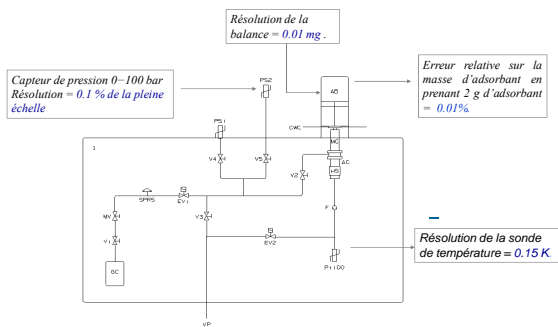




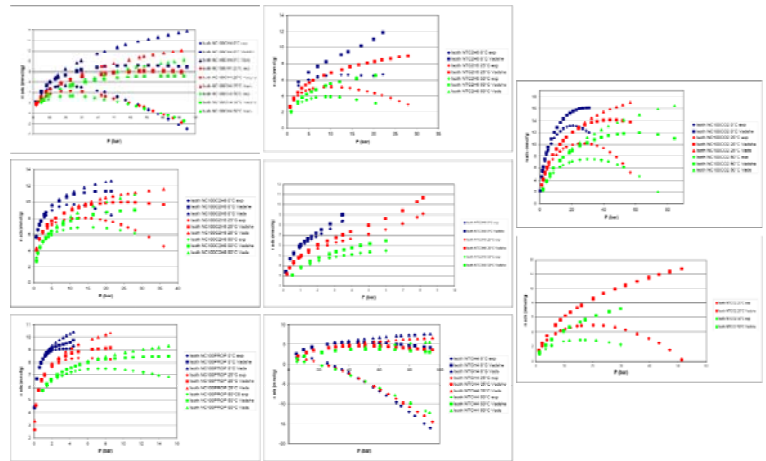
Introduction

L'émergence et la démocratisation de l'utilisation des véhicules fonctionnant au gaz naturel posent de nombreux problèmes notamment au niveau des capacités des réservoirs de stockage. Actuellement, le gaz naturel est stocké sous forme comprimée : les pressions courantes sont de l'ordre de 200 à 500 bar. Cette technique limite la capacité de stockage vu la masse volumique relativement faible. Une autre approche consiste à stocker le gaz naturel à de plus faibles pressions (quelques dizaines de bars) sous forme adsorbée pour laquelle la masse volumique est plus importante. Ce travail expérimental et théorique propose de déterminer les capacités de stockage d'adsorbants carbonés commerciaux : un charbon actif et des nanotubes de carbone monoparois (SWNTs). Le mélange de gaz simulé est représentatif de la composition moyenne du gaz naturel. On propose finalement un calcul des autonomies théoriques que l'on peut attendre. Cette simulation est basée sur des mesures d'isothermes d'adsorption en corps purs. Ces mesures originales sont obtenues par une méthode gravimétrique utilisant une balance à couplement magnétique. La méthode de correction de la poussée d'Archimède sur la phase adsorbée est basée sur la théorie du potentiel. Les mélanges sont simulés par le biais de la relation de Langmuir-Freundlich.

Appareillage



Données enregistrées en corps purs



Correction de la poussée d'Archimède

$$m^{absolue} = m^{mesuree} + \rho^{gaz} V^{adsorbant}(T, p) + \rho^{gaz} V^{ads}(T, p)$$

- $m^{mesuree}$: masse mesurée par la balance
- $m^{absolue}$: masse absolue
- $V^{adsorbant}$: volume de l'adsorbant
- V^{ads} : volume de la phase adsorbée
- ρ^{gaz} : masse volumique de la phase gazeuse
- T : température
- p : pression

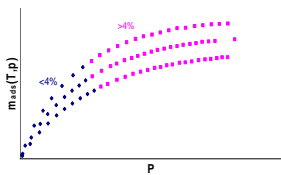
$V^{adsorbant}$ déterminé en exposant l'échantillon à une pression croissante d'hélium. T , p et $m^{mesuree}$ sont enregistrées à chaque point en considérant que l'hélium ne s'adsorbe pas

$$m^{mesuree} = -\rho^{hélium} V^{adsorbant}(T, p)$$

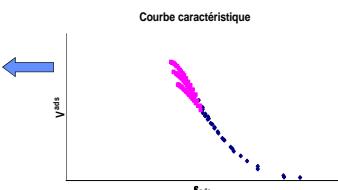
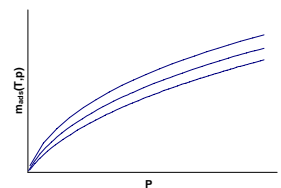
V^{ads} déterminé par la théorie du potentiel
« Courbe caractéristique liant V^{ads} au potentiel d'adsorption ϵ_{ads} »

$$V^{ads} = m_{ads}(T, P) \frac{v_a(T, P)}{M}$$

$$\epsilon_{ads} = RT \ln \left(\frac{f_{sat}(T, P_{sat}(T))}{f(T, P)} \right)$$



- m_{ads} : masse adsorbée
- v_a : volume molaire de la phase adsorbée
- M : masse molaire de la phase adsorbée
- f : fugacité de la phase adsorbée
- f_{sat} : fugacité à saturation de la phase adsorbée



Conclusion

Les capacités de stockage par adsorption simulées à 75 bar sur les charbons actifs sont très comparables aux capacités de stockage sous forme comprimée à 200 bar. Néanmoins, ces autonomies restent bien inférieures à l'autonomie estimée pour le gaz naturel liquéfié. On distingue ici une corrélation entre l'évolution de la masse volumique et l'autonomie des véhicules. Cette approche de stockage par adsorption est cependant limitée par les effets d'adsorption préférentielle et donc de désorption préférentielle des composés les plus lourds du gaz naturel. Ce phénomène implique que la composition de la phase gazeuse évolue au cours du temps et qu'elle est très riche en méthane. Cela implique également que les capacités de stockage vont diminuer au fur à mesure des remplissages successifs du réservoir étant donné que les composés les plus lourds ne sont pas complètement désorbés. Il serait maintenant intéressant de développer une étude d'adsorption des mélanges gazeux pour valider la simulation des capacités de stockage.

Simulation de mélanges

Afin de simuler l'adsorption du gaz naturel, nous utilisons le modèle de Langmuir-Freundlich étendu aux mélanges gazeux.

$$q_i = \frac{b_i \cdot (y_i p)^n}{1 + \sum_j b_j \cdot (y_j p)^n}$$

- Où,
- y_i est la fraction molaire du composé i dans le gaz ;
- p est la pression totale ;
- q_i est la quantité molaire du composé i adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ;
- q_{i0} est la quantité du composé i adsorbée à saturation ;
- b_i est la constante d'adsorption du composé i ;
- n est une constante empirique tenant compte de l'hétérogénéité de l'adsorbant ;
- n est le nombre composé présent dans le mélange.

Composition moyenne du gaz naturel :
• 84,0% mol. de méthane
• 11,0% mol. d'éthane
• 4,5% mol. de propane
• 0,5% mol. de dioxyde de carbone

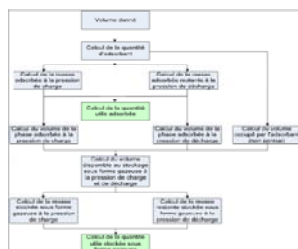
Etant donné que les divers constituants du gaz naturel ne s'adsorbent pas avec la même sélectivité, la composition du gaz évolue au cours du temps et la composition à l'équilibre ne sera donc pas équivalente à la composition initiale du gaz naturel. Afin de déterminer les fractions molaires des différents constituants à l'équilibre nous allons utiliser l'équation de Redlich-Kwong en mélange afin de déterminer le volume molaire de chaque constituant:

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b_m} - \frac{a_m}{T^{0.5} \cdot v \cdot (v + b_m)} \quad a_m = \sum_j y_j \cdot a_j \quad a_j = \sqrt{a \cdot a_j} \quad a_i = \Omega_i \cdot \frac{R^2 \cdot T_i^{2.5}}{P_c} \text{ avec } \Omega_i = 0,42137 \cdot \exp(0,27868 \cdot \omega_i)$$

$$b_m = \sum_j b_j \quad b_i = \Omega_i \cdot \frac{R \cdot T_i}{P_c} \text{ avec } \Omega_i = 0,0855 \cdot \exp(0,29151 \cdot \omega_i)$$

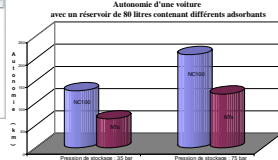
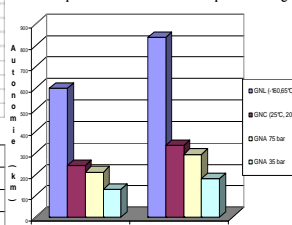
Ce système d'équations différentielles non linéaires est résolu numériquement

Prévisions des capacités de stockage



| Adsorbant | Volume initial | Volume final | Autonomie | Autonomie |
|-----------|----------------|--------------|-----------|-----------|
| MFC | 35 | 404.715 | 7,68 | 128,08 |
| | 75 | 661.651 | 12,56 | 209,40 |
| | 150 | 1223.302 | 25,12 | 418,80 |
| MFA | 35 | 3236,54 | 62,59 | 178,84 |
| | 75 | 5376,45 | 102,09 | 291,68 |
| | 150 | 10752,90 | 204,18 | 583,36 |

Comparaison des différentes techniques de stockage



Références

Dubinina MM, Radushkevich LV. Proc. Akad. Sci. USSR 1947;55:331

Polanyi M. Theories of adsorption of gases: a general survey and some additional remarks. Trans. Faraday Soc. 1932;28:316-21

De Weireld G, Frère M, Jadot R. Automated determination of high-temperature and high-pressure gas adsorption isotherms using a magnetic suspension balance. Meas. Sci. Technol. 1999;10:117-26