



HAL
open science

Solubilité du tétrahydrothiophène dans le méthane liquide : application à la production de biométhane carburant par liquéfaction sur le réseau de gaz naturel

Salem Hoceini, Laurent Benoit, Marco Campestrini, Paolo Stringari

► To cite this version:

Salem Hoceini, Laurent Benoit, Marco Campestrini, Paolo Stringari. Solubilité du tétrahydrothiophène dans le méthane liquide : application à la production de biométhane carburant par liquéfaction sur le réseau de gaz naturel. Congrès de la SFGP, Société française de génie des procédés, Oct 2024, Deauville, France. hal-04818288

HAL Id: hal-04818288

<https://hal.science/hal-04818288v1>

Submitted on 4 Dec 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Solubilité du tétrahydrothiophène dans le méthane liquide : application à la production de biométhane carburant par liquéfaction sur le réseau de gaz naturel

Salem HOCEINI¹, Laurent BENOIT², Marco CAMPESTRINI¹ et Paolo STRINGARI¹

¹ Mines Paris, Université PSL, Centre Energétique Environnement Procédés (CEEP), 77300 Fontainebleau, France

² ENGIE Lab CRIGEN, 4 Rue Joséphine Baker, 93240 Stains, France

Salem.hoceini@minesparis.psl.eu

RESUME

Grâce à sa forte densité à l'état liquide (423.11 kg/m^3 à -162 °C et 1 bar) comparée à celle à l'état gazeux (0.65 kg/m^3 à 1 bar, et 157 kg/m^3 et 200 kg/m^3 à 25 °C , par Setzmann, U. and Wagner, W., en 1991); la liquéfaction du méthane, d'origine renouvelable (biométhane) ou fossile (gaz naturel), permet d'une part de faciliter son stockage et son transport et d'autre part de diversifier ses débouchés. Le Gaz Naturel Liquéfié (GNL) constitue, en effet, un des candidats les plus sérieux comme carburant de substitution au fuel actuel du transport terrestre par camion et transport maritime, permettant, ainsi, de réduire l'impact environnemental de ces filières. Pour maximiser le gain écologique, la production de GNL à partir de gaz vert constitue désormais un axe de développement majeur avec un potentiel de production d'au moins 5 TWh/an d'ici 2030 en France. La liquéfaction du biogaz peut se faire soit : *i*) sur le site de production du biogaz directement à partir de gaz vert, vraisemblablement loin du réseau ; cette option est la plus directe mais requiert des procédés de traitement et de liquéfaction relativement petits en comparaison avec les systèmes actuels ; *ii*) à partir du gaz circulant dans le réseau de transport, le gaz vert épuré (ou biométhane) étant injecté en amont ; cette option requiert le rachat des certificats verts ou garanties d'origines associés au gaz vert mais permet de centraliser la liquéfaction de plusieurs productions de biométhane.

Une étape importante dans le procédé de liquéfaction est représentée par l'épuration du gaz, afin d'éviter notamment tout risque de cristallisation de composants durant son refroidissement. Dans le cas de production du GNL à partir du gaz du réseau, une attention particulière est adressée à la solubilité du tétrahydrothiophène (THT), dans le méthane. En effet, le gaz circulant dans le réseau de transport et de distribution français contient entre 15 et 40 mg/Nm^3 , soit de 4 à 11 ppm de THT, par GRDF, en 2017. L'objectif de ce travail est d'évaluer si cette teneur de THT est compatible avec la limite de solubilité du THT dans le méthane aux températures typiques du procédé de liquéfaction et potentiellement réduire le besoin de purification en amont de la liquéfaction.

Ce travail présente des mesures originales des limites de solubilité du THT dans le méthane liquide à 30 et 60 bar (cf. Fig. 1). Les mesures ont été obtenues en utilisant une méthode statique-analytique et un appareillage cryogénique pouvant travailler entre température ambiante et -180 °C . L'appareillage est composé d'une cellule d'équilibre, entourée d'une résistance chauffante, qui est plongée dans un cryo-conservateur partiellement rempli d'azote liquide. La régulation de température de la cellule est effectuée en équilibrant l'excès de froid provenant du ciel d'azote liquide se générant dans le cryo-conservateur et la chaleur apportée par la résistance chauffante. La cellule est équipée de deux échantillonneurs (ROLSI[®]) permettant de prélever des microéchantillons de la phase liquide en équilibre avec la phase solide. Les échantillons sont, ensuite, analysés grâce à un chromatographe en phase gazeuse afin de déterminer la composition de la phase liquide à l'équilibre. Les résultats expérimentaux ont été comparés à des valeurs calculées à partir d'un modèle thermodynamique couplant l'équation d'état de Peng Robinson (nécessaire à représenter les phases fluides) par Peng et Robinson, en 1976, et l'approche classique (nécessaire à représenter la fugacité du THT solide) par Prausnitz et al., en 1985.

Comme indiqué dans la Fig. 1, les données obtenues dans ce travail montrent que la limite de solubilité du THT à la température normale d'ébullition du méthane ($-161,48 \text{ °C}$, par Setzmann, U. and Wagner, W., en 1991) est comprise entre 2 et 3 ppm. Ces valeurs sont plus faibles que la teneur de THT dans le gaz qui circule dans les pipelines (4-11 ppm). Autrement dit, d'un point de vue thermodynamique et en simplifiant le

gaz naturel qui circule dans le gazoduc à un mélange binaire THT+méthane, le THT solidifiera lors de la liquéfaction.

Grâce aux données expérimentales et le travail de modélisation (les paramètres du modèle sont régressés sur les données obtenues dans ce travail), nous avons pu déterminer le comportement thermodynamique du système THT+méthane. Un exemple d'enveloppe de phase d'un mélange binaire méthane + THT contenant 7 ppm de THT (composition moyenne du THT dans le gaz du réseau) est présenté dans la Fig.2. Un tel diagramme permet de définir les températures et pressions limites du procédé pour éviter de cristalliser le THT. Ceci reste un résultat représentatif du mélange binaire Methane+THT. Pour mieux adresser la problématique du risque de cristallisation du THT, il est nécessaire de considérer des fluides de compositions représentatives de celle du gaz circulant dans le réseau et ainsi voir l'influence de la présence d'autres composés et la fluctuation de leurs compositions.

FIGURES

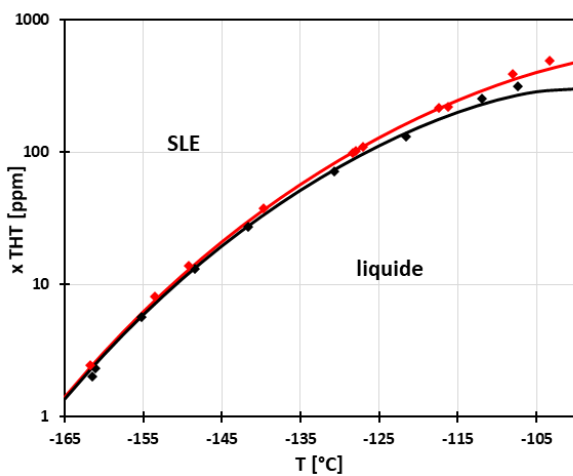


Fig. 1. Variation de la solubilité du THT dans le méthane liquide

Mesures expérimentales : 30 bar (◆), 60 bar (◆)
Modélisation : 30 bar (—), 60 bar (—)

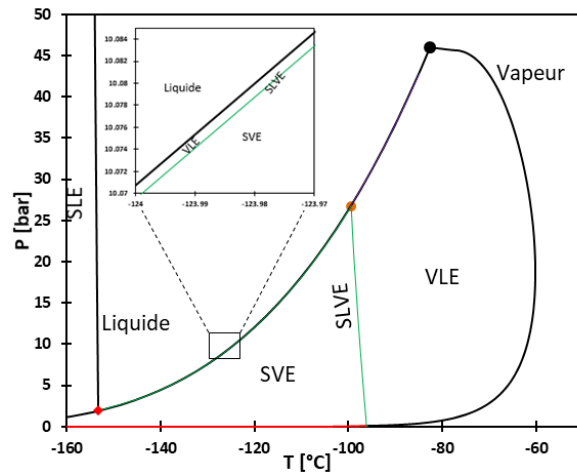


Fig. 2. Diagramme pression-température du mélange méthane+THT (teneur en THT = 7 ppm)

MOTS-CLES DU THEME

Carburants (gaz, liquide) ; stockage et transport

MOTS-CLES LIBRES

LNG, Méthane, équilibre solide-liquide, THT, Biogaz

REFERENCES

GRDF, 2017, Prescriptions techniques du distributeur GRDF

Setzmann, U. and Wagner, W., 1991, A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa," J. Phys. Chem. Ref. Data, 20(6):1061-1151.

Peng, D. Y., & Robinson, D. B., 1976, A new two-constant equation of state. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 15(1), 59-64.

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. et de Azevedo, E. G., 1999, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, 2nd edition. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall PTR, 1985.