettant d'optimiser la séparation et le dosage des gaz (H_2 , CO_2 et CH_4). Voici la rampe de température choisie [30] :

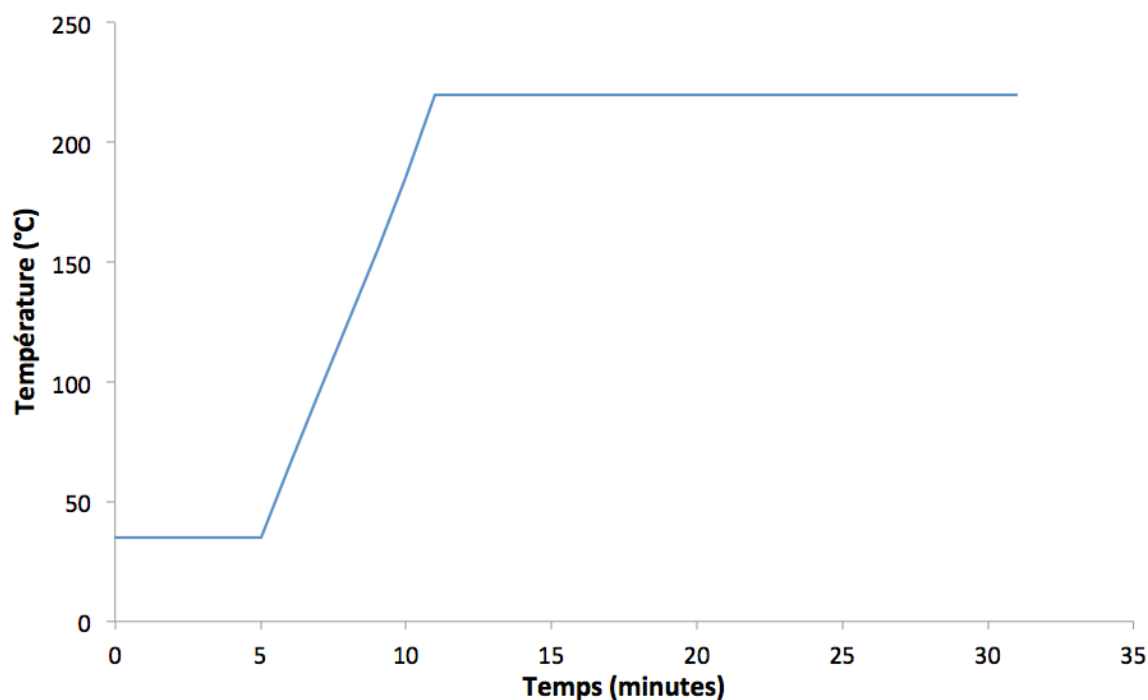


Figure 14 : Rampe de température programmée.⁷

⁷ Julien Vander Steen, *Etude de la stabilité électrochimique des liquides ioniques de type imidazolium par spectroscopie RMN*, Mémoire, Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences – Sciences chimiques, Bruxelles, 2015-2016, p. 25.

- Analyse qualitative du mélange de gaz initial et final

Venons-en à l'analyse qualitative des mélanges de gaz et commençons avec l'analyse de notre mélange initial, composé de 80% de H_2 et de 20% de CO_2 . Voici le chromatogramme obtenu avec les temps de rétention correspondants :

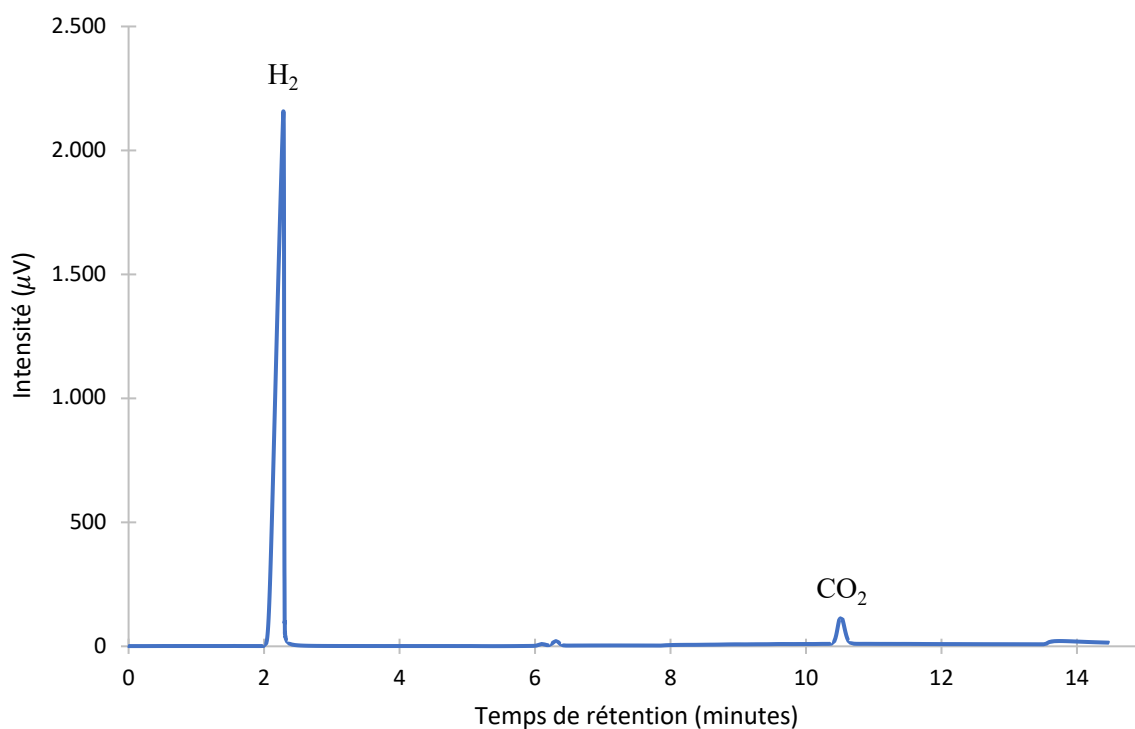


Figure 15 : Chromatogramme du mélange initial, composé de 80% de H_2 et de 20% de CO_2 . Mesure réalisée à l'aide d'un détecteur TCD.

Analyte	Temps de rétention (en min)
CO_2	10,5
H_2	2,3

Figure 16 : Tableau montrant les temps de rétention de chaque composé du mélange de gaz initial.

Nous pouvons voir sur le chromatogramme (figure 15) deux pics que nous avons déjà caractérisés. Nous allons maintenant expliquer comment attribuer chaque pic à un composé gazeux. Pour notre mélange initial, que nous avons préparé, nous savions qu'il contenait seulement du dioxyde de carbone et du dihydrogène. Cela fait donc sens d'obtenir deux pics, un à 2,3 min et un à 10,5 min. Pour attribuer un pic à chacun de nos composés, nous avons pris un chromatogramme de référence qui avait été effectué par un chercheur dans les mêmes conditions expérimentales. Ce qui veut dire que la machine, la colonne de séparation, le volume injecté ainsi que le programme de température utilisés, sont exactement les mêmes pour ce chromatogramme de référence que pour celui de notre mélange de gaz initial. Cela signifie qu'un même gaz a le même de temps de rétention, qu'importe le moment où la mesure a été prise et le mélange de gaz utilisé. Voici le chromatogramme de référence [30] :

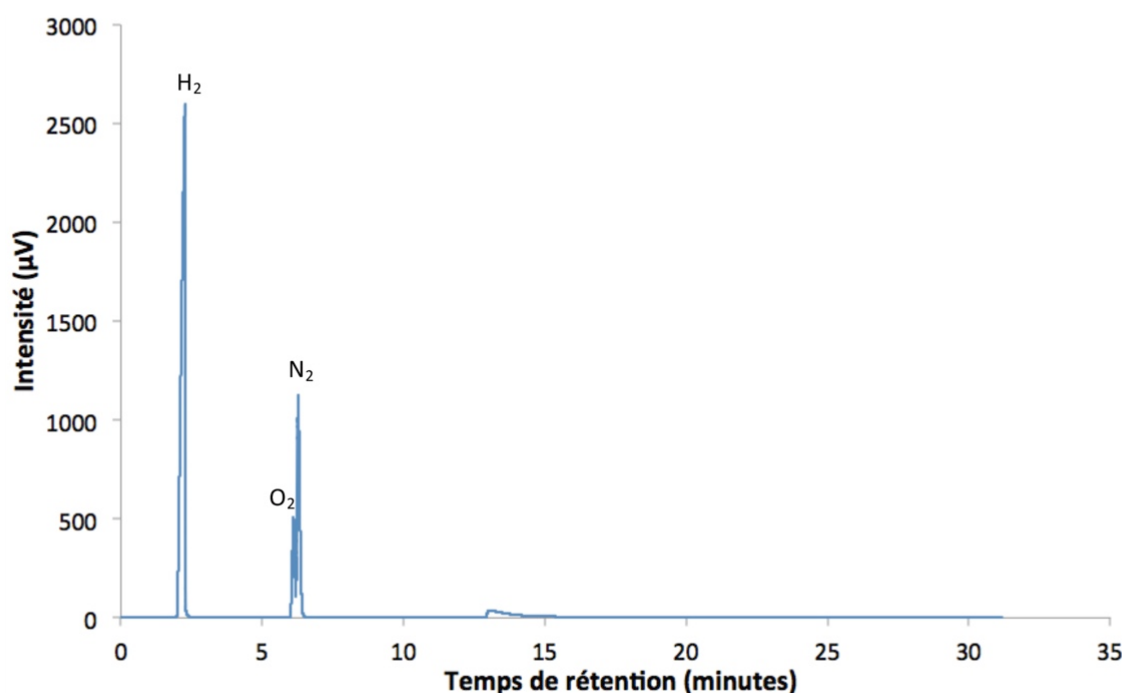


Figure 17 : Chromatogramme de référence. Mesure réalisée à l'aide d'un détecteur TCD.⁸

⁸ Julien Vander Steen, *Etude de la stabilité électrochimique des liquides ioniques de type imidazolium par spectroscopie RMN*, Mémoire, Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences – Sciences chimiques, Bruxelles, 2015-2016, p. 27.

Pour le chromatogramme du mélange initial (figure 15), nous pouvons voir un premier pic qui a un temps de rétention de 2,3 min. Si nous comparons ce pic à la figure 17, nous voyons également un pic à 2,3 min, ce dernier étant le pic du dihydrogène. Cela montre donc que le premier pic à 2,3 min de notre chromatogramme correspond au dihydrogène. Par déduction, nous pouvons dire que le deuxième pic à 10,5 min correspond alors au dioxyde de carbone car notre mélange gazeux initial contenait seulement du dihydrogène et du dioxyde de carbone. Ainsi, nous pouvons confirmer que le mélange de départ ne contenait que deux composés gazeux car nous avons seulement deux pics sur le chromatogramme (voir figure 15).

Venons-en maintenant à l'analyse qualitative de notre mélange de gaz obtenu après avoir effectué la réaction de Sabatier. L'analyse du chromatogramme permet de voir si du méthane a été formé et si le mélange contient encore des réactifs. Voici le chromatogramme obtenu pour le mélange de gaz final et les temps de rétention correspondants :

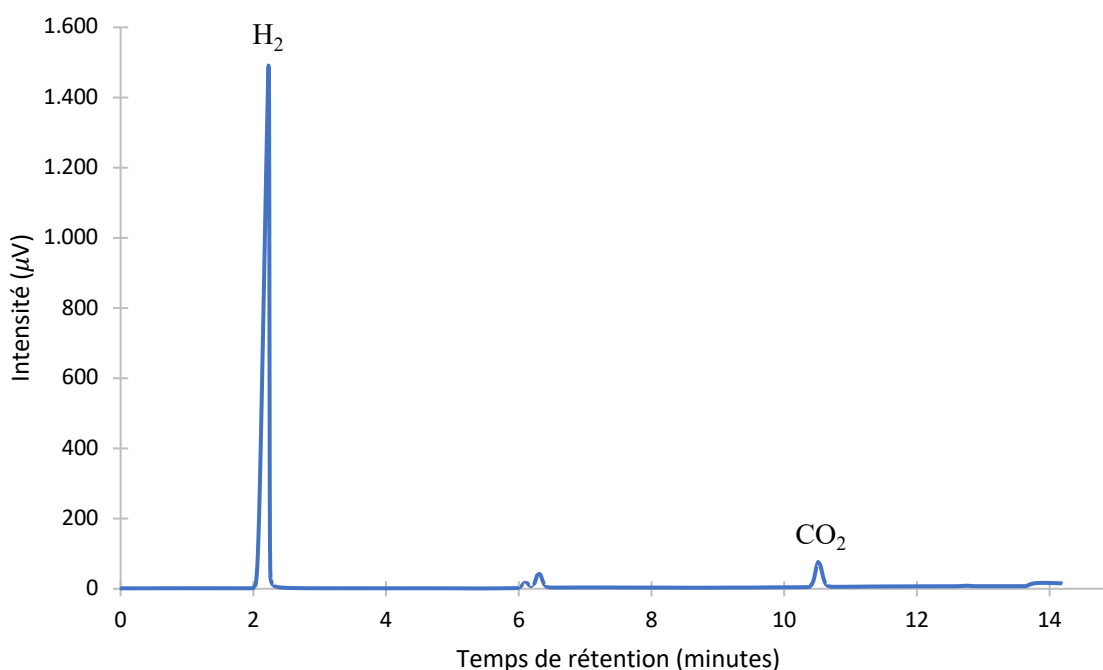


Figure 18 : Chromatogramme du mélange final obtenu après la réaction de Sabatier. Mesure réalisée à l'aide d'un détecteur TCD.

Analyte	Temps de rétention (en min)
CO ₂	10,5
H ₂	2,2

Figure 19 : Tableau montrant les temps de rétention de chaque composé du mélange de gaz final.

Nous pouvons voir deux pics (figure 18) que nous avons déjà caractérisés sur le chromatogramme, expliquons brièvement le raisonnement. Pour le chromatogramme du mélange gazeux final (figure 18), nous voyons un premier pic avec un temps de rétention de 2,2 min et nous comparons ce pic à la figure 15 où nous voyons le pic du dihydrogène à 2,3 min. Cela montre donc que le premier pic à 2,2 min, sur la figure 18, est le dihydrogène. Nous voyons également un deuxième pic avec un temps de rétention de 10,5 min et en le comparant à la figure 15, nous constatons la présence d'un pic à 10,5 min pour le dioxyde de carbone. Cela montre donc que le deuxième pic à 10,5 min sur la figure 18 correspond au dioxyde de carbone. Cela veut dire que notre mélange de gaz final comporte encore une certaine quantité des réactifs.

Cependant, nous devrions obtenir un 3^{ème} pic pour le chromatogramme du mélange final (figure 18), pic qui correspondrait au méthane formé grâce à la réaction de Sabatier. Malheureusement, nous n'avons pas ce pic et nous n'avons donc pas détecté de méthane.

Une première analyse serait de dire que notre réaction n'a pas marché et c'est pourquoi nous n'avons pas détecté de méthane et cela expliquerait que les réactifs soient toujours présents dans le mélange de gaz final. Néanmoins, afin de vérifier qu'il ne s'agissait pas d'un problème instrumental, nous avons injecté du méthane pur dans la machine. Or, nous n'avons pas détecté de méthane lors de cette mesure, alors que nous aurions dû obtenir un pic témoignant la présence dudit méthane.

Nous en avons donc conclu qu'il y avait un problème au niveau de la machine, problème nous empêchant de détecter le méthane, quand bien même il y en aurait dans notre mélange de gaz final.

L'analyse qualitative ne nous a donc pas permis de démontrer la présence de méthane mais nous a cependant permis de d'attribuer un pic à chaque composé gazeux. Cela joue un rôle important dans l'analyse quantitative que nous effectuons ci-après.

- Analyse quantitative du mélange de gaz initial et final

Venons-en à l'analyse quantitative du mélange de gaz initial et final, qui nous permettra de déterminer la composition de chaque mélange, donc de déterminer le pourcentage volumique de chaque composé au sein des deux mélanges. De plus, cela permet de comparer la composition des deux mélanges afin de déterminer le pourcentage du volume de dihydrogène et de dioxyde de carbone ayant réagi.

Commençons par une rapide explication du pourcentage volumique d'une espèce gazeuse. Ce dernier nous indique le pourcentage de volume total occupé par l'espèce gazeuse. Notons que le pourcentage volumique d'une espèce gazeuse dans un mélange est proportionnel à l'aire du pic de cette dernière sur le chromatogramme. Nous pouvons alors comparer l'aire des pics d'un même gaz sur plusieurs chromatogrammes afin de déterminer le pourcentage volumique de cette espèce gazeuse présente dans les différents mélanges. Cette démarche est valable seulement si le volume injecté est le même pour chacun de ces chromatogrammes, ce qui est notre cas. Ainsi, nous avons mesuré l'aire des pics du dihydrogène et dioxyde de carbone pour les deux chromatogrammes (figure 15 et figure 18), nous obtenons alors :

Analyte	Aire du pic pour le mélange initial (en $\mu\text{V} \times \text{s}$)	Aire du pic pour le mélange final (en $\mu\text{V} \times \text{s}$)
CO_2	814,5	525,9
H_2	16514,8	8830,1

Figure 20 : Tableau comprenant les aires des pics de chaque composé de notre mélange de gaz initial et final.

Nous commencerons par l'analyse quantitative du dihydrogène et du dioxyde de carbone.

- Analyse quantitative pour le dihydrogène

Pour le mélange de gaz initial, nous savons que nous avons eu un mélange de 100 mL de gaz dont 80 mL étaient du dihydrogène. Le pourcentage volumique du dihydrogène de ce mélange est donné par :

$$\begin{aligned}\text{Pourcentage volumique H}_2 \text{ initial} &= \frac{\text{Volume de H}_2}{\text{Volume total}} \times 100 \\ &= \frac{80}{100} \times 100 = 80 \%\end{aligned}$$

Cela signifie que 80% de notre mélange initial est composé de H₂.

Or, puisque le pourcentage volumique d'une espèce gazeuse dans un mélange donné est proportionnel à l'aire du pic de chromatographie, nous pouvons calculer le pourcentage volumique de H₂ pour le mélange final au moyen de la formule suivante :

$$\text{Pourcentage volumique H}_2 \text{ final} = \text{Pourcentage volumique H}_2 \text{ initial} \div \frac{A_{\text{initial}}}{A_{\text{final}}}$$

où A_{initial} est l'aire du pic de H₂ du mélange initial et A_{final} est l'aire du pic de H₂ du mélange final.

Ainsi, nous obtenons :

$$\begin{aligned}\text{Pourcentage volumique H}_2 \text{ final} &= 80 \div \frac{16514,8}{8830,1} \\ &= 43 \%\end{aligned}$$

Cela signifie que 43% de notre mélange final est composé de H₂. Nous pouvons dès lors calculer la baisse du pourcentage volumique de H₂ par :

$$\begin{aligned}\text{Baisse du pourcentage volumique H}_2 &= \frac{80 - 43}{80} \times 100 \\ &= 46 \%\end{aligned}$$

Ce pourcentage nous dit que 46 % du volume de dihydrogène, donc 46 % du nombre de moles de dihydrogène ont réagi pour, théoriquement, former du méthane et de l'eau.

- Analyse quantitative pour le dioxyde de carbone

Pour le mélange de gaz initial, nous savons que nous avons eu un mélange de 100 mL de gaz dont 20 mL étaient du dioxyde de carbone. Le pourcentage volumique du dioxyde de carbone de ce mélange est donné par :

$$\begin{aligned}\text{Pourcentage volumique CO}_2 \text{ initial} &= \frac{\text{Volume de CO}_2}{\text{Volume total}} \times 100 \\ &= \frac{20}{100} \times 100 = 20 \%\end{aligned}$$

Cela signifie que 20% de notre mélange initial est composé de CO₂.

Comme pour le dihydrogène, nous pouvons calculer le pourcentage volumique du CO₂ du mélange final par :

$$\text{Pourcentage volumique CO}_2 \text{ final} = \text{Pourcentage volumique CO}_2 \text{ initial} \div \frac{A_{\text{initial}}}{A_{\text{final}}}$$

où A_{initial} est l'aire du pic de CO₂ du mélange initial et A_{final} est l'aire du pic de CO₂ du mélange final

Ainsi, nous obtenons :

$$\begin{aligned}\text{Pourcentage volumique CO}_2 \text{ final} &= 20 \div \frac{814,5}{525,9} \\ &= 13 \%\end{aligned}$$

Cela signifie que 13% de notre mélange final est composé de CO₂. On peut dès lors calculer la baisse du pourcentage volumique du CO₂ par :

$$\begin{aligned}\text{Baisse du pourcentage volumique CO}_2 &= \frac{20 - 13}{20} \times 100 \\ &= 35 \%\end{aligned}$$

Ce pourcentage nous dit que 35 % du volume de dioxyde de carbone, donc 35 % du nombre de moles de dioxyde de carbone ont réagi pour, théoriquement, former du méthane et de l'eau.

Les deux analyses quantitatives montrent bien que le dioxyde de carbone et le dihydrogène ont réagi partiellement pour former, théoriquement, du méthane et de l'eau.

Venons-en maintenant au pourcentage volumique du méthane. Même si nous n'avons pas détecté le méthane, nous pouvons estimer approximativement son pourcentage volumique. Ce dernier peut être calculé en sachant que le mélange final ne contient que du méthane, du dioxyde de carbone, du dihydrogène et en connaissant les pourcentages volumiques de ces deux derniers. Voici le résultat obtenu :

$$\begin{aligned}\text{Pourcentage volumique CH}_4 &= 100 - \% \text{ volumique H}_2 - \% \text{ volumique CO}_2 \\ &= 100 - 43 - 13 = 44 \%\end{aligned}$$

Théoriquement, si nous considérons que notre mélange final n'est constitué que de ces 3 gaz, cela signifie que notre mélange final est composé de 44 % de méthane formé par la réaction de Sabatier. Malheureusement, nous ne pouvons qu'estimer cette valeur car il n'était pas possible de le détecter. De plus, il y a encore d'autres facteurs qui interviennent et ce faisant, la valeur réelle s'écarte un peu de 44 %. Par exemple, notre mélange gazeux comporte aussi un peu de vapeur d'eau dont le pourcentage volumique est inclus dans les 44 %.

Au final, la réaction a quand même permis de produire du méthane car, dans le cadre de notre expérience, le dihydrogène et le dioxyde de carbone ne pouvaient disparaître qu'en formant du méthane, cela s'accompagne d'une variation de la composition du mélange gazeux au cours de la réaction de Sabatier.

Cette variation de la composition du mélange gazeux nous a ici permis d'écarter l'hypothèse d'une fuite dans notre système, fuite qui aurait pu expliquer pourquoi le volume passe de 100 mL de gaz à 20 mL de gaz et ce, sans former de méthane. Cela a été écarté car, dans le cadre d'une telle hypothèse, la composition initiale et la composition finale auraient été la même. Or, la composition a pourtant bien changé dans le cadre de notre expérience.

Cette chromatographie nous fournit donc la preuve de la formation du méthane ainsi qu'une estimation du pourcentage volumique de ce dernier, qui se trouve autour de 44 %. Cependant, nous ne pouvons pas déterminer la valeur avec précision. Ainsi, la composition du mélange gazeux est passée d'une composition de 80% de H_2 et 20% de CO_2 à une composition de 43% de H_2 , 13% de CO_2 et 44% de CH_4 .

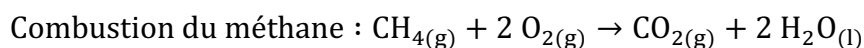
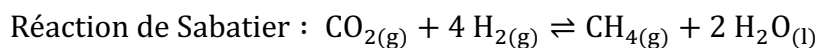
3. Conclusion

Nous pouvons constater que la chromatographie gazeuse a bien permis de séparer nos espèces au sein des différents mélanges gazeux et ainsi, nous permettre d'effectuer une analyse à la fois qualitative et quantitative. Cette analyse nous a permis de démontrer la présence des réactifs dans les deux mélanges et le fait qu'ils aient réagi au cours de la réaction de Sabatier. Malheureusement, il n'était pas possible de détecter le méthane et c'est pourquoi il était seulement possible d'estimer approximativement le pourcentage volumique de celui-ci dans le mélange de gaz final. Toutefois, nous pouvons démontrer, grâce la baisse du pourcentage volumique des deux réactifs, que nous avons formé du méthane, ce qui était le but principal de cette chromatographie gazeuse.

Annexe D

Recyclage du dioxyde de carbone et rendement du recyclage et du Power-to-Gas

Le principe du Power-to-Gas permet de résoudre un des problèmes majeurs de la transition des énergies fossiles vers les énergies renouvelables et ce faisant, permet de réduire le CO₂ dans l'atmosphère et de lutter contre le dérèglement climatique. Cependant, ceci n'est pas le seul impact du Power-to-Gas sur les émissions de CO₂. En effet, la réalisation de la réaction de Sabatier, réaction essentielle du Power-to-Gas, nécessite du dioxyde de carbone. Ce qui implique que le CO₂ n'est pas seulement un déchet émis dans l'atmosphère, contribuant à l'effet de serre, mais qu'il peut être recyclé et réutilisé pour reformer du méthane [2]. Cela veut donc dire que nous pouvons capter le CO₂ qui peut ensuite réagir avec du dihydrogène, formé par l'électrolyse de l'eau à l'aide des énergies renouvelables, afin de produire du méthane. Ce dernier peut être brûlé à son tour pour libérer de l'énergie [1,7]. De plus, cette combustion libère à son tour du CO₂ qui peut être capté à nouveau pour former du méthane [7]. Ainsi, nous avons créé un cycle qui permettra le recyclage du CO₂, contrairement à la situation actuelle où le CO₂ est principalement émis sous forme de déchet dans l'atmosphère.



Avec ces équations, nous pouvons voir qu'une molécule de CO₂ forme une molécule de CH₄ par la réaction de Sabatier et inversement la combustion forme une molécule de CO₂ à partir d'une molécule de CH₄, ce qui donne alors un bilan global zéro d'émission de CO₂, cela étant bien sûr un cas idéalisé.

Mais en réalité, il n'est pas possible d'avoir ce cas idéalisé car d'autres facteurs interviennent également [7]. Concernant le cas réel, nous verrons quels facteurs interviennent et comment ceux-ci influencent le rendement du recyclage de CO₂. Nous décrirons tout ceci sans rentrer trop dans les détails, nous parlerons donc seulement des facteurs les plus importants.

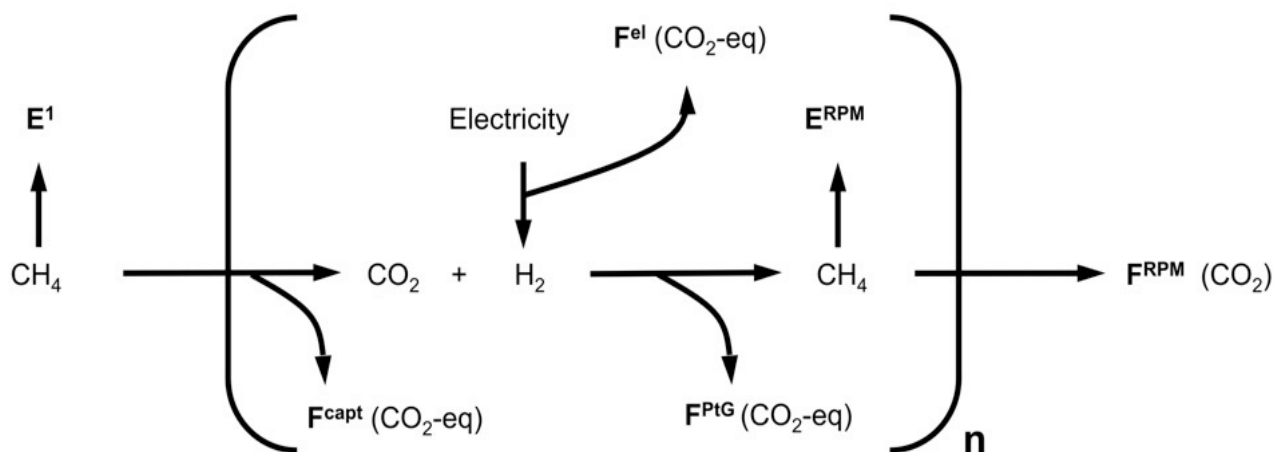


Figure 21 : Schéma du cycle de recyclage du dioxyde de carbone par le Power-to-Gas, montrant les différentes émissions de dioxyde de carbone et les différentes formations d'énergie.⁹

Expliquons le cycle du recyclage du dioxyde de carbone à l'aide de cette figure 21. Dans le cadre de cette figure, ce cycle est initié par une molécule de méthane qui est brûlée et forme donc du dioxyde carbone au travers de cette combustion. Dans ce cas de figure, il est important de commencer par ce méthane afin d'avoir le CO₂ nécessaire pour initier le cycle de recyclage contenant : la réaction de Sabatier, l'électrolyse et la combustion du méthane synthétisé [7].

Il faut souligner que le dioxyde de carbone formé par la réaction de combustion du méthane (représenté ici par la flèche vers E^{RP}_M) synthétisé lors de la réaction de Sabatier va être le réactif du prochain cycle de synthèse du méthane. Sur la figure 21 cette flèche manque malheureusement. On forme ainsi un cycle de recyclage que nous pouvons effectuer n nombre de fois comme indiqué sur la figure 21.

Soulignons également que ce cycle se termine par la combustion du méthane. C'est par cette combustion que nous récupérons l'énergie qui avait été stockée sous forme de gaz, ici le méthane. Qu'importe le nombre de fois que ce cycle est répété, ce dernier se finira par le dioxyde de carbone qui n'est plus réutilisé [7].

⁹ Frédéric David Meylan, Frédéric-Paul Piguet, Suren Erkman, Power-to-gas through CO₂ methanation: Assessment of the carbon balance regarding EU directives, *Journal of Energy Storage*, 11, 2017, p. 16-24.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X16303413?via%3Dihub>.

Pour voir combien de CO₂ est recyclé en réalité, nous n'allons pas seulement parler de la quantité de dioxyde de carbone émise [7]. Cette dernière s'exprime plutôt en termes d'émissions de dioxyde de carbone par unité d'énergie formée, ce qui est exprimé en gramme de dioxyde de carbone équivalent par mégajoule d'énergie formée (gCO₂-eq/MJ) [7]. Ceci est donné par la formule suivante [7] :

$$\text{Emission de CO}_2 \text{ par unité d'énergie formée} = \frac{\text{Emission totale de CO}_2}{\text{Energie totale produite}}$$

C'est pourquoi, dans notre cycle, nous allons nous concentrer sur les différentes sources d'énergies et d'émission de CO₂. Tout d'abord, nous voyons sur la figure 21 deux types d'énergie qui portent le nom E¹ ou E^{RPM} [7]. Toutes deux correspondent à l'énergie libérée par la combustion du méthane, mais nous utilisons deux noms différents pour différencier l'énergie provenant du méthane synthétisé dans le cycle (E^{RPM}) de celle provenant du méthane initiateur (E¹), qui peut être de n'importe quelle nature : méthane fossile, biométhane... [7]. Notons aussi que, dans notre cas, nous ne parlons que de l'énergie formée par le gaz et non de celle qui est réellement utilisable par la suite. Par exemple, nous ne prenons pas en compte les pertes d'énergie qui résultent du captage du dioxyde de carbone. Fort heureusement, sous peine de rendre le sujet bien trop complexe.

Venons-en maintenant aux émissions de dioxyde de carbone. Rappelons-nous, nous avons évoqué un cycle idéal où le bilan global d'émission de CO₂ serait de zéro, car une molécule formée par la combustion serait utilisée pour reformer du méthane. Cependant, ce n'est pas le cas en réalité. Comme nous pouvons le voir sur la figure 21, il y a encore d'autres émissions de CO₂, appelées F^{el}, F^{capt}, F^{PtG} et F^{RPM}. Nous allons les décrire un peu plus en détails [7].

Tout d'abord, nous avons des émissions de dioxyde de carbone avant même de pouvoir effectuer la première réaction de Sabatier afin de reformer le méthane. Ces émissions, présentes sur la figure 21, sont nommées F^{el} et F^{capt} [7].

L'émission F^{el} correspond aux émissions de dioxyde de carbone issues de l'électrolyse. Attention, ces émissions ne proviennent bien évidemment pas du déroulement de l'électrolyse mais bien de l'extraction des matériaux, de la construction et de la maintenance des infrastructures, etc, nécessaires au déroulement de l'électrolyse.

De même, ce raisonnement s'applique également aux sources d'énergie renouvelable, utilisée dans la production d'hydrogène, telles que l'énergie éolienne ou solaire. Ces dernières produisent donc aussi des émissions F^{el} , à nouveau dues à l'extraction des matériaux et à la construction des infrastructures, pour ne prendre que ces exemples [7].

L'émission F^{capt} est composée de deux sources d'émission principales, qui dépendent toutes deux du méthane initiateur. Premièrement, nous avons une émission pour former ce méthane initiateur, par exemple s'il s'agit du méthane fossile nous avons une émission de dioxyde de carbone due à l'extraction de celui-ci. De plus, il peut arriver que nous ne parvenions pas à capter tout le CO_2 après la combustion et qu'une partie parte alors dans l'atmosphère [1,7].

Pour la réaction de Sabatier en tant que telle, nous pouvons aussi avoir une émission de dioxyde de carbone que nous appelons F^{PtG} dans la figure 21 et qui correspond à l'émission de dioxyde de carbone liée à la construction, la maintenance et au fonctionnement des stations de Power-to-Gas. Cela montre bien que, même si nous effectuons le cycle de recyclage avec du méthane synthétisé par la réaction de Sabatier, il est impossible d'avoir un bilan global zéro car les stations de Power-to-Gas émettent également du dioxyde de carbone du fait de leur fonctionnement [7].

La dernière émission de dioxyde de carbone est celle que nous émettons lorsque le cycle est terminé et que le CO_2 formé par la combustion finale du méthane, synthétisé lors la réaction de Sabatier, n'est plus réutilisé. Cette dernière est appelée F^{RPM} dans la figure 21 [7].

Cela montre bien que nous ne pouvons avoir un bilan global zéro de dioxyde de carbone en raison des différentes émissions évoquées ci-dessus. De plus, nous pouvons également montrer comment une augmentation du nombre n de répétitions du cycle de recyclage (figure 21) permet de diminuer l'émission de CO_2 par unité d'énergie formée [7]. Ce phénomène est démontré dans la figure 22.

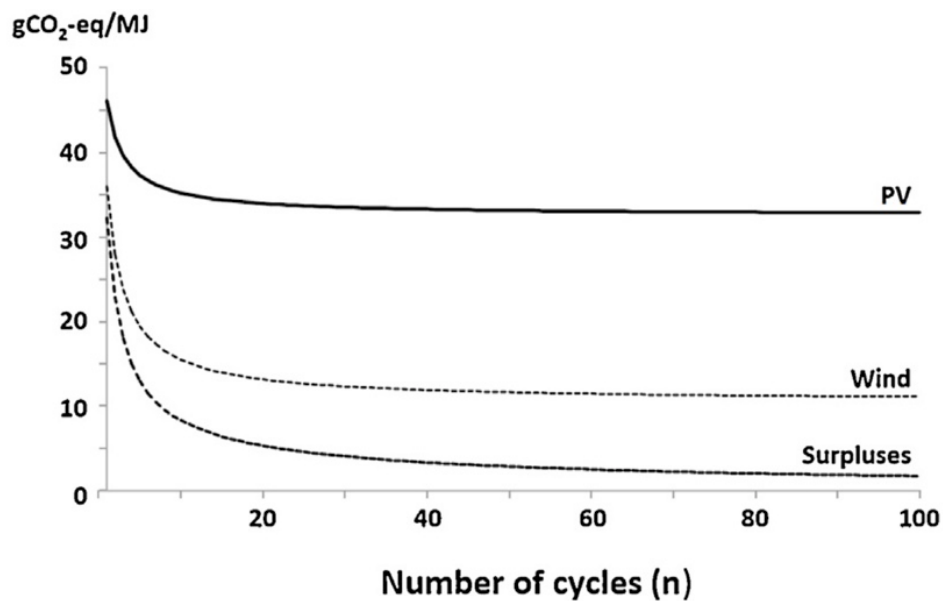


Figure 22 : Graphique montrant comment l'émission de CO₂ par unité d'énergie change avec le nombre de fois n que nous effectuons le cycle de recyclage du CO₂ pour différentes sources d'énergie où « PV » est la courbe pour l'énergie solaire, « Wind » est la courbe pour l'énergie éolienne. « Surpluses » est la courbe représentant le surplus d'énergie.¹⁰

Si nous regardons la figure 22, nous voyons bien que l'émission de CO₂ par unité d'énergie formée diminue avec le nombre de cycle effectués. Avant de parler de l'interprétation de la figure 22, nous précisons que nous nous basons uniquement sur les deux courbes de l'énergie solaire et éolienne. Nous ne nous intéressons pas au surplus dans la mesure où ce dernier ne comporte pas tout le processus de production d'énergie. Le surplus ne prend pas en compte l'infrastructure et le maintien (pour n'évoquer que ces derniers) mais part du fait que nous avons déjà produit l'électricité et que nous devons seulement faire l'électrolyse et les cycles de recyclage [7]. Nous ne nous y intéressons donc pas.

¹⁰ Frédéric David Meylan, Frédéric-Paul Piguet, Suren Erkman, Power-to-gas through CO₂ methanation: Assessment of the carbon balance regarding EU directives, *Journal of Energy Storage*, 11, 2017, p. 16-24. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X16303413?via%3Dihub>.

En regardant la figure 22, cette dernière montre bien que l'émission de CO₂ par unité d'énergie formée diminue avec le nombre de fois « n » que nous effectuons le cycle de recyclage du CO₂ et de plus, qu'elle dépend de la source d'énergie renouvelable utilisée [7].

Nous observons que les courbes, représentant l'émission de CO₂ par unité d'énergie produite, commencent à diminuer rapidement avec les premières répétitions du cycle de recyclage. La diminution augmente au fur et à mesure des répétitions jusqu'à atteindre un plateau représentant la valeur minimale de cette émission. Le plateau implique que cette dernière est constante [7].

Quelle est la cause de cette diminution ? Pour expliquer cela, il nous faut analyser les 4 sources d'émissions de CO₂ qui ont été évoquées plus haut : F^{el} , F^{PtG} , F^{capt} et F^{RPM} .

Tout d'abord, les émissions F^{el} et F^{PtG} sont toutes deux proportionnelles au nombre de fois que le cycle est effectué ¹¹. De même, l'énergie totale ($n \times E^{RPM}$) issue de la combustion du méthane, synthétisé par les cycles, est également proportionnelle au nombre de répétitions. Ce faisant, les rapports de chacune de ces deux émissions par unité d'énergie formée restent constants et sont donc indépendants du nombre de répétitions effectuées [7].

Ensuite, les deux autres émissions F^{capt} et F^{RPM} ne changent pas avec le nombre de cycles effectués mais restent constantes. Cela provient du fait que ces émissions sont reliées à l'initiation et la terminaison du cycle, elles ne surviennent donc qu'une seule fois pour toute notre chaîne, qu'importe le nombre de cycles de recyclage « n ». En d'autres termes, nous n'avons besoin que d'un apport en CO₂ provenant du gaz naturel afin d'initier le cycle. Par la suite, du CO₂ va être formé par la combustion de méthane synthétisé et c'est ce dernier qui sera réutilisé pour reformer du méthane. Puisque E^{RPM} est proportionnelle et les émissions F^{capt} et F^{RPM} sont indépendantes par rapport au nombre de répétitions « n » (voy. ci-dessus), cela explique pourquoi les rapports de chacune des deux émissions par unité d'énergie formée diminuent lorsque « n » augmente [7].

¹¹ Pour rappel, F^{el} correspond aux émissions de dioxyde de carbone qui sont causées par l'électrolyse et les sources d'énergie nécessaires pour la production du dihydrogène. F^{PtG} correspond à l'émission de dioxyde de carbone liée à la construction, la maintenance et au fonctionnement des stations Power-to-Gas.

Les différentes courbes sur la figure 22 représentent la somme des quatre rapports de l'émission par unité d'énergie produite, évoqués ci-dessus. La diminution de la courbe provient des deux rapports F^{capt} et F^{RPM} par unité d'énergie formée qui diminuent au fur et à mesure de l'augmentation du nombre de cycles [7].

Le plateau, quant à lui, provient des deux autres émissions F^{el} et F^{PtG} dont l'émission par unité d'énergie formée reste constante et est donc indépendante du nombre de cycles effectués. Cela implique que le rapport des émissions F^{capt} et F^{RPM} par unité d'énergie devient négligeable devant le rapport des émissions F^{el} et F^{PtG} par unité d'énergie pour un nombre « n » élevé [7].

Ceci explique également pourquoi nous avons différents plateaux pour les deux sources d'énergie que sont les panneaux solaires (PV) et les éoliennes (Wind). L'émission de dioxyde de carbone lors de la production d'énergie est plus élevée si nous prenons des panneaux solaires que si nous prenons des éoliennes. Cela est lié au fait que ces méthodes de production d'énergie sont très différentes, que ce soit par l'extraction des matériaux nécessaires à la construction, la construction en elle-même ou encore la maintenance des infrastructures [7].

Nous pouvons donc voir que plusieurs émissions peuvent intervenir durant toute cette chaîne de transformation et qu'en réalité, le bilan global d'émission ne peut pas être égal à zéro et tend vers une valeur minimale qui varie selon la source d'énergie utilisée. Cependant, nous pouvons voir sur la figure 22 que le Power-to-Gas permet de réduire les émissions de dioxyde de carbone et ce, d'autant plus efficacement que nous effectuons ce cycle de recyclage un grand nombre de fois [7].

Pour clôturer ce sujet, il nous paraît intéressant de parler brièvement du rendement et du fonctionnement réel du Power-to-Gas. Nous avons évoqué précédemment que le Power-to-Gas peut-être une solution afin de faciliter la transition des énergies fossiles vers les énergies renouvelables. Il est néanmoins important de prendre en compte plusieurs facteurs afin de voir si cela fonctionne vraiment. Par exemple, pour capter le CO_2 de l'atmosphère il faut utiliser de l'énergie et cela a pour conséquence qu'une partie de l'énergie stockée sous forme de gaz va être perdue pour capter le dioxyde de carbone. D'autres facteurs de même acabit interviennent également mais nous ne nous appesantirons pas là-dessus [7]. En définitive, bien que le Power-to-Gas ne soit pas encore un modèle parfait, il est néanmoins très prometteur et s'il peut être amélioré et développé dans le futur, nous aurions beaucoup à y gagner [9,31,32].

Références :

- [1] Andrea Antenucci, Giovanni Sansavini, Extensive CO₂ recycling in power systems via Power-to-Gas and network storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 100, 2019, p. 33-43.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211830724X>.
- [2] Isabel Rubner, Ashton J. Berry, Theodor Grofe, Marco Oetken, Educational Modules on the Power-to-Gas Concept Demonstrate a Path to Renewable Energy Futures, *Journal of Chemical Education*, 96(2), 2019, p. 248-255.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.7b00865>.
- [3] Isabel Rubner, Theodor Grofe, Marco Oetken, „Power to Gas“ - ein Baustein zur schulpraktischen Umsetzung der Energiewende, *Chemkon*, 24(1), 2016, p. 7-12.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ckon.201610281>.
- [4] Kais Saidi, Anis Omri, Reducing CO₂ emissions in OECD countries: Do renewable and nuclear energy matter?, *Progress in Nuclear Energy*, 126, 2020, article 103425.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0149197020301773>.
- [5] Kais Saidi, Anis Omri, The impact of renewable energy on carbon emissions and economic growth in 15 major renewable energy-consuming countries, *Environmental Research*, 186, 2020, article 109567.
https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935120304606?fbclid=IwAR2vVKh7EV34-hY-ktwFlqsUtUkejl_krkYnByouji6sgEZxnd9R_lAYXq4.
- [6] N.L. Panwar, S.C. Kaushik, Surendra Kothari, Role of renewable energy sources in environmental protection: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 2011, p.1513-1524.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110004065?fbclid=IwAR0SDe70R71zptPPtMyPmj7YDeq6B2pOFFd6MAUmyoxzXC2oeg2ykmkcda8>.
- [7] Frédéric David Meylan, Frédéric-Paul Piguet, Suren Erkman, Power-to-gas through CO₂ methanation: Assessment of the carbon balance regarding EU directives, *Journal of Energy Storage*, 11, 2017, p. 16-24.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X16303413?via%3Dihub>.

- [8] Mareike Jentsch, Tobias Trost, Michael Sterner, Optimal Use of Power-to-Gas Energy Storage Systems in an 85% Renewable Energy Scenario, *Energy Procedia*, 46, 2014, p. 254-261.
[https://www.sciencedirect-com.ezproxy.ulb.ac.be/science/article/pii/S1876610214001969?via%3Dihub](https://www.sciencedirect.com.ezproxy.ulb.ac.be/science/article/pii/S1876610214001969?via%3Dihub).
- [9] Christina Wulf, Jochen Linssen, Petra Zapp, Power-to-Gas-Concepts, Demonstration, and Prospects, *Hydrogen Supply Chains*, Academic Press, 2018, p. 309-345.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128111970000099>.
- [10] Gerda Gahleitner, Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(5), 2013, p. 2039-2061.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912026481>.
- [11] Aaron W. Thornton, Cory M. Simon, Jihan Kim, Ohmin Kwon, Kathryn S. Deeg, Kristina Konstas, Steven J. Pas, Matthew R. Hill, David A. Winkler, Maciej Haranczyk, Berend Smit, Materials Genome in Action : Identifying the Performance Limits of Physical Hydrogen Storage, *Chemistry of Materials*, 29(7), 2017, p. 2844-2854.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.6b04933>.
- [12] Jianwei Ren, Nicholas M. Musyoka, Henrietta W. Langmi, Mkhulu Mathe, Shijun Liao, Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1), 2017, p. 289-311.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916335285>.
- [13] Stephen Heideman, The electrolysis of water: An improved demonstration procedure, *Journal of Chemical Education*, 63(9), 1986, p. 809.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed063p809.2>.
- [14] Douglas A. Skoog, Donald M. West, Stanley R. Crouch, James F. Holler, *Chimie analytique* (3^e éd.), Bruxelles, De Boeck, 2015.

- [15] Alain Damien, Hydrogène par électrolyse de l'eau, *Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés*, J6 366, 1992, p. 1-3.
https://books.google.be/books?hl=fr&lr=&id=HioQb5CCs6QC&oi=fnd&pg=PA1&dq=en+thalpie+de+dissociation+de+l%27eau&ots=hZJllOi-v&sig=iXlCCOSh0RWihTDgSrxZx1aD8hI&redir_esc=y#v=onepage&q&f=true.
- [16] Peter W. Atkins, Leroy Laverman, Loretta Jones, *Principes de Chimie* (3^e éd.), Bruxelles, De Boeck, 2014.
- [17] Thierry Visart de Bocarmé, *Cinétique chimique*, Syllabus, Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences – Sciences chimiques, Bruxelles, 2020-2021.
- [18] Sebastian Schiebahn, Thomas Grube, Martin Robinius, Li Zhao, Alexander Otto, Bhunesh Kumar, Michael Weber, Detlef Stolten, Power to Gas, *Transition to Renewable Energy Systems*, Weinheim, Wiley-VCH, 2013, p. 813-848.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527673872.ch39>.
- [19] Yoshitake Toda, Hiroyuki Hirayama, Navaratnarajah Kuganathan, Antonio Torrisi, Peter V. Sushko, Hideo Hosono, Activation and splitting of carbon dioxide on the surface of an inorganic electride material, *Nature Communications*, 4(1), 2013, article 2378.
<https://www.nature.com/articles/ncomms3378>.
- [20] Tomáš Kozák et Annemie Bogaerts, Evaluation of the energy efficiency of CO₂ conversion in microwave discharges using a reaction kinetics model, *Plasma Sources Science and Technology*, 24, 2015.
http://nano.uantwerpen.be/nanorefs/pdfs/OA_10.1088_0963-0252_24_1_015024.pdf.
- [21] Wei Wang, Jinlong Gong, Methanation of carbon dioxide: an overview, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 5, 2011, p. 2-10.
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11705-010-0528-3>.

- [22] S. Kent Hoekman, Amber Broch, Curtis Robbins, Richard Purcell, CO₂ recycling by reaction with renewably-generated hydrogen, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1), 2010, p. 44-50.
https://www.researchgate.net/publication/223917044_CO2_recycling_by_reaction_with_renewably-generated_hydrogen.
- [23] Richard B. Wilson, *Fundamental investigation of the Bosch reaction*, Mémoire, Université Wesleyenne de l'Ohio, Faculté des Sciences, Massachusetts Institute of Technology, Ohio, 1971.
<https://studylib.net/doc/11261065/fundamental--investigation--of-the--bosch--reaction-by>.
- [24] Peter J. Lunde, Frank L. Kester, Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 13(1), 1974, p. 27-33.
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i260049a005>.
- [25] Benjamin Mutz, Andreas Martin Gänzler, Maarten Nachtegaal, Oliver Müller, Ronald Frahm, Wolfgang Kleist, Jan-Dierk Grunwaldt, Surface Oxidation of Supported Ni Particles and Its Impact on the Catalytic Performance during Dynamically Operated Methanation of CO₂, *Catalysts*, 7(9), 2017.
https://www.researchgate.net/publication/319908485_Surface_Oxidation_of_Supported_Ni_Particles_and_Its_Impact_on_the_Catalytic_Performance_during_Dynamically_Operated_Methanation_of_CO2.
- [26] Michael Krämer, *Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen zu neuen hochselektiven Methanisierungskatalysatoren zur Entfernung geringer Mengen an CO aus wasserstoffreichen Gasgemischen*, Thèse de doctorat, Université de la Sarre, Faculté des Sciences et de la Technologie – Chimie, Saarbrücken, 2007.
<https://publikationen.sulb.uni-saarland.de/handle/20.500.11880/22497>.

- [27] Ji Xiao, *Etude de la cinétique d'oxydation et contraintes résiduelles de l'Inconel 600 sous air humide*, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Paris, 2014.
<http://docplayer.fr/48651148-Etude-de-la-cinetique-d-oxydation-et-contraintes-residuelles-de-l-inconel-600-sous-air-humide.html>.
- [28] Macherey-Nagel, Qualitative test paper Watesmo for Water in organic solvents, 2020, repéré à <https://www.mn-net.com/qualitative-test-paper-watesmo-for-water-in-organic-solvents-90609>.
- [29] Jon Ustarroz, *Travaux pratiques de Chimie Analytique II : Techniques de séparation*, Syllabus, Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences – Sciences chimiques, Bruxelles, 2020-2021.
- [30] Julien Vander Steen, *Etude de la stabilité électrochimique des liquides ioniques de type imidazolium par spectroscopie RMN*, Mémoire, Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences – Sciences chimiques, Bruxelles, 2015-2016.
- [31] Amela Ajanovic, Reinhard Haas, On the long-term prospects of power-to-gas technologies, *WIREs Energy and Environment*, 8(1), 2018.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wene.318>.
- [32] Weijia Liu, Fushuan Wen, Yusheng Xue, Power-to-gas technology in energy systems: current status and prospects of potential operation strategies, *Journal of Modern Power Systems and Clean Energy*, 5(3), 2017, p. 439-450.
<https://link.springer.com/article/10.1007/s40565-017-0285-0>.