

Charbons actifs pour le stockage de combustibles gazeux

Alain Celzard, Patrick David, Vincent Goetz et Jean-François Maréché

Résumé	Les conditions nécessaires au stockage efficace et réversible des combustibles gazeux que sont le méthane et l'hydrogène sont détaillées, et les valeurs cibles à atteindre sont rappelées pour chaque cas. La préparation d'un matériau convenable pour le stockage du méthane par adsorption est décrite, alors que les systèmes pour densifier l'hydrogène sont passés en revue. Finalement, les problèmes liés au remplissage et à la vidange de réservoirs d'adsorption sont discutés.
Mots-clés	Méthane, gaz naturel, hydrogène, charbons actifs, adsorption, stockage.
Abstract	Active carbons for the storage of gaseous fuels Requirements for storing efficiently alternative gaseous fuels like methane and hydrogen are detailed, and the target to be reached is recalled in each case. The preparation of a suitable material for methane storage by adsorption is described, while systems for densifying hydrogen are reviewed. Engineering problems for filling and emptying adsorptive storage vessels are finally discussed.
Keywords	Methane, natural gas, hydrogen, active carbons, adsorption, storage.

A l'heure où les réserves pétrolières traditionnelles sont estimées tout au plus à une quarantaine d'années, et que le cours du baril fluctue au gré des événements politiques, un intérêt croissant est porté à deux gaz qui, moyennant la levée de certains verrous technologiques, pourraient se substituer au pétrole et à ses dérivés [1-2]. Il s'agit du méthane, principal constituant du gaz naturel, abondant et beaucoup moins polluant que les carburants traditionnels, et de l'hydrogène, seul combustible à ne produire aucune émission, et dont la combustion est extrêmement énergétique. Ces deux gaz ont une très faible densité, d'où la nécessité de les condenser au maximum afin d'en optimiser le stockage.

Les différents moyens de densification qui peuvent être envisagés – compression, liquéfaction, hydrates de gaz – présentent chacun leurs désavantages. Par contre, l'adsorption⁽¹⁾ sur matériaux microporeux met en jeu des pressions beaucoup plus faibles que dans le cas de la compression, et des températures supérieures à celles requises par la liquéfaction et la formation d'hydrates. Il en résulte des réservoirs de forme ajustable et plus légers. Un certain nombre d'arguments plaident en faveur de l'utilisation des matériaux carbonés pour le stockage des gaz par adsorption.

Adsorbants carbonés pour le stockage de gaz

Méthane et hydrogène étant surcritiques à température ambiante, leur adsorption ne conduit pas à une phase condensée et nécessite la présence d'une porosité très étroite. Les matériaux carbonés, en particulier les charbons actifs, peuvent être préparés de manière à satisfaire cette caractéristique. Dans le cas de l'adsorption du méthane, des simulations numériques ont montré que les pores en fente, présents en grande quantité dans les charbons actifs, ont la géométrie optimale pour cette application [3]. Leurs surfaces sont généralement hydrophobes et apolaires, et la bonne

conductivité thermique du carbone favorise les échanges de chaleur lors de l'adsorption (exothermique) et de la désorption (endothermique). Les charbons actifs présentent également des surfaces spécifiques et des volumes microporeux très supérieurs à la plupart des autres matériaux, donnant lieu à des capacités de stockage par adsorption parmi les plus élevées que l'on connaisse. Leur mode d'élaboration (choix du précurseur carboné et du type d'activation) permet en outre d'ajuster le type de porosité recherché, et ainsi de l'optimiser. Enfin, ces matériaux sont relativement bon marché, faciles à mettre en œuvre et sans danger pour la santé et l'environnement.

Le stockage du méthane

Pour une utilisation viable du méthane dans des véhicules, le Département Américain à l'Énergie (US DOE) a évalué la capacité délivrable d'un réservoir rempli sous 35 bars et fonctionnant à 25 °C à 150 V/V (volumes de gaz TPN⁽²⁾ par volume de réservoir) [4]. Pour atteindre cet objectif, de nombreux adsorbants carbonés ont été étudiés, et il ressort que ceux qui ont le plus d'atouts (haute densité, pureté, faible coût) sont les anthracites. Ils sont facilement activés et donnent des charbons essentiellement microporeux par action de la soude vers 750 °C. Après lavage, les matériaux obtenus ont des surfaces spécifiques comprises entre 2 000 et 3 000 m².g⁻¹, un volume microporeux supérieur à 1 cm³.g⁻¹, et un taux de cendres inférieur à 1 % massique. Enfin, les distributions de tailles de micropores (voir *figure 1*) sont centrées sur la largeur de pore optimale, voisine de 0,8 nm [5]. Les matériaux ainsi préparés semblent donc optimisés pour le stockage du méthane et de remarquables capacités d'adsorption sont en effet atteintes, jusqu'à 15 moles de méthane par kg de matériau [6].

Cependant, en raison de leur microporosité, les grains d'adsorbant ont une densité faible, et la densité du matériau pulvérulent est plus faible encore. Les propriétés de

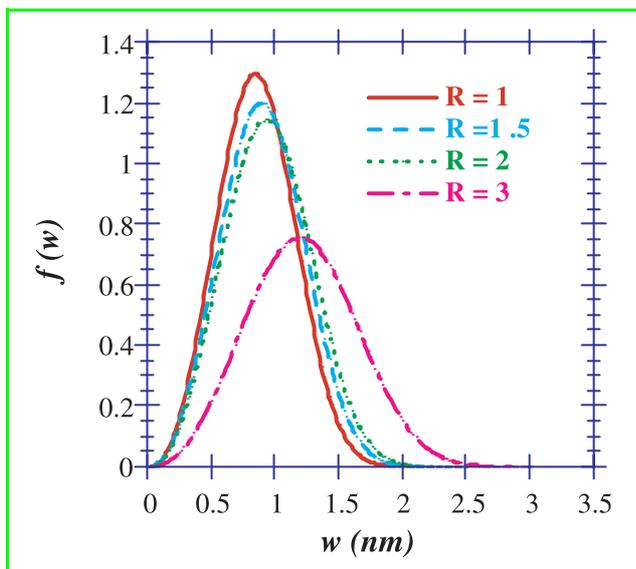


Figure 1 - Distributions de tailles de pores selon le rapport massique soude/carbone, R , utilisé lors de l'activation.

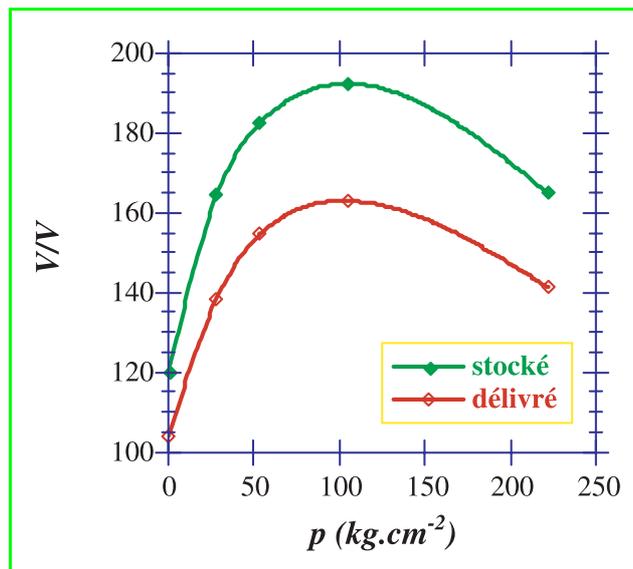


Figure 2 - Effets de la pression appliquée à une poudre d'antracite activée ($R = 2$).

stockage, maintenant exprimées en volumes de gaz par volume de réservoir, sont alors très moyennes, de l'ordre de 100 V/V [6].

Pour améliorer la capacité volumique des adsorbants, on peut préparer des matériaux monolithiques en utilisant un liant organique qui sera pyrolysé et activé [2, 7], ou densifier mécaniquement la poudre d'adsorbant. Les monolithes ont une densité élevée ; cependant, l'obstruction d'une partie de la porosité par le liant provoque invariablement d'importantes pertes de capacité d'adsorption. Les poudres peuvent quant à elles être densifiées spectaculairement (densité mul-

tipliée par deux), à condition d'avoir préparé un mélange de grains de taille uniforme et de particules beaucoup plus petites [8]. Une force pressante appliquée à de petites quantités de matériau successivement introduites dans le réservoir permet d'atteindre des densités de l'ordre de $0,7 \text{ g.cm}^{-3}$ [9].

Il existe une pression pour laquelle le produit densité \times capacité d'adsorption est optimal. La figure 2 montre ainsi clairement que de remarquables performances, 193 V/V stockés et 163 V/V délivrés à 20°C , sont atteintes par la poudre bimodale sous 100 kg.cm^{-2} . A notre connaissance, ces valeurs sont les plus élevées jamais atteintes avec des

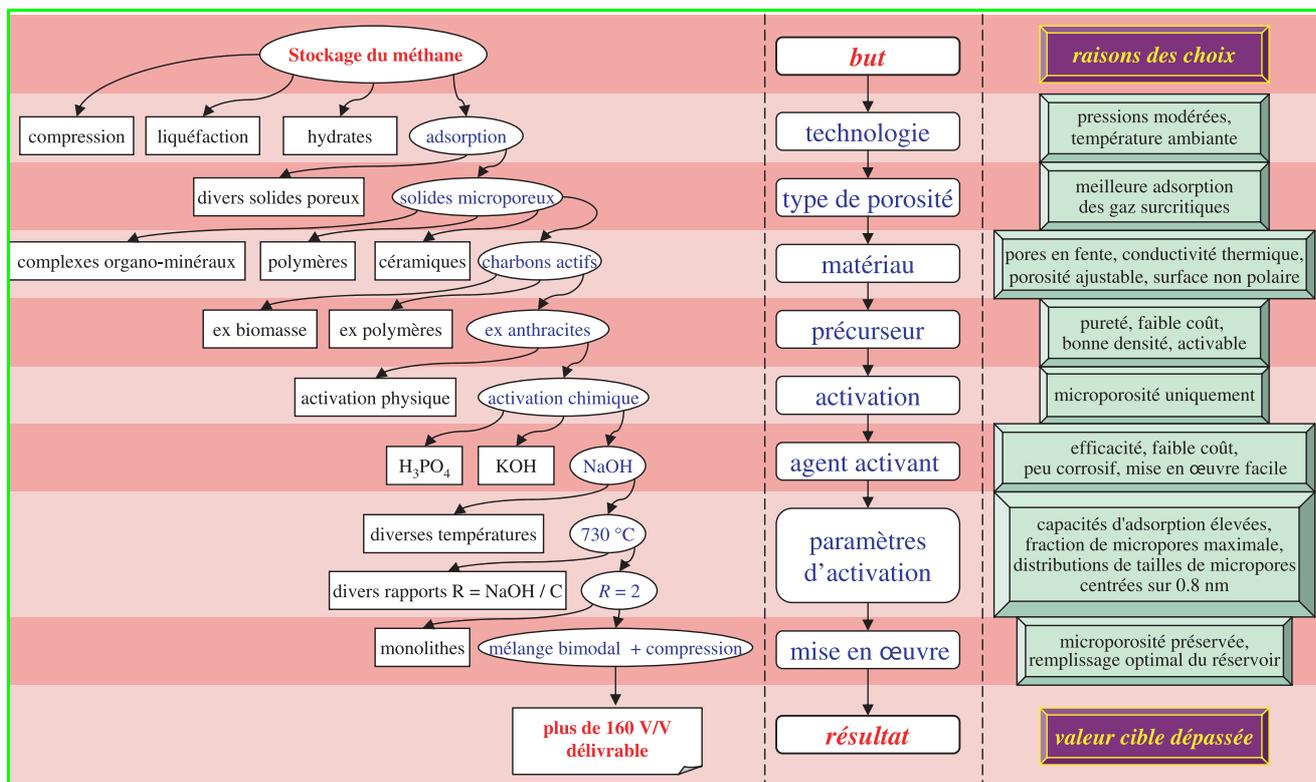


Figure 3 - Succession de choix de matériaux, de méthodes de préparation et de modes de mise en œuvre, et leurs justifications, ayant permis de franchir la cible des 150 V/V délivrables.

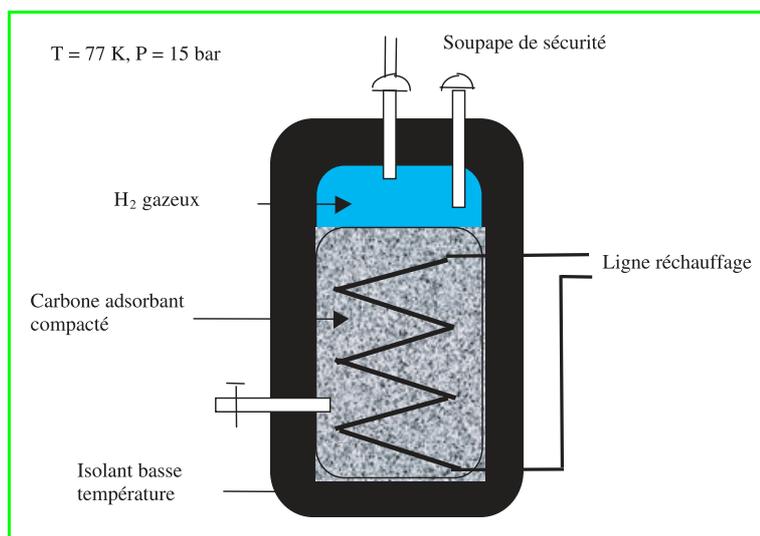


Figure 4 - Réservoir cryogénique sous pression avec un adsorbant.

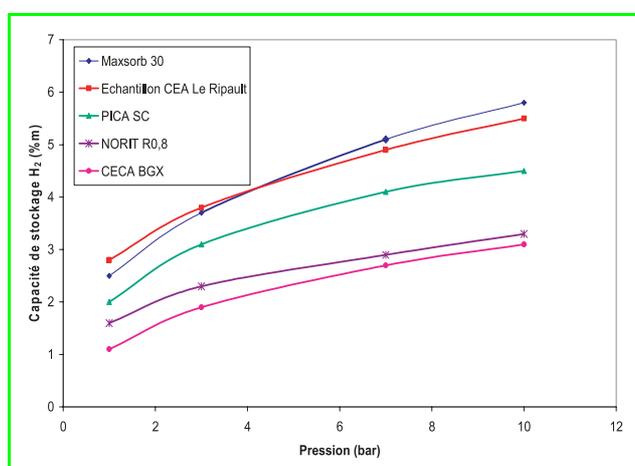


Figure 5 - Influence de la pression sur la capacité de stockage de H₂ de charbons actifs industriels (PICA, NORIT, CECA) ou prototypes (Maxsorb 30, échantillon CEA).

matériaux carbonés, excédant donc la cible des 150 V/V, et ouvrant ainsi la voie à une application commerciale du méthane en tant que carburant automobile.

La figure 3 résume la stratégie préparative mise en œuvre pour obtenir des charbons actifs optimisés pour le stockage du méthane.

Le stockage de l'hydrogène

Le principal frein au développement de l'hydrogène comme source d'énergie, utilisable en combustion directe ou au sein de piles à combustibles (PAC), est son stockage. En effet, le réservoir doit posséder une capacité de stockage de 6,5 % en masse et de 60 kg.m⁻³ ; cette dernière valeur correspond soit à l'hydrogène liquide (20 K à la pression atmosphérique), soit à une pression de 1 300 bars à température ambiante (à comparer aux 35 bars fixés pour le méthane). L'une des solutions possibles étudiée par le CEA dans le cadre de son programme des « Nouvelles technologies pour l'énergie » repose sur l'utilisation de matériaux adsorbants. Le système envisagé est en fait un intermédiaire entre les deux solutions précédentes : le réservoir serait rempli de matériau carboné adsorbant, et fonctionnerait à une température de 77 K sous une dizaine de bars (figure 4).

Des travaux préliminaires menés au CEA ayant montré que les charbons actifs étaient les plus performants, un projet plus important a été engagé (projet CASH, labellisé par le réseau PaCo et subventionné par le Ministère de la Recherche, en partenariat avec la société PICA et l'École des Mines de Nantes). Les études ont porté sur des matériaux super-adsorbants (surface BET⁽³⁾ et volume poreux élevés) de référence (AX21 et 31), soit industriels ou semi-industriels, soit synthétisés par activation de différents précurseurs (noix de coco, bois, coke de pétrole), ou encore sur des charbons actifs dopés par des métaux.

Les textures poreuses et les capacités de stockage à 77 K (figure 5) ont été déterminées pour l'ensemble des matériaux. Les meilleurs résultats sont obtenus pour le matériau Maxsorb 30 (6 % en masse stocké à 10 bars), qui possède la surface BET et le volume poreux les plus élevés. Le deuxième matériau est le charbon CEA activé à la potasse (5,5 % en masse), bien qu'il n'arrive qu'en cinquième position pour la surface BET et le

volume poreux. En fait, comme le montre la figure 6, la quantité d'hydrogène adsorbé (77 K, 10 bars) est proportionnelle au volume de pores de diamètre inférieur à 1 nm, et non pas à la surface spécifique ni au volume poreux total [10].

Le phénomène d'adsorption étant prédominant à ces pressions par rapport à la compression, la capacité de stockage global suit celle de l'adsorption. Comme dans le cas du méthane, l'optimisation des capacités volumiques nécessite le compactage des matériaux. La valeur la plus élevée, 30 kg.m⁻³ de H₂ (77 K, 10 bars), a été obtenue avec l'échantillon CEA M10, possédant le maximum de porosité « efficace » (pores < 10 Å).

Les objectifs fixés par l'US DOE ne sont pas encore atteints, d'autant plus que le système de stockage cryogénique sous pression (77 K et 10 ou 15 bars) serait pénalisant d'au moins 30 % sur le poids et le volume. Cependant, les résultats obtenus sont importants car la caractéristique matériau qu'il faut viser (microporosité) est maintenant connue. Ils expliquent par ailleurs les valeurs plus faibles obtenues avec les nanotubes de carbone, ceux-ci possédant de moindres volumes microporeux.

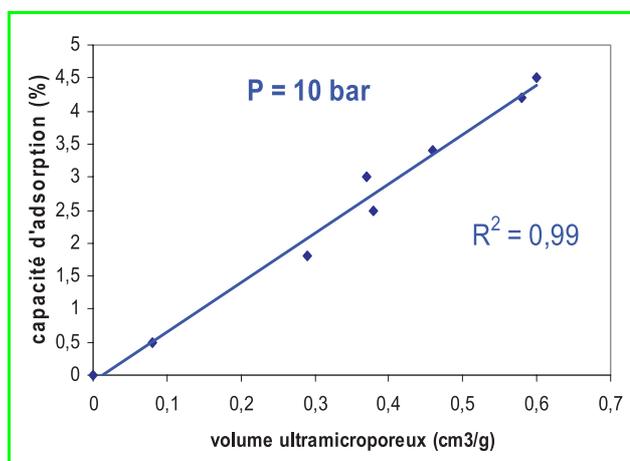


Figure 6 - Corrélation entre capacité d'adsorption et volume ultramicroporeux (diamètre de pore < 10 Å).

La capacité d'adsorption ne prend pas en compte H₂ comprimé dans la porosité intergranulaire.

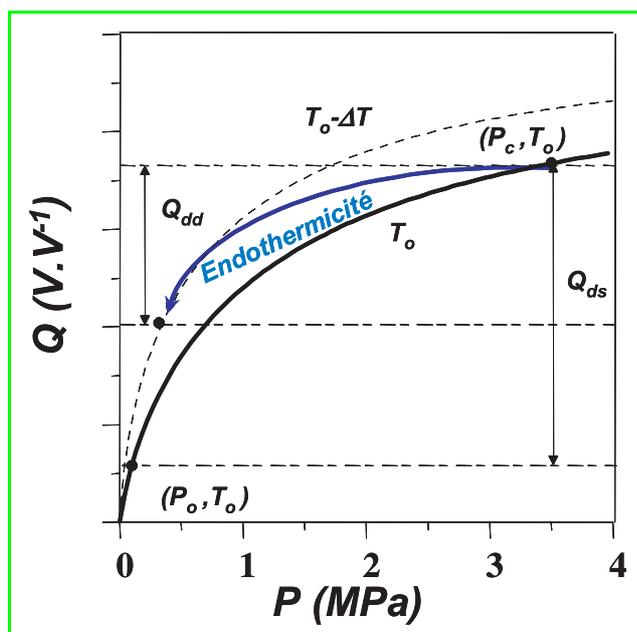


Figure 7 - Influence des transferts au cours d'une phase de déchargement.

T_0 : température ambiante, Q_{ds} : quantité de gaz délivrée en statique, Q_{dd} : quantité délivrée en dynamique.

Systèmes et procédés pour le stockage de gaz

Les réservoirs de stockage de l'hydrogène ou du méthane doivent être capables de répondre efficacement à des sollicitations dynamiques. En effet, les flux de chaleur et de masse inhérents aux processus physiques d'adsorption ou de désorption au sein du lit d'adsorbant limitent très souvent les performances. Ainsi, la désorption endothermique entraîne une chute de température qui diminue la quantité de gaz délivrée (figure 7). L'importance de cet effet est directement lié : (i) à la taille du réservoir et à ses conditions d'utilisation ; (ii) à la conductivité thermique λ du lit d'adsorbant ; (iii) au coefficient d'échange à la paroi du réservoir entre l'adsorbant et le milieu environnant. De manière similaire, la densification des lits de charbon actif,

incontournable pour atteindre des quantités de gaz délivrables suffisamment élevées, implique nécessairement une diminution de la porosité intergranulaire qui peut également entraîner des limitations par transfert de masse lors d'un fonctionnement dynamique (figure 7).

On mesure ainsi expérimentalement, dans le cas de l'hydrogène, des gradients de température pouvant atteindre 35 °C au cours du remplissage [11]. De même, pour le méthane, le chargement en condition adiabatique d'un réservoir rempli d'AX 21 densifié conduit à une élévation de température de 70 °C, diminuant la capacité de stockage de plus de 35 % [12]. Et la décharge d'un réservoir de 35 litres de particules de charbon actif conduit, pour une consigne de débit élevée, à une diminution de la quantité de méthane délivrée qui peut atteindre 22 % [13]. Ces exemples démontrent que la conception d'un réservoir performant nécessite une bonne adéquation entre les propriétés de transfert du matériau et les conditions réelles de fonctionnement (figure 8). En général, un adsorbant performant pour le stockage de gaz est basé sur : (i) un matériau présentant de très bonnes qualités intrinsèques d'adsorption, connues par les isothermes d'adsorption (par définition à l'équilibre thermodynamique) ; (ii) une mise en forme/mise en œuvre optimisant les échanges de masse et de chaleur [14].

Après la phase indispensable de validation, les modèles de simulation dynamique qui prennent en compte le couplage entre les transferts à l'échelle macroscopique et les phénomènes d'adsorption [11, 15-16] constituent un outil efficace d'optimisation. Ils permettent d'intégrer les conditions de fonctionnement du réservoir (figure 8), d'estimer les propriétés de transfert nécessaires pour obtenir un matériau adsorbant fonctionnel, et de dégager un compromis assurant de bonnes performances pour les étapes de charge et de décharge. Afin d'être pertinente, cette démarche doit prendre en compte l'évolution des grandeurs caractéristiques des transferts qui dépendent de la mise en œuvre retenue.

C'est dans le cadre de l'utilisation du gaz naturel pour les véhicules que l'opération de démonstration la plus finalisée a été menée [4]. Celle-ci a mis en évidence la nécessité de développer un dispositif en amont du réservoir afin de piéger les hydrocarbures plus lourds que le méthane, et ainsi éviter une saturation progressive du charbon actif [17].

Conclusion

Le passage de combustibles liquides à des combustibles gazeux implique le développement de nouvelles technologies. Actuellement, concevoir des réservoirs de stockage répondant à des exigences de sécurité, de coût de fabrication et de coût énergétique de remplissage, constitue un enjeu important. Dans ce cadre, l'adsorption des gaz sur charbons actifs est une voie à explorer. L'optimisation des réservoirs de stockage nécessite plusieurs types de caractérisations, de l'échelle nanoscopique (texture du solide adsorbant) à l'échelle macroscopique (propriétés de transfert). La réalisation d'un procédé de stockage performant implique en effet de prendre en considération l'ensemble

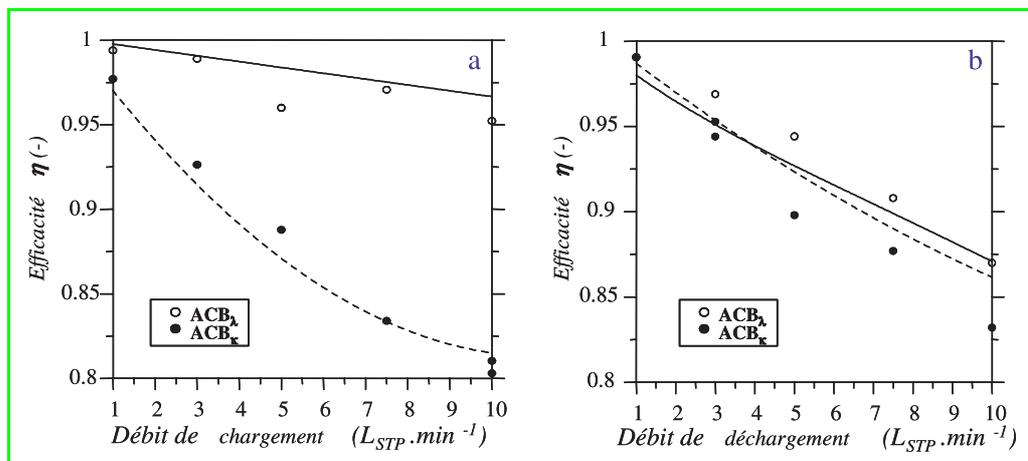


Figure 8 - Performances expérimentales (symboles) et simulées (lignes continue et pointillée) d'un réservoir de deux litres en fonction d'une consigne de débit en phase de chargement (a) et de déchargement (b).

L'efficacité est définie comme le rapport Q_{dd}/Q_{ds} , Q_{ds} est identique pour les deux matériaux. ACB_λ composite adsorbant de conductivité $\lambda = 7,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et de perméabilité $k = 10^{-14} \text{ m}^2$; ACB_κ composite adsorbant perméable, $\lambda = 0,37 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $k = 10^{-12} \text{ m}^2$ [18].

de la chaîne de conception qui va du choix du précurseur du charbon actif au dimensionnement du réservoir de stockage. Dans le cas du méthane, les charbons actifs obtenus par activation chimique constituent les matériaux les plus performants en terme de capacité de stockage. Ils permettent a priori d'envisager la réalisation de réservoirs répondant au critère de quantité de gaz délivrée. Dans le cas de l'hydrogène, les charbons actifs comme l'ensemble des solides adsorbants identifiés à ce jour ne développent pas à température ambiante des propriétés d'adsorption suffisamment élevées. L'abaissement de la température de stockage, réalisé au détriment de la simplicité et de la facilité d'utilisation du système complet, conduit néanmoins à une très nette amélioration des performances.

Notes et références

- (1) Adsorption physique (ou physisorption) : fixation réversible de molécules de gaz à la surface d'un solide.
- (2) TPN : température et pression normales.
- (3) Surface BET : surface spécifique mesurée par la méthode classique de Brunauer, Emmett et Teller.
- [1] Cannon J.S., Hydrogen vehicle programs in the USA., *Int. J. Hydrogen Energy*, **1994**, 19, p. 905.
- [2] Cook T.L., Komodromos C., Quinn D.F., Adsorbent storage for natural gas vehicles, *Carbon Mater. Adv. Technol.*, T. Burchell (ed), Pergamon, Oxford, **1999**, p. 269.
- [3] Cracknell R.F., Gordon P., Gubbins K.E., Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, p. 494.
- [4] Atlanta Gas Light Adsorbent Research Group (AGLARG), *Report to US Dept. of Energy*, Contract 466590, **1997**.
- [5] Matranga K.R., Myers A.L., Gland E.D., Storage of natural gas by adsorption on activated carbon, *Chem. Eng. Sci.*, **1992**, 47, p. 1569.
- [6] Perrin A., Celzard A., Albiniaik A., Kaczmarczyk J., Maréché J.-F., Furdin G., NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability, *Carbon*, **2004**, 42, p. 2855.
- [7] Lozano-Castelló D., Alcañiz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials, *Fuel*, **2002**, 81, p. 1777.
- [8] Talu O., An overview of adsorptive storage of natural gas, *Fundamentals of Adsorption*, M. Suzuki (ed), Elsevier, Amsterdam, **1993**, 80, p. 655.
- [9] Celzard A., Albiniaik A., Jasienko-Halat M., Maréché J.-F., Furdin G., Methane storage capacities and pore textures of active carbons undergoing mechanical densification, *Carbon*, **2005**, 43, p. 1990.
- [10] Texier-Mandoki N., Piquero T., David P., Vix-Guterl C., Dentzer J., Saadallah S., Hydrogen storage in activated carbon materials: role of the nanoporous texture, *Carbon*, **2004**, 42, p. 2744.
- [11] Lamari M., Aoufi A., Malbrunot P., Thermal effects in dynamic storage of hydrogen by adsorption, *AIChE J.*, **2000**, 46, p. 632.
- [12] Jasionowski W.J., Tiller A.J., Fata J.A., Arnold J.M., Gauthier S.W., Shiraki Y.A., Charge/discharge characteristics of high-capacity methane adsorption storage systems, *IGRC Conf.*, Tokyo, **1989**, p. 1192.
- [13] Chang K.J., Talu O., Behavior and performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge, *Appl. Therm. Eng.*, **1996**, 16, p. 359.
- [14] Biloé S., Goetz V., Mauran S., Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage, *Carbon*, **2001**, 39, p. 1653.
- [15] Biloé S., Goetz V., Mauran S., Dynamic discharge and performance of a new adsorbent for natural gas storage, *AIChE J.*, **2001**, 47, p. 2819.
- [16] Mota J.P.B., Rodrigues A.E., Saatdjian E., Tondeur D., Dynamics of natural gas adsorption storage systems employing activated carbon, *Carbon*, **1997**, 35, p. 1259.
- [17] Pupier O., Goetz V., Guillot A., Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage, *Chem. Eng. Proc.*, **2005**, 44, p. 71.
- [18] Goetz V., Biloé S., Efficient dynamic charge and discharge of an adsorbed natural gas storage system, *Chem. Eng. Com.*, **2005**, 192, p. 876.



A. Celzard



P. David



J.-F. Maréché



V. Goetz

Alain Celzard¹ est professeur et **Jean-François Maréché²** est chargé de recherches CNRS au Laboratoire de chimie du solide minéral de l'Université Henri Poincaré*.

Patrick David est chef du Laboratoire Carbone et composites au Commissariat à l'Énergie Atomique sur le site du Ripault**.

Vincent Goetz est chargé de recherche CNRS au Laboratoire Procédés, matériaux et énergie solaire de Perpignan***.

* Laboratoire de chimie du solide minéral, Université Henri Poincaré-Nancy 1, UMR-CNRS 7555, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex.

1 Tél. : 03 83 68 40 00 (poste 81051). Fax : 03 83 68 46 19. Courriel : Alain.Celzard@lcsm.uhp-nancy.fr

2 Tél. : 03 83 68 46 28. Fax : 03 83 68 46 19. Courriel : Jean-Francois.Mareche@lcsm.uhp-nancy.fr

** CEA Le Ripault, Le Ripault, BP 16, 37260 Monts. Tél. : 02 47 34 48 44. Fax : 02 47 34 51 83. Courriel : patrick.david@cea.fr

*** PROMES-CNRS, UPR 85-21, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan Cedex. Tél. : 04 68 68 22 36. Fax : 04 68 68 22 13. Courriel : goetz@univ-perp.fr

VENTE et INSTALLATION
de BRAS PLAFONNIERS

Dräger


RESOGAZ



Etudes, réalisations, gaz médicaux et industriels
Maintenance des installations - Formation continue - Vente de matériel d'oxygénothérapie

21a route de la Wantzenau - 67800 HOENHEIM - Tél. 03 88 33 31 33 - Fax 03 88 33 31 40

resogaz@wanadoo.fr