

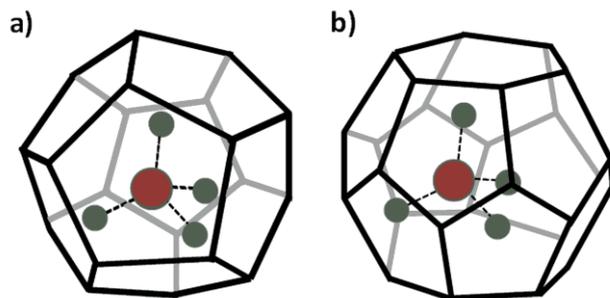
## Métha(ne) Morphose

Université libre de Bruxelles – Faculté des Sciences - Département de Chimie

DA SILVA Rafael, DELDAELE Christopher, MARTINEZ Nicolas

### Clathrates : la glace qui brûle

Les clathrates sont des complexes d'inclusion non-stœchiométrique formés par des molécules d'eau autour d'une ou plusieurs molécules de gaz. Ces complexes forment des cages qui emprisonnent le méthane. Les cages ont des formes variables, le plus souvent dodécaédriques (12 faces pentagonales, a) ou tétrakaidécaédriques (2 faces hexagonales et 12 faces pentagonales, b).



Les clathrates de méthane existent dans les profondeurs des océans, car ils ont besoin de fortes pressions et de faibles températures pour se former. Le méthane provient de la transformation anaérobie du dioxyde de carbone par des bactéries méthanogènes (voir bioproduction du méthane).

Les clathrates attirent les industries énergétiques pour leur potentiel énorme. La réserve mondiale en clathrates est estimée à plusieurs millions de mètres cubes. ( $1\text{m}^3$  de clathrate<sub>(s)</sub> =  $167\text{m}^3$  de méthane<sub>(g)</sub>)

Ces réserves sont potentiellement deux fois plus grandes que les réserves d'énergie présentes sous forme de gaz naturel, de pétrole et de charbon.

De nombreuses recherches sont menées pour déterminer la manière d'exploiter ces gisements. Les gisements marins peuvent être extraits facilement par carottage mais le méthane piégé dans des clathrates souterrains est plus sensible à l'extraction car ils peuvent provoquer des glissements de terrain. Une alternative serait de remplacer le méthane des clathrates souterrains par du  $\text{CO}_2$  car celui-ci a plus d'affinités pour les cavités des clathrates. Cela permettrait de conserver l'intégrité des clathrates du sous-sol tout en extrayant le méthane emprisonné.

### Expérience

La glace (clathrate de propane synthétisé au préalable par nos soins) « brûle » car en mettant le clathrate à l'air libre il commence à fondre légèrement et libère un peu de gaz inflammable. Il suffit d'approcher une source de chaleur pour qu'il s'enflamme. La flamme fait fondre la glace et donc permet d'être alimentée constamment en gaz, jusqu'à épuisement du clathrate.

## Bioproduction de méthane

Le méthane peut être produit biologiquement par dégradation de matières organiques.

Cette dégradation se fait par différents types de micro-organismes anaérobies (sans oxygène).

Ce sont les méthanogènes qui sont responsables de la production du méthane.

Ils ont besoin de dihydrogène et de dioxyde de carbone (ou à défaut, d'acétate), qui sont fournis par les autres micro-organismes, pour synthétiser le méthane ainsi que toutes les molécules biologiques nécessaires à leur survie.

On peut retrouver ces méthanogènes dans les fonds océaniques, lacs, marais (d'où le nom de gaz des marais pour le méthane) et dans le système digestif des ruminants.

Cette production de méthane est très intéressante pour l'Homme à l'heure du réchauffement climatique et l'augmentation en besoins énergétiques. Ces méthanogènes sont une solution car ils produisent du méthane à partir de plantes, et autres matières organiques, qui ont absorbées au cours de leur vie, du dioxyde de carbone !

Mais hélas, les usines de méthanisation sont rares à cause d'un manque d'optimisation de rendement. Leur viabilité économique face à l'exploitation du méthane fossile repose également sur des choix politiques. Mais qui sait ce que l'avenir nous réserve ?

## Expérience : fabrication d'un mini-digesteur.

Nous allons construire un mini-digesteur pour montrer la bioproduction de méthane.

Pour cela, il nous faut une grande bouteille de fontaine d'eau, qu'on remplira de matière organique et d'eau chaude. On n'oubliera pas de la protéger de la lumière et de l'isoler thermiquement. Il nous faudra aussi un ensemencement (boue d'étang, fumier, etc). Ceci sera raccordé à deux pièges de sulfure d'hydrogène.

Un piège contiendra une solution basique (NaOH) et l'autre sera constitué d'une solution de chlorure de fer(III). Nous raccorderons cela à une chambre à air qui permettra de récolter le méthane produit, ensuite à une soupape de sécurité constituée d'une bouteille de 5L remplie d'eau. Enfin, nous fermerons notre circuit soit par un brûleur, soit (comme pour le printemps des Sciences) à un tube à essais rempli d'eau légèrement plongé dans un bac d'eau.

## Production de Méthanol

Le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), le plus simple des alcools, est une molécule plateforme en chimie. Elle sert d'intermédiaire à la formation de nombreux produits, selon la mise en présence de certains catalyseurs. Le méthanol sert notamment comme solvant pour la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), une méthode d'analyse et de séparation. Sa production est effectuée de manière industrielle car sa présence est très limitée dans la nature. La production mondiale de méthanol était d'environ 37 millions de tonnes en 2010, ce qui représente un gros enjeu dans l'industrie chimique. La manière la plus courante de synthétiser du méthanol est de mélanger du monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) et de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ), ce qu'on appelle le gaz de synthèse ou « syn-gas » en présence d'un catalyseur composé d'un mélange de cuivre ( $\text{Cu}$ ) et d'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) à température moyenne ( $250^\circ\text{C}$ ) et haute pression (50-100 atm).

Le syngas provient de la combustion incomplète de méthane.

Il existe de nombreuses applications liées au méthanol. Parmi les plus connues citons ses utilisations :

- En tant que matière première qui entre dans la création d'autres produits. Par exemple, transformation en formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) qui pourra être transformé à son tour en matières plastiques, peintures, tissus infroissables. Un autre exemple est la formation de solvant organique comme le toluène ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ).
- Comme carburant direct ou le plus souvent, un additif ajouté à l'essence, le méthyl tert-butyl ether (MTBE). Problématique liée au carburant : le méthanol étant un acide faible, il a tendance à attaquer la couche d'oxyde d'aluminium qui protège le moteur de la corrosion.
- Dans certaines stations d'épuration d'eau pour décontaminer l'eau des nitrates. On fournit une source de carbone aux eaux usées afin d'alimenter les bactéries dénitrifiantes qui transformeront les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) en azote ( $\text{N}_2$ ).

## Expérience

Du méthanol est versé dans un erlenmeyer, on y plonge un fil de platine (catalyseur), préalablement chauffé à l'aide d'un briquet. On observe la formation de formaldéhyde (due à l'oxydation catalytique du méthanol), et en parallèle la formation de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (due à la combustion complète du méthanol). L'intensité de l'incandescence du fil sera fluctuante suivant que ce soit l'une ou l'autre réaction. Il s'agit d'un processus de combustion versus oxydation catalytique.

## Références

### Clathrates

- Clathrates hydrates of natural gases, E. Dendy Sloan et Caolyn A. Koh, CRC Press
- <http://chem.ps.uci.edu/~kcjanda/Group/index.html>

### Bioproduction de méthane

- « Microbiologie générale et environnementale » - BING F 301
- Digesteur de démonstration-fiche technique ed :EDEN-BioProFarm

### Production de méthanol

- [http://video.upmc.fr/differe.php?collec=S\\_C\\_conf-exp-chimie-2011&video=vald9](http://video.upmc.fr/differe.php?collec=S_C_conf-exp-chimie-2011&video=vald9)
- <http://91.121.18.171/sfc/donnees/orga/methanol/texmeol.htm>
- <http://www.inrs.fr/default/dms/inrs/FicheToxicologique/TI-FT-5/ft5.pdf>
- [http://methanex.com/products/documents/TISH\\_french.pdf](http://methanex.com/products/documents/TISH_french.pdf)